



Title	Design of Initiating System for Precise Polymer Synthesis through Anionic Polymerization – Stereoregulation and End-group Functionalization
Author(s)	北浦, 健大
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47301
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	北 浦 健 大
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 2 7 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Design of Initiating System for Precise Polymer Synthesis through Anionic Polymerization—Stereoregulation and End-group Functionalization (アニオン重合による精密高分子合成を志向した開始剤系の設計—立体規制および末端官能基化)
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

メタクリル酸エステルについては既にいくつかの立体特異性リビング重合系が達成されているが、これらにも改善すべき点がある。申請者は、有機リチウム化合物（開始剤）とリチウムシラノレート（添加剤）からなる開始剤系について種々検討し、リチウムトリメチルシラノレート (Me_3SiOLi) とリチウム α -イソ酪酸イソプロピル ($\text{Li-}i\text{PrIB}$) がメタクリル酸メチル (MMA) のイソタクチック特異性リビング重合に有効であることを見出した。生成ポリマーの立体規則性は重合温度 -78°C 以下でメソ三連子 (mm) $>98\%$ に達し、遷移金属触媒重合を含む MMA の立体特異性重合の例としては最も高いものとなった。得られるポリマーの分子量分布は比較的狭く、平均分子量も制御可能であった。また、その重合速度は比較的大きく、平均分子量が 80 万を超え、分子量分布が狭く $mm=98.9\%$ に達するポリマーの合成に成功した。 $\text{Li-}i\text{PrIB}/\text{Me}_3\text{SiOLi}$ による本重合系は入手容易な試剤を用いており、イソタクチックポリメタクリル酸エステルの新たな標準的合成法になりうる。

一方、高分子の末端構造の制御は、末端反応性ポリマーを用いる高次の高分子構造の創出の基盤となる。ポリメタクリル酸エステルの末端に窒素官能基を効率よく導入することは従来困難であった。申請者は、官能基を有する開始剤を用いる末端基導入法に着目し、 α, β 不飽和カルボニル化合物に対して選択的 1,4-付加が進行するリチウム N -ベンジルトリメチルシリルアミド (BnTMSNLi) を開始剤に用いることにより解決を試みた。 BnTMSNLi を開始剤に用いる有機アルミニウム化合物系の添加剤と組み合わせた開始剤系によるメタクリル酸エステルの重合について検討したところ、立体規則性ならびに分子量分布が制御され、なおかつ末端にベンジルアミノ基が定量的に導入されたそのポリマーが得られた。この末端官能基はアクリルアミド型マクロモノマー合成などに利用できる十分な反応性を示した。

論文審査の結果の要旨

高分子の一次構造の精密制御は、次世代の高分子材料に求められるより高度な物性・機能の発現を可能にする基礎であり、高分子合成化学の根幹をなす研究分野である。本論文は、メタクリル酸エステルのアニオン重合に関する基礎的研究を基盤に、従来にない高度な立体構造制御と高分子鎖末端の制御を達成した成果をまとめたものである。

第1章では、リチウム α -イソ酪酸イソプロピル ($\text{Li-}i\text{PrIB}$) を開始剤に、リチウムトリメチルシラノレート (Me_3SiOLi) を助剤に用いたメタクリル酸メチル (MMA) のトルエン中低温でのアニオン重合が高度にイソタクチック特異的なリビング重合であることを見出した成果を述べている。生成ポリマーの立体規則性は重合温度 -78°C 以下でメソ三連子 (mm) 含量 $>98\%$ に達する。メタクリル酸エステルのアニオン重合については既にいくつかの立体特異性リビング重合系が報告されているが、この成果は、遷移金属触媒による立体特異性重合を含めても最も高いものである。さらに、生成ポリマーの分子量分布は比較的狭く、またその重合速度は比較的大きく、平均分子量が80万を超える高イソタクチック PMMA ($mm=98.9\%$) の合成に成功しており、本重合系は入手容易な試剤を用いることができ、高立体規則性ポリマーの標準的調製法として汎用性の高い合成法を提供するものである。第2章、第3章では、本重合系の機構をポリマー鎖の立体規則性分布解析ならびに重合反応の速度論的解析から検討し、成長鎖前末端の立体配置が次の立体特異性を強く支配するという特異な重合挙動を明らかにしている。

第4章では、官能基を有する開始剤、リチウム N -ベンジルトリメチルシリルアミド (BnTMSNLi) を用い、有機アルミニウム化合物系の添加剤と組合わせたメタクリル酸エステルの重合について検討し、立体規則性ならびに分子量分布が制御され、末端にベンジルアミノ基が定量的に導入されたポリマーの合成に成功している。第5章ではこの成果を2官能性開始剤に展開し、重合初期の副反応の抑制の重要性を示し、ポリマー鎖中央にアミン官能基を有するポリマーの合成にも成功している。

これらの成果はいずれもアニオン重合反応の深い理解に裏付けられており、重合化学の進展に大きく寄与するのみならず、新規立体規則性高分子ならびに反応性高分子の創成を達成しており、高分子材料科学の観点からも重要な成果を得ており、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。