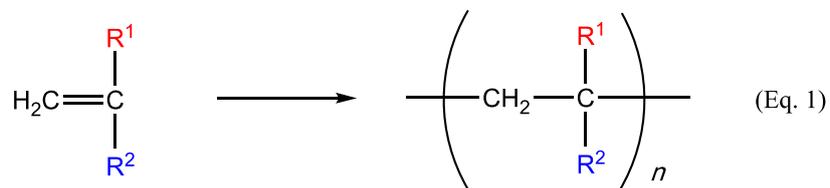
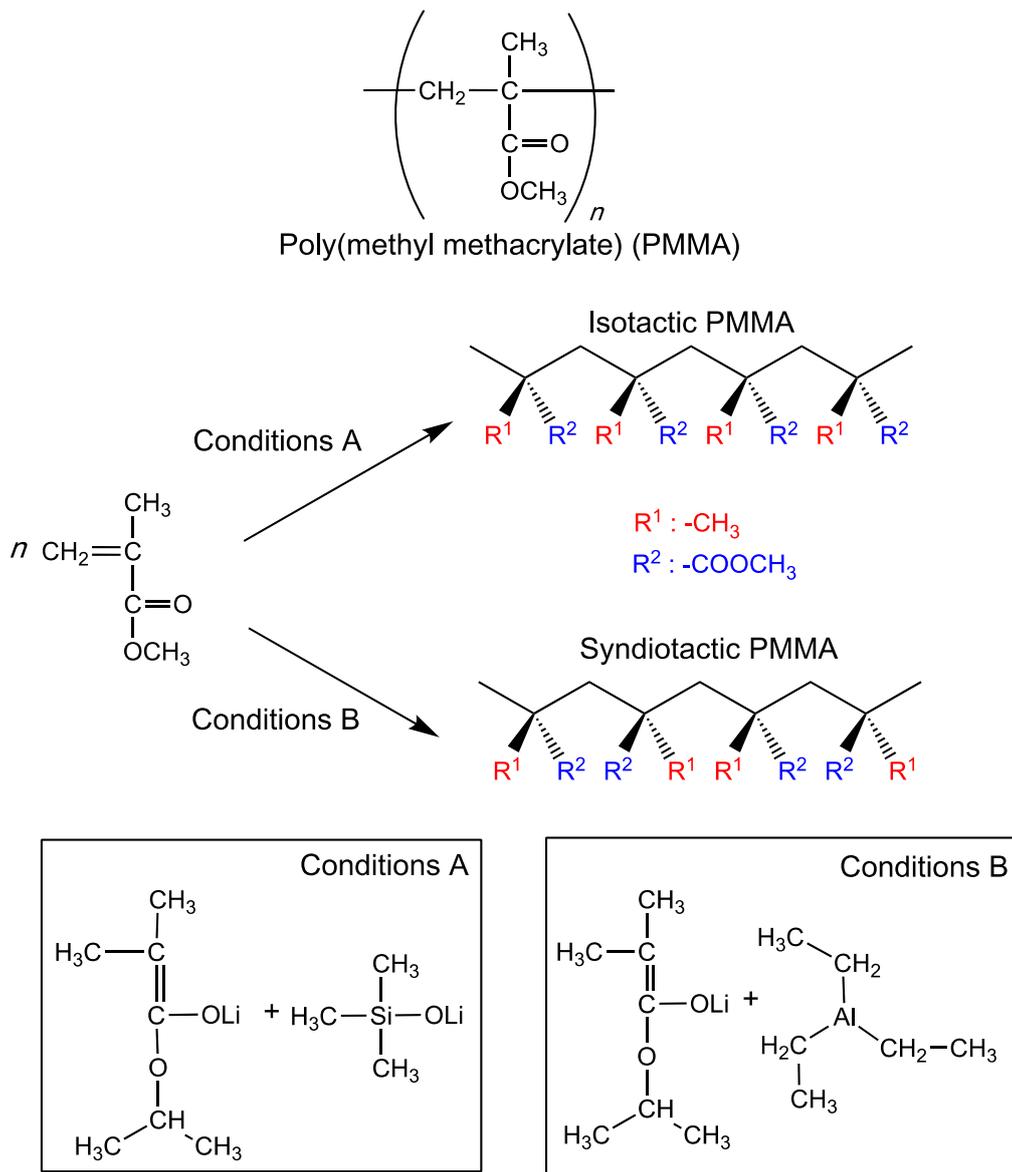


