

Title	Design of Initiating Systems for New Living Cationic Polymerization
Author(s)	金澤, 有紘
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58003
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"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【61】

氏名	金澤 有 祐
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 23591 号
学位授与年月日	平成22年3月23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	Design of Initiating Systems for New Living Cationic Polymerization (新しいリビングカチオン重合開始剤系の設計)
論文審査委員	(主査) 教授 青島 貞人 (副査) 教授 原田 明 教授 鬼塚 清孝 准教授 金岡 鐘局

論文内容の要旨

リビングカチオン重合は、一次構造が精密に制御されたポリマーの合成に非常に有効な手段である。本重合法が開発されてからすでに20年以上経過したが、活性の向上、重合可能なモノマーの種類の拡張、不均一系でのリビング重合、立体特異性重合など、解決すべき課題は依然として多い。その理由の一つは、重合触媒がごく一部のハロゲン化金属に限られてきたためである。一方、有機合成分野や他の重合開始剤系では、様々な中心金属や精密に設計された配位子の特徴を利用した触媒が多く開発されている。そこで本論文では、様々なタイプのルイス酸触媒の性質に基づいた、多様な特徴を有する新規なリビングカチオン重合開始剤系の開発を目的とした。

本論文は、大きく三つの部からなる。

第一部では、様々な中心金属を有するハロゲン化金属によるイソブチルビニルエーテル (IBVE) の重合を検討した。まず、IBVE-HCl 付加体を開始種とした系では、適切な添加物 (エステル、エーテル、アンモニウム塩) を組み合わせることで、検討したほぼ全てのハロゲン化金属によりリビング重合が達成された。重合速度には大きな違いがあり、ルイス酸性に関する種々の研究との比較などから、親塩素性・親酸素性のバランスと重合活性との関連性が示された。活性の非常に大きな FeCl_3 では、適切な塩基性を有する環状エーテルを用いることで、わずか数秒で完結する超高速リビング重合も可能となった。次に、アルコールを開始種として用いた系を検討したところ、親酸素性の大きな中心金属を有するハロゲン化金属を用いると、系中での交換反応により HCl が生成し、これが真の開始種となって炭素-塩素結合を生長末端とするリビング重合が進行した。さらに ZrCl_4 などのルイス酸では、

炭素-塩素末端とアセタール末端の両方を活性種とする、これまでにない機構でリビング重合が進行することが分かった。アルコールを用いる系は簡便な触媒設計法としても有効であると考えられ、種々のアルコールを検討したところ、その種類によって活性の大きさ・重合機構に違いが現れた。また、ピロールを開始種様に働く移動剤として用いた鎖増殖型重合についても検討した。 ZrCl_4 など適切な親酸素性・親塩素性のバランスを有する触媒を用いた場合、効率的にピロールが開始・生長炭素カチオンと反応し、プロトン種 (HCl など) と、ピロール環とアルコキシ基を有する末端が生成し、これら両者から共にリビング生長種が生成して制御重合が進行した。

第二部では、金属酸化物を不均一系触媒として用いたリビングカチオン重合を検討した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いることで、適切なルイス塩基存在下、IBVE の不均一系触媒によるリビング重合が初めて進行した。他のタイプの酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) もリビング重合触媒として有効であった。また、他の金属酸化物 (Ga_2O_3 , In_2O_3 など) では、弱いルイス塩基に加え、少量のアンモニウム塩あるいはピリジン類を組み合わせることで重合が制御された。

第三部では、硫酸鉄 (II) を用いた VE の立体特異性カチオン重合を検討した。多量の *t*BuOH を用いると、立体規則性の制御と共に、重合進行に伴う分子量の増加が見られ、立体特異性リビング重合の可能性が示唆された。

このように本論文では、様々なルイス酸触媒を用い、多様な中心金属の特長を活かしたリビングカチオン重合開始剤系の開発を行った。新規に設計された開始剤系は、様々な構造・極性官能基を有するポリマーの合成に有効であると同時に、重合挙動に基づいたルイス酸性の新たな指標の確立にも役立つと考えられ、精密高分子合成を初めとする多様な分野への貢献が期待される。

論文審査の結果の要旨

リビングカチオン重合は、一次構造が精密に制御されたポリマーの合成に非常に有効な手段である。本重合法が開発されてからすでに20年以上経過したが、活性の向上、重合可能なモノマーの種類の拡張、不均一系でのリビング重合、立体特異性重合など、解決すべき課題は依然として多い。その理由の一つは、重合触媒がごく一部のハロゲン化金属に限られてきたためである。そこで本論文では、様々なタイプのルイス酸触媒の性質に基づいた、多様な特徴を有する新規なリビングカチオン重合開始剤系の開発を目的とした。

本論文第一部では、様々な中心金属を有するハロゲン化金属によるイソブチルビニルエーテル (IBVE) の重合を検討した。まず、IBVE-HCl 付加体を開始種とした系では、適切な添加物 (エステル、エーテル、アンモニウム塩) を組み合わせることで、検討したほぼ全てのハロゲン化金属によりリビング重合が達成された。重合速度には大きな違いがあり、親塩素性・親酸素性のバランスと重合活性との関連性が示された。たとえば、活性の非常に大きな FeCl_3 では、適切な塩基性を有する環状エーテルを用いることで、わずか数秒で完結する超高速リビング重合も可能となった。次に、アルコールを開始種として用いた系を検討したところ、親酸素性の大きな中心金属を有するハロゲン化金属を用いると、系中での交換反応により HCl が生成し、これが真の開始種となって炭素-塩素結合を生長末端とするリビング重合が進行した。アルコールを用いる系は簡便な触媒設計法としても有効であると考えられ、種々のアルコールを検討したところ、その種類によって活性の大きさ・重合機構に違いが現れた。

第二部では、金属酸化物を不均一系触媒として用いたリビングカチオン重合を検討した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いることで、適切なルイス塩基存在下、IBVE の不均一系触媒によるリビング重合が初めて進行した。他のタイプの酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) もリビング重合触媒として有効であった。また、他の金属酸化物 (Ga_2O_3 , In_2O_3 など) では、弱いルイス塩基に加え、少量のアンモニウム塩あるいはピリジン類を組み合わせることで重合が制御された。

第三部では、硫酸鉄 (II) を用いた VE の立体特異性カチオン重合を検討した。多量の *t*BuOH

を用いると、立体規則性の制御と共に、重合進行に伴う分子量の増加が見られ、立体特異性リビング重合の可能性が示唆された。

このように本論文では、様々なルイス酸触媒を用い、多様な中心金属の特徴を活かしたりリビングカチオン重合開始剤系の開発を行った。新規に設計された開始剤系は、様々な構造・極性官能基を有するポリマーの合成に有効であり、今後精密高分子合成を初めとする多様な分野への貢献が期待される。またこれらの結果は、重合挙動に基づいたルイス酸性の新たな指標の確立にも役立つと考えられ、学術的にも非常に興味深い。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。