

京都大学	博士（工学）	氏名	鈴木 宏史
論文題目	Design of Side-Chain Replaceable Vinylboron Monomers toward Precision Polymer Synthesis beyond Conventional Synthetic Limitations (従来法における制約を超えた精密高分子合成を実現する含ホウ素ビニルモノマーの分子設計と側鎖置換反応)		
(論文内容の要旨)			
ビニル化合物の連鎖重合において、ビニル基に直接結合した元素・官能基の特性は重合活性種の挙動に影響し、適用可能な連鎖重合様式を決定する。また、連鎖重合様式によって重合の制御性、共重合性、さらに立体特異性も大きく異なる。これらの事実は連鎖重合で制御可能なポリマーの一次構造に一定の制約があることを意味する。もし、ビニル基に直結した元素を重合後に別の元素・官能基へと置換できるモノマーを開発できれば、この制限を打破できる可能性がある。最近、申請者の所属する研究室と他研究室からボロン酸ピナコールエステル、あるいは 1,2-アザボリンをビニル基上に有するモノマーの連鎖重合と重合後のホウ素側鎖の変換を活用した新しい高分子合成技術が報告され、ホウ素直結ビニル化合物（含ホウ素ビニルモノマー）が連鎖重合の制約を打破するモノマーとなる可能性が示された。一方、有機合成分野では、含ホウ素化合物の反応性がホウ素上の保護基によって精密に制御できることが広く知られている。したがって、重合の制御性、共重合性、さらに立体特異性に影響を及ぼすようにホウ素上の保護基構造を積極的に設計できれば、従来法の制約を超えた精密高分子合成の実現が期待される。 本論文では、含ホウ素ビニルモノマーのホウ素上保護基を設計することで、重合の制御性、共重合性、さらに立体特異性を制御し、重合後の側鎖置換反応によって、従来の制約を超えた多様な高分子の精密合成を達成した。本論文は、緒論と本論 3 編 6 章から構成されている。 緒論：ビニル化合物の連鎖重合の概略と本質的制約および有機ホウ素化合物を用いた有機合成におけるホウ素保護基の種類とその役割について概説した後に、含ホウ素ビニルモノマーの重合と変換についてこれまでの報告をホウ素上保護基構造に着目しながら整理した。さらにホウ素上保護基の合理設計によって従来法の制約を超えた精密高分子合成を実現する研究目的を掲げ、本論文の構成と概説を述べている。 第 1 編：アントラニルアミド保護基をホウ素上に導入した含ホウ素ビニルモノマーを設計し、汎用モノマーとのラジカル共重合と、続く側鎖置換により従来法では合成が困難な種々の共重合体を合成した。さらにアミド窒素上の置換基の違いが生成ポリマーの立体規則性に大きな影響を及ぼすことを明らかにし、様々な立体規則性を持つポリ（ビニルアルコール）（PVA）の合成を達成した。 第 1 章：様々なホウ素上保護基を有する含ホウ素ビニルモノマーのラジカル重合性を検討し、アントラニルアミド保護型ビニルボロン酸（VBaam）が最も高い重合活性を示すことを見出した。量子化学計算による成長反応解析から、保護基間で働く水素結合が重合を促進していることが示唆された。さらに汎用モノマーとの共重合へ展開し、ホウ素側鎖の定量的な酸化反応または脱ホウ素水素化反応によって、ビニルアルコール-スチレン共重合体やエチレン-アクリレート共重合体といった従来法による合成が困難な種々の共重合体の合成を達成した。 第 2 章：アミド基窒素上に様々な置換基を導入したアントラニルアミド保護型ビニルボロン酸を設計し、重合挙動における劇的な置換基効果を見出した。無置換体の VBaam は単独重合においてバックバイティング型の連鎖移動反応が頻発し、分岐ポリマーを与えたのに対し、置換基を導入したモノマーではこのような副反応が抑制され、重合			

後酸化によって直鎖 PVA が得られた。さらに、得られた PVA の立体規則性は置換基の構造に応じて大きく変化し、メチル基や *n*-ブチル基のような小さなアルキル基ではアタクチック PVA が、イソブチル基やネオペンチル基といった嵩高いアルキル基を用いた場合はアイソタクチック PVA が生成した。変換前ホウ素ポリマーの円二色性測定から、嵩高いアルキル基の導入によってポリマー主鎖にらせん構造が誘起され、アイソタクチック選択性が発現していることを明らかにした。その後、制御重合を活用することでアタクチック鎖とアイソタクチック鎖からなるステレオブロック PVA を合成し、制御された立体規則性を反映した特異的な結晶化挙動を発見した。

第 3 章：アミド上置換基として不斉炭素を含むテトラヒドロフラン（THF）環構造を有するモノマーを設計し、その重合挙動を検討した。前章とは異なり、本モノマーの単独重合と続く酸化反応により得られた PVA の立体規則性はシンジオタクチックに制御され、規則性の度合いはモノマーの光学純度に大きく依存した。二次元 NMR 測定や量子化学計算に基づく解析から、この特異な重合挙動が嵩高い THF 環とビニル基が非古典的水素結合によって近接した特異なモノマー配座に起因することを明らかにした。さらに、アタクチック鎖とシンジオタクチック鎖からなるステレオブロック PVA を合成し、固体状態および溶液状態における特徴的な結晶化挙動について評価した。

