

京都大学	博士（工学）	氏名	OH DONGYOUNG
論文題目	Design of Bulky and Transformable Monomers toward Sequence Control for Vinyl Polymers (配列制御ビニルポリマーの合成に向けた変換可能なかさ高いモノマーの設計)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>DNA やペプチドのような天然高分子では、繰り返し単位（モノマー）の並び方、すなわち配列がアミド結合の主鎖に沿って完全に制御されており、側鎖であるアミノ酸残基の配列に基づいて高次構造を形成し、機能を発現している。一方、代表的な合成高分子の一つに、炭素-炭素結合の主鎖と側鎖からなるビニルポリマーが存在する。側鎖の異なるビニルモノマーが数多く存在し、共重合も可能であることから、様々な側鎖官能基を組み合わせることで配列を制御できれば、天然高分子のように配列に基づいた新たな特性や機能の創出が期待される。しかし、ラジカル重合に代表される連鎖重合では統計的な連鎖成長が起こるため、配列制御は原理的に不可能である。近年、リビング重合の発展により長さ（分子量）の制御が可能になり、配列制御は高分子合成分野の挑戦的課題として注目を集めている。</p> <p>本論文は、後変換可能なかさ高い側鎖を有するメタクリレートモノマーを戦略的に設計し、一分子ラジカル付加の連続制御や交互ラジカル共重合制御により汎用モノマーユニットで配列制御されたオリゴマーやポリマーの精密合成、ならびに得られたポリマーの配列由来の機能特性を明らかにした研究であり、その構成は緒論と本論 2 編 4 章となる。</p> <p>緒論では、ラジカル重合法を用いたビニルポリマーの配列制御とその限界について概説し、配列制御に関する先行研究を述べるとともに研究目的を明確にし、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 2 章）では、「変換可能なかさ高い」側鎖を有する三級エステル型メタクリレートモノマーを設計し、ラジカル重合系において一分子ラジカル付加を制御した。得られた一分子付加体のかさ高い側鎖を切断し、切断部位に任意の機能基を修飾する、このサイクルを繰り返すことで配列の制御されたオリゴメタクリレートの高収率合成に成功した。</p> <p>第 1 章では、「変換可能なかさ高い基盤モノマー」として、アダマンチル基に着目し、イソプロピル基とアダマンチル基を有する三級エステルメタクリレートモノマー（IPAMA）を見出した。この基盤モノマーは側鎖のかさ高さに起因して、単独重合性を示さないものの、炭素-炭素二重結合はメタクリレートのラジカル種に対して十分な活性を示した。また、かさ高い三級エステル側鎖は簡単に酸条件下でカルボン酸に分解され、そのカルボン酸部位に任意の置換基を導入することができた。ルテニウム触媒を用いたリビングラジカル重合系にこの基盤モノマーのハロゲン開始剤に対する「一分子ラジカル付加制御」、得られた一分子付加体の三級エステル基側鎖に対する「選択的分解」、そして再開始のために比較的かさ高くないアルキルアルコールを用いた「エステル化」から成るサイクルを検討した。さらに、アルケン、アルキン、芳香族を有するアルコールを用いて種々のアルコールによるエステル化を検討し、アルコールの導入範囲を明らかにした。最後に、サイクルを 3 回繰り返すことにより本配列手法の実効性を確証した。</p>			

第2章では、第1章で見出した連続一分子付加による配列制御手法に対し、サイクルを繰返す度に一分子付加の収率が減少する問題を解決するために、活性化エステル的一种である *N*-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド (NHND) を成長末端に導入した。強力な電子吸引力を有する活性化エステル側鎖より成長末端のラジカルが活性化され、より効率的な一分子ラジカル付加反応が可能になった。また、成長末端のラジカルが電子不足であるために、成長末端間のラジカルカップリングのような副反応が抑えられた。活性化エステル結合はアルキルアルコールとの反応によって対応するアルキルエステル結合に変換可能である。この特性を活かして第2章では、開始剤に対する「一分子ラジカル付加」、得られた一分子付加体の前末端に対する「活性化エステルの後変換」、成長末端のかさ高い側鎖に対する「選択的分解」、そして成長末端にまた活性化エステル導入するために NHND を用いた「エステル化」から成るサイクルを検討した。その結果、第1章で確立したサイクルより1サイクルあたりのステップ数は増加するが、一分子ラジカル付加収率の向上により全体収率の大幅増加したことを確認した。

