

京都大学	博士 (工学)	氏名	窪田博之
論文題目	Rational Design of Vinyl Ether Monomers for Control of Topology, Sequence, and Degradability of Polymers (ポリマーのトポロジー, 配列, 分解性の制御のためのビニルエーテルモノマーの合理設計)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>ビニルモノマーの付加重合によって合成されるビニルポリマーの物性は、モノマー種のみならず、側鎖の置換基や一次構造によっても大きく決定づけられる。長さ(分子量)や末端構造はリビング重合によって、側鎖の向き(タクティシティ)は立体特異的重合によって制御可能であるが、形態(トポロジー)やモノマー単位の並び方(配列)の制御は依然難しく、これらの制御並びにこれらの一次構造因子が物性に及ぼす影響の解明は高分子化学における重要な研究課題である。ビニルエーテル(VE)は、側鎖を設計できるビニルモノマーの一種であり、側鎖とビニル基の間に酸素原子一つしかない構造であるため、成長種と側鎖の距離が近く、側鎖構造の設計による高度な成長反応制御が期待できる。また、脱保護可能なビニルエーテルを用いて重合を制御することで、産業的に重要なビニルアルコールユニットに対する高度な一次構造制御にも展開できる。</p> <p>本論文は、VEモノマーの合理的な分子設計によって高分子のトポロジーや配列の高度な一次構造制御を実現し、制御された一次構造に基づく熱物性や分解性について調べた結果をまとめたものであり、諸論と本論3編5章からなる。</p> <p>諸論では、VEモノマーの特徴並びにカチオン重合系、ラジカル重合系について概説し、VEを用いた一次構造制御に関する先行研究を述べるとともに、合理設計したVEの重合によりトポロジーや配列を高度に制御するという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、高効率な環化重合が可能なジビニルエーテル(diVE)を設計し、その環拡大カチオン重合やマレイミドとの交互ラジカル共重合により、「環状環化ポリマー」や「交互環化ポリマー」の合成を達成した。このようなトポロジーや配列が制御された環化ポリマーの熱物性を調べ、制御された一次構造に特有の性質を明らかにした。</p> <p>第1章では、環化重合のためのモノマーとして、リンカーにgem-ジメチル基を導入したdiVEを設計した。リンカー構造の異なるdiVEとの環化重合性の比較から、gem-ジメチル基のThorpe-Ingold効果(環化促進効果)が効率的な環化重合に重要であることを示した。このdiVEのカチオン重合を希釈条件(50 mM)で行うことで、極めて高い環化率(~99%)で環化重合が進行し、(直鎖状)環化ポリマーが得られた。この重合を環状の開始剤を用いて行うことで、環拡大カチオン重合が進行し、環状の主鎖に環状の側鎖が連なった「環状環化ポリマー」が得られた。興味深いことに、環状環化ポリマーは直鎖状環化ポリマーに比べて低いガラス転移温度(T_g)を示した。一般に環状ポリマーは直鎖状ポリマーに比べて高いT_gを示すことが知られているが、剛直な環状の主鎖構造を持つ環状環化ポリマーは折り畳まることが難しく、より大きな自由体積が生じるために直鎖状環化ポリマーよりも低いT_gを示したものと考えられ、トポロジー特異的な物性として興味深いものである。</p> <p>第2章では、第1章で設計した環化重合に適したdiVEを、マレイミドとの交互ラジカル共重合に用いた。両モノマーの仕込み比や重合濃度を検討することで、diVEの一つのビニル基、マレイミド、diVEの残りのビニル基(環化)、マレイミドの順番で付加</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	窪田博之
<p>反応を制御し、制御された配列を持つ「交互環化ポリマー」の合成を達成した。diVE が単独でラジカル重合しないことを利用し、過剰量の diVE 存在下での RAFT 重合において、3 種類のマレイミドを逐次的に添加することで、トリブロック共重合体のワンポット合成も可能であった。縮環構造と 5 員環構造が交互に配列した交互環化ポリマーは、高い T_g と耐熱性を示した。特に短いアルキル置換基を有するエチルマレイミドとの共重合体は、それぞれの単独重合体の T_g から予測される値より 60°C も高い T_g を有することがわかった。こうして縮環構造の形成によって非常に剛直な主鎖骨格が構築されたことが示唆された。</p> <p>第 2 編 (第 3 章, 第 4 章) では、UV 照射による脱保護が可能なオルトニトロベンジルエーテル基を側鎖とするビニルエーテル (<i>oNBnVE</i>) を設計した。重合後の UV 照射によるビニルアルコールユニットへの変換に加え、光脱保護を主鎖分解のトリガーとした光分解性ポリマーの合成にも展開した。</p> <p>第 3 章 では、<i>oNBnVE</i> 及び置換基を有する類縁体を設計し、カチオン重合性を調べた。ニトロ基の電子求引効果により、重合速度はベンジルビニルエーテル (<i>BnVE</i>) に比べて低かったものの、リビング重合が可能であり、分子量と末端基が制御されたポリマーの合成が可能であった。得られたポリマーに対して UV 照射を行ったところ、側鎖の 70% 程度が脱保護されビニルアルコールユニットに変換できた。また、<i>oNBnVE</i> の酢酸付加体を開始剤とするアルキル VE のリビングカチオン重合とポリマー末端の光脱保護を達成し、ビニルアルコールユニットを末端に有するポリビニルエーテルの合成に成功した。</p> <p>第 4 章 では、オルトニトロベンジル基の光脱保護を主鎖分解のトリガーとして利用することを着想し、<i>oNBnVE</i> とパラトルアルデヒド (<i>pMeBzA</i>) のカチオン共重合により交互ポリマーを合成した。得られたアセタール主鎖からなるポリマーは熱や室内光に対しては安定であったが、溶液中のみならず、バルク状態でも UV 照射により迅速に分解することができた。NMR などの構造解析により、光分解がオルトニトロベンジル側鎖の光脱保護と続く不安定なヘミアセタール構造の自発的な開裂により進行したことを確認した。また、この光分解可能な交互共重合体と、光分解しない <i>BnVE</i> と <i>pMeBzA</i> の交互共重合体からなるジブロックポリマーを合成し、片方のセグメントだけを選択的に光分解できることを示した。</p> <p>第 3 編 (第 5 章) では、バルキーかつ変換可能な VE を設計し、かさ高さによって単独重合性を低下させるとともに、電子供与性によってビニル基の電子密度を高め、立体的に空いた成長カチオンに対する反応性を向上させ、交互カチオン共重合の制御に成功した。さらに脱保護可能な側鎖設計によってビニルアルコールと VE からなる交互共重合体の合成を達成した (第 3 編の要旨は公表可能な内容に限定して記載)。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、共重合性や環化重合性、変換性を考慮してビニルエーテル (VE) モノマーを合理的に設計し、適切な重合や重合後変換によるトポロジーや配列を高度に制御した高分子を精密に合成し、制御された一次構造に特異的な熱物性や分解性についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. リンカーに *gem*-ジメチル基を導入したジビニルエーテル (diVE) を設計することで、高効率なカチオン環化重合を達成し、diVE の環拡大カチオン重合により、主鎖と側鎖の両方を環状に制御した「環状環化ポリマー」の合成に成功した。通常、環状ポリマーは直鎖ポリマーより高いガラス転移温度 (T_g) を示すのに対し、環状環化ポリマーは直鎖環化ポリマーより低い T_g を示すことを明らかとした。

