

京都大学	博士 (工 学)	氏名	茅原 栄一
論文題目	Studies on the Precision Control of Polymer Structure Based on Heteroatom-Mediated Living Radical Polymerization Reaction (ヘテロ元素化合物を用いるリビングラジカル重合反応を基盤とした高分子構造の精密制御に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は「Studies on the Precision Control of Polymer Structure Based on Heteroatom-Mediated Living Radical Polymerization Reaction (ヘテロ元素化合物を用いるリビングラジカル重合反応を基盤とした高分子構造の精密制御に関する研究)」と題し、ヘテロ元素化合物を用いたリビングラジカル重合を用いて、生成する高分子の構造を精密に制御する方法の開発について検討した結果をまとめたものであり、7章から成っている。</p> <p>1章では、有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合 (TERP) における重合の制御を向上させる方法について述べている。すなわち、有機テルル重合制御剤におけるテルル元素上の置換基の最適化を行い、芳香族置換基を持つ有機テルル化合物がアルキル基を持つものに比べ、高度に重合を制御できることを明らかにした。さらに、その原因を反応速度論的な解析を用いて検討を行い、芳香族置換基により、重合の制御の鍵反応である重合末端ラジカルと有機テルル化合物のホモリティクな置換反応が活性化されることを明らかにした。</p> <p>2章では、1章での知見を基に、有機アンチモン化合物を用いるリビングラジカル重合 (SBRP) におけるアンチモン上の置換基の効果について検討した結果について述べている。アンチモン上にフェニル基を持つ有機アンチモン化合物を新規に合成したところ、その化合物がアクリル酸エステルおよびスチレンの重合を制御出来ることを明らかにした。さらに、アンチモン置換基が重合反応に及ぼす効果について、反応速度論的な解析と、リビング重合体末端の伸長実験より解析を行い、重合を制御する要因を明らかにした。</p> <p>3章では、ヘテロ元素の違いが置換反応および重合反応に及ぼす効果として、これまでに合成的なラジカル反応が全く報告されていなかった有機ビスマス化合物を用いた検討について述べている。新規の有機ビスマス重合制御剤を設計・合成したところ、これが優れた炭素ラジカル前駆体として働くとともに、リビングラジカル重合の極めて優れた連鎖移動剤であることを明らかにした。この有機ビスマス化合物を用いたリビングラジカル重合 (BIRP) は TERP や SBRP に比べ重合を高度に制御できるとともに、活性末端を利用したブロック共重合体の高度な制御合成を行える点から非常に興味深い重合系であることを明らかにした。</p> <p>4章では、3章で開発した BIRP をより高度に制御することを目的に、新しいビスマス重合助触媒の開発について検討を行った結果について述べている。かさ高いアリールスルファニル基をもつビスマス化合物を新規に設計、合成し、それを BIRP に添加することで高分子量のポリスチレンおよび超高分子量のポリアクリル酸エステルの合成において、分子量と分子量分布とを高度に制御可能になることを明らかにした。さらに、反応機構の解析により、重合助触媒の作用機構を明らかにした。</p> <p>5章では、ヘテロ元素化合物を用いたリビングラジカル重合の重合末端のラジカル条件下での選択的な変換反応により、重合末端構造の精密制御について検討を行った結果について述べている。TERP、SBRP、BIRP で合成したポリメタクリル酸エステル、アミド及びポリメタクリロニトリルの重合末端と 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) との反応により、重合末端を選択的にビニル基に変換できることを明らかにした。さらに、重合末端の構造を制御することで、重合体の熱安定性を制御できることも明らかにした。</p> <p>6章では、アンチモン-金属、およびビスマス-金属交換反応による、有機アンチモン、ビスマス化合物からの炭素アニオン種の生成を行った結果について述べている。アンチモンとビスマス化合物</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	茅原 栄一
<p>が金属交換反応に対して極めて活性が高く、種々の極性官能基の共存下においても選択的に進行することを明らかにした。さらに、本反応を <b>SBRP</b> および <b>BIRP</b> を用いて合成したリビング重合体の重合末端へ応用することで、種々の末端変換重合体を選択的に合成できることを明らかにした。</p> <p>7章では、リビングラジカル重合をより高度に制御できる助触媒の開発を念頭に、カルコゲン-カルコゲン<math>\sigma</math>結合を持つジカルコゲニドと炭素ラジカルとのホモリティック置換反応について、理論的解析を行った結果について述べている。ジカルコゲニドのラジカル条件下での反応性が、動力学的な反応性のみならず、置換反応によって生成するカルコゲン化合物とカルコゲン中心ラジカルの熱力学的な安定性によっても支配されていることを明らかにした。</p> <p>以上、本論文はリビングラジカル重合を用いて生成する高分子の構造を極めて精密に制御するための新しい方法を提供するのみならず、高周期ヘテロ元素化合物の基礎的な反応性の解明と、それに基づく新しい反応制御剤の設計・開発の基礎的知見を提供するものである。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

リビングラジカル重合は、種々の極性官能基と共存できるラジカル重合の特徴と、生成する重合体の分子構造を精密に制御できるリビング重合の両方の性質を持ち合わせた優れた重合方法であり、ナノテクノロジーを支える新しい機能性高分子材料の合成法として、期待されている。本論文は、ヘテロ元素化合物を用いるリビングラジカル重合反応を基盤として、生成する重合体の分子量、分子量分布、さらには重合末端の構造を精密に制御する新しい方法の開発を行った結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。

分子量と分子量分布の高度な制御を可能にする、新しい有機ヘテロ元素重合制御剤と制御助触媒の開発を行ない、有機テルル及びアンチモン重合制御剤において、ヘテロ元素上の置換基を最適化することと、有機ビスマス化合物を用いる新しい制御剤を開発することで、従来の重合制御剤を上回る高性能の重合制御剤の開発に成功した。また、これらの重合制御剤の作用機構について反応動力学的解析を用いて検討を行い、重合の制御の鍵反応である重合末端ラジカルと有機ヘテロ元素化合物のホモリティクな置換反応が活性化されることを明らかにした。

重合の制御をさらに向上させることを目的とし、新しい重合助触媒の開発に成功した。すなわち、嵩高いアリールスルファニル基を持つ新しい有機ビスマス化合物を設計・合成したところ、これを有機ビスマス化合物を用いる重合系に添加することで、従来法では困難であった分子量が極めて高いポリスチレンやポリアクリル酸エステルの精密合成が可能となることを明らかにした。

ヘテロ元素化合物の特徴的な反応性を利用した、選択的な重合末端変換法の開発を行い、ラジカル条件下におけるヘテロ元素重合末端の変換反応、および、ヘテロ元素—金属交換反応を用いた変換法により、様々な置換基を重合末端に選択的に導入することに成功した。なかでも、ヘテロ元素—金属交換反応は極めて効率的に起こり、多くの極性官能基の共存下でも選択的に進行することから、多官能性のリビング重合末端の変換反応に優れていることを明らかにした。

ジヘテロ元素化合物のラジカルに対する反応性について、理論化学計算を用いた検討を行い、ヘテロ元素化合物の動力学的な反応性と生成するヘテロ元素ラジカル種の安定性の両方が重要な役割を示していることを明らかにした。

以上の結果は、ヘテロ元素化合物の反応性や、それを用いるリビングラジカル重合における反応制御法に基礎的な知見を与えるのみならず、重合体の構造制御に基づく新高分子材料創生に新しい方法を提供するものであり、学術的な基礎研究と共に応用研究に対しても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。