

京都大学	博士 (工学)	氏名	亀谷 優樹
論文題目	Strategic Monomer Design for Alternating Copolymers and Sequence-Specific Properties (配列特有の性質を示す交互配列ポリマーに向けた戦略的モノマー設計)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>高分子の繰り返し単位の並び方である配列は、天然高分子の機能発現において最も重要な一次構造である。一方、代表的な合成高分子であるビニルポリマーは連鎖重合機構で合成され、配列の制御は困難である。重合技術の発展によって分子量、末端基、立体規則性などの一次構造制御が可能になり、物性解明や高機能高分子材料開発に貢献してきたが、配列を制御すること、さらに配列由来の性質を調べることは未だ高分子合成における挑戦的課題である。近年、配列制御ポリマーを合成する研究が活発化しているが、これまでに合成された配列制御ポリマーの多くは配列を制御するための特殊な構造を含み、配列のみに由来する性質の変化を調べることは困難だった。</p> <p>以上の背景から、本論文では汎用モノマーユニットからなる交互配列ポリマーを合成し、対応するランダム配列ポリマーと物性を比較することで、合成高分子における配列の重要性を明らかにすることを目的とした。モノマーの反応性、環化反応、変換可能な結合などを考慮した戦略的モノマー設計を行い、高分子反応で汎用モノマーユニットへ変換するアプローチによって汎用モノマーユニットの配列制御を実現した。</p> <p>結論では、高分子科学における配列制御、ラジカル共重合について概説し、ビニルポリマーの配列制御に関する先行研究を述べた上で、本論文の研究目的である「汎用モノマーユニットの配列制御」の意義を明確にし、ついで本論文の構成と概要を述べている。</p> <p>第1編 (第1章—第3章)では、希釈条件での分子内反応の選択性に着目し、配列制御を行った。反応性の異なる二種類のモノマーを切断可能な結合でつないだジビニルモノマーを設計し、分子内環化反応が優先的に起こるような希釈条件で重合した。一方のモノマーが選択的にもう一方のモノマーへ付加するようにジビニルモノマーを設計することで、各モノマーが交互に反応する”選択的環化重合”を制御し、交互配列が組み込まれた環化ポリマーが得られた。この環化側鎖を変換することで、メタクリル酸、アクリルアミドなど汎用モノマーユニットからなる交互配列ポリマーの合成に成功した。この方法ではモノマー種や切断基の選択とその組み合わせが重要であり、これらを適切に設計することで様々なポリマーの交互配列制御へと展開できる。</p> <p>第1章では、アクリレートとビニルエーテルをエステル結合でつないだシンプルな分子設計で交互配列制御を検討した。共役モノマーであるアクリレートと非共役モノマーであるビニルエーテルは共重合性が悪く、通常のランダム共重合ではアクリレートが圧倒的に早く反応するが、ジビニルモノマーの環化重合では両ビニル基がほぼ等速度で消費された。得られた環化ポリマーのエステル結合を塩基で切断し、アクリル酸と2ヒドロキシエチルビニルエーテルの共重合体を得た。</p> <p>第2章では切断基として三級エステルと活性化エステルに着目して分子設計を行い、pH 応答性のメタクリル酸と温度応答性の N イソプロピルアクリルアミドの交互配列ポリマーを合成した。得られた交互配列ポリマーの水溶液は温度を上げると徐々に濁るといった特殊な温度応答性を示した。一方、対応する 1:1 のランダムコポリマーはある温度で目に見える大きさの沈殿が生じ、さらに交互配列ポリマーとは異なる pH 応答を示した。このようによく知られた機能性モノマーユニットの交互配列制御を達成し、ランダ</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	亀谷 優樹
<p>ム配列と異なる溶液物性を明らかにした。</p> <p>第3章では、活性化エステルアクリレートと、アクリルアミドを組み合わせ、スペーサーにさらにもう一つの活性化エステル結合を組み込んだジビニルモノマーを設計し、側鎖の異なるアクリルアミドからなる交互配列ポリマーを合成した。選択的環化重合の後、アミンを反応させることで活性化エステルアクリレートもアクリルアミドに変換されることに特徴がある。また、側鎖変換に用いるアミン由来の構造が交互配列ポリマーに組み込まれるため、アミンの種類を変えるだけで様々なアクリルアミドユニットへと変換できる点も特徴となる。実際に、様々な側鎖を有するアクリルアミド交互共重合体の合成を達成し、交互配列に特異的な性質を明らかにした。例えば長鎖アルキル基を導入すると、交互配列特異的に液晶性を示すことがわかった。</p> <p>第2編 (第4章一第7章)では、<i>N</i>二置換メタクリルアミドに単独重合性がないこと、サッカリンアミドが変換可能な結合であることに着目し、サッカリンメタクリルアミド (SacM) を設計し、適切なモノマーとの共重合によって交互配列制御を検討した。</p> <p>第4章では、SacM の重合性を評価した。SacM は他の <i>N</i>二置換メタクリルアミドと同様に単独重合性を示さず、共重合で特殊な挙動を示した。例えばメタクリレート、アクリレートなどのモノマーと共重合を行うと、SacM のみならずモノマーの消費も見られず、高分子は全く得られなかった。一方、モノマーとしてスチレンを用いると、共重合が進行し、モノマー反応性比を算出するとゼロとなった。この特異的な共重合挙動は DFT 計算によってもサポートされ、スチレンとの共重合で交互共重合体が得られることがわかった。</p> <p>第5章では、SacM とスチレンの交互ポリマーの側鎖変換を検討した。SacM ユニットのモデル化合物を合成し、サッカリンアミドの反応性をモノマーである SacM と比較すると、モノマーはアルコールや水とほぼ反応しないが、ポリマー中のサッカリンアミド結合これらと速やかに反応することが示唆された。そこで、脱水条件で SacM とスチレンの共重合を行い、重合溶液にアルコールを添加することで、添加したアルコール由来のメタクリレートとスチレンの交互共重合体の合成に成功した。この交互ポリマーのガラス転移温度を対応する 1:1 ランダムコポリマーと比較すると、メタクリレート側鎖の構造が小さいときは配列の影響を強く受け、交互配列ポリマーは低いガラス転移温度を示すことを明らかにした。</p> <p>第6章では、SacM が置換ジエンとも交互共重合することを見出した。SacM は電子不足オレフィンであり、ジエンとの Diels-Alder 反応が併発したが、この副反応は重合を低温で行うことで抑制できた。重合溶液をメタノールで処理し SacM ユニットのメチルメタクリレート (MMA) ユニットに変換し、NMR で構造解析を行うとジエンが 1,4 付加、あるいは 4,1 付加で導入されていることがわかった。ジエンとしてイソプレンを用いて共重合した場合、メタノールによる変換、さらに二重結合を水素添加により飽和結合に変換することで、MMA, エチレン, プロピレンの 3 元配列制御ポリマーを合成した。</p>			

