

京都大学	博士 (工学)	氏名	小倉 裕介
論文題目	Tandem Transesterification in Polymer Synthesis: Gradient and Pinpoint-Functionalized Polymers (タンデムエステル交換反応を基盤とした高分子合成: グラジエント・局所機能化ポリマー)		
(論文内容の要旨)			
<p>合成高分子により目的とする物性や機能を発現するためには、モノマーや機能基の配列・位置などの一次構造を多重かつ精密に制御することが重要である。リビング重合に代表される精密重合法の発展により、今では分子量や末端基構造が制御された高分子を自在に合成できるが、モノマーや機能基の配列・位置を効率的かつ自在に制御する手法は未だ確立されておらず、未だ高分子合成における挑戦的な課題といえる。例えば、グラジエントコポリマーは、末端からモノマー組成（機能基配列）が連続的に変化する連鎖配列制御ポリマーの一種であり、その特異な傾斜配列に由来し、通常のランダムやブロックコポリマーとは異なる性質を持つことで知られるが、その自在な精密合成や機能化は未だ達成されていない。一方、有機反応を精密重合に同時または連続的に組み合わせたタンデム触媒反応を用いると、有機反応により高分子鎖を位置選択的に機能化でき、それに伴う一次構造の多重制御が可能と期待される。中でも金属アルコキシド触媒によるエステル交換反応は、様々なアルコールを用いて効率的に種々のメタ（ア）クリル酸エステルを合成でき、さらにリビングラジカル重合と共存できる特徴を持つ。</p> <p>本論文では、合成高分子の一次構造制御と精密機能化を目指し、選択的かつ広範な機能化を実現する「エステル交換反応」を「リビングラジカル重合」に組合せた効率的な高分子合成法を開発した。本論文は、(1)モノマー選択的エステル交換反応によるタンデム重合系の開発とそれによる機能性グラジエントコポリマーの精密合成、物性・機能評価、(2)末端・アクリレート選択的エステル交換反応を高分子反応として用いたテレケリック・局所機能化ポリマーの精密合成に関してまとめたものであり、緒論と本論 2 編 8 章からなっている。</p> <p>緒論では、タンデム触媒反応やエステル交換反応、リビングラジカル重合について概説し、グラジエントコポリマーや局所機能化ポリマーの合成法の発展と現状などの研究背景について述べ、研究目的を明確にするとともに本論文の構成と概要を述べている。</p> <p>第 1 編 (第 1 章—第 5 章)では、$Ti(Oi-Pr)_4$触媒を用いたモノマー選択的エステル交換とリビングラジカル重合を組合せたタンデム重合法を開発し、種々のメタクリレート型機能性グラジエントコポリマーを合成した。ここでは、多様なメタクリレートやアルコールを適用し、それらに応じた傾斜組成の制御を実現している。また、得られたグラジエントコポリマーは特徴的な傾斜組成に由来する溶液・固体物性を持つことが明らかになった。</p> <p>第 1 章では、ドデカノールを用いて異なるガラス転移温度(T_g)を有するセグメントからなるメタクリル酸メチル(MMA)/メタクリル酸ドデシル(DMA)のグラジエントコポリマーを精密合成した。特に、エステル交換反応を担う Ti 触媒濃度の最適化とモレキュラーシーブの利用により、DMA が生成するエステル交換速度を自在に調整でき、その結果、傾斜組成を自在に制御できることを明らかにした。また、本グラジエントコポリマーは非常に幅広いガラス転移温度領域(-50~100°C)を持つことがわかった。</p> <p>第 2 章では、親水性ポリエチレングリコールメチルエーテル (PEG-OH) を用いて PEG 鎖が側鎖に導入された両親媒性グラジエントコポリマーを合成した。本系には、鎖長の</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	小倉 裕介
------	---------	----	-------

異なる PEG-OH や二官能性開始剤なども適用でき、親水性や傾斜配列を制御できることが明らかとなった。得られたグラジエントコポリマーは、水やアルコール中にて傾斜 PEG 配列に特異的な会合挙動や温度応答性を示した。

第 3 章では、溶液中で自己組織化してらせん構造を作ることが知られるキラル 1, 3, 5-トリカルボキシアミド (BTA) 誘導体を側鎖に持つ水素結合性グラジエントコポリマーを合成した。本ポリマーは、1, 2-ジクロロエタンやメチルシクロヘキサン中にて、キラル BTA 側鎖がらせん状態に自己組織化し、会合体を形成することが明らかとなった。また、BTA ユニットの配列の違いにより会合体のサイズが変化することが分かった。

第 4 章では、一般にエステル交換反応には適さないと考えられる求核性の低いフルオロアルコール $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n\text{OH}]$ に対し、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ とモレキュラーシーブを組み合わせると、MMA が効率的にエステル交換してフルオロメタクリレートを生成することが明らかとなった。そこで本エステル交換反応をタンデム重合法に適用し、フルオロアルキル基を側鎖に持つフッ素化グラジエントコポリマーを合成した。

