

京都大学	博士 (工学)	氏名	偉士大 宗紀
論文題目	Design of Active and Versatile Iron(II) Catalysts for Living Radical Polymerization (高活性・高汎用性を有するリビングラジカル重合鉄(II)触媒の設計)		
(論文内容の要旨)			
<p>遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合では、遷移金属錯体が生長末端の炭素-ハロゲン結合を可逆的に活性化することで、重合制御を達成するため、その触媒設計が極めて重要となる。様々な遷移金属錯体開発が行われる一方、コスト、除去性、金属毒性等実用面から、「貴金属・希少金属から普遍金属への代替」が求められている。鉄は安価かつ生体安全性に優れた遷移金属であり、近年上記課題を解決する中心金属として着目されている。</p> <p>本論文では、積極的な配位子設計を通じた新規リビングラジカル重合鉄錯体の合成、触媒機能の評価及び重合機構の解明を通じて、触媒機能向上について検討した結果をまとめたものであり、緒論と本論2編6章からなっている。</p> <p>緒論では、遷移金属錯体の合成触媒への歴史的な応用例に始まり、触媒機能向上に向けた錯体設計の指針、遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合、更に近年の鉄触媒開発への流れに触れ、リビングラジカル重合に用いる鉄錯体の触媒活性向上に関する研究背景・目的を明確にし、本論文の構成と概要を述べている。</p> <p>第1編(第1章-第2章)では、共役構造を持つ巨大カチオン種を有するホスファゼン塩を、ハロゲン化鉄と組み合わせ得られる「アニオン性鉄錯体」を触媒に用いたリビングラジカル重合系を確立し、触媒活性、モノマー汎用性、触媒除去性を検討している。</p> <p>第1章では、ハロゲン化鉄とホスファゼンを組み合わせた触媒系による、メタクリル酸メチルのリビングラジカル重合について検討している。臭化鉄と臭素型ホスファゼンを1対1で組み合わせた触媒系により、分子量分布1.2以下と非常に分子量が制御されたポリマーが得られることを見出している。また、ホスフィン配位子を有する従来型鉄錯体や他のアルキルオニウム塩を用いた系と比較して、重合制御性が向上することを示している。</p> <p>第2章では、上記で最適化した触媒系を、側鎖にポリエチレングリコールやアミノ基を有する機能性メタクリレートや、アクリル酸メチルに応用している。特にポリエチレングリコール有するメタクリレートの重合においては、従来型鉄錯体や他のオニウム塩を用いた触媒系と比べ高重合率までが進行し、分子量が制御されたポリマーが得られることを見出し、ホスファゼンを組み合わせることにより極性官能基への耐性が向上することを明らかにしている。また上記モノマーのブロック共重合・ランダム共重合も達成している。</p>			

第2編(第3章-第6章)では、配位子を様々に設計したハーフメタロセン型鉄錯体を合成し、リビングラジカル重合触媒能を検討している。配位子の電子的要因、立体的嵩高さが、触媒機能に及ぼす影響について系統的に調査している。また、各種測定を用いたモデル実験により、重合系中での錯体構造の変化や重合メカニズムを考察している。

第3章では、一つのカルボニル基と一つの電子供与性リン配位子を、一分子内に有するシクロペンタジエン型鉄錯体を合成し、これを触媒に用いたリビングラジカル重合について検討している。ジカルボニル型錯体では、メタクリル酸メチルに対する重合活性は極めて低いものの、電子供与性の高いリン配位子を導入した錯体では、高い重合活性を示し分子量が制御されることを見出している。また本錯体は開始剤と反応することで、カルボニル基が選択的に脱離し触媒活性を示すことを、**FT-IR**を用いたモデル実験により明らかにしている。

第4章では、前章のリン配位子の代わりに、更に電子供与性が高く立体的に嵩高い*N*-ヘテロサイクリックカルベン配位子を導入した鉄錯体を用いたリビングラジカル重合系を確立している。本錯体では、メタクリル酸メチルのみならず、上記リン配位子を有する錯体では困難であったアクリル酸メチルの重合制御を達成している。また、カルベン配位子の導入によりリン配位子有する錯体と比べ、酸化還元電位が低下し触媒活性が向上することを確かめている。

第5章では、電子供与性の高いペンタメチルシクロペンタジエンを有する鉄錯体を合成し、これを用いたリビングラジカル重合系について検討している。カルボニル配位子と電子供与性の高いリン配位子を一分子内に導入した錯体により、メタクリル酸メチルの重合制御能向上(分子量分布 1.2 以下)、ポリエチレングリコール有するメタクリレートやアクリル酸メチルの制御重合を達成している。本錯体も上記鉄錯体と同様、開始剤と反応しカルボニル基が脱離した構造が重合反応に関与することを、モデル実験から示している。

第6章では、嵩高いペンタフェニルシクロペンタジエンを有するハーフメタロセン型ジカルボニル鉄錯体を用いたリビングラジカル重合系を確立している。本錯体は単独では重合触媒活性を示さない一方、2等量のトリフェニルホスフィンを追加することによりメタクリル酸メチルのリビング重合を達成した。**NMR**や**FT-IR**を用いたモデル実験から、開始剤との反応により錯体上のカルボニル基が脱離し、ホスフィンが配位することで重合触媒として作用することを見出している。またこの脱離反応は上記ハーフメタロセン型ジカルボニル錯体と比べ速く、活性種への容易な構造変換が可能であることを明らかにしている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、安価かつ生体安全性に優れる鉄に着目した新規リビングラジカル重合触媒の開発について、積極的な配位子設計を通じた触媒合成、錯体構造と触媒機能の系統的探索、さらに触媒メカニズム解明を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 共役構造を持つ巨大カチオン種を有するホスファゼン塩を、ハロゲン化鉄と組み合わせて得られる「アニオン性鉄錯体」を触媒に用いたリビングラジカル重合系を確立した。本触媒は高い触媒活性を示し、従来型鉄錯体では困難であった、側鎖に機能性官能基を有するモノマーのリビングラジカル重合を初めて達成した。
2. 一分子内にカルボニル基と電子供与性配位子を有する、シクロペンタジエン型鉄錯体を用いたリビングラジカル重合系を開発した。従来型錯体では重合活性は極めて低いものの、本錯体では高い触媒活性を示した。また本錯体は開始剤との反応により、選択的にカルボニル基が脱離した活性中間体を生成することを、FT-IRを用いたモデル実験により明らかにした。
3. 上記シクロペンタジエン配位子と比べ、電子供与性の高いペンタメチルシクロペンタジエンを有する鉄錯体により、重合制御性、極性官能基への耐性、モノマー汎用性が向上することを見出した。
4. 嵩高いペンタフェニルシクロペンタジエン有する、ハーフメタロセン型鉄錯体を用いたリビングラジカル重合系を新たに開発した。本錯体はホスフィン配位子と組み合わせることにより、高い活性・重合制御性を示すことを見出した。NMRやIRを用いたモデル実験から、反応系中でカルボニル基の脱離、ホスフィン配位が起こり触媒活性を示すことを明らかにした。

以上、要するに本論文は、触媒機能向上を目指した鉄錯体の配位子設計、触媒合成を行い、リビングラジカル重合触媒機能の評価及び重合機構の解明についての研究をまとめたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。