

京都大学	博士 (工学)	氏名	牧野 寛
論文題目	Alkenyl Boronates as Vinyl Monomers of Radical Polymerization: Polymer Synthesis and Functions Driven by Chemical Properties of Boron(アルケニルボロン酸エステルのラジカル重合: ホウ素の元素特性に基づく高分子合成と機能)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>含ホウ素化合物はホウ素の空の p 軌道を反映したルイス酸性を示し、隣接元素上のラジカルやアニオン種を安定化する特徴を有する。このようなホウ素の元素特性によって、含ホウ素化合物は反応剤や触媒として利用されてきた。また、ホウ素を含む高分子も興味深い特性を示すことが知られている。例えば、ボロン酸を糖認識部位として利用した刺激応答型ハイドロゲル、ホウ素部位の pH 応答性を利用した分子集合体のモルフォロジー制御、ルイス酸性ホウ素部位を含む再利用可能な高分子触媒などが挙げられる。一方、付加重合による高分子合成では、ビニル基に直結する元素や官能基の種類がモノマーの重合特性や得られる高分子の性質に大きな影響を与える。含ホウ素化合物の特異的な反応性や機能を踏まえ、ビニル基にホウ素が直結したモノマーはホウ素の元素特性を反映した重合挙動、ならびに主鎖に直結したホウ素を活かした新しい高分子機能の発現が期待される。しかし、ビニル基にホウ素が直結したモノマーの重合に関する研究例は限られ、特にそのラジカル共重合性や得られるポリマー (ホウ素が主鎖に直結したポリマー) の特性は知られていなかった。</p> <p>本論文では、これまでほとんどモノマーとして認識されていなかったアルケニルボロン酸エステルに焦点を当て、そのラジカル重合や重合後のホウ素変換による新規高分子合成、主鎖に直結したホウ素を活用した分解性高分子や高分子触媒の創出に関する研究を行った。本論文は緒論と本論 4 編 8 章から構成されている。</p> <p>緒論: ホウ素の基本的な元素特性を交えながら低分子含ホウ素化合物および含ホウ素高分子の研究例について概説したあと、ビニル基にホウ素が直結したモノマーの研究から期待される点と課題を述べるとともに本論文の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: アルケニルボロン酸エステルがラジカル重合において比較的電子豊富な共役モノマーとして振る舞うことを明らかにした。また、得られた高分子のホウ素側鎖の変換によってスチレン-ビニルアルコール共重合体など従来では困難だった共重合体の合成が達成された。新たなモノマー設計によってケトン基、アリール基を有するポリマーの合成も実現した。以下第 1 編の要旨については、第 1、2 章の公表可能な内容に限定して記載した。</p> <p>第 1 章: イソプロペニルボロン酸ピナコールエステル(IPBpin)は様々なビニルモノマーとラジカル共重合可能で、特に電子不足モノマーと良い共重合性を示した。また、量子化学計算によってホウ素の p 軌道が成長ラジカルを安定化し、SOMO のエネルギー準位がスチレンと同程度であって、IPBpin が比較的電子豊富な共役モノマーとして振る舞うことを明らかにした。さらに、IPBpin-スチレン共重合体の酸化反応によって、従来では困難だった α-メチルビニルアルコール-スチレン共重合体の合成が達成された。</p> <p>第 2 章: 第 1 章の結果を踏まえ、ビニルアルコールの新たな前駆体モノマーとしてビニルボロン酸ピナコールエステル(VBpin)の重合と側鎖変換を検討した。ビニルアルコール前駆体として使われる酢酸ビニルは非共役モノマーであり、スチレンなどの共役モノマーとの共重合は困難であるが、共役モノマーの性質を示す VBpin は共役モノマーとの共重合が可能であった。こうして得られた VBpin-スチレン共重合体のホウ素側鎖を酸化することで、ビニルアルコール-スチレン共重合体の合成に成功した。また、そのガラス転移温度や溶解性は組成比によって変化した。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	牧野 寛
