



Title	Living Cationic Polymerization of Various Vinyl Monomers Using SnCl <sub>4</sub> : Specific Catalytic Activity and Mechanism
Author(s)	米住, 元匡
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48799">https://hdl.handle.net/11094/48799</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">&lt;a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">&lt;/a&gt;</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	よね 米 ずみ 住 元 まさ 匡
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 7 8 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Living Cationic Polymerization of Various Vinyl Monomers Using SnCl <sub>4</sub> : Specific Catalytic Activity and Mechanism (SnCl <sub>4</sub> による種々のビニルモノマーのリビングカチオン重合 — 重合における特異的な触媒活性とその機構 —)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 青 島 貞 人  (副査) 教 授 北 山 辰 樹 教 授 山 本 仁 准 教 授 金 岡 鍾 局

### 論 文 内 容 の 要 旨

近年、精密な構造と様々な機能を有する高分子合成の手段として、リビング重合が大きく注目されている。リビングカチオン重合もそのひとつであるが、これまで副反応が起こりやすいため使用できるモノマーが限られ、また通常の重合に比べると重合速度が遅いという欠点があった。一方、カチオン重合触媒のルイス酸は、有機化学の分野において多岐にわたる研究がなされている。例えば、単純なハロゲン化金属を用いた反応系においても、高活性かつ高選択性を示すルイス酸触媒系の開発が多く報告されてきており、カチオン重合においてルイス酸を再検討しなおすことは非常に意義のあることである。本論文では、従来の Al 系触媒とは異なるルイス酸性を示す SnCl<sub>4</sub> と塩基を組み合わせた開始剤系を用いて、重合自体が困難なモノマーや種々の条件での重合の制御について詳細に検討した。

まず、非常に高反応性で副反応が起こりやすく重合制御が困難なモノマーとして、 $\alpha$  または  $\beta$  置換ビニルエーテル、環状エノールエーテルの検討を行った。その結果、ルイス酸 (SnCl<sub>4</sub>)、添加塩基、重合温度、停止剤などの種々の条件を適切に選択することで、 $\alpha$ -メチルビニルエーテルのリビング重合を初めて達成し、また  $\beta$ -メチルビニルエーテルや環状エノールエーテルの重合においても、温和な条件で、より制御されたポリマーを得ることに成功した。

次に、カチオン重合において重合速度の減少や副反応の原因となる、極性官能基を有するモノマーの重合を検討した。アミド基を側鎖に有するビニルエーテルの重合を行ったところ、従来の Al 開始剤系では重合がまったく進行しなかったが、SnCl<sub>4</sub> 開始剤系を用いることで、リビングカチオン共重合が可能になった。また、この SnCl<sub>4</sub> 開始剤系は、種々の官能基を有するモノマーの重合においても高い活性と選択性を有していることが明らかになった。

さらに、このような特異的な性質を示す SnCl<sub>4</sub> 開始剤系の重合挙動について詳細に検討した。これまでは、エステルやエーテルなどの弱いルイス塩基が大過剰存在する条件でのみリビング重合が進行したが、アミドやアミンなどの強い塩基をごく少量用いることによってもビニルエーテルのリビングカチオン重合が進行することを見出した。加えて、この SnCl<sub>4</sub> 開始剤系は、 $-30^{\circ}\text{C}$  以下の低温条件にすることで、生長カチオンを安定化するような塩基または塩が存在しない条件においてもビニルエーテルのリビング重合が可能になった。

本論文では、SnCl<sub>4</sub> と塩基を組み合わせたカチオン重合開始剤系の開発により、重合の制御が困難であった多くのビニルモノマーのリビング重合を可能にし、さらに、種々の方法によるリビング重合系の設計についても検討した。

このような重合挙動は、他のルイス酸を用いた開始剤系では見られない  $\text{SnCl}_4$  に特異的な挙動であり、今後の新しい高分子合成の面から、そして学術的にも非常に興味深い結果となった。

### 論文審査の結果の要旨

近年、精密な構造と様々な機能を有する高分子合成の手段として、リビングカチオン重合が注目されているが、これまで副反応が起こりやすいため使用できるモノマーが限られ、また通常の重合に比べると重合速度が遅いという欠点があった。本研究では、従来の Al 系触媒とは異なるルイス酸性を示す  $\text{SnCl}_4$  と塩基を組み合わせた開始剤系を用いて、重合自体が困難なモノマーや種々の条件での重合の制御、重合機構について詳細に検討している。

まず、非常に高反応性のため副反応が起こりやすく重合制御が困難なモノマーとして、 $\alpha$  または  $\beta$  置換ビニルエーテル、環状エノールエーテルの検討を行った。その結果、ルイス酸 ( $\text{SnCl}_4$ )、添加塩基、重合温度、停止剤などの種々の条件を適切に選択することで、 $\alpha$ -メチルビニルエーテルのリビング重合を初めて達成し、また  $\beta$ -メチルビニルエーテルや環状エノールエーテルの重合においても、温和な条件で、より制御されたポリマーを得ることに成功した。次に、カチオン重合において重合速度の減少や副反応の原因となる、極性官能基を有するモノマーの重合を検討した。アミド基を側鎖に有するビニルエーテルの重合を行ったところ、従来の Al 開始剤系では重合が全く進行しなかったが、 $\text{SnCl}_4$  開始剤系を用いることで、リビングカチオン共重合が可能になった。また、この  $\text{SnCl}_4$  開始剤系は、他の官能基を有するモノマーの重合においても高い活性と選択性を有していることが明らかになった。さらに、このような特異的な性質を示す  $\text{SnCl}_4$  開始剤系の重合挙動についても詳細に検討した。例えば、アミドやアミンなどの強い塩基をごく少量用いることによってもビニルエーテルのリビングカチオン重合が進行することを見出した。加えて、この  $\text{SnCl}_4$  開始剤系は、 $-30^\circ\text{C}$  以下の低温条件にすることで、生長カチオンを安定化するような塩基または塩が存在しない条件においてもビニルエーテルのリビング重合が可能になった。

このように本研究では、 $\text{SnCl}_4$  と塩基を組み合わせたカチオン重合開始剤系の開発により、これまで重合の制御が困難であった多くのモノマーのリビング重合を可能にし、さらにリビング重合系の設計についても検討している。このような重合挙動は、 $\text{SnCl}_4$  に特異的な挙動であり、今後の新しい高分子合成の面から、そして学術的にも非常に興味深い結果である。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。