

氏名	小見山 二郎 こみやま じろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 112 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	二,三のモノマーのアニオンおよびラジカル重合伝播の 立体機構について
論文調査委員	(主 査) 教 授 倉 田 道 夫 教 授 田 村 幹 雄 教 授 岡 村 誠 三

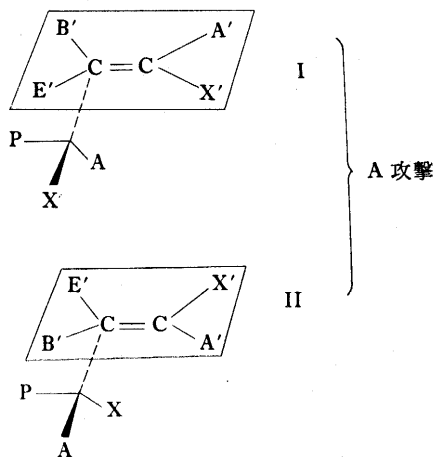
論 文 内 容 の 要 旨

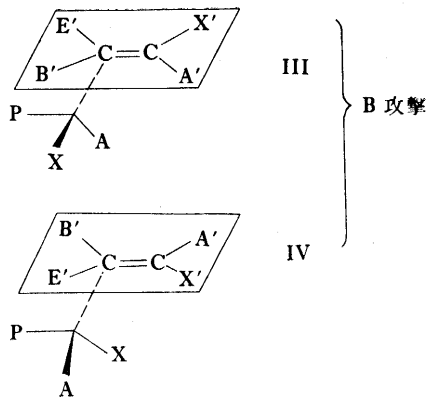
この論文は、高分解能核磁気共鳴吸収の手段によって、二、三の一置換ビニルモノマーのアニオン重合およびラジカル重合過程における重合伝播の立体機構を明らかにしたもので、5章よりなっている。

第1章は序論であって、従来の研究結果を要約し、本研究の主旨や目的を明らかにすると共に、重合伝播過程の立体機構と生成ポリマーの立体規則性の間の対応関係を詳細に論じている。すなわち、著者は重合伝播過程の立体機構を、(1) ポリマーの成長末端とこれに付加しようとするモノマーの立体配置の関係、および (2) このモノマーに含まれる二重結合の開鎖様式の二段階にわけて考察している。いま一置換ビニルモノマーを便宜上

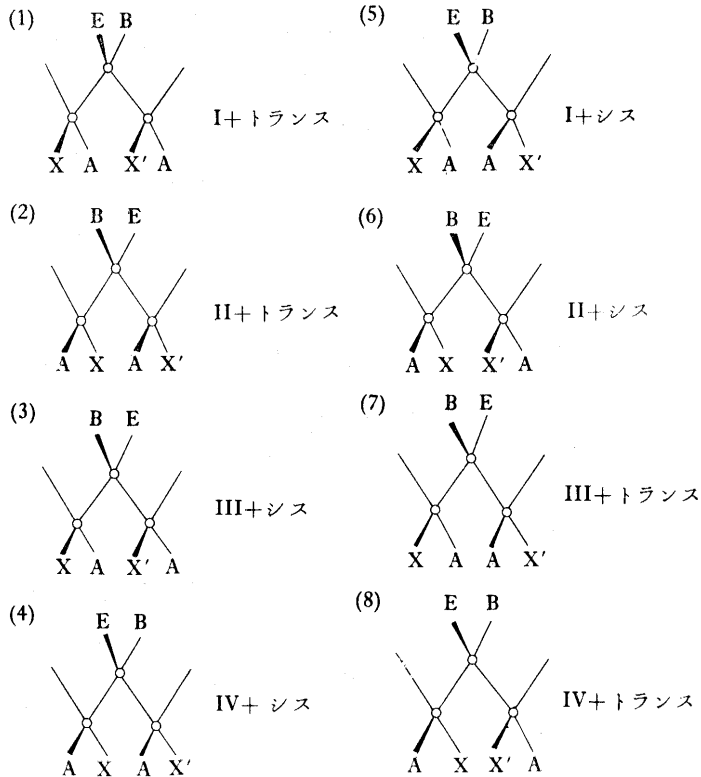


であらわす。A, B, E は水素または重水素であり、Xは置換基である。このとき、ポリマー成長末端と付





加モノマーの立体配置の関係には、上の4通りの形式が考えられる。ただし、PAX はポリマーの成長末端で、太線であらわした結合は紙面から手前に出ているものとする。上記4通りの形式のうち、IとII、IIIとIVはそれぞれ互に対掌的であり、次にのべるモノマーの二重結合開鎖の様式が一定であれば、生成ポリマーの構造に区別を生じないので、それぞれまとめてA攻撃、B攻撃と分類する。