<p>第 2 編：主鎖に直結したホウ素側鎖をトリガー部位として用いるビニルポリマーの分解反応を検討した。ホウ素側鎖の活性化を介した炭素-ホウ素結合のホモリシスを経た主鎖ラジカルの生成と、続く β-開裂によって、主鎖が炭素-炭素結合のみからなるビニルポリマーの分解が達成された。このポリマーは複数の外部刺激を組み合わせて分解されることから、安定性と分解性を両立できるポリマーとして意義深い。</p> <p>第 4 章：フッ化物イオンと金属酸化物を刺激に用いて、ホウ素側鎖を有するポリマーの主鎖分解を試みた。MMA-IPBpin 共重合体をフッ化テトラブチルアンモニウム、カテコールおよびマンガン酸化剤と混合して 120 °C に加熱したところ、数平均分子量は明確に減少した。分解後にオレフィン末端オリゴマーが生成したことから β-開裂の進行を確認し、対照実験からホウ素側鎖が分解トリガーとして働いていることを明らかにした。</p> <p>第 5 章：ルイス塩基と光反応の協働的な二重刺激による高分子分解を実現した。第 4 章の分解条件に比べて温和な条件で主鎖切断が可能であり、メタクリレートのみならずアクリレートの主モノマーとする共重合体の分解にも成功した。また、光源の ON-OFF による分解の制御や、化学架橋を有するオルガノゲルの分解にも展開できた。</p> <p>第 3 編：VBpin と無水マレイン酸(MAH)の交互性の高い共重合体[poly(VBpin-co-MAH)]が、主鎖に直結したルイス酸性ホウ素と隣接する酸無水物ユニットの側鎖間相互作用に基づいた酵素様触媒機能を示すことを発見した [第 3 編 (第 6 章と第 7 章) の要旨については、公表可能な内容に限定して記載した]。</p> <p>第 4 編第 8 章：アニオン重合の停止剤としてトリアルコキシボランを用いることで、定量的な末端ボリル化反応を達成した。停止剤の種類によって、Bpin 基のみならず保護基を持たないボロン酸の導入も可能であった。また、続く酸化反応によって Bpin 基を水酸基に変換可能であり、末端水酸基から開環重合をすることでジブロック共重合体の合成も達成した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、アルケニルボロン酸エステルのラジカル重合性を解明し、あわせてホウ素の変換性を活用することで、従来では困難であった高分子合成、およびホウ素特性を活用する高分子機能創出を行なった研究成果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. アルケニルボロン酸エステルのラジカル共重合ならびに量子化学計算の結果から、アルケニルボロン酸エステルが比較的電子豊富な共役モノマーとして振る舞うことを明らかにした。
2. 得られる高分子の主鎖直結ホウ素側鎖は様々な官能基に置換可能であり、スチレン-ビニルアルコール共重合体や位置規則的なポリケトンなど、従来では合成が難しかった高分子の合成が達成された。
3. ルイス酸性ホウ素が求核剤によって活性化される性質を活かし、主鎖直結ホウ素側鎖をビニルポリマーの主鎖分解トリガーとして利用する新しいコンセプトを実証した。フッ化物イオンとマンガン試薬、もしくはルイス塩基と光反応という協働的な二重刺激を使うことで、安定性と分解性を両立させた。
4. ビニルボロン酸ピナコールエステルと無水マレイン酸の共重合体において、主鎖直結ホウ素が隣接する酸無水物骨格と五員環形成を介して側鎖間で相互作用し、無水マレイン酸ユニットが活性化されることを発見し、その酵素様の触媒機能を明らかにした。

以上、本論文ではアルケニルボロン酸エステル類のラジカル(共)重合挙動を実験的・理論的な面から明らかにした。得られた高分子のホウ素側鎖を他の元素に置き換えることにより従来法の制約を超えた高分子合成を実現するのみならず、刺激応答型主鎖分解や側鎖間相互作用を介した高分子触媒など、主鎖直結ホウ素の特性を活かした機能材料開発についても報告しており、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。