

京都大学	博士 (工 学)	氏名	朴 範 秀
論文題目	Development of New Stereocontrolled Radical Polymerization Using Acid Catalysts (酸触媒を用いた新しい立体選択的ラジカル重合の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は「Development of New Stereocontrolled Radical Polymerization Using Acid Catalysts (酸触媒を用いた新しい立体選択的ラジカル重合の開発)」と題し、高分子合成において重要なラジカル重合において、酸触媒を用いた立体選択的ラジカル重合法の開発について検討した結果をまとめたものであり、5章から成り立っている。高分子鎖の立体化学の制御は高分子合成化学において極めて重要な課題であるが、最も実用的なラジカル重合では、これまで前末端基効果を用いた、極めて限られた立体制御法が報告されているのみである。</p> <p>第1章では、すでに知られている $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 等のランタニドトリフレートを用いた、アクリルアミドのイソタクティック選択的ラジカル重合の機構解析を行った。その結果、これまで溶媒として用いられていたメタノールがルイス酸触媒である $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ の配位子として働き、メタノール : $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ が 2:1 の量比で錯体を生成していることを明らかにした。さらに、この錯体が重合に対して活性であり、重合速度と立体選択性の両方に寄与する配位子加速触媒であることを見出した。さらに、配位子として立体障害の小さい第1級アルコールが有用であると共に、$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ に対して1当量のアルコールを用いても、2当量の場合と重合結果に大きく差がないことを明らかにした。さらに、水酸基を重水素置換したアルコールを配位子として用いたときに重合速度に同位体効果が観測されたことから、水酸基が重合速度向上に重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、本重合系とリビングラジカル重合を組み合わせることで、立体選択性と分子量の同時制御にも成功した。</p> <p>第2章では、イソタクティックポリアクリルアミドの結晶構造を初めて明らかにした結果について述べている。第1章で得られたポリマーにおいて、結晶化条件を選ぶことで単結晶が得られ、それが結晶多型を示すことを TEM 観測により明らかにした。</p> <p>第3章では、Weinreb アミドと呼ばれるアミド基を持つ <i>N</i>-メトキシ-<i>N</i>-メチルアクリルアミドの立体規則性重合と、重合後のアミドの変換反応を利用した、イソタクティックポリビニルケトンの合成について述べている。ビニルケトンのラジカル重合により対応するポリビニルケトンが生成するが、そこに第1章で見出したルイス酸触媒を加えても立体選択性の向上は見られなかった。それに対し、<i>N</i>-メトキシ-<i>N</i>-メチルアクリルアミドをモノマーとして用いた場合、ルイス酸触媒が無い場合は46%のメゾ二連子選択性であったのに対し、ルイス酸の添加により、最高80%メゾ二連子選択性にまで立体選択性が向上した。さらに、本重合系をリビングラジカル重合条件で行うことで、立体化学と分子量の同時制御も行えた。一方、重合後にアミド部のケトンへの変換について検討した結果、その効率は最大73%に留まることから、より効率の高い変換法が必要であることも明らかにした。</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	朴 範 秀
<p>第 4、5 章では、配位性置換基を側鎖に持つモノマーの立体選択的ラジカル重合に有効な光学活性触媒の開発について述べている。第 4 章ではモノマーとしてアクリルイミドを用い、種々のルイス酸のスクリーニングを行った。その結果、ルイス酸が無い場合は 33%メゾ二連子選択性であったのに対し、(R)-BINOL を配位子として持つ光学活性ルイス酸を用いたところ、THF 添加条件下で最高 98%のメゾ二連子選択性が発現し、高イソタクティック高分子が得られることを明らかにした。一方、第 5 章ではピラゾール置換のアクリルアミドの重合について検討した。ピラゾール上の置換基と光学活性ブレンステッド酸をスクリーニングしたところ、触媒が無い時は 64%メゾ二連子選択性であったのに対し、メチル基を持つピラゾール誘導体とビナフトール骨格を持つリン酸触媒の組み合わせにより、最高で 83%のラセモ二連子選択性 (17%メゾ二連子選択性) が発現し、高シンジオタクティック高分子が得られることを明らかにした。</p>			