

Title	Design of New Initiating Systems for Controlled/Living Cationic Polymerization Using Various Multidentate Ligand Frameworks
Author(s)	木越, 宣正
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69377
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (木越 宣正)

論文題名

Design of New Initiating Systems for Controlled/Living Cationic Polymerization Using Various Multidentate Ligand Frameworks
(種々の多座配位子骨格を用いた新規制御/リビングカチオン重合開始剤系の設計)

論文内容の要旨

様々な有機化合物の高選択的、高活性、高原子効率な合成手法の開発において、金属錯体の設計は必要不可欠であり、工業・学術的研究の両面で幅広く検討されている。その中で、触媒機能の改善、錯体構造の最適化、機能性の付与など、より高機能な触媒開発を行う上では、触媒の機能と構造の関係性や触媒反応メカニズムを分子レベルで深く理解することが重要である。一方、カチオン重合では様々な配位子を用いた触媒設計の検討は少なく、配位子設計の指針となる知見や、触媒機能に関する系統的な理解は不十分である。そこで本論文では、触媒の構造と機能の関係性の基礎的な理解に焦点を当て、カチオン重合における新しい錯体触媒を創成するとともに、その構造・性質・機能に関する系統的な知見を得ることを目的とした。

第一部では、錯体触媒によるリビングカチオン重合の検討手法の確立を目指し、系中での配位子交換反応を介して生成する錯体を触媒に、そして同時に生成するプロトン酸 (HCl) を開始剤にする新規開始剤系を構築した。まず、2つのフェノール部位を有する4座シッフ塩基配位子であるサルフェン配位子を用いて、種々の金属種と系中で混合して得られる触媒溶液を用いてビニルエーテル (VE) のカチオン重合を検討した。その結果、ルイス酸性の発現には空配位座が重要であり、また比較的親酸素性の金属種が定量的かつ素早い開始反応に有効なことがわかった。特に、サルフェン配位子と $ZrCl_4$ を組み合わせると、定量的な開始反応に基づいてリビングカチオン重合が進行することが分かった。続いて、配位子の構造効果が触媒機能及び適用可能な金属種に及ぼす影響を知るために、類似の構造を有するサレン配位子を本開始剤系に適用して重合を検討した。その結果、配位子構造は触媒活性を決定付ける要因の一つであり、サルフェン系と比較すると重合速度は大きく異なることがわかった。また、サルフェン/ $FeCl_3$ 系では重合が非制御的であったが、サレン/ $FeCl_3$ 系では制御重合が進行することが分かった。この様に、用いる金属種に対して適切に配位子を設計する重要性が示された。

第二部では、制御カチオン重合に有効な配位子構造を明らかにするために、種々の二座配位子を用いて適切な配位子骨格の探索を行った。種々の配位子骨格と $ZrCl_4$ を組み合わせた検討から、 $[N,O]$ 型のフェノキシイミン配位子が本開始剤系に有効に作用することを見出した。特に、フェノール部位に *t*Bu 基を有する *N*-アリールフェノキシイミン配位子は、重合の制御性、錯体の溶解性、触媒活性、誘導体化の容易性などの観点で有用性が示された。続いて、置換基効果に基づく触媒構造-触媒機能の相関関係を明らかにすることを目的として、種々の置換基を有する *N*-アリールフェノキシイミン配位子を用いて、置換基が触媒特性に及ぼす影響を検討した。その結果、*N*-アリールフェノキシイミン配位子上の置換基が重合速度及び立体選択性に影響を及ぼすことが示された。特に、*p*-及び *m*-置換アリール部位を有する配位子を用いた場合、Hammett の置換基定数に対する見かけの重合速度定数の対数プロットは直線相関を示した。さらに、生成ポリマーの立体選択性も Hammett の置換基定数と相関があることがわかった。この様に、錯体および対アニオンの電子状態が、重合挙動を決定付ける要因の一つであることが示された。

以上の様に本論文では、系中での錯形成に基づく新規開始剤系を構築するとともに、制御カチオン重合における錯体の置換基効果などの構造-触媒機能の相関関係を明らかにした。その結果、制御カチオン重合に有効な触媒の開発には、十分な安定性と適切なルイス酸性を有する錯体の設計が重要なことがわかった。また、錯体及び対アニオンの電子状態は、対アニオンと生長炭素カチオン間のイオン相互作用を介して、触媒活性や立体選択性と密接に関与していることが示された。本研究により得られた知見は、高機能なカチオン重合触媒の開発の手がかりになるものと期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (木 越 宣 正)		
	(職)	氏 名
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

新しい機能性有機材料の選択的合成法の開発において、金属錯体触媒の設計は必要不可欠であり、工業・学術的研究の両面で幅広く検討されている。その中で、より高性能な触媒開発を行う上では、触媒の機能と構造の関係性や触媒反応メカニズムを、分子レベルで深く理解することが重要である。一方、カチオン重合において様々な配位子を用いた触媒設計の検討は少なく、系統的な理解も不十分であった。そこで本研究では、触媒の構造と機能の関係性の基礎的な理解に焦点をあて、カチオン重合における新しい制御重合用の錯体触媒を創製するとともに、その構造・性質・機能に関する系統的な検討を行っている。

第一部では、新規錯体触媒として、系中での配位子交換反応を介して生成する錯体を触媒に、そして同時に生成するプロトン酸 HCl を開始剤にする新規開始剤系を設計し、新しいリビングカチオン重合を達成した。まず、2つのフェノール部位を有する4座シッフ塩基配位子であるサルフェン配位子を用いて、ビニルエーテルのカチオン重合を検討した。その結果、サルフェン配位子と $ZrCl_4$ を組み合わせると、定量的な開始反応に基づいてリビングカチオン重合が進行することを見いだした。続いて、配位子の構造効果が、触媒機能及び適用可能な金属種に及ぼす影響を調べるために、類似の構造を有する配位子を本開始剤系に用いて重合を検討した。その結果、配位子構造は触媒活性を決定付ける要因の一つであることを見いだした。このように、用いる金属種に対して適切に配位子を設計する重要性を示した。

第二部では、制御カチオン重合に有効な配位子構造を明らかにするために、種々の二座配位子を用いて適切な配位子骨格を探索した。その結果、*N*-アリールフェノキシミン配位子が、重合の制御性、錯体の溶解性、触媒活性、誘導体化の容易性などの観点から、有用であることが示された。また、種々の置換基を有する *N*-アリールフェノキシミン配位子を用いて、それらの置換基が触媒特性に及ぼす影響を詳細に検討し、置換基効果に基づく触媒構造-触媒機能の相関関係を明らかにした。その結果、*N*-アリールフェノキシミン配位子上の置換基が、重合速度及び立体選択性に影響を及ぼすことが示された。このように、錯体および対アニオンの電子状態が重合挙動を決定づける要因の一つであることを見いだした。

本研究では、系中での錯形成に基づく新規開始剤系を構築するとともに、制御カチオン重合における錯体の置換基効果などの構造-触媒機能の相関関係を明らかにした。本研究により得られた知見は、高機能なカチオン重合触媒の開発の手がかりになるだけでなく、今後、高分子の合成触媒を設計する上での大きな指針になると期待される。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。