



Title	Cationic Polymerization of Styrene Derivatives Using Various Lewis Acid Catalysts : Initiating Systems for Controlled Reaction and Effect of Substituents
Author(s)	齋藤, 亮平
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59517
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名(齋藤亮平)	
論文題名	Cationic Polymerization of Styrene Derivatives Using Various Lewis Acid Catalysts: Initiating Systems for Controlled Reaction and Effect of Substituents (種々のルイス酸触媒を用いたスチレン誘導体のカチオン重合: 制御重合に向けた開始剤系の設計および置換基が及ぼす効果)
論文内容の要旨	
<p>ポリスチレンは最も古くから知られた代表的な高分子材料の一つであり、最近ではさまざまな反応機構で重合制御が可能となっている。また、ポリスチレンは工業利用と合成・物性に関する基礎研究の両面で重要なだけでなく、側鎖の芳香環に置換基を導入できるため、多くの特徴的な機能や形態をもつポリスチレン誘導体が合成されている。一方、上述のような多くの利点をもつモノマーでありながら、スチレン類(Sts)はカチオン重合において、強い電子供与性基をもつ <i>N</i>-ビニルカルバゾールやビニルエーテル類(VEs)と比較して反応性が低く、重合制御がやや困難なモノマーであった。これは主として低い重合反応性と副反応の起こりやすさのためとされてきた。</p> <p>本論文の目的は反応性が低いStsモノマーのカチオン重合開始剤系を、主にルイス酸触媒の観点から設計することである(Chart 1)。従来の塩基を用いたリビングカチオン重合系は、反応性が高いVEsのリビング重合において高い制御性が確認されているものの、同様の条件があらゆるモノマーに適用できるわけではなかった。そこで著者は従来検討されてきたVEs、アルコキシスチレン類などと比較してモノマーの反応性が低い<i>p</i>-メチルスチレン(pMeSt)をモノマーとし、種々の金属塩化物を用いたカチオン重合を検討した。その結果、pMeStのカチオン重合挙動は溶媒極性に大きく依存し、またVEsや<i>p</i>-メトキシスチレン(pMOS)などと異なることがわかった。これらの違いを基に、低反応性モノマーの重合制御に必要と考えられる要素を考慮し開始剤系を設計した。また、重合制御系を活かして、特殊構造ポリマーの1つである星型ポリマーの合成も検討した。一方、このようにして得られた知見に基づいた触媒選択によって、これまで難しいとされてきたかさ高い置換基を有するスチレン類モノマーの重合を検討した。</p>	

Styrenes

- Utility of their polymeric materials (chemically stable and robust)
- Relatively less reactive monomer (difficulty to suppress side reactions)

Lewis acid catalysts

- Various types of metal chlorides (designability in polymerization reaction)
- Combination with additives (moderation of catalytic activity)

Catalysis of various metal chlorides (Chapter 2 and 3)

Vinyl group with bulky substituent and with cyclic structure (Chapter 4)

(trans- and cis-isomer)

Toward the design of controlled polymerization systems for less reactive monomers

Well-controlled system

Design of polymer architecture

Chart 1. Objective and outline of this thesis.

Part I 種々のルイス酸触媒を用いた*p*-メチルスチレンのカチオン重合

まずルイス酸が重合に及ぼす影響を調べるために、ジ-*tert*-ブチルピリジン(DTBP)の存在下、ジクロロメタン溶媒中でpMeStのカチオン重合を行った(Figure 1)。用いた金属塩化物ルイス酸触媒は、その種類によって異なる重合挙動を示した。SnCl₄やZnCl₂を用いた重合ではモノマー転化率に沿って生成ポリマーの分子量が増加し、その分子量分布も狭いものが得られた。対照的にAlCl₃, FeCl₃, GaCl₃などの金属三塩化物を用いた場合は、非制御重合が進行した。また、SnCl₄とDTBPを組み合わせた重合系は、Stや*p*-クロロスチレンのような電子供与性の低いSt類の制御重合を進行させた。それに加えて、pMeStの制御重合系にアルキルスチ

metal di- or tetrachloride

Well-controlled polymerization

ZnCl₂ SnCl₄

Uncontrolled polymerization

AlCl₃ FeCl₃ GaCl₃

pMeSt

Figure 1. Cationic polymerization of pMeSt using various metal chlorides in dichloromethane.

レン型の構造を有するジビニル化合物を添加するarm-first法を用いることで、poly(pMeSt)を枝とする星型ポリマーの合成も可能になった。

次に添加塩基として酢酸エチル存在下、トルエン溶媒中において種々の金属塩化物を用いたpMeStのカチオン重合を行った (Figure 2)。ここでみられた重合挙動は、従来の添加塩基を用いたVEsやpMOSのカチオン重合の結果とは大きく異なっていた。具体的には、 SnCl_4 や ZnCl_2 のような金属二、四塩化物に加えて、 FeCl_3 や GaCl_3 を用いても、長寿命生長種が生成した。こうした重合挙動に違いがみられたのは、pMOSとpMeStが同じ*p*-置換スチレン類でありながら、生成する炭素カチオンの安定性が大きく異なることによると考えられる。これまでの検討によって、カチオン重合における金属塩化物の性質の違いを系統的に明らかとした。

