

Title	Stereospecific Group Transfer Polymerization of Crotonates
Author(s)	多羅尾, 俊之
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45060
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	多羅尾 俊之
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18821 号
学位授与年月日	平成 16 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 Group Transfer Polymerization of Crotonates (クロトン酸エステルの立体特異性グループトランスファー重合)
論文審査委員	(主査) 教授 北山 辰樹 (副査) 教授 直田 健 教授 真島 和志 理学研究科教授 青島 貞人 助教授 右手 浩一

論文内容の要旨

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は重要なプラスチック材料の一つであり、光学材料をはじめ多方面に使用されている。一方、メタクリル酸エステルの構造異性体であるクロトン酸エステルの重合例は少なく、特に高収率でポリマーを与えるクロトン酸メチルの重合例はない。したがって、その工業的応用の可能性は未知である。本研究は、クロトン酸エステルの重合にグループトランスファー重合 (GTP) が有効であることを見出し、その重合反応制御、生成ポリマーの立体規則性ならびに物性についての研究をまとめたものである。

クロトン酸メチルの GTP を開始剤にケテンシリルアセタール、触媒にヨウ化水銀、共触媒としてヨウ化トリアルキルシランを用いて行くと収率良くポリマーが得られた。アクリレート系モノマーの GTP でしばしば問題となる成長末端の環化による失活は、開始剤および共触媒のシリル基をかき高くすることで抑えることができ、重合がリビングに進むことがわかった。また、シリル基をかき高くすることにより、得られるポリマーの立体規則性を制御でき、ジメチル *tert*-ブチルシリル基を用いると極めて高い立体規則性のポリマーが得られた。

GTP で得られたポリクロトン酸メチルの $^1\text{H NMR}$ スペクトルは、これまで確認されている立体規則性ポリクロトン酸メチルのそれとは異なっていた。そこで、オリゴマーを合成し、重合度別に分取し、4 量体および 6 量体について立体異性体混合物から主成分を単離した。これらの単結晶の X 線構造解析から、その立体構造はジシンジオタクチックであることを明らかにした。NMR スペクトルの比較から、この GTP で生成するポリマーがジシンジオタクチックであることを確認した。また、オリゴマー解析によりポリマーの生成はトランス開裂、トレオ付加の経路で生成することがわかった。

クロトン酸エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピルおよび *n*-ブチルでも同様に GTP によりジシンジオタクチックポリマーが得られた。重合条件を最適化することにより、分子量が 5 万以上のポリマーを収率良く得ることができ、その熱的、機械的性質について検討を加えた。ポリクロトン酸エステルは対応するポリメタクリル酸エステルよりもガラス転移温度が高いなど熱的に安定であった。これは主鎖にメチレン基がなく屈曲性に乏しい分子構造を有するためと考えられ、なかでも PMMA の構造異性体にあたるポリクロトン酸メチルは溶融不能なほど剛直なポリマーであった。上記のエステルの中ではクロトン酸 *i*-プロピルのポリマーが機械的物性のバランスがよく、PMMA に匹敵する物性を示し

た。

本研究は、クロトン酸メチルの GTP により直接ポリクロトン酸メチルを収率よく得ることに初めて成功したものであると同時に、立体特異性 GTP の初めての例でもある。開始剤のシリル基のかさ高さによって立体規則性が制御されるという現象は、GTP の機構の理解にとっても重要な結果である。この GTP で得られるクロトン酸第一級エステルのジシンジオタクチックポリマーは、対応するポリメタクリル酸エステルよりも熱的に安定で、新しい高分子材料としての可能性を有するものと期待される。

論文審査の結果の要旨

ポリメタクリル酸エステルは重要なプラスチック材料であり、光学材料をはじめ多方面に使用されている。また、分子量や立体規則性などの重合化学について、研究が最も進んでいるポリマーの一つでもある。一方、メタクリル酸エステルの構造異性体であるクロトン酸エステルの重合例は少なく、とくに、高収率で単独重合体を与えるクロトン酸 *n*-アルキルの重合例はない。本論文は、クロトン酸 *n*-アルキルの重合にグループトランスファー重合 (GTP) が有効であることを見出し、その重合反応制御、生成ポリマーの立体規則性、ならびに、熱的・機械的物性についての研究をまとめたものである。

第1章では、開始剤にケテンシリルアセタール、触媒にヨウ化第二水銀、共触媒としてヨウ化トリアルキルシランを用いたクロトン酸メチルの GTP について述べられている。アクリレート系モノマーの GTP でしばしば問題となる成長末端の環化による失活は、開始剤および共触媒のシリル基をかさ高くすることで抑制でき、重合がリビングに進行することを明らかにしている。また、シリル基をかさ高くするにつれて得られるポリマーの立体規則性が向上し、ジメチル *tert*-ブチルシリル基を用いることによって極めて高い立体規則性をもつポリマーの合成にも成功している。

第2章では、上記のポリマーの構造決定と、重合反応における立体規制の機構に関する考察が述べられている。GTP により得られるオリゴマーからクロマトグラフィーにより単離・精製した4量体および6量体の単結晶 X 線構造解析から、いずれのオリゴマーもモノマー二重結合のトランス開裂と成長末端へのトレオ付加により生成したジシンジオタクチック体であることを明らかにした。また、これらのオリゴマーの NMR スペクトルとの比較から、上記の GTP によるポリマーがジシンジオタクチック体であることを明確にした。

クロトン酸エチル、*n*-プロピル、イソプロピルおよび *n*-ブチルでも同様の GTP によりジシンジオタクチックポリマーが得られ、0℃付近という比較的穏やかな重合条件で平均分子量5万から9万の単独重合体を収率よく合成している。第3章では、これらの新規ポリマーの熱的および機械的性質を記述しており、ポリクロトン酸エステルが対応するポリメタクリル酸エステルよりもガラス転移温度が高いなど、熱的に安定で、主鎖の屈曲性に乏しい分子構造の物性への影響を明らかにしている。

本論文は、クロトン酸メチルの GTP により直接ポリクロトン酸メチルを収率よく得ることに初めて成功したものであると同時に、立体特異性 GTP の初めての例でもある。開始剤のシリル基のかさ高さによって立体規則性が制御されるという現象は、GTP の機構の理解にとっても重要な結果である。この GTP で得られるクロトン酸 *n*-アルキルのジシンジオタクチックポリマーは対応するポリメタクリル酸エステルよりも熱的に安定で、新しい高分子材料としての可能性を有する。よって、博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。