氏名

亀谷 優樹

(論文審査の結果の要旨)

本論文はモノマーを戦略的に設計することで、汎用モノマーユニットからなる交互配列ポリマーを合成し、対応するランダム配列ポリマーとの比較から配列特有の物性を明らかにしたものであり、得られた主な成果は以下のものである。

1. 二種類のモノマーを繋いだジビニルモノマーの設計により、環化重合と側鎖変換を通して様々な交互配列ポリマーを合成できることを明らかにした。特に、活性化エステル結合などの変換型の結合を組み込むことで、配列制御高分子の側鎖構造を多様に設計できることを見出した。また、これまで合成例のない一種類の繰り返し単位に対して異なる側鎖の交互配列制御を実現したことは特筆に値する。

2. pH 応答性のユニットと温度応答性のユニットを交互に並べたポリマーの水溶液が温度変化に対応して徐々に濁るという特殊な温度応答性を示すことを明らかにした。このような溶液物性の違いを他の交互配列ポリマーでも確認した。

3. ステアリルアクリルアミドとヒドロキシエチルアクリルアミドの共重合体において、交互配列特有の液晶性を見出した。側鎖ステアリル基の融点以下でスメクチック B 相を形成するだけでなく、融点を超えても層状のラメラ構造を保ち、スメクチック A 相をとった。対応する 1:1 ランダム共重合は液晶性を示さなかったことから、このような自己組織化挙動が交互配列制御によって発現したことを明らかにした。

4. 独自に設計したサッカリンメタクリルアミドモノマーは単独重合性を示さなかったが、スチレン、ジェンとの共重合で特異的に交互コポリマーを与えた。DFT 計算によって、この特殊な共重合性を明らかにした。

5. サッカリンメタクリルアミドモノマーの側鎖は水やアルコールに対して安定であるが、重合後の側鎖はこれらと反応してカルボン酸やエステル基に変換されることを見出した。禁水条件で共重合を行い、重合溶液にアルコールを添加するだけで定量的な側鎖変換が進行し、アルコールの種類を変えるだけで、様々なアルキルメタクリレートとスチレンの交互共重合体を合成した。

6. アルキルメタクリレートとスチレンの交互共重合体について、アルキル側鎖小さい場合は対応する 1:1 ランダム共重合体に比べて低いガラス転移温度を示すことを明らかにした。

以上、本論文は汎用モノマーユニットから成る交互共重合体の合成を達成し、交互配列特有の物性を明らかにしたものであり、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、令和3年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、令和3年3月23日より、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものを公表することを認める。