OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Stereospecific Anionic Polymerization of Actrylamides
Author(s)	勝川, 健一
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45933
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	勝川 健一（かつかわ けんいち）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 19087 号
学位授与年月日	平成17年1月26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 Anionic Polymerization of Acrylamides （アクリルアミド類の立体特異性アニオン重合）
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　教授 青島 貞人

論文内容の要旨

アクリルアミドやその誘導体のポリマーは、生体適合性や毒性の低さなどから水処理や紙表面処理などにひろく用いられている。アクリルアミド誘導体は、アミド基の電子吸引性のためにアニオン重合反応性は高いことが予想されるが、アクリルアミドや*N*-置換アクリルアミドにはアニオン重合の妨げとなる酸性度の高いアミド水素が存在するため、目的とするポリマーは得られない。そのため、これまでアクリルアミド誘導体のアニオン重合に関しては、*N,N*-二置換アクリルアミドについての例しか知られていなかった。本研究では、*N,N*-二置換アクリルアミドの立体特異性重合の制御に適したアニオンリビング重合系の探索、ならびに、保護基を導入したアクリルアミドや*N*-置換アクリルアミド誘導体のアニオン重合への展開による立体規則性の制御されたポリマーの合成を目的とした。

第1章では、*N,N*-二置換アクリルアミドのアニオン重合において、*tert*-ブチルリチウムとかさ高いアルミニウム化合物を組み合わせた開始剤を用いることで、重合がリビングに進行することを見出した。また、同じ開始剤系を用いて*N,N*-ジメチルアクリルアミド（DMAAm）とメタクリル酸メチル（MMA）の共重合を行うと、アルミニウム化合物がモノマー選択的に配位、活性化することで、DMAAmの重合がMMAの重合に先行してリビングに進行し、ブロック共重合体が生成することを明らかにした。

第2、3章では、保護基としてトリメチルシリル（TMS）基を導入したアクリルアミドや*N*-イソプロピルアクリルアミド（NIPAAm）のモノマーの構造とそのアニオン重合について述べた。^{1}H-、^{13}C-、^{29}Si-NMRによる解析から、これらのモノマーは主に、アミド構造との間に互変異性を示すイミド酸エステル構造をとることが明らかになった。また、これらのモノマーにトリブチルアルミニウム等のルイス酸を添加すると、保護基であるTMS基は*O*-置換（イミド酸エステル構造）から*N*-置換（アミド構造）へと移動し、モノマーは重合条件によって異なる構造を採り得ることがわかった。これらのモノマーをトルエン中、*t*-BuLiを用いて重合し、停止反応と同時にTMS基を脱保護することで、イソタクチシチーの高いポリマーを得た。高度にイソタクチックなポリ（NIPAAm）は、ラジカル重合によって得られるアタクチックポリマーの良溶媒である有機溶媒や水に不溶であった。得られるポリマーの立体規則性は、溶媒、添加ルイス酸、重合温度によって制御可能であることを明らかにし、立体制御の機構をモノマーの構造から議論した。

本研究によって、これまで*N,N*-二置換アクリルアミドにのみに用いられてきたアニオン重合法が、保護基を導入

したアクリルアミド類にも適用できるのみならず、得られるポリマーの立体規則性の制御も可能なことがわかった。また、これらのポリマーの立体規則性の制御がポリマーの物性にも大きく影響することを見出した。

論文審査の結果の要旨

本研究は、これまで *N,N*-二置換アクリルアミドについての例しか知られていなかったアクリルアミド誘導体のアニオン重合において、保護基を導入することで、アクリルアミドや *N*-一置換アクリルアミド誘導体のアニオン重合を可能にし、立体規則性の制御されたポリマーの合成を可能にしたものである。

第１章では、*tert*-ブチルリチウムとかさ高いアルミニウム化合物を組み合わせた開始剤を用いた *N,N*-二置換アクリルアミドのアニオン重合がリビングに進行することを見出すとともに、*N,N*-ジメチルアクリルアミド（DMAAm）とメタクリル酸メチル（MMA）の共重合に拡張し、アルミニウム化合物がモノマー選択的に配位、活性化することで、DMAAm の重合が MMA の重合に先行してリビングに進行し、ブロック共重合体が生成することを明らかにしている。

第２、３章では、保護基としてトリメチルシリル（TMS）基を導入したアクリルアミドや *N*-イソプロピルアクリルアミド（NIPAAm）のモノマーの構造を NMR 分光法を用いて詳細に解析し、これらのモノマーが主にイミド酸エステル構造をとること、さらにはこれがアミド構造との間に互変異性を示すを明らかにしている。また、トリブチルアルミニウム等のルイス酸を添加すると、保護基である TMS 基は *O*-置換（イミド酸エステル構造）から *N*-置換（アミド構造）へと移動しするなど、モノマーは重合条件によって異なる構造をとることを見出している。これらのモノマーのトルエン中、*t*-BuLi を用いたアニオン重合によって、イソタクチシチーの高いポリマーを得ることに成功した。得られるポリマーの立体規則性は、溶媒、添加ルイス酸、重合温度によって制御可能であることを明らかにし、この重合における立体制御の機構を推論している。また、イソタクチックなポリ（NIPAAm）は、ラジカル重合によって得られるアタクチックポリマーの良溶媒である有機溶媒や水に不溶であり、ポリマーの立体構造の制御がその物性に大きく影響することを明確に示した。

本論文は、保護基を用いる新しい高分子合成法を提供するのみならず、モノマーの構造そのものが保護基の導入によって大きく変化し、重合反応に用いたルイス酸の作用によっても保護したモノマーの構造が変化するという極めて特異な重合挙動を見出したもので、高分子合成化学の進展に寄与するところが大きい。よって，博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。