問題 30. ポリマーの合成と構造解析

炭素-炭素結合を基本的な主鎖とするポリマーはよくビニルモノマーの連鎖重合によって合成される(式 1)。



主鎖をジグザク状に表現したとき、置換基 R^1 (もしくは R^2)が主鎖に対して全て同じ側に位置している場合をイソタクチックと言ひ、一方全ての置換基が主鎖に対して交互に位置している場合をシンジオタクチックと呼ぶ。置換基が $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2 = -\text{COOCH}_3$ となるようなポリマーはポリメチルメタクリレート(PMMA)と呼ばれる。イソタクチック PMMA は下の反応式における条件 A において得られ、シンジオタクチック PMMA は条件 B において得ることができる。



(訳注)Poly(methyl methacrylate): ポリメタクリル酸メチル, Conditions: 条件, Isotactic: イソタクチック, Syndiotactic: シンジオタクチック

図 1 にイソタクチックとシンジオタクチック PMMA の ¹H NMR スペクトルを示す。

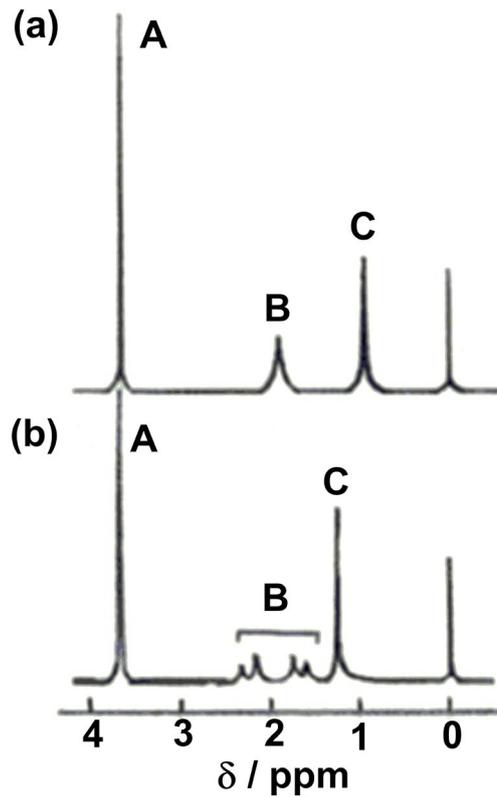
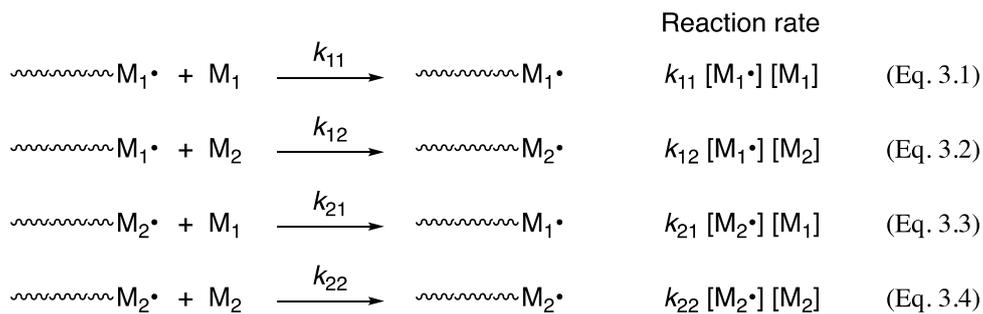


図 1. CD_3NO_2 中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ で測定した二種類の PMMA の ^1H NMR スペクトル (100 MHz)

