

氏 名	寺 島 崇 矢
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2869 号
学位授与の日付	平 成 19 年 9 月 25 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	Multifunctional Designer Catalysts via Living Radical Polymerization (リビングラジカル重合による多機能触媒の創成)

論文調査委員 (主 査) 教 授 澤 本 光 男 教 授 中 條 善 樹 教 授 北 川 進

論 文 内 容 の 要 旨

高分子化学と有機金属化学は、相乗的に発展し、相補的な関係を有している。実際、金属錯体は重合反応及び高分子反応の触媒として用いられ、一方、高分子も配位子となることで高分子触媒となり、種々の機能を付与してきた。遷移金属錯体によるリビングラジカル重合は、構造制御された機能性高分子の創出に有効であり、直鎖状リビングポリマー（枝）を架橋剤（ジビニル化合物）で結合すると、多数の枝ポリマーで囲まれた架橋構造の核を有するマイクロゲル星型ポリマーが合成できる。このマイクロゲル核は、枝ポリマーの高い溶解性のため完全に溶解し、さらに外界から孤立したナノオーダーの空間であるため、ここに機能基を多数導入することで、その空間由来の特異な機能が発揮されると期待される。一方で、リビングポリマーは、末端に反応性のハロゲンを持つため、このハロゲンの有効な変換法の開発が望まれている。

そこで本論文では、重合と高分子触媒及び高分子反応の融合に着目し、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合を用い、これまでに例のない金属錯体をマイクロゲル核に担持した星型ポリマー触媒の合成法の確立とその触媒機能の評価、さらに重合触媒を用いた新規高分子末端変換法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3編10章からなっている。

緒論では、歴史的かつ実際上の金属触媒と高分子の関わりに始まり、高分子触媒、高分子反応、遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合、さらに星型ポリマーの合成における研究背景・目的を明確にし、本論文の構成と概要を述べている。

第1編（第1章－第5章）では、遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合により、金属機能化マイクロゲル星型ポリマーの合成法を確立し、種々の枝や金属種を有する星型ポリマーを合成し、構造を解析している。

第1章では、ルテニウム錯体を用いたリビングラジカル重合により、金属錯体に配位可能なホスフィン有するスチレン誘導体存在下、直鎖状リビングポリメタクリル酸メチルを架橋させることで、核に直接重合触媒であるルテニウム錯体を導入した星型ポリマーを、非常に収率良く（>90%）合成可能なことを見出し、さらにこの星型ポリマーは2級アルコールの酸化反応触媒として有効であることを明らかにしている。

第2章では、上記手法を基に、種々の枝の長さ、核サイズ、核内ルテニウム量を有する星型ポリマーを合成し、光散乱法やUV-visなどにより、これらのポリマーの分子量や回転半径、枝数、さらにルテニウム含有量を測定し、構造を解析している。

第3章では、上記手法を応用し、ポリエチレングリコール鎖（両親媒性かつ感温性）有するモノマーを枝ポリマーに組み合わせ、核にルテニウム錯体有する両親媒性（感温性）星型ポリマー触媒を合成し（収率75%以上）、このポリマーの構造解析及び、特異な溶解性や感温性挙動について評価している。

第4章では、マイクロゲル核内に担持されたルテニウムを、水溶性かつ塩基性の高いリン化合物を用いた配位子交換反応により定量的に除去し、空孔型リン配位子マイクロゲル星型ポリマーを合成し、さらにここに種々の鉄やニッケル錯体（塩）を導入し、新規金属マイクロゲル星型ポリマーを合成可能なことを明らかにしている。また、NMR、UV-visにより、核内の構造を詳細に解析している。

第5章では、マイクロゲル星型ポリマー合成過程を中性子小角散乱（SANS）でその場観察し、得られた散乱プロファイルモデル関数により定量的に解析することで、枝ポリマーの結合機構や星型ポリマーの核サイズ、形状を解明している。

