

京都大学	博士 (工 学)	氏名	三島 絵里
論文題目	Organoheteroatom-Mediated Living Vinyl Polymerization under Acidic Condition (酸条件下での有機ヘテロ元素化合物を用いるリビングビニル重合反応)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、「Organoheteroatom-Mediated Living Vinyl Polymerization under Acidic Condition (酸条件下での有機ヘテロ元素化合物を用いるリビングビニル重合反応)」と題し、有機テルル化合物を中心とした高周期ヘテロ元素化合物を重合制御剤として用い、酸条件下におけるビニル重合の制御法の開発により、構造の制御された高分子の合成法を開発した結果について述べており、5章から成り立っている。</p> <p>第1, 2章では、有機テルル化合物からの効率的な炭素カチオンの生成法の開発と、それを利用したリビングカチオン重合の開発について述べている。重合開始剤のデザインと活性化剤であるルイス酸の選択により、有機テルル化合物を制御剤として用いる初めてのリビングカチオン重合の開発に成功した。さらに、有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合とのハイブリッド化により、従来法では合成できないモノマー配列を持つ、ハイブリッドブロック共重合体の合成に成功した結果について述べている。</p> <p>第3, 4章では、共役モノマーである(メタ)アクリレートと非共役モノマーであるビニルエーテル、あるいはα-オレフィン類とのリビングラジカル共重合反応の開発について述べている。有機ヘテロ元素化合物を重合制御剤として用いることで、分子量・分子量分布が高度に制御された、さらに交互共重合性の高い重合体を得られることを明らかにした。特にα-オレフィン類を用いる共重合反応では、ブレンステッド酸を添加することでα-オレフィンの挿入率を大きく向上したまま、高度な重合制御が行えることを明らかにした。さらに、この反応で得られた共重合体をマクロ開始剤として用いることで、新しいブロック共重合体の合成に成功した。</p> <p>第5章では、新しい立体規則性カチオン重合の開発を目標とし、そのモデル反応の検討結果について述べている。ヘテロ元素の分子内関与を利用する新しいモノマーのデザインにより、酸条件下の反応において高い立体選択性が発現することを明らかにした。</p> <p>以上、本論文は有機テルル化合物を用いたリビングカチオン重合法を新たに開発し、生成する高分子の構造を高度に制御するための新しい方法を提供するのみならず、それを既存のリビングラジカル重合反応、さらには本研究で成功したリビングラジカル共重合反応と組み合わせることで新しいブロック共重合体の合成に成功しており、新規高分子材料の合成に有用な知見と基礎技術を提供するものである。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

リビング重合は生成するポリマーの分子量と分子量分布、さらにブロック共重合体合成によるモノマー配列の高度な制御を可能にする重合法であり、機能性高分子材料の開発に必須な基盤技術である。本博士論文は、有機テルル化合物を中心とした高周期ヘテロ元素化合物を重合制御剤として用い、酸条件下におけるビニル重合の制御法の開発により、従来のリビングラジカル重合では利用ができなかった、あるいは制御が困難であったモノマーを用いて、構造の制御された高分子の合成法を開発した結果について述べている。得られた主な成果は次の通りである。

リビングラジカル重合とリビングカチオン重合との反応機構の共通性を鑑み、有機テルル化合物を用いたリビングカチオン重合の開発と、そのリビングラジカル重合とのハイブリッド化を行った。その結果、有機テルル化合物の設計と活性化剤であるルイス酸の選択により、有機テルル化合物を重合制御剤として用いるビニルエーテルのリビングカチオン重合の開発に初めて成功した。さらに、有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合とのハイブリッド化により、従来法では合成できないモノマー配列を持つハイブリッドブロック共重合体の合成にも成功した。

高周期ヘテロ元素連鎖移動剤を用いることで、ビニルエーテルとアクリレート類との共重合反応、および α -オレフィンとアクリレート類の共重合の制御に成功した。ビニルエーテルとの共重合においては、有機テルル・アンチモン・ビスマス化合物を連鎖移動剤として用いることで、共重合において分子量と分子量分布の制御を達成すると共に、ビニルエーテルをアクリレート類に対して過剰に用いることで、交互共重合性の高い重合体の制御合成にも成功した。さらに、非共役モノマーとして一置換あるいは二置換 α -オレフィンを用いた共重合においても、有機テルル連鎖移動剤を用いることで共重合体の分子量と分子量分布の制御を達成した。さらに、有機テルル化合物の高い酸耐性を利用し、重合系中にプロトン酸として働くフルオロアルコールを添加することと、 α -オレフィンをアクリレートに対して過剰に用いることで、交互共重合性の高い共重合体を分子量・分子量分布の制御を保ったまま合成することに成功した。

さらに、これらの重合により得られた共重合体をマクロ開始剤として用い、リビングカチオン重合あるいはリビングラジカル重合と組み合わせることで、ワンポットで新しいブロック共重合体を合成することにも成功した。重水素化反応を用いたラベル実験により、共重合体の末端構造は活性化の困難な非共役モノマーに由来する構造を持つことが明らかになっていたが、適切な条件を選択することで効率的に活性化でき、構造の制御されたブロック共重合体が得られることを明らかにした。高い交互共重合性を持った共重合体の重合制御を行った例や、これ

氏 名	三 島 絵 里
-----	---------

らの共重合体を利用したブロック共重合体の合成例はこれまでに無いことから、高周期ヘテロ元素を用いる重合系が「モノ作り」技術として極めて優れていることを明らかにした。

ヘテロ元素の分子内関与を利用する、新しい概念による立体規則性カチオン重合の開発を目標としたモデル反応について検討を行い、酸条件下の反応において、単段階のオレフィンの反応が高立体選択的に進行することを明らかにした。

以上の結果は、有機テール化合物を代表とする高周期ヘテロ元素化合物の新しい反応性の解明と共に、リビング重合を用いた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。

また、平成24年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行ない、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。