1. 図 1 において、ピーク A、B、及び C の強度比は 3:2:3 である。PMMA のプロトンをそれぞれのピークに帰属させよ。
2. 図 1 において、どちらの ^1H NMR スペクトルがイソタクチック PMMA のものだろうか。(a)と(b)で正しい方を選べ。

2種類モノマー(M₁とM₂)から成る共重合体のうち、M₁とM₂の配列に規則性がないものをランダム共重合体と呼び、一方2種類モノマーが交互に配列している場合には交互共重合体と呼ばれる。M₁とM₂が共重合するとき、ポリマーの組成と配列はM₁とM₂の(相対的な)反応性によって決定される。ラジカル反応により重合が進行していく場合、重合鎖の成長末端の活性種には2つの種類があり、またその活性種と反応するモノマーにも2つの種類が存在する。したがって、式3.1-3.4に示すように、ポリマーの成長末端へのモノマーの付加には4通りの可能性がある。ここで、ポリマーの成長末端とモノマー(M₁とM₂)との反応は成長末端のラジカル種(M₁・とM₂・)のみに依存すると仮定する。ポリマー成長末端がM₁とM₂のラジカル活性種の濃度を[M₁・]および[M₂・]、M₁とM₂のモノマーの濃度を[M₁]及び[M₂]とすると、反応3.1-3.4の反応速度は次のように表現される:



(訳注) Reaction rate: 反応速度

これらの反応は、どちらかのモノマーを末端に持つ反応性鎖末端(M₁・とM₂・)で起こる。その反応速度定数をkとすると、M₁とM₂の消費速度は式4.1と式4.2を用いて次のように表される:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1\cdot] [M_2] + k_{22} [M_2\cdot] [M_2] \quad (\text{Eq. 4.2})$$

定常状態において、重合中の各種ラジカルの濃度は一定であることから、成長末端の活性種M₁・が反応してM₂・に変化する速度と、M₂・がM₁・に変化する速度は等しい。このような条件下でのM₁とM₂の消費速度の比は、 $k_{11} / k_{12} = r_1$ 、及び $k_{22} / k_{21} = r_2$ とすると、下記の式5のように示される。それぞれの成長末端における反応性の比(r_1 と r_2 , モノマー反応性比)は、あるモノマーが、既に同一のモノマーが末端となっているポリマーに付加する際の反応速度定数と、異なるモノマーが末端となっているポリマーに付加する際の反応速度定数の比となっている。これらの比は、2つのモノマーうち一方のモノマーが成長末端に付加する際に、成長末端のモノマー単位が異種の場合よりも同種の場合を優先する度合を表している。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \quad (\text{Eq. 5})$$

3. r_1 と r_2 が下記の(1)、(2)、及び(3)に示す値である場合、どのようなポリマーが得られるだろうか。2種類のモノマーを1:1で混合して合成したポリマーにおけるそれぞれのモノマー単位の配列と含有量の比を最も適切に表現しているものを **a - g**の中から選べ。また、ポリマーにおける M_1 単位の割合(0から1.0)を縦軸に、モノマー中の M_1 の初期モル分率 ($[M_1]/([M_1]+[M_2])$; 0から1.0)を横軸にプロットしたとき、各条件において得られるポリマーの特徴を最も正確に反映しているグラフを **A - F**の中から選べ。

