

氏 名	ひがし 東 村 秀 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論工博第 3855 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	“Radical-Controlled” Oxidative Polymerization of Phenols: A New Methodology of Polymer Synthesis (フェノール類のラジカル制御酸化重合—高分子合成の新手法)
論文調査委員	(主 査) 教授 小林 四 郎 教授 木村 俊 作 教授 瀧川 敏 算

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酵素モデル触媒を用いたフェノール類の高選択的ラジカル種反応制御酸化重合法を達成した成果をとりまとめたものであり、序論、1～7章、結論からなっている。

序論では本論文の目的を述べている。酸化重合は、常温かつ副生成物は水のみという省エネルギーかつ低負荷縮重合の一つであるが、従来法では、フェノール類のオルト位に置換基が無い場合にはオルト位のカップリングが起こっていた。本論文の目的は、オルト位に置換基のないフェノール類の酸化重合において、パラ位 C-O 結合が選択的に生じたポリフェニレンオキシドを合成する新規酸化重合法を見出すことである。

第1章では、触媒設計概念と4-フェノキシフェノールのラジカル制御酸化重合について述べている。従来の酸化重合触媒では、求電子的またはラジカル的な活性酸素種を生じるため、フリーなフェノキシラジカルを発生していると考えた。そこで求核的な酸素活性種を生じるチロシナーゼモデル触媒を用いれば、フェノキシラジカルの反応性を完全に制御でき、本触媒の立体的効果によりオルト位カップリングを抑制すると作業仮説をたて、ラジカル制御酸化重合法を考案した。本触媒を用いた4-フェノキシフェノールのラジカル制御酸化重合により、高いパラ位 C-O 結合選択性を達成し、酸化重合として初めて結晶性のポリ(1,4-フェニレンオキシド)を合成できることを見出した。重合初期のダイマーを分析することにより、フリーラジカル反応による生成物が完全に抑制されることを示し、触媒置換基が高高いほどオルト位カップリングが抑制されることを明らかにした。

第2章では、ラジカル制御酸化重合における反応条件のカップリング選択性に対する影響について述べている。触媒量、対イオン、反応溶媒、反応温度、添加アミン種について調べ、特に添加アミンとして立体的に小さなアミンを用いると、C-O 選択性から C-C 選択性に大きく変化することを明らかにした。またカップリング選択性の発現機構についても議論している。

第3章では、ラジカル制御酸化重合の触媒配位子の複核化効果について述べている。単核配位子錯体と複核配位子錯体の比較から、触媒配位子の複核化により低い触媒濃度でも活性を保持することを示した。

第4章では、フェノールのラジカル制御酸化重合について述べている。フェノールと4-フェノキシフェノールの重合において、カップリング選択性、反応速度、反応中間体、重合挙動、得られたポリマーを詳細に比較した。ラジカル制御触媒はパラ位 C-C 結合を排除できないため、フェノールから得られたポリマーは非晶性となったが、高い熱安定性を有することを明らかにした。

第5章では、モノアルキルフェノール類のラジカル制御酸化重合について述べている。まずラジカル制御酸化重合におけるモノマー置換基の反応速度への影響を調べたところ、置換基の立体的効果に主に支配されており、本酸化重合機構を支持する結果が得られた。また *o*-および *m*-クレゾールのラジカル制御酸化重合を実施し、それぞれ構造制御されたポリフェニレンオキシドが得られ、高い熱安定性を示すことを見出した。

第6章では、ジアルキルフェノール類のラジカル制御酸化重合について述べている。2,5-ジアルキルフェノールのラジカ

ル制御酸化重合により、1,4-フェニレンオキシド構造を有するポリマーが得られた。特にポリ(2,5-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)は、300°Cを超える熱可逆的融点をもつ新規結晶性ポリマーであることを見出した。またモノマーのカップリング選択性についてもまとめて議論している。

第7章では、2,6-ジメチルフェノールのカップリング選択性について述べている。2,6-ジメチルフェノールの場合、フリーラジカルを生じる従来の酸化重合でもC-O結合選択性が発現する理由を明らかにしている。

結論では、本論文の成果を要約している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、フェノール類の酸化重合において酵素モデル触媒を用いることにより、ポリフェニレンオキシド類の位置選択的合成法を達成した成果をとりまとめたものである。

すなわち、従来の酸化重合では、フリーなフェノキシラジカルを発生させるため、フェノール類のオルト位に置換基が無い場合にはオルト位にカップリングが起っていた。本論文において、チロシナーゼモデル触媒を用いてフェノキシラジカル種の反応性を制御する方法を考案し、本触媒の立体的効果によりオルト位カップリングを抑制することに成功した。具体的な成果は以下の通りである。

1. 本触媒を用いた4-フェノキシフェノールの重合により、酸化重合として初めて結晶性ポリ(1,4-フェニレンオキシド)を合成できることを見出した。ダイマー分析により、フリーラジカル反応による生成物が完全に抑制され、触媒置換基が嵩高いほどパラ位選択性が向上することを明らかにした。
2. カップリング選択性に対する反応条件の影響を調べ、特に添加アミンの種類によって選択性が大きく変化することを示した。
3. 触媒配位子を複核化することで低い触媒濃度でも活性を保持することができた。
4. フェノールの重合では、本触媒がパラ位C-C結合を排除できないため得られたポリマーは非晶性となったが、高い熱安定性を有することを明らかにした。
5. 本触媒による酸化重合をアルキル置換フェノール類にも適用し、o-およびm-クレゾールから構造制御されたポリフェニレンオキシド類が得られ、高い熱安定性を示すことを見出した。
6. 2,5-ジメチルフェノールから、新規な結晶性ポリ(2,5-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)が得られ、その融点が300°Cを超えることを見出した。
7. 2,6-ジメチルフェノールでは、フリーラジカルカップリングでも塩基を共存させればC-O結合選択性が発現することを明らかにした。

以上、本論文で得られた結果は、フェノール類の酸化カップリングにおける反応選択性に関する基礎的知見を与えるとともに、高耐熱性ポリマー材料の環境に優しい・低コスト合成法の開発として工業的にも重要な貢献をされると考えられ、学術上、實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17年2月16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。