

氏名	おお やま とし ゆき 大 山 俊 幸
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1842 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Synthesis of Novel Aprotic Polar Polymers (新しい非プロトン性極性高分子の合成) (主査)
論文調査委員	教 授 中 條 善 樹 教 授 増 田 俊 夫 教 授 澤 本 光 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、種々の非プロトン性極性高分子を設計・合成し、その特性について論じるとともに、高分子反応による光学活性高分子の合成についても検討を行ったものであり、序章を含めて9章からなっている。

序章においては、本研究の意義についてまとめて述べている。非プロトン性極性溶媒は両親媒性を示し、極性高分子に対する良溶媒となることなどが知られている。そこで、本論文においては種々の非プロトン性極性高分子を合成し、その溶解性や相溶性などを調べることによって新たな高分子設計の指針について検討している。またポリスルフィドの不斉酸化を行うことによる、立体規則性の高い光学活性ポリスルホキシドの合成についても検討を行っている。

第1章では、ジメチルスルホキシド (DMSO) の高分子類縁体としての脂肪族ポリスルホキシドの合成について検討している。脂肪族ポリスルフィドを過酸化水素水-クロロホルム系で酸化することにより、スルフィドユニットをほぼ選択的にスルホキシドへと変換できることを明らかにしている。また得られたポリスルホキシドがスワン酸化における高分子酸化剤として有用であることも示している。

第2章においては、第1章で合成した脂肪族ポリスルホキシドの他の有機高分子との相溶性についてDSCを用いて検討しており、その結果、脂肪族ポリスルホキシドがポリ(2-メチル-2-オキサゾリン) (PMeOZO) やポリ(N-ビニルピロリドン) (PVP) と高い相溶性を示すことを明らかにしている。

第3章では、側鎖にスルホキシド構造を持つ非プロトン性極性高分子として、ポリ(フェニルビニルスルホキシド)を合成し、その特性について検討している。特に相溶性において、ポリ(フェニルビニルスルホキシド)は脂肪族ポリスルホキシドよりすぐれた特性を持つことを示している。

第4章においては、ポリ(エチレンスルフィド)の酸化によるポリ(エチレンスルホキシド)の合成について論じている。ポリ(エチレンスルフィド)を、硝酸-メタンスルホン酸混合系を用いて不均一系で反応を行うことにより、溶解性の向上したポリ(エチレンスルホキシド)が得られることを示している。この方法では収率、反応の選択性ともにほぼ100%である。また、得られたポリ(エチレンスルホキシド)はポリ(ビニルアルコール)と高い相溶性を示すことも明らかにしている。

第5章ではヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) の高分子類縁体の高分子反応による合成について検討している。ポリ(エチレンジイミン)へのビス(ジメチルアミノ)ホスホリルクロリドの反応により、ホスホリル基が60%近くまで導入されたポリ(HMPA)の合成に成功している。得られたポリ(HMPA)はアミド基を持つポリマーやポリスチレンと高い相溶性を持つことを示している。また高分子反応を繰り返すことにより、100%近くまでホスホリル基が導入されたポリマーを合成している。

第6章においては、開環重合によるポリ(HMPA)の合成について論じている。対応するモノマーをカチオン性開始剤の存在下において150℃前後に加熱することによって、分子量数千程度のポリ(HMPA)が得られることを明らかにしている。

る。また得られたポリマーは、ポリスチレンとの相溶性において、高分子反応によって合成したポリ（HMPA）よりも優れた特性を持つことを示している。

第7章においては、ポリ（フマル酸ジ-*t*-ブチル）を180℃で加熱し、さらにHMPAと反応させることによって、全ての主鎖炭素原子上にアミド基を持つポリ（DMAc）を合成している。得られたポリ（DMAc）はPVPやポリ（ビニルアルコール）と高い相溶性を示し、またPVPとの相溶性においては、同じくDMAcの高分子類縁体であるPMeOZOよりも高い相溶性を示すことを明らかにしている。

第8章では、ポリスルフィドの不斉酸化による光学活性ポリスルホキシドの合成について論じている。ポリスルフィドを光学活性N-スルホニルオキサジリジンをを用いて化学選択的かつ立体選択的に酸化することにより、光学活性ポリスルホキシドを合成している。得られたポリマーの立体選択性は¹³C-NMRスペクトルを用いて解析しており、またこれらのポリスルフィドはその立体規則性に応じてガラス転移温度に変化が見られることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、非プロトン性極性溶媒の分子構造を繰り返し単位として持つ「非プロトン性極性高分子」を設計・合成し、相溶性を始めとする特性について検討することにより、新たな高分子設計の指針を確立することを目的とした研究の成果についてまとめたものである。またこれと関連して、高分子反応による光学活性かつ立体規則性をもつ高分子の合成についても検討を行っており、得られた主な成果は次の通りである。

1. 脂肪族ポリスルフィドを過酸化水素-クロロホルム系によって酸化することにより、選択的に脂肪族ポリスルホキシドが得られることが明らかとなった。また、得られたポリスルホキシドは相溶性や高分子酸化剤としての特性を持つことが示された。
2. ポリ（フェニルビニルスルホキシド）はポリ（酢酸ビニル）を始めとする種々の有機高分子と高い相溶性を持つことが明らかとなった。
3. ポリ（エチレンスルフィド）を硝酸-メタンスルホン酸系を用いて酸化することにより、選択的にポリ（エチレンスルホキシド）が得られることが示された。得られたポリマーはポリ（ビニルアルコール）と高い相溶性を示すことが分かった。
4. ポリ（HMPA）を高分子反応及び開環重合反応によって合成できることが明らかとなった。得られたポリ（HMPA）はポリスチレンを始めとする種々の有機高分子と高い相溶性を示すことが実証された。
5. DMAcの新たな高分子類縁体として、全ての主鎖炭素上にアミド基を持つポリマーを合成し、得られたポリマーが他の高分子と実際に相溶性を持つことを明らかにした。
6. ポリスルフィドを不斉酸化することにより、キラルポリスルホキシドが合成できることが明らかとなった。高分子反応による立体規則性高分子の合成として初めての例である。また得られたポリマーのガラス転移温度がその立体規則性に応じて変化することも示された。

以上のように、本論文は「非プロトン性極性高分子」の概念に基づく高分子設計の妥当性を明らかにするとともに、高分子反応によって立体規則性高分子が合成できることを初めて示したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年2月12日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。