第 2 編：含ホウ素ビニルモノマー同士のラジカル共重合と側鎖変換による PVA 一次構造の精密制御手法を確立した。得られた PVA 誘導体の特異的な結晶化挙動や溶液状態における溶解性・自己集合挙動を評価し、PVA 物性の精密制御を実現した。

第 4 章：アミド基上に 2-メトキシエチル基を持つアントラニルアミド保護型ビニルボロン酸（VBaam-MOE）とイソプロペニルボロン酸ピナコールエステルの共重合と続くホウ素側鎖の酸化により、主鎖に α メチル基を部分的に導入した PVA を合成した。本合成系ではモノマー仕込み比を変えることで α メチル基導入率を幅広い範囲（16 ~ 93 mol%）で制御できた。得られたメチル化 PVA の物性を評価し、両ホモポリマーが結晶性を示すのに対し共重合体は全て非晶性であること、特定の組成を有する共重合体が水中および有機溶媒中で異なる温度応答性を示すことを明らかにした。

第 5 章：アントラニルアミド保護基のアミド上置換基の有無に応じて重合時のバックバイティング型連鎖移動反応の挙動が変化することに着目し、PVA に対して任意の割合で分岐構造を導入する合成系を確立した。直鎖ポリマーを与える VBaam-MOE と分岐ポリマーを与える VBaam を様々な仕込み比で共重合し、その後ホウ素側鎖を酸化することで、0%から 5%の分岐を有する PVA の合成を達成した。その後の物性評価から、わずかな分岐の導入によって PVA の結晶性が徐々に低下し 4%以上の分岐を有する場合には結晶性が完全に消失することを見出した。

第 3 編第 6 章： α 位にメチル基を有するイソプロペニル型ホウ素モノマーについて、保護基がモノマーの重合性および生成ポリマーの解重合性に与える影響を検討した。嵩高く剛直な保護基である 1,8-ジアミノナフタレンの導入により天井温度が低下し、保護基設計による天井温度制御が可能であることを見出した。さらに得られるポリマーの溶液を加熱するだけでポリマーからモノマーが再生する解重合挙動を発見し、量子化学計算による解析から、主鎖の熱的開裂に続く 1,2-ホウ素シフトが解重合性の鍵であることを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、合理設計した含ホウ素ビニルモノマーのラジカル重合と側鎖置換反応によって、従来の合成制約を超えた高分子の精密合成を実現し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. 種々のホウ素上保護基を有する含ホウ素ビニルモノマーのラジカル重合性を調査し、アントラニルアミドをホウ素上に導入したモノマー (VBaam) が最も高い重合活性を示すことを明らかにした。重合速度における溶媒効果や量子化学計算による成長反応解析から、保護基間で働く水素結合の重合促進効果を解明した。さらに VBaam と汎用モノマーの共重合と続く側鎖変換反応により、従来法による合成が困難とされる種々の共重合体の合成を達成した。

2. VBaam のアミド上置換基の設計を通じて立体規則性の自在制御を達成し、同時に立体規則性の制御機構を明らかにした。嵩高いアルキル基を導入した際はポリマー主鎖のらせん形成に伴うアイソタクチック選択性が、酸素を含む特定の環状置換基を導入した際は分子内非古典的水素結合による特異的な置換基配座によってシンジオタクチック選択性が発現することを見出した。得られたポリマーのホウ素側鎖を酸化することで立体規則性ポリ (ビニルアルコール) (PVA) を合成し、立体規則性に起因する特異的な結晶化挙動を観察した。

3. 含ホウ素ビニルモノマー同士のラジカル共重合と側鎖変換により、従来困難であった PVA の構造修飾を達成した。 α メチル基を有する含ホウ素イソプロペニルモノマーの活用および保護基設計による連鎖移動反応の有無の制御により、PVA 主鎖に疎水性メチル基や分岐構造を任意の割合で導入することに成功した。合成した PVA 誘導体の特異的な結晶化挙動や温度応答性を評価し、PVA の一次構造と物性の関係を詳細に解明した。

4. α メチル基を有するイソプロペニル型ホウ素モノマーのラジカル重合についてホウ素上保護基の影響を調査し、保護基の嵩高さの増加に伴い天井温度が顕著に低下することを見出した。さらに得られたポリマーの熱分解性を検討し、1,8-ジアミノナフタレンを導入したホウ素ポリマーが特異的に、溶液中 150 °C 以上の高温条件でモノマーへと選択的に解重合することを明らかにした。

以上、本論文ではホウ素上保護基の分子設計を通じて含ホウ素ビニルモノマーの重合特性を様々な観点から俯瞰し、従来法では困難であった一次構造が制御されたポリマーの精密合成を達成した。一次構造制御に基づく物性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 8 年 2 月 24 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。