

氏名	安藤剛
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1960号
学位授与の日付	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	DESIGN AND MECHANISM OF TRANSITION METAL-MEDIATED LIVING RADICAL POLYMERIZATION (遷移金属錯体によるリビングラジカル重合の開発と重合機構)

論文調査委員 (主査) 教授 澤本光男 教授 増田俊夫 教授 光藤武明

論文内容の要旨

リビング重合は構造が厳密に制御された高分子を作る上で最も有用な方法の一つである。またラジカル重合は付加重合の分野で最もよく用いられている重合法であるが、ラジカル重合においては生長ラジカル同士による二分子停止反応が避けられないため、これまでリビング重合は困難とされていた。本論文は、リビングラジカル重合系を開発し、重合触媒系の設計原理と重合機構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7章から成っている。

緒論ではラジカル重合における反応制御の研究背景・目的を明確にし、本論文の構成と概要を述べている。

第1編(第1-3章)では、開始剤系の設計において、開始剤、遷移金属触媒、添加物について系統的に探索し、リビングラジカル重合を実現している。

第1章では、ポリハロケトンルテニウム錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、アルミニウムイソプロポキシド $[\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3]$ と組み合わせて、分子量分布の極めて狭いリビングポリメタクリル酸メチル(PMMA)を合成している。

第2章では、有効な開始剤の範囲を系統的に探索し、重合開始点となる炭素-ハロゲン結合に隣接してエステル、ケトンのような電子吸引性基を持つ化合物が開始剤(R-X)として有効であることを見出している。また、NMRスペクトルからポリマーの開始末端に開始剤由来の置換基(R)、生長末端にハロゲン(X)が存在し、重合が炭素-ハロゲン結合の可逆的活性化を経て進行していることを明らかにしている。

第3章では、新規リビングラジカル重合触媒として、ルテニウムと同じ8族金属である鉄の錯体触媒 $[\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ を開発している。ルテニウム錯体による重合と同様に、鉄錯体により炭素-ハロゲン結合を可逆的に活性化してラジカルを生成し、リビング重合が進行することを見出し、金属錯体によるラジカルの生成反応が一般的なものであることを示している。

第4章では、リビングラジカル重合系における添加物の効果と、役割について検討している。添加物としては金属アルコキシドが有効であることを示し、ルテニウム錯体によるリビングラジカル重合では、重合の加速、生成ポリマーの分子量・分子量分布の制御の効果があることを明らかにした。またこれら金属アルコキシド添加物は重合中に主にルテニウム錯体触媒と相互作用し、特に遷移状態における高酸化状態のルテニウム錯体を安定化していることを解明した。

第2編(第5-7章)では、第1編で開発したリビングラジカル重合系の重合機構に焦点を置き、生長末端の安定性、ドーマント末端の可逆的活性化、金属錯体の触媒活性について述べている。

第5章では、ポリマー生長末端をキャッピングする停止剤としてシリルエノールエーテルを開発している。重合中にシリルエノールエーテルを添加することにより、重合が停止し、全ての生長末端の炭素-ハロゲン結合が停止剤に由来する基に変換され、停止剤としてシリルエノールエーテルが有効であることを示すと同時に、リビングポリマーの生長種の寿命・性質を知る上で有用であることを明らかにした。

第6章では、リビングラジカル重合を実現する上で最も重要であるドーマント末端の炭素-ハロゲン結合の可逆的活性化

について、重合及びモデル反応を用いて解析している。ドーマント末端のモデル化合物としてハロゲン末端を持つ MMA 一量体と二量体の炭素-ハロゲン結合の反応性を比較し、炭素-ハロゲン結合周りのかさ高さによる反応性の影響、末端ハロゲンの種類による反応性の効果について検討している。また、臭素型二量体と塩素を有するルテニウム錯体とのハロゲン交換反応に基づくモデル反応により、炭素-ハロゲン結合のルテニウム錯体による可逆的活性化を直接観測し、詳細な重合機構を提案している。

第7章では、重合触媒であるルテニウム錯体の触媒活性に関するものである。遷移金属触媒によるリビングラジカル重合では、ドーマント末端の可逆的活性化過程において、金属錯体の酸化還元反応が関与すると考え、触媒活性と錯体の酸化還元電位との関係について検討している。ハーフメタロセン型ルテニウム錯体で比較した場合には、錯体に電子供与性置換基を導入し酸化還元電位を低くするほど、金属錯体の重合触媒活性が高くなっていることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

リビング重合は構造が厳密に制御された高分子をつくる上で最も有用な方法の一つである。またラジカル重合は付加重合の分野で最もよく用いられる重合法である。ラジカル重合においては生長ラジカル同士による二分子停止反応が避けられないため、これまでリビング重合は困難とされていた。本論文は、遷移金属触媒によるリビングラジカル重合系を開発し、重合触媒系の設計原理と重合機構について検討した一連の研究をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. 種々のハロゲン化合物 (R-X) とルテニウム錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、および金属アルコキシド添加物 $[\text{M}(\text{OR})_n]$ を組み合わせた開始剤系が、メタクリル酸メチルのリビングラジカル重合に有効であり、分子量、分子量分布の制御されたリビングポリマーを与えることを明らかにした。

2. ルテニウム錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ に加え、同じ8族金属である鉄錯体 $[\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ もリビングラジカル重合に有効な金属錯体であり、この鉄錯体を用いた場合は添加物を加えることなくリビング重合が可能であることを見出した。

3. 金属錯体触媒に基づくリビングラジカル重合系を実現する上で最も重要なドーマント炭素-ハロゲン結合の可逆的活性化過程を、重合のみならず、モデル反応で直接観測し、金属錯体触媒による可逆的なラジカル生成を確立した。

4. 金属錯体による可逆的ラジカル生成における触媒活性について、一連のハーフメタロセン型ルテニウム錯体の電気化学的性質を検討し、錯体の触媒活性と酸化還元電位との関係について明らかにした。

以上、要するに本論文は、遷移金属触媒に基づくリビングラジカル重合系を開発し、開始剤系の設計原理を確立するとともに、金属錯体によるラジカル生成と重合の精密制御についての研究を系統的に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12年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。