2. diVE とマレイミドの交互ラジカル共重合により、規則的な配列と特徴的な縮環トポロジーを有する「交互環化ポリマー」の合成に成功した。縮環構造と5員環構造が交互に配列した交互環化ポリマーは、高い T_g と耐熱性を示した。特に、置換基がエチル基のように短いアルキル基の場合、縮環構造を含む剛直な主鎖の影響が T_g に強く現れ、diVE とエチルマレイミドそれぞれの単独重合体の T_g から予測される値より 60°C も高い T_g を示すことを明らかにした。

3. UV 照射による側鎖の脱保護が可能なオルトニトロベンジルビニルエーテル (*o*NBnVE) を設計し、そのリビングカチオン重合が可能であることを明らかにした。さらに得られたポリマーへの UV 照射により、70%程度のオルトニトロベンジル側鎖が脱保護され、ビニルアルコールユニットに変換できることを示した。

4. *o*NBnVE とパラトルアルデヒドの交互カチオン共重合を行うことで、UV 照射により主鎖が分解できる光分解性ポリマーの合成に成功した。この光分解が、オルトニトロベンジル側鎖の光脱保護によって生成する不安定なヘミアセタール構造の自発的な開裂により進行することを明らかにした。

5. VE の側鎖設計により、これまで報告例のない「側鎖の異なる VE の交互カチオン重合」と「ビニルアルコールと VE からなる交互共重合体の合成」を達成した。

以上、本論文は、VE モノマーの合理設計によって高分子のトポロジーや配列の高度な制御を実現し、制御された一次構造に特有の熱物性や分解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6年2月9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。