

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13585 号
------	---------------

氏 名 宮島 雅斗

論 文 題 目

Synthesis of Sequence-Regulated Vinyl Polymer via Single Monomer Radical Addition and Olefin Metathesis
(一分子ラジカル付加とオレフィンメタセシスによる配列制御ビニルポリマーの合成)

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	増淵 雄一

論文審査の結果の要旨

宮島雅斗君提出の論文「Synthesis of Sequence-Regulated Vinyl Polymer via Single Monomer Radical Addition and Olefin Metathesis (一分子ラジカル付加とオレフィンメタセシスによる配列制御ビニルポリマーの合成)」は、原子移動ラジカル付加反応によりビニルモノマーを一分子ずつつないで定序配列オリゴマーを合成し、その両末端にオレフィンを導入した後、オレフィンメタセシス反応を駆使することで、モノマー配列が完全に制御されたビニルポリマーの合成を目的とした研究である。全体は序章と三章によって構成されている。

序章では、高分子の一次構造、ビニルポリマー、リビングラジカル重合、原子移動ラジカル付加 (ATRA)、定序配列ビニルポリマー、さらにオレフィンメタセシス反応として非環状ジエンメタセシス (ADMET) 重合、閉環メタセシス (RCM)、開環メタセシス重合 (ROMP) 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。

第一章では、ジクロロ酢酸エステルに対してスチレンのATRAに基づく一分子ラジカル付加を繰り返した後、両末端をアリル化することでスチレン-アクリレート-スチレンの配列から成る定序配列テレケリックジエンオリゴマーを合成し、逐次機構のADMET重合により配列制御ポリマーの合成を検討している。高沸点溶媒中、減圧下で脱離するエチレンを除きながらGrubbs触媒を用いて重合することで、分子量3000程度のポリマーが生成し、主鎖中のオレフィンを水素化することでメチレン-スチレン-アクリレート-スチレン-エチレンの配列から成る配列制御ビニルポリマーの合成に成功している。さらに、生成ポリマーのガラス転移温度は、同じモノマー組成からなる仮想的なランダムポリマーより高くなることを報告している。

第二章では、上記で合成した定序配列テレケリックジエンオリゴマーを高希釈条件下でGrubbs触媒を用いると、テレケリックジエンオリゴマーが二量化した後にRCMにより環化した18員環の二量体が選択的に得られることを見出している。この環状二量体をGrubbs触媒により重合すると、連鎖機構でエントロピー駆動型のROMPが進行し、分子量が25000以上で分子量の制御された配列制御ポリマーの合成が可能となることを明らかにしている。また、環状二量体をカラムクロマトグラフィーと再結晶により精製することで、三連子がシンジオタクチック、ヘテロタクチック、イソタクチックで立体規則性が制御された化合物の単離が可能であり、そのROMPにより、配列と分子量に加え、立体構造まで制御されたビニルポリマーの合成に成功している。

第三章では、アクリレート部位に、保護された水酸基、カルボン酸基、アミノ基が導入された定序配列テレケリックジエンオリゴマーを合成しADMET重合することで、周期的に官能基が導入された配列制御ビニルポリマーの合成を検討している。同様に、高沸点溶媒中、減圧下で重合することで分子量3000以上のポリマーが生成し、脱保護により官能基を周期的に有する配列制御ビニルポリマーの合成が可能であり、ポリマーの溶解性や熱物性を評価している。

以上のように本論文では、ビニルモノマーの一分子ラジカル付加とオレフィンメタセシス反応を駆使して組み合わせることで、モノマー配列が完全に制御されたビニルポリマーの合成が可能となることに加え、分子量と立体構造まで多重に構造が制御されたポリマーが得られること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宮島雅斗君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。