



Title	New Stereoregular Polymers from 4-Membered Carbocyclic Monomers
Author(s)	河内, 岳大
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44361">https://hdl.handle.net/11094/44361</a>
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=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	かわうちたけひろ 河内岳大
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第17944号
学位授与年月日	平成15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	New Stereoregular Polymers from 4-Membered Carbocyclic Monomers (シクロブタン構造からなる新規立体規則性ポリマーに関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 北山辰樹 (副査) 教授 戸部義人 教授 真島和志 教授 青島貞人

## 論文内容の要旨

主鎖中にシクロアルカン構造を持つポリマーはガラス転移点や融点などの熱的性質に優れており、従来のビニルポリマーにはない特性を有する新しい機能性高分子材料としての応用が期待される。これまでにシアノ基、エステル基などを有するビシクロブタン誘導体のラジカル重合が知られているが、ポリマーの構造制御は不十分で、分子量や分子量分布、さらには立体規則性を制御したポリマーの合成例はない。本論文は、ビシクロブタン-1-カルボン酸メチル(MBCB)、シクロブテン-1-カルボン酸メチル(MHCB)およびその誘導体の合成ならびにアニオン重合による分子量や分子量分布、立体規則性などの一次構造制御について述べたものである。MBCBの重合ではシクロブタン骨格が1,3位で連結した主鎖骨格のポリマーが得られ、MHCBからは1,2位で連結した構造異性体が得られる。

第一章では、有機リチウムとかさ高いアルミニウムフェノキシドを組み合わせた開始剤を用いてMBCBのアニオン重合をトルエン中低温で行うと、*trans*含量90%以上の立体規則性ポリマーが定量的に得られることを述べた。また、ポリ(MBCB)はその立体規則性の違いにより有機溶媒に対する溶解性、ガラス転移温度などの物性に顕著な違いがあることを見出した。

第二章では、*trans*含量の高いポリマーが生成する条件でオリゴマーを合成し、重合度別にサイズ排除クロマトグラフィーを用いて分取して、NMR解析を行うことで、有機リチウムのMBCBへのカルボニル付加反応が副反応として起こることを明らかにした。

第三章では、*trans*含量の異なるポリ(MBCB)を用い、<sup>13</sup>C NMRスペクトルにみられる2連子から4連子までの連鎖の帰属を行うことに成功し、連鎖分布の解析から、このアニオン重合の立体規制がベルヌーイモデルに従うことを見た。

第四章では、MHCBの有機リチウム/アルミニウムフェノキシドによる重合で、分子量分布の狭いポリマーが定量的に得られることを述べた。本重合系は、一般には重合能の乏しいα,β-二置換アクリル酸エステル誘導体のアニオン重合例として初めてのものである。また、メタクリル酸メチルとの共重合を同開始剤で行うとモノマー選択的に進行し、分子量分布の狭いブロック共重合体がワンショットで得られることを見出した。さらに、ポリ(MHCB)の熱分解では隣接するシクロブタン骨格の開環異性化が起こることを明らかにした。

第五章では、γ-位にメチル基を持つMHCB誘導体を合成し、その重合性について述べた。γ-位のメチル基が、重

合性ならびに立体規則性に影響をおよぼしていることを明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ビシクロブタン-1-カルボン酸メチル (MBCB)、シクロブテン-1-カルボン酸メチル (MHCB) およびその誘導体のアニオン重合による分子量や分子量分布、立体規則性などの一次構造の制御された主鎖中にシクロブタン構造を持つポリマーの合成ならびにその特性について述べたものである。

まず、MBCB のアニオン重合を有機リチウムとかさ高いアルミニウムフェノキシドを組み合わせた開始剤を用いてトルエン中低温で行い、トランス含量 90%以上の立体規則性ポリマーを得ることに成功している。得られたポリマーは剛直な主鎖構造のため、高い耐溶剤性を有することを見出している。ついで、開始段階の副反応についての知見を得るためにオリゴマーの構造解析を行い、有機リチウムの MBCB へのカルボニル付加反応が副反応として起こっていることを明らかにしている。さらにトランス含量の異なるポリ (MBCB) を用い、C-13 NMR スペクトルにみられる 2 連子から 4 連子までの連鎖の帰属を行うことに成功し、連鎖分布の解析から、このアニオン重合の立体規制がベルヌーイモデルに従うことを明らかにした。

一方、MHCB の有機リチウム/アルミニウムフェノキシドによる重合では、分子量分布の狭いポリマーを定量的に得ることに成功している。これは、一般に重合能の乏しい  $\alpha, \beta$ -二置換アクリル酸エステル誘導体のアニオン重合例として初めてのものである。また、メタクリル酸メチルとの共重合がモノマー選択的に進行し、ブロック共重合体が得られることを見出した。さらに、ポリ (MHCB) の熱分解では隣接するシクロブタン骨格の開環異性化が起こっていることを明らかにした。同様の結果を MHCB のメチル置換誘導体についても得ている。

主鎖中にシクロアルカン構造を持つポリマーはガラス転移点や融点などの熱的性質に優れており、従来のビニルポリマーにはない特性を有する新しい機能性高分子材料としての応用が期待できる。本論文は、これらのポリマーの立体構造制御を可能にするアニオン重合法を開発し、その反応機構を詳細に解析するとともに、ポリマーの物性に対する立体構造の顕著な影響を明らかにしており、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。