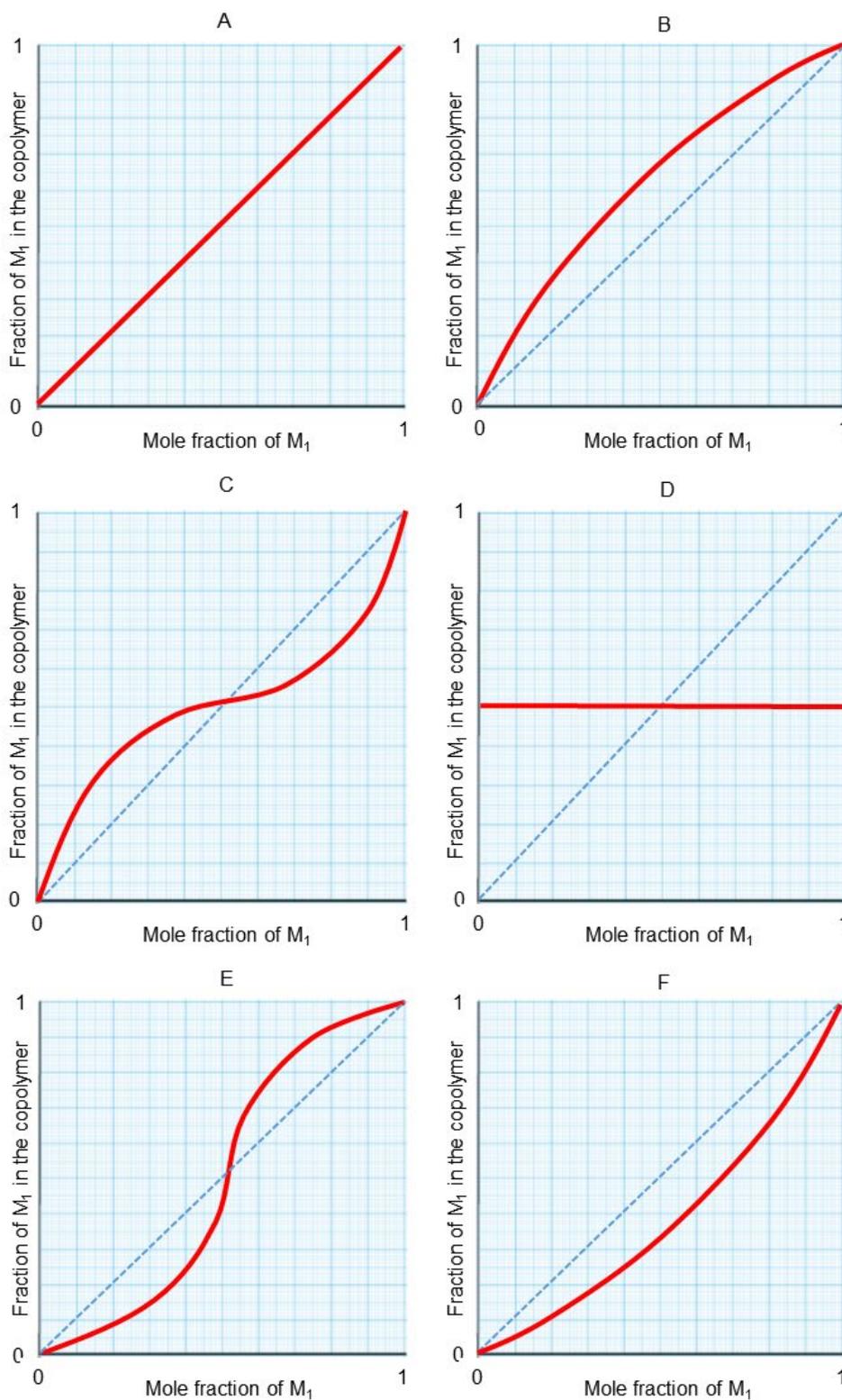
- (1) $r_1 = 1.0, \quad r_2 = 1.0$
 (2) $r_1 = 2.0, \quad r_2 = 0.50$
 (3) $r_1 = 0, \quad r_2 = 0$

ポリマーにおけるモノマー単位の配列と含有量の比:

- a** ----- $M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2$ -----
b ----- $M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1$ -----
c ----- $M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2$ -----
d ----- $M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_1-M_1-M_2-M_1$ -----
e ----- $M_2-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_2-M_1-M_1$ -----
f ----- $M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2$ -----
g ----- $M_1-M_2-M_2-M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_1$ -----