第2編（第6章－第8章）では、第1編で合成した金属機能化マイクロゲル星型ポリマーの触媒機能について評価している。

第6章では、ルテニウムマイクロゲル星型ポリマーが、炭酸カリウム存在下アセトン中で、種々の2級アルコールの酸化反応触媒として有効であり、さらに、触媒のリサイクルや空気下での取り扱いが可能で、従来の低分子ルテニウム均一触媒とは異なった基質選択性を有することを明らかにしている。

第7章では、両親媒性ルテニウムマイクロゲル星型ポリマー触媒により、炭酸カリウム存在下2-プロパノール中、種々のケトンの還元反応を検討し、この星型触媒は完全に溶媒に溶解し、アセトフェノンの還元では、他のルテニウム担持型触媒や均一触媒より反応が加速し、さらに触媒リサイクルも可能であることを明らかにしている。

第8章では、水/2-プロパノール混合溶媒（1/1）中、両親媒性ルテニウムマイクロゲル星型ポリマー触媒に疎水性の高い2-オクタノン（基質）を組み合わせると、溶液が二層（上段：有機層、下段：水層）に分離し、星型触媒は、反応前後（室温）では水層に、反応中（100℃）では有機層に移動する感温性相転移挙動を示し、低分子ルテニウム錯体よりも収率良く効果的に還元反応させることができ、さらに感温性相転移挙動を用いた触媒リサイクルも可能であることを明らかにしている。

第3編（第9章－第10章）では、重合触媒によるリビングポリマー末端ハロゲンの選択的水素化について検討している。

第9章では、ルテニウム錯体を用いたリビングラジカル重合により、塩素末端有するポリメタクリル酸メチルを合成後、重合溶液に炭酸カリウムと2-プロパノールを添加することで、重合触媒を直接水素化触媒に変換し、連続的にポリマー末端塩素を水素化する手法を見出している。

第10章では、上記ポリマー末端ハロゲンの水素化における触媒系をより詳細に探索し、ポリマー末端類似のモデル化合物を用い、反応機構についても解明している。

論文審査の結果の要旨

高分子化学と有機金属化学の融合による多機能触媒の創成は、触媒設計と高分子合成及び機能化を相乗的に進化させるものと期待できる。本論文は、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合を用い、これまでに例のない金属機能化星型ポリマー触媒の開発を行ない、その合成法の確立と触媒機能の評価、さらに重合触媒を用いた新規高分子末端変換法の開発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. ルテニウム錯体を用いたリビングラジカル重合により、リビングポリマー鎖をホスフィン配位子モノマー存在下、ジビニル化合物で架橋させることで、重合触媒（ルテニウム錯体）を星型ポリマーのマイクロゲル核に直接導入する新たな方法を開発し、その最適反応条件を確立した。またこの手法を基に、両親媒性かつ温度応答性の枝ポリマーを有する金属機能化星型ポリマーや、さらに核内金属を鉄やニッケルに変換することで、新規金属含有マイクロゲル機能化星型ポリマーも合成できることを明らかにした。
2. 以上より得た星型ポリマーは、光散乱や、UV-visスペクトルなど種々の解析により、分子量が数十万から数百万、枝の本数が数十本から数百本のナノサイズの球状分子であり、星型ポリマー一分子あたりにルテニウム錯体を数十個有することを明らかにした。また、原子間力顕微鏡や電子顕微鏡により、星型ポリマー1分子を直接観測した。
3. 金属機能化マイクロゲル星型ポリマーの触媒機能について検討し、アルコールの酸化及びケトンの（水中）還元反応における触媒として有効であることを見出した。この星型ポリマー触媒は、従来の低分子触媒あるいは高分子触媒に比べ、高活性で安定性に優れ、特異な基質選択性を有するとともにリサイクルが可能であることを明らかにした。
4. リビングポリマー末端のハロゲンが、ルテニウム重合触媒を直接水素化触媒に変換することにより、選択的かつ定量的に水素化できることを見出した。また、種々の触媒系探索や反応機構も明らかにした。

以上、要するに本論文は、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合を用い、金属機能化星型ポリマー触媒の合成や解析、及びその特異な触媒機能、さらに重合触媒を用いた新規高分子末端変換法についての研究をまとめたものであり、学術上、実際に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

19年 8 月29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。