

京都大学	博士（工学）	氏名	金澤 共晃
論文題目	Polymer Synthesis via Radical Polymerization of Alkenyl Boronates and Pendant Transformation Based on Unique Reactivities of Boron (ホウ素の特異な反応性に基づくアルケニルボロン酸エステルのラジカル重合と側鎖変換による高分子合成)		
(論文内容の要旨)			
ラジカル重合に用いられるモノマーにおいて、ビニル基に直結した側鎖元素・官能基は重合性に大きな影響を与えることが知られている。例えば、重合中における連鎖移動挙動、共重合によって得られるポリマーの組成やユニット配列、可逆的不活性化ラジカル重合 (RDRP) 系における制御の可否、解重合性や天井温度、などは側鎖元素の種類によって大きく異なる。広く用いられるビニルモノマーの側鎖元素は多くの場合炭素、酸素、窒素、塩素であるが、2019 年に著者の所属研究室において、ホウ素がビニル基に直結した構造を持つイソプロペニルボロン酸ピナコールエステル (IPBpin) のラジカル重合性が見出された。さらに、重合後に側鎖ホウ素を別の官能基に置き換えることで、ポリ(α-メチルビニルアルコール)など従来合成困難であったポリマーの合成に成功している。この成果は、ホウ素を持つモノマーによって従来の高分子合成の制約を打破できる可能性を示唆しているが、ホウ素側鎖モノマーのラジカル重合特性はよくわかっていない。ホウ素がラジカル重合特性に与える影響に加えて、ポリマー主鎖に直結したホウ素の変換性を操ることで、ホウ素特性を活かしたユニークな高分子合成が可能になると期待できる。 本論文では、ビニル基にホウ素が直結した種々のアルケニルボロン酸エステルモノマーのラジカル重合挙動を解明するとともに、得られたポリマーの側鎖ホウ素の変換により、これまで合成が困難であった様々なポリマーを得ることに成功した。本論文は、緒論と本論 3 編 6 章から構成されている。 緒論：ラジカル重合挙動に関して、モノマーのビニル基に直結した側鎖元素・官能基の影響を概説した後に、ビニル基にホウ素が直結したモノマーの重合と変換についてこれまでの研究成果・未解明の課題を整理し、アルケニルボロン酸エステルのラジカル重合挙動の解明と重合後変換によって従来困難であった高分子合成を達成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説を述べている。 第 1 編：IPBpin に対して RDRP 手法の一つである可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を検討し、分子量や末端構造を制御した。その後、末端と繰り返し構造中のホウ素側鎖を選択的に変換し、末端官能性ポリマーを合成した。加えて、原子移動ラジカル重合 (ATRP) による重合制御と末端の活性化を起点とした解重合を達成した。 第 1 章：IPBpin の RAFT 重合における適切な連鎖移動剤 (CTA) を調べた。共役モノマーに適したトリチオカーボネート型の CTA を用いた場合、分子量分散度は小さく、重合が制御された。量子化学計算の結果、成長ラジカル種と CTA に連鎖移動した後のラジカル種のエネルギー差が重要であることが示され、IPBpin の共役モノマーとしての性質が明らかになった。さらに、コバルト錯体を触媒とした末端オレフィン化反応によって RAFT 切片の除去も可能であった。 第 2 章：第 1 章で合成した末端オレフィンポリマーは、繰り返し構造中に C(sp³)-B 結合を、末端にのみ C(sp²)-B 結合を有する。C(sp²)-B 結合は C(sp³)-B 結合と比較して鈴木-宮浦クロスカップリングの反応性が高いことを利用し、末端選択的なカップリングと繰り返し構造の水酸化基化を独立して行い、他の手法では合成困難な末端官能性のポリ(α-メチルビニルアルコール)の合成に成功した。			

京都大学	博士（工学）	氏名	金澤 共晃
第3章：炭素-ハロゲン結合の可逆的活性化に基づく ATRP によって IPBpin のラジカル重合を制御した。また、重合温度を上げると重合性が明らかに低下した結果を見逃さず、IPBpin が比較的低い天井温度を示すことを明らかにした。具体的には臭素を末端に有するポリ IPBpin に対して比較的高い温度で金属触媒を反応させると、NMR 解析から時間とともにモノマーである IPBpin が生成し、この生成割合は GPC から算出されるポリマーの減少率と一致した。また、α 位にメチル基を有するポリメチルメタクリレートと解重合挙動を比較すると、ポリ IPBpin の解重合性は高いことがわかった。ケミカルリサイクル可能な持続性ポリマーとして期待できる。 第2編第4章：α-メチル基を持たないビニルボロン酸ピナコールエステル(VBpin)の単独ラジカル重合において、バックバイティング型の連鎖移動反応が起こり、分岐ポリマーが生成することを明らかにした。さらに、得られたポリマーのハウ素側鎖を水酸化し、分岐構造を有するポリビニルアルコール (PVA) の合成に成功した。一般的な PVA 前駆体モノマーである酢酸ビニルの重合では、バックバイティング型の連鎖移動反応はほとんど起こらず、得られる PVA は直鎖構造を持つため、分岐構造を有する PVA の合成例はこれまでなかった。さらに分岐 PVA の物性（水溶性、結晶性）を直鎖 PVA と比較した。 第3編：エチレン、酢酸ビニルなどの非共役モノマーと種々のハウ素モノマーの共重合挙動に関して詳細に検討し、α 位のメチル基の有無やハウ素上保護基構造が共重合性に与える影響を明らかとした。さらに、得られたポリマーのハウ素側鎖を変換することで水酸化ポリエチレンやボロン酸を有する共重合体を合成した。 第5章：VBpin および IPBpin とエチレンのラジカル共重合を 80 bar の加圧条件下において検討した。IPBpin を用いた場合に VBpin と比較してより高分子量の共重合体を得られ、約 5 mol%のハウ素ユニットの導入に成功した。また、各重合時間における共重合組成はほぼ一定であり、ハウ素ユニットは各ポリマー鎖に分散して導入されていることが示唆された。さらにハウ素側鎖の酸化によってこれまで合成例の無いエチレン-α-メチルビニルアルコール共重合体の合成に成功した。重合後変換による水酸基導入によってポリエチレン鎖の結晶融解に対応する融点は大きく変化し、水酸基導入による結晶性の変化が明らかとなった。 第6章：酢酸ビニルとハウ素モノマーのラジカル共重合を検討したところ、ハウ素上保護基の構造によって共重合挙動が大きく変化した。ピナコール等の三配位ハウ素を形成する保護基を有するハウ素モノマーは酢酸ビニルに対して優先的に消費され、酢酸ビニルとの共重合性が低いことが分かった。一方で、四配位ハウ素を形成する保護基を用いた場合、ハウ素モノマーと酢酸ビニルの両方が効率的に消費され、共重合性が大きく向上した。<i>N</i>-ビニルピロリドンとの共重合においても同様の傾向が確認された。四配位ハウ素を形成する保護基を用いた場合ハウ素の空の p 軌道とビニル基の共役の影響が小さくなり、結果としてハウ素モノマーが非共役モノマーとしての性質を持ったためと考えられる。また、ハウ素上の脱保護基によって主鎖にボロン酸が直結した共重合体を合成し、PVA との相互作用によるハイドロゲル生成に成功した。			