Part II かさ高い置換基を有するスチレン類のカチオン重合

次に種々のルイス酸触媒の性質の違いに着目し、これまで重合制御が困難とされていたかさ高い置換基を有するモノマーのスチルベン(Stb)とアセナフチレン(AcN)のカチオン重合を検討した(Figure 3)。Stb は大きな立体障害のために重合活性が低く、 GaCl_3 を用いた場合には選択的な2量化反応が進行し、単独重合での高分子量体は得られなかった。加えてpMeStとの共重合においてもポリマー中への導入は確認できなかった。一方、Stb とは対照的にAcNは高い重合活性を示し、ポリマーを生成した。さらに添加塩基として酢酸エチル存在下、 SnCl_4 を触媒としジクロロメタン中-30 °Cで重合を行ったところ、長寿命生長種が生成し制御カチオン重合が進行した。さらに同様の開始剤系を用いることでpMeStとAcNの制御カチオン共重合も可能となった。このようにかさ高い置換基を有するモノマーについても、適切なルイス酸を触媒とするカチオン重合により制御重合が可能となることが明らかになった。

本研究では、様々なルイス酸触媒がスチレン類のカチオン重合挙動に及ぼす影響について明らかとし、重合制御に有効な開始剤系の設計を行った。さらにかさ高い置換基を有するスチレン類モノマーのカチオン重合制御についても可能となった。今後、様々な官能基を有するスチレン類のカチオン重合制御、ならびにそれを用いた共重合体の合成への展開が期待される。

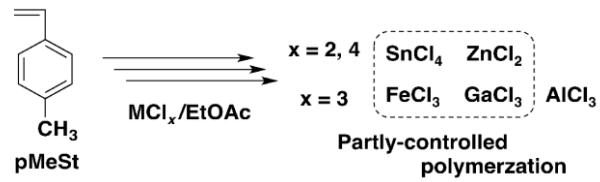


Figure 2. Cationic polymerization of pMeSt using various metal chlorides in toluene.

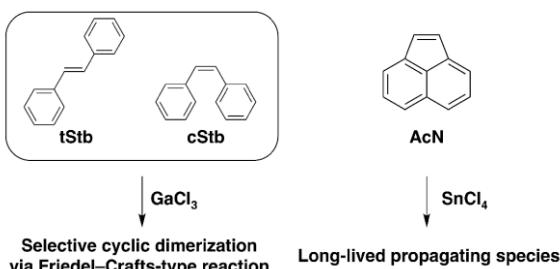


Figure 3. Cationic polymerization behavior of Stb and AcN.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (齊藤亮平)	
	(職)
論文審査担当者	主査 教授 青島貞人 副査 教授 山口浩靖 副査 教授 橋爪章仁

論文審査の結果の要旨

ポリスチレンは最も古くから知られた代表的な高分子材料の一つであり、最近ではさまざまな反応機構で重合制御が可能となっている。しかしカチオン重合においては、スチレンはビニルエーテル類と比較して側鎖の電子供与性が低く、重合制御がやや困難なモノマーであった。そこで本研究では、このスチレン類のカチオン重合開始剤系を、主にルイス酸触媒の観点から設計を行うことで、低反応性モノマーの重合制御に必要と考えられる要素を詳細に検討した。また、触媒を適切に選択することで、これまで困難とされてきたかさ高い置換基を有するスチレン類の重合も検討した。

まずルイス酸が重合に及ぼす影響を調べるために、ジ-*tert*-ブチルピリジンの存在下ジクロロメタン溶媒中、または酢酸エチル存在下トルエン溶媒中で、*p*-メチルスチレンのカチオン重合を行った。用いた金属塩化物ルイス酸触媒は、その種類によって異なる重合挙動を示すことがわかった。ジクロロメタン中での重合においては、SnCl₄やZnCl₂を用いた重合でモノマー転化率に沿って生成ポリマーの分子量が増加し、分子量分布の狭いリビングポリマーが得られた。対照的に金属三塩化物を用いた場合は、非制御重合が進行した。さらに、*p*-メチルスチレンの制御重合系にアルキルスチレン型構造を有するジビニル化合物を添加する arm-first 法を用いることで、星型ポリマーの合成を検討した。生成ポリマーの分子量分布を調べると、*p*-メチルスチレンのアームポリマーより高分子量側にピークがみられた。得られた高分子量体は、光散乱および¹H NMR 測定により、*p*-メチルスチレンを枝ポリマーとシスチレン型の架橋コアを有する星型ポリマーであることがわかった。

次に、種々のルイス酸触媒の性質の違いに着目し、これまで重合制御が困難とされていたかさ高い置換基を有するモノマーのスチルベンとアセナフチレンのカチオン重合を検討した。スチルベンは大きな立体障害のために二量化反応のみが進行し、単独重合での高分子量体は得られなかった。一方、アセナフチレンは高い重合活性を示し、様々な金属塩化物ルイス酸触媒によってポリマーが生成した。さらに添加塩基として酢酸エチル存在下、SnCl₄を触媒としジクロロメタン中で重合したところ、長寿命生長種が生成し制御カチオン重合が進行することがわかった。このようにかさ高い置換基を有するモノマーについても、適切なルイス酸を触媒とするカチオン重合により制御重合が可能となることが明らかになった。

以上のように本論文では、種々なルイス酸触媒がスチレン類のカチオン重合挙動に及ぼす影響を明らかにし、重合制御に有効な開始剤系の設計を行った。今後これらの知見に基づき、種々な官能基を有するスチレン類のカチオン重合制御、ならびにそれを用いた共重合体の合成への展開が期待される。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。