

## 論文審査の結果の要旨および担当者

|      |               |
|------|---------------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 12270 号 |
|------|---------------|

氏 名 臼杵 直也

### 論 文 題 目

Synthesis of Special Shaped Poly(methyl Methacrylate) via  
Halogenation of Growing Terminal in Stereospecific Living  
Anionic Polymerization

(立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化を用いたメタクリル酸メチルの特殊構造ポリマーの合成)

### 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 | 准教授 | 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  | 浅沼 浩之  |

## 論文審査の結果の要旨

白杵直也君提出の論文「Synthesis of Special Shaped Poly(methyl Methacrylate) via Halogenation of Growing Terminal in Stereospecific Living Anionic Polymerization (立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化を用いたメタクリル酸メチルの特殊構造ポリマーの合成)」は、メタクリル酸メチルの立体特異性リビングアニオン重合の生長末端をハロゲン化し、ハロゲンを起点とした高効率な変換反応や他のリビング重合と組み合わせることで、ブロック、環状、星型などの特殊構造を有する立体規則性のポリメタクリル酸メチル (PMMA) を合成する手法の確立を目的とした研究であり、序章と三章によって構成されている。

序章では、一般的にリビング重合と立体特異性重合によって合成が可能となる構造が制御されたポリマーとその特徴、そして本研究の基礎となるリビングアニオン重合、立体特異性リビングアニオン重合について概説している。その後、本研究の鍵反応となるリビングアニオン重合のハロゲン化と、工業的な観点からPMMAの材料としての有用性を説明し、本研究の目的である、立体特異性リビングアニオン重合の生長末端のハロゲン化に基づく特殊構造ポリマーの合成に関する方法論と本論文の構成を述べている。

第一章では、メタクリル酸メチル (MMA) のイソタクチックリビングアニオン重合における生長末端のハロゲン化を行い、末端のハロゲンを定量的にアジド基に変換することで、末端にアジド基を有するit-PMMAの合成を行っている。次に、シリル基で保護されたアルキンをもつ臭素化合物とアルキルリチウムとの金属-ハロゲン交換反応を用いて、in-situで末端官能性開始剤を合成し、ここからMMAのシンジオタクチックリビングアニオン重合を行い、さらに脱保護を経て末端にアルキンをもつst-PMMAを合成している。このようにして合成したアジド末端it-PMMAとアルキン末端st-PMMAの分子間で、銅触媒によるアジド-アルキン環化付加 (CuAAC) によるクリック反応を行うことで、立体構造が高度に制御されたイソタクチックPMMA鎖とシンジオタクチックPMMA鎖から成る、ステレオブロックポリマーの合成が可能となることを見出している。この方法に基づき、長さや組成の異なるステレオブロックPMMAを合成し、アセトニトリル中でのステレオコンプレックス形成について評価している。

第二章では、第一章の知見に基づき、保護されたアルキンをもつ開始剤を用いて同様にMMAのシンジオタクチックリビングアニオン重合を行い、今度はこのst-PMMAの生長末端をハロゲン化し、その後、生長末端ハロゲンのアジド基への変換と、開始末端シリル基の脱保護を行うことで、停止末端にアジド基、開始末端にアルキンを有するヘテロテレケリックのシンジオタクチックPMMAの合成を行っている。このヘテロテレケリックst-PMMAを高希釈下で、両末端間での分子内のCuAAC反応を行うことで、高度な立体規則性を有する環状st-PMMAの合成が可能となることを報告している。得られた環状シンジオタクチックPMMAが、環状構造と高い立体規則性に起因して高いガラス転移温度を示すことを明らかとしている。

第三章では、同様に第一章の知見に基づき、まずMMAの立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化により、末端に塩素を有するit-PMMAとst-PMMAをそれぞれ合成している。その後、これらをマクロ開始剤として用い、その炭素-塩素結合を遷移金属触媒で活性化することで、ジビニル化合物のリビングラジカル重合を行い、マクロ開始剤のリンキング反応により高度な立体規則性PMMA鎖から成る星型ポリマーの合成を報告している。さらに、it-PMMA鎖とst-PMMA鎖を同時にリンキング反応させることで、異なる立体規則性PMMA鎖から成るヘテロアーム星型高分子の合成にも成功している。これらの星型ポリマーに関して、アセトニトリル中でのステレオコンプレックス形成とそれに基づくゲル化を評価しており、機能性材料としての可能性を検討している。

以上のように、本論文では、MMAの高度な立体特異性リビングアニオン重合の末端ハロゲン化を利用することで、立体構造が高度に制御されたブロック、環状、星型などの特殊構造高分子を合成する手法を確立した点で、学術的、工業上寄与するところが極めて大きい。よって本論文提出者、白杵直也君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判定した。