

氏 名	かん 神 吉 啓 志
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2283 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 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	Development of Novel Group 9 Transition Metal Catalysts and Controlled Polymerization of Phenylacetylenes (新規 9 族遷移金属触媒の開発およびフェニルアセチレンの精密重合)
論文調査委員	(主 査) 教 授 増 田 俊 夫 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 仲 條 善 樹

### 論 文 内 容 の 要 旨

フェニルアセチレン (PA) は 9 族遷移金属であるロジウム (Rh) に基づく触媒によって重合することが明らかとなっている。Rh 触媒を用いた PA のリビング重合も達成されている。しかし従来既知の触媒の開始効率は低く、末端の官能基化も不可能であった。本論文は、PA の重合に対して高い活性を示す新規 9 族遷移金属触媒の開発並びに新規 Rh 系三成分触媒によるリビング重合系の開発とその応用について検討したものであり、序論および 2 編 6 章から成っている。

序論では、まずポリマーの合成における遷移金属触媒の重要性および置換アセチレンの重合について概説し、さらに新規触媒系の開発を検討する目的、意義などについて考察し、本研究の概要を述べている。

第 1 編では、Rh およびイリジウム (Ir) 触媒による PA の重合について論じている。

第 1 章では、PA の重合に対して Rh-ノルボルナジエン錯体と適切な有機金属共触媒からなる触媒が高い活性を示すことを見出した。トルエン中、Rh 触媒単独では重合が起こらないのに対し、種々の有機リチウムを触媒量併用したとき、高い収率で高分子量のポリ (PA) が得られた。亜鉛、ホウ素、アルミニウムなどを含む有機金属も共触媒として有効であった。また、トリフェニルホスフィン触媒第三成分として添加すると、トリフェニルホスフィンが PA と競争的に配位するため重合速度は遅くなり、その添加量により重合速度の制御が可能になった。

第 2 章では、新規水溶性 Rh 錯体を合成し、その錯体による水中での PA 類の重合を達成した。Rh-ノルボルナジエン錯体、スルホン酸ナトリウム基を有するトリフェニルホスフィン、およびトリフェニルビニル-Li を反応させて水溶性 Rh 錯体を単離し、<sup>31</sup>P NMR および IR スペクトルより生成 Rh 錯体にスルホン酸ナトリウム基を有するトリフェニルホスフィンおよびトリフェニルビニルが配位していることを明らかにした。得られた Rh 錯体による PA の重合は、水中で不均一に進行し、ポリマーが生成した。また、パラ位にカルボン酸ナトリウム等の置換基を有する PA の均一水中重合においても収率よくポリマーが得られた。

第 3 章では、Rh と同族の Ir を含む触媒も PA の重合に有効であることを見出した。Ir-シクロオクタジエン錯体、トリフェニルホスフィン、トリフェニルビニル-Li 三成分触媒の活性は低く、収率は 10% 以下であった。この触媒系にノルボルナジエンを添加すると、分子量 100 000 以上のポリマーと数千のポリマーが高収率で得られた。これより、ノルボルナジエンまたはシクロオクタジエンが Ir に配位した 2 種類の活性種が存在することが示唆された。また、重合温度を 0°C に低下させることにより、高分子量ポリマーがほぼ選択的に得られた。

第 2 編では、Rh 系三成分触媒による新規リビング重合系の開発並びに新規ブロック共重合体および星形ポリマーの合成について論じている。

第 4 章では、Rh ジエン錯体/ビニルリチウム/ホスフィン三成分触媒による PA のリビング重合を達成し、その触媒成分とリビング重合性との関係について詳細に検討した。Rh-ノルボルナジエン錯体、トリフェニルビニル-Li、トリフェニルホスフィン三成分触媒は定量的に PA のリビング重合を誘起した。一方、Rh-シクロオクタジエンおよびシクロオクテン

錯体はリビング重合性を示さず、ジエン配位子がリビング重合性に大きな影響を与えることが明らかとなった。Rh 錯体中のアニオン性配位子はリビング重合性にほとんど影響を与えなかった。また、リビング重合には、第二成分であるビニルリチウムの $\alpha$ -炭素にかさ高い置換基が、 $\beta$ -炭素には最低ひとつの置換基が必要であることが明らかとなった。

第5章では、ポリマーの開始末端への官能基の定量的な導入を達成した。触媒成分の一つであるトリフェニルビニル-Li に *tert*-ブチルジメチルシロキシ基を導入して重合を行った。その結果、開始末端に定量的に *tert*-ブチルジメチルシロキシ基を有するポリ (PA) が得られることが GPC および NMR から明らかとなった。脱シリル化後に水素化ナトリウムと反応させて得られるナトリウムフェノキシド基を有するポリ (PA) は、高分子開始剤として $\beta$ -プロピオラクトンのアニオン重合に有効であり、その結果 PA と $\beta$ -プロピオラクトンとのブロック共重合体が高い収率で得られた。

第6章では、腕としてポリ (PA) をもつ星形ポリマーの合成を達成した。具体的には、Rh 三成分触媒により PA のリビング重合を行った後に、架橋剤として1,4-ジエチルベンゼンを添加したところ、直鎖状のポリマーはほぼ完全に消費され、選択的に星形ポリマーが得られた。生成星形ポリマーの分子量は約15万、腕の数は25であった。さらに、PA と4-メチルフェニルアセチレンの共重合体を腕にもつ星形ブロックコポリマーの合成を達成した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は置換アセチレンの重合に対して高い活性を有する新規9族遷移金属触媒の開発およびロジウム (Rh) 触媒によるフェニルアセチレンのリビング重合系について検討し、重合挙動に与える触媒成分の影響並びにリビング重合を用いた新規ブロック共重合体および星形ポリマーの合成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. フェニルアセチレンの重合に対して Rh-ノルボルナジエン錯体と適切な有機金属共触媒からなる二成分触媒が高い活性を示すことを見出した。有機金属共触媒としては、種々の有機リチウム、亜鉛、アルミニウムおよびホウ素が有効であることを明らかにした。また、トリフェニルホスフィンの添加により重合速度の制御が達成された。
2. イリジウム (Ir) を中心金属とする錯体触媒によるフェニルアセチレンの重合を達成した。Ir-シクロオクタジエン錯体系三成分触媒によるフェニルアセチレンの重合の触媒活性は低いが、ノルボルナジエンを添加すると配位子交換が起こり高い活性を示すことを見出した。これは Ir 触媒による置換アセチレンの重合の最初の例である。
3. 新規 Rh 系三成分触媒によるフェニルアセチレンのリビング重合を達成した。主触媒として Rh-ノルボルナジエン錯体を、触媒第二成分としてトリフェニルビニル-Li を、触媒第三成分としてトリフェニルホスフィンを用いたとき、定量的な開始効率でリビング重合が進行することを明らかにした。
4. 末端に反応性官能基を導入したポリ (フェニルアセチレン) が高分子開始剤として有効であることを明らかにし、フェニルアセチレンと $\beta$ -プロピオラクトンとのブロック共重合体の合成に成功した。また、フェニルアセチレンのリビング重合系に適切なジエチル化合物を架橋剤として添加することにより星形ポリマーの合成を達成した。

以上要するに本論文は、フェニルアセチレンの重合において高い活性を示す新規触媒並びにリビング重合系を開発し、リビング重合を用いたブロック共重合体および星形ポリマーの合成について検討したものであり、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15年2月22日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。