

京都大学	博士（工学）	氏名	黒田 啓太
論文題目	Polymer Backbone Construction beyond Addition Polymerization Enabled by Isomerization and Post-Polymerization Transformation for Monomer Side Chains (モノマー側鎖の異性化・後変換による付加重合の制約を超えたポリマー主鎖構築)		
(論文内容の要旨)			
生体内で合成される生体高分子の一つであるペプチド（タンパク質）は水素結合が可能なアミド結合を繰り返し有する主鎖と、様々な官能基を有する側鎖から構成されており、主鎖・側鎖の両者が構造形成、振る舞い、さらには機能発現において重要な役割を担っている。一方、合成高分子においては、その特性を主として決定づけるのは主鎖または側鎖のいずれか一方であることが多い。例えば、付加重合で得られる高分子は、その主鎖は炭素-炭素結合に限られるが、側鎖構造の自由度は高く、特性発現には側鎖の種類や組み合わせが重要である。一方、逐次重合および開環重合で得られる高分子は主鎖が特性の根幹を担うことが多い。また、近年の高分子材料開発においては持続性の観点から、使用後に分解可能な高分子の開発が求められているが、付加重合で得られる高分子は安定性に優れる一方で分解が困難な高分子であり、分解性の付与が重要な課題となっている。 本論文では、このような背景に基づき、ラジカル重合に用いるモノマーの側鎖を合理的に設計し、重合過程における異性化反応および重合後の変換反応によって単純な炭素-炭素結合の繰り返しにとどまらない主鎖構造を有する高分子の合成を達成した。特に、付加重合で得られる高分子の特徴である「側鎖構造の自由度」を維持したまま主鎖構造を多様化できる点に本研究の独自性がある。本論文は、緒論と本論 3 編 5 章から構成されている。 緒論：付加重合の特徴と、付加重合で得られるポリマーの主鎖構造の制約について概説した後に、開環反応や異性化反応を伴う付加重合によって炭素-炭素結合以外の結合を主鎖に含む高分子を合成した事例を整理した。そこから新しい異性化ラジカル重合と重合後変換に基づく新しいタイプの主鎖構造を有する高分子の合成を提案し、ついで本論文の構成と概説を述べている。 第 1 編：ラジカル活性種の異性化を受ける結合としてベンジル基側鎖、単独ラジカル重合性は乏しく共重合が可能なモノマー種としてビニルエーテル（VE）に着目し、ベンジルビニルエーテル（BnVE）を用いた異性化ラジカル共重合を検討した。ビニル基の電子密度が低い共役モノマーであるペンタフルオロフェニルアクリレート（PFA）を組み合わせるラジカル共重合を行い、得られる共重合体の構造を NMR で詳細に調べた結果、主鎖に周期的にエーテルを含む配列制御高分子が生成していることを見出した（図 3）。得られたポリマーは主鎖エーテルに由来した酸分解性を有し、VE の側鎖設計によって分解性の制御も可能であった。 第 1 章：BnVE と PFA のラジカル共重合を行ったところ、2:1 (PFA:BnVE) の消費割合で両モノマーがポリマー中に組み込まれることが分かった。反応性比、生成ポリマーの二次元 NMR による構造解析、制御重合で得られたポリマーの MS 解析から、PFA 末端の成長ラジカルが前末端の BnVE の水素を引き抜き抜く 1,5-HAT によってラジカル種の極性変換が起こり、PFA が連続して反応することで、特異的な AAB（A: PFA, B: BnVE）周期配列共重合が進行していることを明らかにした。この異性化によって BnVE 側鎖のベンジルエーテル構造が主鎖に周期的に導入される。また、得られたポリマーの PFA 側鎖は主鎖構造を維持しつつアルコールやアミンを用いて定量的に任意のエステルやアミドに変換可能であった。主鎖に周期的に導入されたことで、生成ポリマーは熱的に十分な安定性を示しながら、酸で分解可能であった。 第 2 章：第 1 章で見出した BnVE と PFA の異性化共重合に対し、ビニルエーテルの側鎖構造を変			

