

氏 名 <sup>まし</sup>岸 <sup>もと</sup>本 <sup>やす</sup>恭 <sup>ひさ</sup>尚  
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)  
 学 位 記 番 号 論 工 博 第 3452 号  
 学位授与の日付 平 成 11 年 7 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 LIVING AND STEREOSPECIFIC ADDITION POLYMERIZATIONS VIA  
 WEAKLY COORDINATED GROWING SPECIES  
 (弱い塩基-生長種相互作用による安定化を利用した立体特異性リビング重合系の開発)

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

本論文は付加重合における高分子精密合成を可能とする新規な立体特異性およびリビング重合系の開発を目的として、重合中間体と塩基との弱い相互作用に基づいて、開始剤系の設計と生長種の制御を検討した結果をまとめたものであり、序文および2編7章から構成されている。

序文では、本研究の背景を述べ、ついでその目的および得られた結果の要旨をまとめている。

第1編では、有機アルミニウム化合物を開始剤系成分とするビニルエーテル類の重合において、生長種を制御してリビングカチオン重合を達成するための塩基性化合物の探索と、その存在下で生成する重合中間体の性質について議論している。

第1章では、0℃で二塩化エチルアルミニウムによるビニルエーテルの重合において、モノマーと等量程度の1,4-ジオキサンを塩基性添加物として共存させると、リビングカチオン重合が達成されることを見出している。

第2章では、上記の重合で、添加するエーテル化合物として1,4-ジオキサン以外に、テトラヒドロフランおよびジエチルエーテルも有効であり、これらの存在下でビニルエーテル類を重合すると、従来のカチオン重合では高分子量重合体が得られない40℃という比較的高い温度でもリビング重合が進行することを見出している。リビング重合に必要なエーテル化合物の添加量は、その塩基性が大きいほど減少し、この知見に基づき、エーテル添加物との弱い相互作用によって安定化された炭素カチオン生長種を提案した。

第3章では、新たな添加塩基として、アミン類の影響について検討している。添加物として種々の脂肪族アミンおよびピリジン誘導体を検討した結果、2,6-ジメチルピリジンの存在下でも40℃以下温度でビニルエーテル類のリビングカチオン重合が進行することを明らかにしている。リビング重合に必要なアミン類の構造および添加量とそれらの塩基性との関係より、塩基性添加物-生長種間の相互作用は、アミン添加物の場合には、求核性・塩基性だけでなく、窒素原子のまわりの立体障害にも大きく影響されることを明らかにしている。

第2編では、種々の配位子と構造をもつ一連の有機ロジウム錯体を開始剤として、置換アセチレン誘導体の立体特異性重合とリビング重合、ならびにそれらの重合機構と重合中間体の構造について述べている。とくに、従来例が極めて少ない、生成高分子の立体構造と分子量・末端基の制御の両者を同時に可能とする、立体規則性リビング重合を可能とする新規ロジウム錯体開始剤を開発している。

第4章では、配位力の弱いテトラフェニルボレートを配位子とする双性イオン性のロジウム錯体が置換アセチレン化合物の重合に有効で、シーストランソイダル構造のポリマーを選択的に高い収率で与えることを明らかにした。

第5章では、ノルボルナジエン、トリフェニルホスフィン、およびフェニルエチニル基を配位子とする一連のロジウム錯体を開始剤として用い、4-(ジメチルアミノ)ピリジンの存在下でのフェニルアセチレン類の重合を検討している。このような条件下では、分子量が制御されたシーストランソイダル構造のポリ(フェニルアセチレン類)が生成し、これらの設計

されたカチオン型ロジウム錯体により、フェニルアセチレン類の立体規則性リビング重合が可能であることを見出している。

第6章では、メトキシ基とノルボルナジエンを配位子とする二核ロジウム錯体とトリフェニルホスフィンからなるロジウム開始剤を用い、フェニルアセチレンの重合を検討している。この錯体を用いると、立体規則性リビング重合が可能であり、とくに反応の開始剤効率および重合速度が向上することを見出している。

第7章では、これらのロジウム錯体によるフェニルアセチレン類の立体規則性リビング重合の反応機構について検討を加えている。まず、モデル反応と停止剤の影響の解析から、重合生長末端の構造を解明し、ついで、生成高分子がシーストランソイダル主鎖構造を有することを構造化学的に明らかにしている。さらに、これらの重合が2,1-挿入機構で進行すること、トリフェニルホスフィンは生長末端に対する適度な配位力により生長種を安定化していること、また添加物である4-(ジメチルアミノ)ピリジンは、生長種の安定化に寄与するとともに開始反応における副反応を抑制していることと結論している。

### 論文審査の結果の要旨

構造が明確な高分子を合成する精密重合法を見出すことは、高分子化学の基本的課題であり、また新しい材料の設計においても重要である。本論文は、このような重合として、新規な立体特異性重合およびリビング重合の開発を目的とし、重合中間体と塩基との弱い相互作用に基づいて、開始剤系の設計と生長種の制御を検討した結果をまとめたものである。得られた成果を要約すると以下のとおりである。

1. 有機アルミニウム化合物を開始剤系成分とするビニルエーテル類のカチオン重合において、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、2,6-ジメチルピリジンなどの塩基の存在下で重合を行うと、40℃という従来のカチオン重合では比較的高い温度でもリビング重合が可能なことを見出した。塩基性化合物の添加量はその塩基性が大きいほど減少することから、塩基性添加物の弱い相互作用によって安定化された炭素カチオン性生長種を提案した。

2. 配位子としてノルボルナジエン、トリフェニルホスフィン、およびフェニルエチニル基を有するロジウム錯体を用い、4-(ジメチルアミノ)ピリジンの存在下でフェニルアセチレン類の重合を行うと、立体特異性リビング重合が進行し、分子量が制御されたシーストランソイダル構造のポリ(フェニルアセチレン類)が生成することを見出した。さらに、トリフェニルホスフィンは生長末端に対する適度な配位力により生長末端の活性を損なわず生長種を安定化していること、また4-(ジメチルアミノ)ピリジンは生長種の安定化に寄与するとともに開始反応における副反応を抑制していることを明らかにした。

3. これらの重合の生長中間体の性質と重合機構について、モデル反応、生成高分子の構造解析などに基づいて解析した。

以上、本論文は、付加重合における新規な立体特異性およびリビング重合系の開発を、主として開始剤系の設計と生長種の制御に基づいて検討した結果を述べたものであり、その成果は学術上、応用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11年5月11日論文内容とそれに関連した事項について試問した結果、合格と認めた。