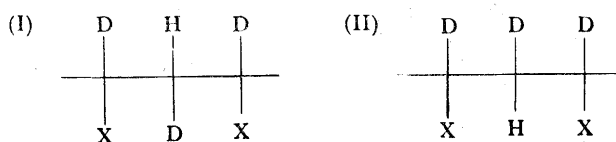
アイソタクチック鎖の形成

シンジオタクチック鎖の形成

次に第2段階である二重結合の開鎖様式にはシス開鎖とトランス開鎖の二種がある。この立体攻撃と開鎖様式の種々の組み合わせに応じて、前頁の図に示すようにアイソタクチックまたはシンジオタクチック単位が形成される。対掌体を区別しなければ、(1)と(2)はA+トランス、(3)と(4)はB+シス、(5)+(6)はA+シスまた(7)と(8)はB+トランス様式と分類される。

さて、置換基Xについては同じアイソタクチック単位を形成する場合でも、A+トランスとB+シスの様式では、Xと、原子E, Bの立体的関係が異っている。したがって、E, Bのいずれか一方を重水素でラベルすることにより、この構造の相異を検出することが出来れば、その結果から逆にモノマーの立体的攻撃および二重結合開鎖の形式を決定することが可能となる。この目的のために、著者は高分解能核磁気共鳴法がとくに有用であることをのべ、同法によるポリマー構造の検出法について詳細な説明をあたえている。

第2章では、第1章でのべた方法をアクリル酸アルキルのアニオン重合系 ( $\text{LiAlH}_4$  触媒, トルエン中  $80^\circ\text{C}$ ) に応用し、この重合系ではA+トランス型の重合伝播が主として起っていることを結論している。この重合系ではアイソタクチック・ポリマーが生成されることから重合伝播機構が、上にのべたA+トランス、B+シス、またはそれらの混合型のいずれかに属することは容易に推定される。しかし、これらの可能性の中から、実際に起っている一つの型をえらびだすためには、第1章でのべたように、ポリマー中における原子B, Eと置換基Xの立体配置を決定する必要がある。このために著者は、重水素でラベルしたアクリル酸メチル- $\alpha$ , トランス  $\beta$ - $\text{d}_2$  の重合を行い、その NMR スペクトルが一般に2種のメソメチレンプロトンシグナル ( $7.88\tau$  および  $8.37\tau$ ) を示すことを見出した。ついで、このポリマーのアイソタクチック単位のモデル化合物としてメソ  $\alpha\alpha'$ -ジメチルグルタル酸メチルおよびその  $\alpha\alpha'$ ,  $\beta$  重水素化物を合成し、その NMR スペクトルを解析して、上記の2種のシグナルの中、低磁場側のもの ( $7.88\tau$ ) が下図のIの配置に対応し、また高磁場側のもの ( $8.37\tau$ ) がIIの配置によることを明らかにした。



この帰属をもとにして、アクリル酸メチル- $\alpha$  トランス  $\beta$ - $\text{d}_2$  の  $\text{LiAlH}_4$  (溶媒トルエン,  $80^\circ\text{C}$ ) による重合においては、モノマーと高分子成長末端の結合の型はA型であり、モノマーの2重結合開鎖様式はトランスであることが結論された。

第3章では、前2章で確立された方法を、アクリル酸メチル- $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{d}_2$  およびアクリル酸イソプロピル- $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{d}_2$  の種々のアニオン重合系に適用し、これらの重合伝播機構が、触媒の種類および重合温度によって著しく左右されることを結論している。すなわち、

(1) 重合触媒の種類によって、アイソタクチック部分の形成に関する重合伝播の様式はA+トランス、またはB+シス、あるいはそれらの混合した様式をとる。特にグリニャー試薬 ( $\text{RMgX}$ ) による重合について、Rの変化が重合伝播様式を変化させる。アイソタクチック・ポリマーをあたえるような触媒系にお

いても、触媒の種類によって重合伝播様式は異なり、A+トランス様式の連続、B+シス様式の連続、あるいは、それぞれの連続の混合、がおこっていることを発見した。

(2) 溶媒の種類によって、重合伝播の様式は変化する。溶媒の変化によって、置換基の立体規則性が変化する場合としない場合があるが、立体規則性が変化しない場合でも重合伝播の様式は変化するが見出した。

(3) モノマーのエステル基の変化により、ポリマーの立体規則性が変化することはすでに知られた事実であるが、これにともなって重合伝播の様式も変化するが見出された。また、重合温度が重合伝播の様式に顕著な影響を与えることを見出した。すなわち、アクリル酸イソプロピル- $\alpha$ ,  $\beta$ - $d_2$  のアイソタクチック重合において、触媒に PhMgBr または diPhMg などを用いた場合、特定の温度範囲においてA+トランス様式の連続がおこるが、狭い温度領域の間で重合伝播様式は急激に変化し、A+トランスとB+シスの1対1混合様式の重合が別の温度範囲でおこる。触媒に diPhMg を用いた場合にはこの様式がさらに狭い温度領域で変化して、 $-80^\circ\text{C}$  などの低温においてはもっぱらB+シス様式のみがおこっていることを見出された。さらに重合の途中で温度を変化させた実験から、各温度に固有の重合伝播機構は重合の初期の短い時間に決定されるということと、最初に決定された様式は、その様式に対応する温度範囲を越えた温度の変化に対して保持される傾向があることを見出された。

