

氏名	いい だ かず のり 飯 田 和 則
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2683 号
学位授与の日付	平成 18 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	工学研究科合成・生物化学専攻
学位論文題目	Organotellurium and Organostibine Mediated Living Radical Polymerization (有機テルル化合物および有機アンチモン化合物を用いるリビングラジカル重合) (主査)
論文調査委員	教授 吉田潤一 教授 澤本光男 教授 大寫幸一郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

リビングラジカル重合は、ラジカル重合の利点を保持しつつ、合成したポリマーの分子量の精密制御を可能にする重合方法であることから、機能性有機材料等の合成方法として重要な役割を担うことが期待されている。しかしながら、まだまだ未解決の問題も多いのが現状である。従って、さらなる方法論の開発、発展は非常に重要な課題である。

一方、有機テルル化合物を用いた合成反応は近年ますます注目を集めている。当研究室では、有機テルル化合物を用いたラジカル反応の開発を行ってきた。本研究では、有機テルル化合物が優れたラジカル前駆体であることから、有機テルル化合物がラジカル重合の開始剤になる可能性に着目し、リビングラジカル重合が進行することを明らかにした。

第 1 章では炭素—テルル結合の結合解離エネルギーに着目して、種々の有機テルル開始剤を合成し、重合を行った。スチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル誘導体、アクリルアミドや、アクリロニトリル、ヒドロキシル基やアミノ基のような極性官能基を持ったモノマーの重合において本重合系は極めて有効であり、高い汎用性を持つことを明らかにした。生成したポリマーの分子量分布は狭く、また、分子量は理論的に予測される値に非常に近く、モノマーの転化率と比例関係にあることから、有機テルル化合物を開始剤としてリビングラジカル重合 (Organotellurium Mediated Living Radical Polymerization, 以下 TERP と略す) が進行することを確認できた。さらに、ポリマー末端を重水素化し、 $^2\text{H}$  NMR スペクトルによりポリマー末端の有機テルル基の存在を確認、及び定量した。

第 2 章では TERP がリビング重合であることを利用して種々のブロックコポリマー合成の検討を行った。スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの異なった三種類のビニルモノマーを用いてあらゆる組み合わせのブロック重合を検討した結果、いずれの組み合わせにおいても対応する分子量の制御されたジブロックコポリマーが得られることを明らかにした。合成したポリマーの末端の有機テルル基を利用することによりポリマー末端の選択的な変換を行った。有機スズ化合物のようなプロモーター用いることでラジカル的に末端変換を行うことができた。また、テルル—リチウム交換反応といったトランスメタル化を利用したイオニックな変換として末端にヒドロキシル基やカルボキシル基を持つポリマーを合成した。ポリマー末端の変換率は種々の分光学的手法 ( $^1\text{H}$ NMR, UV) を用いて算出した。

第 3 章では京都大学化学研究所の福田教授のグループとの共同研究によって明らかになった本重合系の反応機構に基づき、アゾ開始剤を有機テルル開始剤に併用することによって、分子量制御を損なうことなく、より低温で高速に進行する新しい TERP の開発に成功した。この新しい重合系を用いて種々のモノマーの重合を検討し、この重合系が汎用性の高い方法論であることを明らかにした。

第 4 章では重合の開始反応を促進することを目的として有機テルル開始剤の設計を行った。設計の指針としては、結合エネルギーの小さい炭素—テルル結合をもった開始剤を合成することであり、計算化学を用いてそのような開始剤を設計、合成した。合成した有機テルル開始剤を用いて重合を行いパラクロロスチレンの重合制御の向上を達成した。さらに、ジテルリドを重合系に添加することにより、さらに高度な分子量制御を達成した。

第5章では有機テルル開始剤をAIBNのようなアゾ開始剤とジテルリドから反応系中で合成し、これを単離・精製することなく直接重合に用いる方法を考案し、開発に成功した。この新しい2成分開始系を用いて、スチレン、アクリル酸、及びメタクリル酸エステル類の重合制御について検討し、本方法論の適用範囲を明らかにした。

第6章では有機テルル化合物以外の開始剤を種々検討する中で、有機アンチモン化合物に着目し、有機アンチモン化合物を用いた新しいリビングラジカル重合系の開発に成功した (Organostibine Mediated Living Radical Polymerization, 以下SBRPと略す)。SBRPを用いて種々のモノマーの重合を検討し、SBRPもまた汎用性の高い方法論であることを明らかにした。

第7章ではこれまで開発を行ってきたTERP及びSBRPを用いて酢酸ビニル誘導体、ビニルピロリドンの重合制御を検討した。酢酸ビニルの重合においては、分子量の小さいポリマーの分子量制御は可能であることを明らかにした。また、酢酸ビニルポリマー末端の重水素ラベル実験により、酢酸ビニルの重合においてはポリマー末端に頭-頭付加に由来する構造を持つポリマーが多数生成しており、これが重合制御の低下の主な原因であることを明らかにした。一方、TERP及びSBRPを用いてビニルピロリドンのリビングラジカル重合が可能であることを明らかにした。また、SBRPを用いてポリビニルピロリドンを成分として含む段階的なジブロックコポリマー合成にも成功した。

第8章では新しいラジカル重合開始系の開発を目的として検討を行い、有機ケイ素化合物をラジカルカチオン前駆体として、トリアリルアミニウム塩を1電子移動剤として用いた2成分系がラジカル重合の新しい開始系となることを明らかにした。また、アミニウム塩はラジカル重合の阻害剤としても働くことを明らかにした。

#### 論文審査の結果の要旨

本博士論文は有機テルル化合物および有機アンチモン化合物を用いるリビングラジカル重合系の開発とその応用に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

- (1) 有機テルル化合物を用いることにより、共役ビニルモノマー類のリビングラジカル重合が可能であることを見出した。また、得られたポリマーの末端に有機テルル基が導入されていることを、テルルを重水素で置換しMALDI-TOF MSや<sup>1</sup>H NMRで同定・定量するなどの方法により明らかにした。さらに、この方法を用いて、ブロックコポリマーや、末端に各種官能基を導入したポリマーの合成に成功した。
- (2) 本重合が交換連鎖機構で進行していることに基づき、有機テルル開始剤とアゾ開始剤を用いた低温かつ高速で進行する重合系の開発に成功した。この重合系を種々のモノマーの重合に適用し、汎用性の高い方法論であることを明らかにした。
- (3) また、アゾ開始剤とジテルリドを用いたより簡便に行うことのできる2成分重合開始系も開発し、有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合系をさらに発展させた。
- (4) 有機アンチモン化合物がリビングラジカル重合のメディエーターとして有効であることを見出した。この新しい重合系が高い汎用性を有していることを種々の共役モノマーの重合を検討することにより明らかにした。
- (5) 有機テルル化合物や有機アンチモン化合物を用いた重合系を用いて非共役モノマーの重合を検討し、酢酸ビニルの重合においてはオリゴマーレベルでの分子量制御を達成し、その重合においては頭-頭付加反応などの副反応が付随することを重水素ラベル実験から明らかにした。また、ビニルピロリドンのリビングラジカル重合を達成し、ポリビニルピロリドンをユニットとして含むブロックポリマーの合成に成功した。

以上、本論文は有機テルル化合物および有機アンチモン化合物を用いる新しいリビングラジカル重合系に関する研究成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た。また、平成18年2月17日、論文内容とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。