

氏名	Md. Abdul Mannan (ムハンマッド アブダル マンナン)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	第4989号
学位授与年月日	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位論文名	Syntheses of New Nitroxide Radicals and Use as the Mediator in the Living Radical Polymerization (新規ニトロキシドラジカルの合成とリビングラジカル重合のメディエータとしての利用)
論文審査委員	主査教授 三浦洋三      副査教授 畠中康夫 副査教授 大嶋寛

### 論文内容の要旨

リビングラジカル重合は、モノマーや使用する溶媒の厳密な精製を必要とせず、また、官能基をもつモノマーにも広く適応できるため、生成ポリマーの分子量制御や狭い分子量分布をもつ高分子の簡便な合成法として注目を集めている。この重合法を用いれば、従来の方法では合成が困難なブロックコポリマー、グラフトポリマーあるいはスターポリマーなどの複雑な構造をもつ高分子も比較的容易に合成できる。リビングラジカル重合の一手法であるニトロキシド媒介重合は、重合の簡便さや重合触媒に遷移金属を使用しないなどの特徴をもつために、今後さらに発展すると期待される。ニトロキシド媒介重合の成否はニトロキシドラジカルの構造に大きく依存しているが、これまでに検討されたニトロキシドの種類はそれほど多くはなく、多様なモノマーのリビングラジカル重合に適したニトロキシドの検討は現在も重要な研究テーマの一つである。本研究では、新規ニトロキシドの合成を行い、リビングラジカル重合のメディエータとしての評価を行った結果をまとめた。また、ニトロキシド媒介重合を用いて、構造の明確なミクトアームスターポリマーの合成法も示した。

第1章では、リビングラジカル重合の特徴および反応機構を概観するとともに、本研究の目的と意義を述べた。

第2章では、これまでのニトロキシド媒介重合の研究背景をもとに、新規ニトロキシドとして、2および6位に非常にかさ高いスピロ7員環をもつペリジノ-N-オキシルを合成し、このラジカル存在下でスチレンの重合を70–120°Cで行い、70°Cと従来にない低い温度でのリビングラジカル重合に始めて成功した。また、ニトロキシドの構造と重合制御能との相関を検討し、重合制御能を最大にするニトロキシドの最適かさ高さがあることを始めて示した。さらに、ニトロキシド媒介重合で重合制御が困難とされるアクリル酸ブチルの重合についても検討した。その結果、このラジカルがアクリル酸ブチルの重合を制御することを明らかにした。

第3章では、新規水溶性ニトロキシドを合成し、水溶性モノマーとして工業的にも重要なナトリウム4-スチレンスルホネートに対する重合制御能を詳細に検討した。その結果、このニトロキシドはナトリウム4-スチレンスルホネートのリビングラジカル重合に対して、これまでにない優れた重合制御能をもつことを明らかにした。

第4章では、環状シロキサンのアニオン開環重合とスチレンのリビングラジカル重合の組み合わせによるミクトアームスターポリマーの合成法を検討し、明確な構造をもつポリシロキサンとポリスチレンからなるミクトアームスターポリマーの簡便な合成法を確立し、この方法はミクトアームスターポリマーの合成に広く適用できることを示した。

第5章では、第2章から第4章で得られた結論をまとめた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、新規ニトロキシドの合成とリビングラジカル重合のメディエータとしてのそれらの評価およびニトロキシド媒介重合による構造明確なミクトアームスターポリマーの合成に関する研究を5章にまとめている。第1章では、リビングラジカル重合の特徴および反応機構を概観し、本研究の目的と意義を述べている。第2章では、これまでのニトロキシド媒介重合の研究背景をもとに、新規ニトロキシドとして、2および6位に非常にかさ高いスピロ7員環をもつピペリジン-Nオキシルを合成し、このラジカル存在下でスチレンの重合を70–120°Cで行い、70°Cと従来にない低い温度でのリビングラジカル重合に始めて成功している。また、ニトロキシドの構造と重合制御能との相関を検討し、重合制御能を最大にするニトロキシドの最適かさ高さがあることを始めて示した。さらに、ニトロキシド媒介重合で重合制御が困難とされるアクリル酸ブチルの重合についても検討し、上記のニトロキシドがアクリル酸ブチルの重合を制御することを明らかにしている。第3章では、新規水溶性ニトロキシドを合成し、水溶性モノマーとして工業的にも重要なナトリウム4-スチレンスルホネートに対する重合制御能を検討し、合成したニトロキシドがナトリウム4-スチレンスルホネートのリビングラジカル重合に対して、これまでにない優れた重合制御能をもつことを明らかにしている。第4章では、多官能性マクロ開始剤からの環状シロキサンのアニオン開環重合とスチレンのリビングラジカル重合の組み合わせによりミクトアームスターポリマーの合成法を検討し、構造明確なポリシロキサンとポリスチレンからなるミクトアームスターポリマーの簡便な合成法を確立し、この方法がミクトアームスターポリマーの合成に広く適用できることを示している。第5章では、2章から4章で得られた結果を総括している。

以上述べたように、本論文では、本研究で合成したニトロキシドがリビングラジカル重合のメディエータとして有効であることを示し、また、多官能性マクロ開始剤からのアニオン開環重合とリビングラジカル重合との組み合わせにより、従来の方法では合成が困難なミクトアームスターポリマーの簡便な合成法を確立しており、本研究が高分子化学、特にリビングラジカル重合の分野に貢献するところが大きい。よって、本論文の著者は博士（工学）の学位を受ける資格を有するものと認める。