

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13584 号
------	---------------

氏 名 西田 竹徳

論 文 題 目

Precision Polymerization and Macromolecular Design of Novel *exo*-Methylene Conjugated Dienes Based on Terpenoids
(テルペノイドを基軸とした新規*exo*-メチレン脂環式共役ジエンの精密重合および高分子設計)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	上垣外 正己
委員	名古屋大学	客員教授	佐藤 浩太郎
委員	名古屋大学	教授	八島 栄次
委員	名古屋大学	教授	青井 啓悟

論文審査の結果の要旨

西田竹徳君提出の論文「Precision Polymerization and Macromolecular Design of Novel *exo*-Methylene Conjugated Dienes Based on Terpenoids (テルペノイドを基軸とした新規*exo*-メチレン脂環式共役ジエンの精密重合および高分子設計)」は、テルペノイドとして天然に豊富に存在する種々の環状 α, β -不飽和カルボニル化合物から、一連の*exo*-メチレン脂環式共役ジエンへと誘導し、カチオン重合やラジカル重合における反応性を明らかにすると共に、精密重合により天然由来特有の骨格に基づく新規バイオベースシクロオレフィンポリマーの開発を目的とした研究である。全体は序章と、四章からなる三部によって構成されている。

序章では、持続可能な社会構築に向けたバイオベースポリマーの重要性と現状、植物由来のビニル化合物、脂環式テルペノイドに基づくシクロオレフィンポリマーの紹介に続き、共役ジエンの中でもとくに*exo*-メチレン脂環式共役ジエンの重合について概説し、その後、本研究の目的と、本論文の構成および概要を述べている。

第一部では、テルペノイド類に属する種々の環状 α, β -不飽和カルボニル化合物のWittig反応により得られる一連の*exo*-メチレン脂環式共役ジエンに関して、カチオン重合における反応性、位置選択性、立体選択性、リビング重合性について述べている。

第一章では、植物由来カルボン酸を原料に用い、共役ジエン構造に加え非共役オレフィンをもつCvDと、オレフィンをもたないHCvDを合成し、リビングカチオン重合を検討している。いずれも共役ジエン部位は非常に高いカチオン重合性を示し、CvDは重合後期にゲル化するものの、HCvDは1,4-位置選択的かつ立体選択的なリビング重合が進行することを報告している。さらに、キラルな(-)-HCvDからは結晶性ポリマーが得られることも明らかにしている。

第二章では、さらに、ピペリトンとベルベノンからそれぞれ得られるPtDとVnDも同様なリビングカチオン重合が可能であり、縮環構造を有するVnDからは非常に高いガラス転移温度をもつポリマーの合成に成功している。さらに(-)-HCvDから得られるポリマーを水素化することで、キラルなシクロオレフィンポリマーが得られることも報告している。また、ビニルエーテルとの共重合も検討し、ブロックポリマーは相分離構造を示すことを明らかにしている。

第二部第三章では、HCvD、PtD、VnDのラジカル重合を検討し、ラジカル単独重合性は低いものの、種々の汎用(メタ)アクリルモノマーやスチレンと良好なラジカル共重合性を示し、植物由来脂環式ユニットが取り込まれた耐熱性のバイオベースコポリマーが得られることを明らかにしている。また、RAFT重合により、共重合体の分子量制御が可能なのも報告している。

第三部第四章では、これら一連の*exo*-メチレン六員環共役ジエン上の置換基の位置のみが異なるモデル化合物を合成し、カチオン重合とラジカル重合を行うことで、植物由来化合物に特有な構造がモノマーの反応性とポリマーの熱物性に及ぼす影響を明らかにしている。

以上のように本論文では、天然に豊富に存在するテルペノイド類から一連の*exo*-メチレン脂環式共役ジエンを合成し、カチオン重合とラジカル重合における反応性を解明し、位置選択性、立体選択性、リビング性が制御された精密重合を達成し、新規バイオベースポリマーの熱物性を明らかにした点で、学術的、工業上寄与するところが極めて大きい。よって、本論文の提出者である西田竹徳君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。