

|  |  |    |       |
|--|--|----|-------|
| 京都大学   | 博士 (工 学)   | 氏名 | 伊田 翔平 |
| 論文題目   | Sequence Regulation by Molecular Programming and Template-Assisted Polymerization<br>(分子プログラミングと鋳型重合による連鎖配列制御) |    |       |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>生体高分子は、分子量や分子量分布だけでなく、モノマーの配列に至るまで完全に制御されていることにより、特徴的な 3 次元折りたたみ構造を取り、一分子のみで高い機能を発現している。合成高分子においても、このような高機能ポリマーを開発するため、配列制御重合への取り組みが近年盛んになってきている。中でも、生体系を模倣した鋳型重合は配列制御へ向けた有用なシステムの一つであると考えられる。従来の鋳型重合では、重合開始位置が不明確であること、制御された鋳型の合成が困難であること、鋳型による基質選択性の発現を証明できていないことなどにより、鋳型重合による配列制御については報告されていなかった。</p> <p>本論文は、リビングカチオン重合により制御された鋳型高分子を、ラジカル重合開始点近傍へと導入して得られた鋳型開始剤を用い、遷移金属錯体を用いたラジカル付加およびリビングラジカル重合における基質選択性を評価することにより、配列制御重合への足がかりとなる基盤システムを構築した研究についてまとめたものであり、緒論と本編 2 編 5 章からなっている。</p> <p><b>緒論</b>では、生体高分子における配列の制御がもたらす効果について概説した後、合成高分子における精密重合の発展および近年の配列制御重合への取り組み、ならびに従来の鋳型重合の特徴と問題点を指摘することにより、本論文の研究背景・目的を明確にし、本論文の構成と概要を述べている。</p> <p><b>第 1 編(第 1 章—第 2 章)</b>では、鋳型開始剤の合成を見据え、これまでのリビングカチオン重合系でほとんど達成されていなかった機能性モノマーの一分子付加および、多様な機能性基へと簡便かつ自在に変換可能な、前駆体基盤モノマーの直接リビング重合について検討している。</p> <p><b>第 1 章</b>では、リビングカチオン重合におけるモノマー選択的一分子付加について調査している。その結果、種々の低反応性モノマーのうち、アミノ基を保護したモノマー(BocVE)がノルマルブチルビニルエーテルのリビングポリマーに選択的に一分子付加することを見出している。この手法により、末端へ定量的にアミノ基を導入できるほか、従来の停止剤と組み合わせることにより末端をアミノ基とカルボン酸の組合せなど 2 種類の機能基を定量的に導入できることを明らかにしている。</p> <p><b>第 2 章</b>では、四塩化スズを重合触媒として、アジド基を有するビニルエーテル(AzVE)の直接リビングカチオン重合を試みている。生成ポリマーの分子量は直線的に増加し、得られたポリマーの分子量分布は狭いものとなることを見出している。また、得られたポリマーは <b>Staudinger</b> 反応や銅触媒によるアジド-アルキン環化反応(クリックケミストリー)により、多様な機能基へと温和な条件で簡便に変換可能であることを示している。</p> |  |    |       |

第2編(第3章—第5章)では、第1編で開発したリビングカチオン重合系を応用することで鑄型開始剤を合成し、これを用いた競争ラジカル付加反応およびリビングラジカル共重合における基質選択性について評価を行っている。

第3章では、アミノ基を1ユニットのみ有する鑄型開始剤を用い、メタクリル酸(MAA)の選択的ラジカル付加について検討を行っている。鑄型開始剤は、リビングカチオン重合とリビングラジカル重合の両開始点を併せ持つ二官能開始剤を用い、BocVEのカチオン単分子付加により合成している。鑄型による酸モノマーの認識により、MAAのラジカル付加において、優先的に単分子付加が起こることを見出している。また、アミノ基と相互作用しないメタクリル酸メチル(MMA)とMAAの競争付加反応において、MAAが高選択的に反応し、その選択性は鑄型を持たない開始剤を用いた際と比較して10倍以上の値となることを明らかにしている。

第4章では、クラウンエーテル鑄型開始剤による、カチオンサイズ認識を利用した、メタクリル酸ナトリウムの選択的ラジカル付加について検討している。高活性ルテニウム錯体を用いることで、より低温での反応を行うことが可能となり、反応選択性が鑄型を持たない開始剤を用いた際の100倍以上にも達することを示している。また、鑄型開始剤はリビングカチオン重合の停止反応に用いられる置換反応により合成しており、鑄型合成の新たな可能性についても言及している。

第5章では、鑄型開始剤の構造妥当性と、リビングラジカル重合への応用について考察している。その結果、競争ラジカル付加において高選択性を発現するには、鑄型に対して開始基がベンゼン環のオルト位を通じて近傍に配置されていることが重要であることを見出している。また、AzVEのリビングカチオン重合により、複数のアミノ基が配列したマクロ鑄型開始剤を合成し、認識可能な酸モノマーと、認識しないエステルモノマーのラジカル共重合を行うことで、酸モノマーを優先的に消費するといった鑄型効果を見出している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リビングカチオン重合により制御された鋳型高分子を、ラジカル重合開始点近傍へと導入して得られた鋳型開始剤を用い、遷移金属錯体を用いたラジカル付加およびリビングラジカル重合における基質選択性を評価することにより、配列制御重合への足がかりとなる基盤システムを構築した研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 機能性基の任意位置への導入を目指し、リビングカチオン重合における機能性モノマーの選択的一分子付加反応を開発した。これを応用することで、2種類の異なる機能性基をポリマー末端へと定量的に導入することにも成功した。
2. 従来のリビングカチオン重合での機能性ポリマーの合成は、モノマーの保護および重合後の脱保護に頼っており、脱保護に際しての過激な反応条件により、ポリマー中の他の機能性基がダメージを受けることがあったが、多様な機能性基へと温和な条件で簡便に変換できるアジド基を有するモノマーの直接リビングカチオン重合を達成することにより、種々の機能性ポリマーへの基盤モノマー開発に成功した。
3. ラジカル重合開始点の近傍に、認識基としての鋳型を導入することにより、遷移金属錯体を用いた競争ラジカル付加反応ならびにリビングラジカル共重合において、鋳型と相互作用するモノマーが選択的に認識されることにより、高選択的に反応することを見出した。
4. 種々の開始剤系と比較することにより、鋳型とラジカル重合開始基とをベンゼン環のオルト位に配置した構造が、ラジカル反応で高選択性を得るために適切であることを見出した。

以上、要するに本論文は、精密に合成された鋳型開始剤を用いた基質選択的ラジカル反応を探索することにより、配列制御重合への足がかりとなる基盤反応システムを構築した研究についてまとめたものであり、学術上、實際上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23年1月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。