

| | |
|--------------|---|
| Title | Stereospecific Polymerization of Methacrylates with the Aid of Organoaluminum Compounds |
| Author(s) | 柳田, 高恒 |
| Citation | 大阪大学, 1998, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/40672 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

| | |
|------------|---|
| 氏名 | 柳 田 高 恒 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (理 学) |
| 学位記番号 | 第 13978 号 |
| 学位授与年月日 | 平成10年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻 |
| 学位論文名 | Stereospecific Polymerization of Methacrylates with the Aid of Organoaluminum Compounds (有機アルミニウム化合物によるメタクリル酸エステルの立体特異性重合) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 北山 辰樹 (副査) 教授 苗村浩一郎 教授 畑田 耕一 教授 蒲池 幹治 |

論文内容の要旨

近年、有機アルミニウム化合物のルイス酸性を生かした有機合成が注目されている。高分子合成の分野でもアルミニウム化合物を一成分とする二成分系開始剤がいくつか報告されているが、一般に有機アルミニウム化合物は単独ではメタクリル酸エステルの重合を開始しない。その中で、ジエチルアルミニウムジフェニルアミド ($\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$) をはじめとするアルミニウムアミドは単独で重合能を示す特異な存在である。本研究ではまず、 $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ によるメタクリル酸メチル(MMA)の重合の特徴を詳細に調べた。重水素化モノマー法によるポリマーの末端基構造解析より、重合は Ph_2N^- アニオンで開始されること、低温では開始剤の約半数が開始に使われることなどから、 $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ の中心のルイス酸性が関与するモノマーの活性化を経由して Ph_2N^- によるアニオン重合が起こることを明らかにした。また、 -78°C の重合においても成長末端は環化停止する傾向があることを見出した。イソタクチック重合ではこのような例が知られていたが、シンジオタクチック重合系ではじめての例である。これは、成長末端のAl原子への分子内前々末端のカルボニル基の配位が起こりやすいためと考察した。

ついで、 $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ の持つルイス酸性に着目し、弱い塩基である第三級ホスフィン (R_3P) との組み合わせからなる開始剤を開発した。 $\text{R}_3\text{P}/\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ による MMA の重合は低温で速やかに進行し、シンジオタクチックポリマーを与えた。本重合は R_3P のモノマーへの付加で開始しており、本来単独で MMA の重合を開始することのできる $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ はルイス酸としてのみ働き、モノマーの活性化に作用することを明らかにした。メタクリル酸エステルのヘテロタクチック重合で用いられる bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxy)methylaluminum と R_3P とを組み合わせた重合ではヘテロタクチックポリマーが生成した。本重合系は *t*-BuLi を用いる開始剤系よりヘテロタクチック選択性の高い重合系であることが分かった。

R_3P とアルミニウム化合物による重合では、共通した開始末端構造を有するポリマーが得られる。2, 3量体を単離し、2次元 NMR、一部については X線構造解析によって、モノマー 2 単位からなる 5 員環構造に R_3P 残基が $\text{P}=\text{C}$ 結合で繋がった、特異な構造を明らかにした。また、 α -methylene- γ -butyrolactone の重合でも MMA と同様の開始反応が起こり、MMA の重合では開始反応でエステル基が脱離していることが示唆された。これらの結果より重合機構について考察した。

以上、本論文は、古くから知られていたアルミニウムアミドの重合性に着目して再検討を加え、 R_3P との組み合わせからなる、一連の立体特異的な開始剤の開発に繋げ、それらに共通する重合メカニズムを主にポリマーならびに

オリゴマーの構造解析から明らかにしたものである。

論文審査の結果の要旨

有機アルミニウム化合物は、チーグラ―触媒に代表されるように高分子合成の分野で広く用いられてきた。しかしながら、有機アルミニウム化合物は一般に、それ単独ではメタクリル酸エステルの重合を開始しないとされている。本論文は、数多くの有機アルミニウム化合物の中で、ジエチルアルミニウムジフェニルアミド ($\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$) をはじめとするアルミニウムアミドが単独でメタクリル酸エステルに対して重合能を示す特異な存在であるという認識に立ち、まず第1章では、 $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ によるメタクリル酸メチル (MMA) の重合の特徴を重水素化モノマー法を用いて詳細に調べた結果について述べている。NMR 法によるポリマーの末端基構造解析より、重合が Ph_2N^- アニオンで開始されるという従来の推察を裏付けるとともに、低温では開始剤の約半数が開始に使われることなどから、 $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ の Al 中心のルイス酸性が関与するモノマーの活性化を経由して Ph_2N^- によるアニオン重合が起こることを明らかにしている。

ついで $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ の持つルイス酸性に着目し、弱い塩基である第三級ホスフィン (R_3P) との組み合わせからなる新規な開始剤の開発に成功している (第2章)。本重合では、単独で MMA の重合を開始することのできる $\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$ はルイス酸としてモノマーの活性化にのみ働き、本来重合能のない R_3P のモノマーへの付加で開始されることを明らかにしている。この重合はシンジオタクチックポリマーを与えるのに対して、第3章では、bis (2,6-di-*tert*-butylphenoxy)methylaluminum と R_3P とを組み合わせた重合でヘテロタクチックポリマーが生成することを見出しており、アルミニウム化合物の構造を選ぶことで立体特異性の異なる重合系を構築しうる可能性を見出している。

第4章では、 α -methylene- γ -butyrolactone の重合で得られるオリゴマーならびにポリマーの構造解析から、この重合の開始反応ではエステル基の解裂が起こることを示している。また、第5章では、これらの重合で得られるポリマーに共通した開始末端の構造を明らかにするため、2量体および3量体を単離し、2次元NMR、X線構造解析などから、モノマー2単位からなる5員環構造に R_3P 残基が $\text{P}=\text{C}$ 結合で繋がった、特異な構造単位の存在を明らかにし、これをもとに重合の開始機構を考察している。

近年、有機アルミニウム化合物のルイス酸性を生かした有機合成が注目され、高分子合成の分野でもアルミニウム化合物を一成分とする二成分系開始剤がいくつか報告されているが、本論文は、古くから知られていたアルミニウムアミドの重合性に着目して再検討を加え、 R_3P との組み合わせからなる、一連の立体特異的な重合開始剤の開発に繋げ、それらに共通する重合機構をポリマーならびにオリゴマーの構造解析から明らかにしており、博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。