第 5 章では、パーフルオロアルキル側鎖 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2-]$ を持つメタクリレートモノマーとしてタンデム重合に組合せ、フルオラス性グラジエントコポリマーを合成した。例えば、フルオラス性から疎水性へと変化するグラジエントコポリマーは、対応するブロックコポリマーとは異なる相分離構造を示し、トルエン溶液中ではブロックコポリマーよりも小さな会合体を形成することが明らかとなった。

第 2 編 (第 6 章—第 8 章)では、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ 触媒エステル交換反応を高分子反応として用い、末端やアクリレート部位選択的なエステル交換によるテレケリックポリマーや局所機能化ポリマーの精密合成を検討した。

第 6 章では、塩素末端型ポリメタクリル酸メチルの両末端エステル基をエステル交換し、アルコールに由来する機能基を両末端に持つ塩素末端型テレケリックポリマーを選択的に合成する手法を開発した。末端変換は、プロトン核磁気共鳴法や質量分析 (MALDI-TOF-MS) により確認し、末端エステル基の構造とその反応性および選択性の関係を解明した。また、塩素末端型テレケリックポリマーは再度リビングラジカル重合のマクロ開始剤として利用でき、これによりモノマー一分子で位置選択的に機能化された局所機能化ポリマーの合成に成功した。

第 7 章では、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ 触媒とアルコールを用いて臭素末端型ポリメタクリル酸メチルをエステル交換反応すると、両末端エステル基を選択的に機能できるとともに、末端臭素の脱離を伴う分子内環化反応が同時に進行し、ハロゲン末端のないテレケリックポリマーを効率的に合成できることを見出した。また、鉄触媒によるリビングラジカル重合系にアルコールを直接添加すると、重合の停止と末端環化が同時に起こり、一段階で均一な分子量を有するハロゲン末端のないポリマーを得た。

第 8 章では、ポリアクリル酸メチルの側鎖がポリメタクリル酸メチルとは異なり、効率的にエステル交換されることを見出した。さらに、メタクリレートとアクリル酸メチルのランダム共重合体をエステル交換すると、アクリル酸メチル部位が選択的にエステル交換されることも明らかにした。本手法は、汎用なアクリル酸メチルを選択的変換部位として用いることができるため、革新的な高分子反応といえる。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、エステル交換反応をリビングラジカル重合に組み合わせたタンデム重合や高分子反応の開発、ならびにこれら新規合成法による機能性グラジエントコポリマーや局所機能化ポリマーの精密合成とその物性や機能の評価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通りである。

1. $Ti(Oi-Pr)_4$ 触媒がリビングラジカル重合の助触媒として作用するとともに、エステル交換反応の触媒としても機能することに着目して、両反応を同一系内で同時に進行させるタンデム重合系を開発した。これによりメタクリル酸エステルを基盤とする機能性グラジエントコポリマーを精密合成できることを見出した。 Ti 触媒の濃度やモレキュラーシーブの利用により重合反応に対するエステル交換の速度を制御すると、ポリマーの傾斜組成を自在に制御することに成功した。また本タンデム重合は、多種多様なメタクリレートとアルコールを適用できるため、親水性やフルオラス性、水素結合性など種々の機能基を狙いの傾斜配列で導入できる。さらに、種々の手法に基づく物性評価・解析により、機能性グラジエントコポリマーは対応するランダムまたはブロックコポリマーとは異なる熱物性や相分離挙動、溶液中の会合挙動、温度応答性を示すことが明らかとなった。
2. $Ti(Oi-Pr)_4$ 触媒によるエステル交換反応を高分子反応に用い、末端選択的エステル交換反応とアクリレート選択的エステル交換反応を開発し、様々なテレケリックポリマーや局所機能化ポリマーの精密合成に成功した。リビングラジカル重合で合成した塩素または臭素末端型ポリメタクリル酸メチルを Ti 触媒とアルコールによりエステル交換すると、両末端にアルコール由来の機能基が導入されたテレケリックポリマーを簡便に合成できることを見出した。さらに、塩素末端型の場合は塩素末端を定量的に保持し、一方、臭素末端型の場合は分子内環化反応により臭素末端が完全に除去されたテレケリックポリマーを選択的に与えた。また塩素末端型テレケリックポリマーは、リビングラジカル重合にてマクロ開始剤として作用し、これにより機能基位置が精密に制御された局所機能化ポリマーの合成へと展開できた。さらに、メタクリレートとメチルアクリレートのランダム共重合体をアクリレート部位選択的にエステル交換できることも見出した。

以上、本論文は、エステル交換反応をリビングラジカル重合に組み合わせた新規タンデム重合と高分子反応の開発、それによるグラジエント・局所機能化ポリマーの精密合成と物性や機能の評価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、平成 29 年 2 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を試問を行って、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。