

論文内容要旨 (和文)

平成21年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学

氏 名 朱 瑞



論文題目 Study on one-pot polymerization with nitration of aromatic olefins by one-pot synthesis

(one-pot法を用いたニトロ化をともなう芳香族オレフィンの重合に関する研究)

アミノ基を有するポリマーは、固定化酵素の酵素担持樹脂としての利用や官能基変換が容易であるため様々な機能を持つポリマーへの展開が可能である。一般的にこのようなポリマーはニトロ基を還元することで得られ、中でもポリニトロスチレンは代表的なポリマーである。このポリニトロスチレンは通常、重合した後ニトロ化を行う2段階のステップを経て合成される。我々はスチレンから1段階(one-pot)で分子量制御されたポリニトロスチレンを得る方法(one-pot 重合法)を開発し、既に報告している。このone-pot 重合法はニトロ基を有するポリマーを瞬時にモノマーから直接得ることができ、反応時間の短縮、高いニトロ基導入率、高収率、低コストの点で大変優れた方法である。重合は、攪拌している発煙硝酸にモノマーを少量ずつ滴下し、反応終了後、反応液を多量の水に加え、沈殿したポリマーを濾別、洗浄し、再沈殿法(DMSO, メタノール)で精製し乾燥させたのち目的物を得た。さらに分子量測定にはGPCを用い、その他構造解析や物性評価にはNMR, IR, ESR, AFM, 粘度測定, 熱分解等を用いた。最適化の検討について得られた結果はone-pot法によるバルク重合では攪拌しているモノマーに発煙硝酸を滴下するより攪拌している発煙硝酸にモノマーを滴下する方法が高い重合度と収率のポリマー得られたため、反応条件の最適化の点において、モノマーを滴下する方法と決定した。また一定量以上の発煙硝酸は重合度に影響を及ぼさず、分子量5104以上のポリニトロスチレンを得ることはできなかった。20時間以内では分子量が反応時間によらずに一定であり、低温ほど重合度が増加が見られ反応温度-40℃で最大分子量7500を確認できた。さらに元素分析より、1ユニットにつき約1.2のニトロ基が導入され、ニトロ基の導入率が反応条件によってあまり変化しないことが分かった。one-pot法によるバルク重合で得られたポリマーはTG-DTA測定と粘度測定により、得られたポリマーは、直鎖状ポリマーよりも絡み合いの少ない分岐構造を有していることがわかり、それはAFM観察でポリマー鎖を直接観察することにおいても支持された。また、反応液をESRで測定ところニトロキシドラジカルが検出された。分岐機構は成長途中のポリマーの炭素中心ラジカルが別のポリマー鎖のニトロ基へ転移し、ラジカルを捕捉すると考えられる。反応系におけるラジカルの存在はESRスペクトルにおいて確認され、ラジカルおよびカチオン重合阻害剤の添加によって重合度および収率の減少が見られた、そのため重合反応にはラジカル重合とカチオン重合が併存して進行していることと考えられるが低温ほど高分子量のポリマーが得られたため、カチオン重合が優位に進行していることが示唆された。

one-pot バルク重合によっては高分子量のものが得られないことが欠点となっている。またone-pot 重合法は爆発的に反応が進行するため、反応時間が短い、効率的である。しかしが実用化するには発火などの危険性がある。そこで、反応温度を下げて重合を行うために、融点の低い溶媒を用いて検討を行った。まず、発煙硝酸を滴下する方法では分子量と収率が増加が見られたため、大きくて、溶媒重合ではバルク重合と異なり、発煙硝酸を滴下する方法を採用した。溶媒

の極性が強いほど重合度は増加したが、THFの方が極性強い溶媒であるにもかかわらず、反応が進行しなかった。そこで本研究は中性のジクロロメタンを採用して反応を行った。バルク重合と比べて、溶媒重合の方が、反応時間とともに分子量の増大確認された。24時間で最大分子量 $M_n 27522$ 程度のポリマーを得ることに成功した。さらに、硫酸を添加し混酸条件で重合を行うことで最大分子量 $M_n 60000$ に向上した。one-pot 溶媒重合ではニトロ基の導入率は反応温度、反応時間、硝酸の量、硫酸の添加に影響を受け、反応条件によって得られるポリマーの分子量およびニトロ基導入率をコントロール可能である。

one-pot 溶媒重合において反応機構はバルク重合と同様にラジカル重合とカチオン重合の両方が並存することを確認した。しかし得られたポリマーの構造はバルク重合と異なり直鎖ポリマーであることが分かった、これは低温の反応であるためポリマーの連鎖移動が抑制された結果と考えられる。

また、 α -メチルスチレンの one-pot バルク重合および溶媒重合も検討した、スチレンの場合と類似している結果を得られたが、低温条件においては、 α -メチルスチレンの方が重合度が高かった。これは α -メチルスチレンがカチオン重合性の高いモノマーであるため、反応温度が低いほど連鎖移動反応や停止反応等の副反応が抑制され分子量が増加したと考えられる。