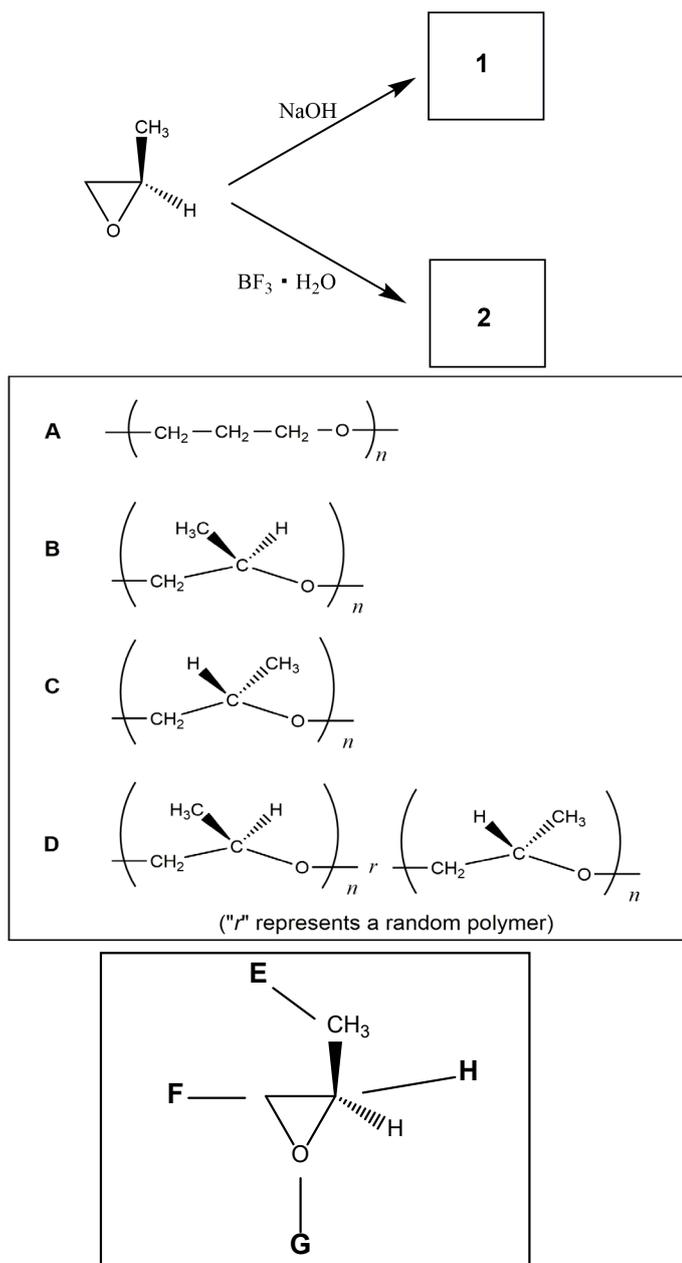
4. $r_1 = 0.50$ 、 $r_2 = 0.50$ であるときどのようなポリマーが得られるだろうか。縦軸をポリマーにおける M_1 単位の割合(0から1)、横軸をモノマー中の M_1 の初期モル分率(0から1)としたとき、得られるポリマーの特徴を表すグラフを選べ。

Q3、及び Q4 のグラフの候補



(訳注) Fraction of M_1 in the copolymer: 共重合体中の M_1 の割合、Mole fraction of M_1 : モノマー中の M_1 のモル分率

5. ラジカル重合開始剤を用いて、モノマー反応性比が $r_1 = 0.40$ 、及び $r_2 = 0.10$ である 2 種類のモノマー(M_1 と M_2)から共重合体を合成する。重合の初期段階で M_1 の含有量が 50 mol%となるような共重合体を合成するには、 M_1 を M_2 とどのぐらい混合させるべきか答えよ。ただし、2つのモノマーの合計に対する M_1 の mol%量として解答せよ。
6. 光学活性なプロピレンオキシドの重合において、開始剤として a) NaOH を用いた場合(アニオン重合)と、b) 少量の水の存在下で BF_3 を用いた場合(カチオン重合)とでは、得られるポリマーの構造や絶対配置が異なる。生成するポリマー**1** と **2** の構造として適切なものを **A** - **D** のうちから選べ。また、**1** 及び **2** の合成において、開始剤と反応するモノマーの部位として適切なものを **E** - **H** のうちから選べ。



(訳注) “r” represents a random polymer: “r”はランダム共重合体を表す