

氏 名 小 谷 雄 三

学位(専攻分野) 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 工 博 第 1961 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 LIVING RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE BY TRANSITION
METAL CATALYSTS

(遷移金属触媒によるスチレンのリビングラジカル重合)

論文調査委員 (主 査)
教 授 澤 本 光 男 教 授 増 田 俊 夫 教 授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

ラジカル重合の制御は、新たな制御構造を有する高分子の精密合成において重要である。本論文は、緒論および本論 2 編 7 章から構成され、スチレンおよびその誘導体のリビングラジカル重合において、種々の遷移金属錯体に基づく開始剤系を探索し、これらにより新規共重合体を合成した結果をまとめたものである。

緒論では、スチレンのリビングラジカル重合の研究背景・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 1-4 章) ではスチレンのリビングラジカル重合に有効な開始剤系の探索において、炭素-ハロゲン結合の可逆的活性化を担う遷移金属錯体に着目し、ルテニウム、レニウム、および鉄の錯体を中心に、新規開始剤系を開発している。

第 1 章ではルテニウム (II) 錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ とハロゲン化アルキル開始剤およびアルミニウムイソプロポキシド $[\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3]$ よりなる開始剤系を用いて、スチレンのリビングラジカル重合を検討すると共に、開始剤ハロゲンの重合に及ぼす影響を明らかにし、スチレンのリビングラジカル重合には、ヨウ素型の開始剤が特に有効であることを見いだしている。

第 2 章では、第 1 章で有効であることを認めたヨウ素型の開始剤を用い、レニウム (V) 錯体 $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ が、 $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ の存在下、スチレンのリビングラジカル重合に有効であることを見いだしている。 $\text{Ru}(\text{II})$ と比較して、 $\text{Re}(\text{V})$ 錯体による重合はより速く進行し、得られたポリマーの分子量分布 (MWD) はより狭い ($M_w/M_n \sim 1.2$) ことを見いだしている。さらに種々の重合禁止剤の添加実験から、 $\text{Re}(\text{V})$ 錯体による重合が、ラジカル機構により進行していることを明らかにしている。

第 3 章では、ホスフィン錯体とは異なり、シクロペンタジエニル (Cp) 環を配位子にもつハーフメタロセン型鉄 (II) 錯体 $[\text{FeCpI}(\text{CO})_2]$ とヨウ素型開始剤からなる開始剤系が、アルミニウムもしくはチタンイソプロポキシド $[\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4]$ の存在下で、MWD の狭いポリスチレンを与えることを見いだしている。特に $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$ は有効で、生成ポリマーの分子量分布は $M_w/M_n = 1.06 - 1.09$ と非常に狭くなることを示している。

第 4 章では、一連のハーフメタロセン型鉄 (II) 錯体 $[\text{FeLX}(\text{CO})_2; \text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}^* (\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5); \text{X} = \text{I}, \text{Br}]$ を合成し、ヨウ素型開始剤と $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$ とを組み合わせ、スチレンのリビングラジカル重合を行い、遷移金属触媒の配位子がリビングラジカル重合に及ぼす影響を考察している。その結果、中心金属の電子密度を増大させると、より分子量分布の狭いポリマーが得られること、また新たに、ハーフメタロセン型鉄 (I) 二核錯体 $[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$ とヨウ素化合物を組み合わせ、チタン化合物のような添加物を用いなくてもスチレンのリビングラジカル重合が進行する事を見いだしている。

第 2 編 (第 5-7 章) では、本研究 (第 1 編) で開発した種々の開始剤系を用いて、種々のモノマーのリビングラジカル重合および共重合を行い、新規共重合体を合成した結果をまとめている。

第 5 章では、 $\text{Ru}(\text{II})$ 錯体に基づく開始剤系を用いて、種々のメタクリル酸エステルのリビングラジカル重合を検討している。また、逐次添加法により、メタクリル酸メチル (MMA) とメタクリル酸 *n*-ブチルとの AB ブロックおよび ABA ブ

ロック共重合体を合成している。さらに MMA とアクリル酸エステル、およびスチレンなどの異種モノマーとのブロック共重合も行い、イオン重合では反応性の大きく異なるモノマーもブロック共重合できるという、リビングラジカル重合の特徴を見いだしている。

第6章では、Ru (II) 錯体を用いてスチレンと MMA のリビングランダム共重合を行い、モノマー反応性比などから、リビングラジカル重合とフリーラジカル重合の違いを明らかにしている。また、ランダム共重合体の分子量、分子量分布、組成の制御に成功し、これを利用して新規共重合体、すなわち、組成の異なるランダム共重合体をそれぞれのセグメントを持つブロック共重合体、「ブロッカーランダム共重合体」を合成している。

第7章では、レニウムおよび鉄錯体にもとづく開始剤系を用いて、種々の *p*-置換スチレン [*p*-RSt: R = -Cl, -CH₃, -O(CO)CH₃, -CH₂O(CO)CH₃] のリビングラジカル重合を行い、置換基の構造とリビング重合に有効な開始剤系との関係を明らかにしている。また、リビングラジカル重合により、スチレンおよび置換スチレンユニットを持つ種々のブロックポリマーを合成している。

論文審査の結果の要旨

ラジカル重合の制御は、新たな制御構造を有する高分子の精密合成において重要であり、近年活発に研究されている。中でも、遷移金属触媒によるリビングラジカル重合は、ラジカル重合による高分子設計の有力な手段と考えられるが、モノマーに対応した遷移金属錯体の設計原理など、不明瞭な部分が多い。

本論文はスチレンおよびその誘導体のリビングラジカル重合において、種々の遷移金属錯体に基づく開始剤系の探索と開発、ならびに、これら新規開始剤系による様々な共重合体の合成に関連する一連の研究をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. 遷移金属触媒を組み合わせ、種々のハロゲン化アルキルを開始剤として検討した結果、開始剤ハロゲンの選択は重合の制御に大きく影響し、中でもヨウ素がスチレンのリビングラジカル重合に有効であることを明らかにしている。

2. ヨウ素型開始剤と組み合わせ、ルテニウム、レニウム、鉄の錯体がスチレンのリビングラジカル重合に有効であることを見いだしている。特に電子供与性の異なる、一連のハーフメタロセン型鉄錯体に基づく開始剤系を開発し、鉄錯体の配位子が重合の制御に及ぼす影響を明らかにしている。

3. ルテニウム、レニウム、鉄の錯体に基づく開始剤系を用い、様々なブロックおよびランダム共重合体を合成している。またリビングラジカル重合によってのみ可能な新規共重合体「ブロッカーランダム共重合体」の合成にも成功している。

4. 種々のスチレン誘導体のリビングラジカル重合を開発し、モノマーの置換基の構造と、それぞれのリビングラジカル重合に有効な開始剤系との関係を明らかにしている。

以上、要するに本論文は、スチレンとその誘導体のリビングラジカル重合において、遷移金属触媒に基づく新規開始剤系を探索し、これら開始剤系を用いて、リビングラジカル重合による様々な共重合体を合成した結果をまとめたものであり、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。