スチレンと α -メチルスチレンで得られた知見を参考に 4-クロロスチレンやフェニルアセチレンなどの芳香族オレフィン類にも応用することができた。また置換基の入ったスチレン誘導体を用いて、重合およびニトロ化の進行を確認した、電子供与基を持つスチレン誘導体たとえば 2-メチル、4-メチル、4-メトキシスチレンの one-pot 反応性が高く、収率および重合度の増加を確認した。それに対して、電子吸引基では重合とニトロ化反応は確認できたが、収率、重合度が低かった。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 24 年 2 月 17 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 _____ 木島 龍朗 _____

副査 _____ 多賀谷 英幸 _____

副査 _____ 西岡 昭博 _____

副査 _____ 波多野 豊平 _____



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学

氏 名 朱 瑞

2. 論文題目（外国語の場合は、その和訳を併記する。）

Study on one-pot polymerization with nitration of aromatic olefins by one-pot synthesis
(One-pot 法を用いたニトロ化をとまう芳香族オレフィンの重合に関する研究)

3. 審査年月日

論 文 審 査 平成 24 年 1 月 26 日 ～ 平成 24 年 2 月 10 日

論文公聴会 平成 24 年 2 月 10 日

場所 工学部 3 号館 2307 室

最 終 試 験 平成 24 年 2 月 10 日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果（「合格」・「不合格」で記入する。）

(1) 学位論文審査 _____ 合 格 _____

(2) 最 終 試 験 _____ 合 格 _____

5. 学位論文の審査結果の要旨（1,200 字程度）

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専 攻 名	物質生産工学	氏 名	朱 瑞
学位論文の審査結果の要旨			
本論文は、当研究室において見出されたone-potでの1段階によるスチレンおよびα-メチルスチレンの重合-ニトロ化を行ったものであり、発煙硝酸のみで重合-ニトロ化を同時に進める、これまでに例のないユニークな方法を試みた。重合とニトロ化の2段階のステップを経て合成される従来法に比べて、本方法（one-pot 法）は短時間で高収率、高ニトロ基導入率のポリニトロスチレンが得られることを明らかにし、また、反応機構および得られるポリマーの構造解析についても論じた。 まず、第1章では研究の背景や動機を述べ、本研究の目的と意義について説明している。 第2章では one-pot 法によるスチレンのバルク重合-ニトロ化の検討を行い、滴下方法、開始剤濃度、反応時間などの検討をして、安全な合成条件の最適化を確立した。また、得られたポリマーは分岐構造をとることを確認し、これまでに報告例の無い全く新しい分岐ポリマー合成法のアプローチとして期待できることを提案している。また、この反応はラジカル重合とカチオン重合の両方が同時に進行するメカニズムであることも明らかにした。 第3章ではone-pot 法によるバルク重合が、工業的にスケールアップした場合に爆発する危険性がある点、また得られるポリマーが低分子量である点など、バルク法のデメリットを問題視し、その解決法として反応熱を取り除くために検討した溶媒重合法が、本one-pot 法に非常に効果的であることを見出した。工業的にも有利な溶媒重合をone-pot 法で行うことで、より低温域での反応条件下において分子量 M_n60000 程度の高分子化を達成することにも成功した。得られるポリマーのニトロ基導入率は反応条件によってコントロール可能であり、バルク重合の場合と同じように溶媒重合においてもラジカル機構とカチオン機構の両方で進行することを確かめた。しかし、溶媒重合で得られたポリマーは、低温下では連鎖移動反応を抑制されるため、バルク重合とは異なる直鎖型になることが判明した。 第4章ではスチレンおよびα-メチルスチレンで得られた知見を基に、その他スチレン誘導体の置換基効果やフェニルアセチレンなどの芳香族オレフィン類に应用することを検討した。全ての芳香族オレフィン類に対して重合とニトロ化の進行を確認した。その際、電子供与基を持つスチレン誘導体では、one-pot 法での反応性が高く、収率および重合度が増加する傾向にあることを明らかにした。最後に本論文で論じた芳香族オレフィン類のone-pot 法による重合特性と反応メカニズムの解明に関して総括し、今後の研究の方向についてまとめた。本研究で得られた成果は、画期的なone-pot バルク重合法および溶媒重合法を確立したものであり、高く評価できる。したがって、本論文は学位論文(博士)として十分であると認められるので、合格と判定する。 これらの研究成果は、外国誌ITE-IBA Letters on Batteries, New Technologies & Medicine,に1編（英文）に掲載予定である。また、1編（英文）を国際学会で口頭発表し、4編（和文）を国内学会で口頭発表した。従って、本論文は学術的にも工学的にも価値があるものと認め、博士（工学）学位論文として合格と判定する。			
最終試験の結果の要旨			
博士論文公聴会における質疑応答により審査を行ったが、研究の進め方、関連する知識、語学力、理解力など、博士（工学）として必要とされる能力を十分に備えていると認められたので、合格と判定する。			