第2編 (第3章、第4章)では、異なるタイプのかさ高い三級エステル型メタクリレートモノマーを設計し、これをラジカル共重合に展開し、活性化エステルを側鎖として有するアクリレートやアクリロニトリルとの交互共重合制御、ならびに側鎖変換による汎用モノマーからなる交互共重合体の合成を実現した。得られた交互共重合体を同一組成の統計的共重合体と比較することで、配列特異的な温度応答性、溶解性、熱特性を明らかにした。

第3章では、第1編の IPAMA よりもさらに側鎖をかさ高くした、フェンシル基とエチル基を有する三級エステル型メタクリレート (EFMA) を新たに設計した。また、EFMA を活性化エステル的一种である *N*-ヒドロキシサクシンイミドを側鎖として有するアクリルアミド (NSA) とラジカル共重合させると、交互共重合が進行することを見出した。得られた交互共重合体に対し、NSA の活性化エステルに対してアルキルアミンにより対応するアクリルアミドユニットに変換し、EFMA のかさ高い側鎖を選択的酸分解によってメタクリル酸 (MAA) ユニットに変換することで、*N*-アルキルアクリルアミドと MAA の交互共重合体の合成を達成した。例えばイソプロピルアミンで変換して得られる MAA-*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) 交互共重合体は水中で温度応答性と pH 応答性を示すことを確認した。また、オクタデシルアミンで変換して得られる MAA-*N*-オクタドデシルアクリルアミド (C18AAm) 交互共重合体は有機溶媒の 1,2-ジメトキシエタン (DME) 中で同一組成の統計的共重合体とは異なる温度応答性を示すことを明らかにした。

第4章では、EFMA と汎用モノマーのアクリロニトリル (AN) の交互共重合性を見出した。得られた交互共重合体に対し、EFMA の側鎖のみ選択的酸分解することより、MAA-AN 交互共重合体の合成を達成した。カルボン酸側鎖とシアノ側鎖は高温にすることで環状イミド構造を形成することが知られており、得られた交互共重合体は配列特異的に環状イミド化が起こることを熱重量測定 (TG)、フーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR)、核磁気共鳴測定 (NMR) により明らかにした。

氏名

OH DONGYOUNG

(論文審査の結果の要旨)

本論文は変換可能なかさ高い側鎖を有する三級エステル型メタクリレートモノマーを戦略的に設計し、一分子ラジカル付加の連続制御や交互ラジカル重合の制御より汎用モノマーユニットで配列制御されたビニルポリマーの合成と得られたポリマーの配列分析及び機能特性の評価をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 立体障害より単独重合性が乏しいほど非常にかさ高い側鎖を導入した三級エステルメタクリレートモノマーを設計し、ルテニウム触媒を用いたリビングラジカル重合系で「一分子ラジカル付加」を達成した。さらに、得られた一分子付加体のかさ高い側鎖のみを「選択的切断」し、その部位にかさ高くないアルコールを「エステル化」することで、再度かさ高い基盤モノマーのラジカル付加を可能にした。また、種々のアルコールによるエステル化より多様な側鎖の導入可能性を明らかにし、一分子ラジカル付加の3回連続制御より同一モノマー単位で配列制御されたメタクリレートトリマーの合成に成功した。

2. 強力な電子吸引力であり、一級アルコールを作用することにより変換可能なNHND 活性エステルを成長末端に導入し、電子吸引により成長ラジカルを活性化させることで一分子ラジカル付加の効率向上を達成した。サイクルの全体収率が向上し、メタクリレートのみからなる配列制御ポリマー合成につながる効率的な連続一分子ラジカル付加システムを見出した。

3. 単独重合性の低いかさ高いメタクリレートモノマーをラジカル共重合に展開し、活性化エステルを有するアクリレートやアクリロニトリルとの交互共重合制御に成功した。得られた交互共重合体に対して側鎖変換することより、メタクリル酸、アクリルアミド、アクリロニトリルなど汎用ユニットからなる交互共重合体の合成に成功した。

4. 得られた交互共重合体を 1:1 の対応する統計的共重合体と比較することで配列特異的な特性を明らかにした。具体的には NIPAM-MAA 交互共重合体の水中配列特異的温度応答性、C18AAm-MAA 交互共重合体のエーテル溶媒中配列特異的温度応答性、AN-MAA 交互共重合体の配列特異的熱反応性を明らかにした。

以上、本論文は変換可能なかさ高いビニルモノマーの戦略的設計による配列制御ビニルポリマーの合成と配列由来の機能特性に関する研究を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、令和5年2月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、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、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。