第4章では、1, 2章で確立された方法の他に、ポリマー中のテトラード(モノマーの4つ組)の配置にもとづいた NMR スペクトルの新しい解析法を確立し、これら2種の方法を併用して、アクリル酸メチル- $\alpha$ ,  $\beta$ - $d_2$  および塩化ビニル- $\alpha$ ,  $\beta$ - $d_2$  のラジカル重合伝播の機構を決定している。すなわち、ラジカル重合においては、重合温度の如何によらず、A型とB型のモノマー付加、およびトランス型とシス型の2重結合開鎖がそれぞれ同頻度で生起することなどを見出している。

第5章は総括である。

## 論文審査の結果の要旨

高分子鎖の立体規則度を制御しようとする試みは、今日まで多くの研究者によって行われ、新しい重合触媒の発見や、温度、溶媒などの重合条件の選択、あるいは異種成分の重合系への添加など、特に立体規則性高分子を得るための有効な方法が次々に見出されている。しかし、これらの重合過程において単位高分子鎖が形成される立体機構がどのようになっているかについては、必ずしも明確になっておらず、単なる推論の段階にとどまっているものが多い。著者は、高分子の高分解能核磁気共鳴吸収法を駆使して研究をすすめ、アニオンおよびラジカル重合伝播の立体機構について、かなり明確な結論に達している。

重合伝播の立体機構を解析するには、全過程をポリマーの生長末端に対するモノマー攻撃と付加されたモノマーの二重結合開鎖の2段階にわけて考えるのが便利である。前者に関しては、立体配置の異なるA, B 2種の様式が(論文内容の要旨参照)、後者に関してはトランス開鎖とシス開鎖の2様式が考えられる。結局、重合伝播過程の全体としてはA+トランス、A+シス、B+トランス、B+シスおよびこれらの種々に混合した様式が考えられることになる。これらのうち、アイソタクチック・ポリマーが生成される過程では、A+トランスおよびB+シスの2様式およびこれらの両者の混合様式のいずれかによって重合は

伝播する。したがって問題はある特定の重合系、あるいは重合条件のもとで、これらのどの様式の重合伝播が選択的に起るかを実験的に明確にすることである。これは、一定の立体配置をもった重水素化モノマー、たとえばアクリル酸メチル- $\alpha$ 、トランス  $\beta$ - $d_2$  の重合を行い、生成ポリマーのメチレンプロトンの立体配置を決定することによって達成される。

この目的のために、著者はまずモデル化合物であるメソ  $\alpha\alpha'$  ジメチルグルタル酸メチルおよびその  $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta$  重水素化物などの核磁気共鳴吸収スペクトルの詳細な研究を行い、得られた知見にもとづいて、上記ポリマーの NMR スペクトルの帰属を行っている。この帰属をもとに、種々の重合系で得られたポリアクリル酸メチル- $\alpha$ 、トランス  $\beta$ - $d_2$  のカルボキシル基およびメチレン・プロトンの立体配置を決定し、たとえば  $LiAlH_4$  触媒系（溶媒トルエン、 $-80^\circ C$ ）では、重合はもっぱら A+トランス型で進行することを見出している。

この重合伝播機構は触媒によって著しく変化し、たとえばアクリル酸イソプロピルのアイソタクチック・ポリマーをあたえる重合系のうちで、 $n$ -BuLi（溶媒トルエン、 $-80^\circ C$ ）による重合では B+シスの様式で重合伝播が起り、フェニルマグネシウムブロマイド（トルエン、 $-80^\circ C$ ）では A+トランスと B+トランスの様式がほぼ同頻度で起り、またブチルマグネシウムブロマイド（トルエン、 $-80^\circ C$ ）では A+トランスの様式のみが起っていることが見出された。また同じ触媒系でも、溶媒や温度によって顕著な影響を受けること、とくに温度によって重合伝播様式はきわめて特異な変化をすることが見出されている。

さらに、ラジカル重合によるポリ塩化ビニル- $\alpha$ 、シス  $\beta$ - $d_2$  の NMR スペクトルは、ポリマー単位の 4 つ組（テトラード）の配位についての知見をあたえることを見出し、この知見を基礎に、このポリマーのラジカル重合伝播の立体機構を解析、この場合 A+トランス、A+シス、B+トランス、B+シスの 4 様式のすべてが起っていることを見出している。

以上、要するに本研究は、高分解能核磁気共鳴吸収スペクトルについての新知見を駆使して、ビニルモノマーのアニオン重合およびラジカル重合における重合伝播の様式を実験的に確定したものであり、重合過程における立体規制の機構を解明するための確実な基礎をあたえたものである。学術上、工学上寄与するところが少なくない。よって工学博士の学位論文として価値あるものと認める。