京都大学	博士（工学）	氏名	黒田 啓太
えることで、側鎖が異性化率および共重合性に与える影響を調べた。VE 側鎖を変えることで、異性化率は大きく変化し、またモノマー消費の周期性も変化した。例えば異性化後のラジカル種を安定化可能なエステル基を有するビニルエーテルを用いても異性化は起こったが、異性化率は BnVE と比較して低下した。一方、ナフタレン基を有するビニルエーテルから合成された共重合体は BnVE と同様の異性化率と消費周期性を示し、アルコール混合溶液中でナフタレン吸収波長の光 ($\lambda = 280$ nm) を照射すると分解した。このように、VE の置換基が異性化共重合に与える影響のみならず、生成ポリマーの物性に与える影響を明らかにした。 第 2 編：本編では、重合中に異性化反応が連続して起こる「カスケード異性化ラジカル重合」を志向したモノマーを設計し、付加重合によってアミド構造を主鎖に有する高分子の合成を達成した。具体的には二重結合への付加反応で生成する成長ラジカル種が、側鎖に対してカスケード異性化反応を引き起こすようにアクリルアミドモノマー誘導体を設計し、主鎖にアミドとエーテルを有する高分子の合成を実現した（図 4）。さらに、同じ側鎖を有するモノマーの交互共重合によって主鎖にアミド結合とエーテル結合を周期的に有する共重合体の合成を達成した。 第 3 章：1,4-Smiles 転移反応 (SR) と水素原子移動反応 (HAT) の二種類の異性化反応が連続して起こるカスケード異性化重合を志向し、ベンゼンスルホニルアミドとベンジルエーテルを側鎖に有する N,N-二置換アクリルアミド (Am1) を合成した。ここで Am1 の成長ラジカル種へ、Smiles 転移によって側鎖のベンゼンスルホニル基のフェニル基が移動し、続く脱 SO₂ によるアミジルラジカル生成、ついで 6 員環遷移状態を経由する分子内 HAT によってベンジルラジカルへと異性化するように設計した。実際に異性化反応とモノマーへの付加反応が繰り返し起こり、アミド基とベンジルエーテルを主鎖に含むポリマーが合成され、得られたポリマーは熱的に安定でありながら酸によって分解可能であった 第 4 章：本章では第 3 章で見出したカスケード異性化重合に加えて、コモノマーとの交互成長によって新しい主鎖構造を有する周期配列高分子の合成を目指した。Am1 の α 位にメチル基を導入したアクリルアミドモノマー (MAm1) を設計し、PFA とのラジカル共重合を検討した。MAm1 へのラジカル付加後にカスケード異性化反応がほぼ定量的に進行し、得られるベンジルエーテルラジカルから PFA への交差成長が進行し、再度 MAm1 へ付加し、重合サイクルが回ることで周期的な主鎖構造を有するポリマーが得られることを見出した。さらに、PFA 側鎖はアミンによって任意の置換基を有するアクリルアミド側鎖へと変換可能であり、複雑な主鎖構造と任意の側鎖構造を周期的に有する新規周期配列高分子の合成を達成した。 第 3 編：本編では、ラジカル交互共重合と後変換反応によってケトンの主鎖に有する周期配列共重合体の合成に成功した。得られた共重合体はバルクにおいて配列特異的な光分解性を示した。 第 5 章：トリメチルシロキシ基とメトキシ基を有するブタジエンモノマー (SBD) と PFA のラジカル共重合を行うと、SBD ユニットは選択的に 1,4 付加で導入され、両ユニットが精密に交互に組み込まれた共重合体を得られた。その後、アミンを作用させると、PFA 側鎖に対するアミノリシス反応に連動して、SBD のトリメチルシロキシ基に対する脱シリル化反応が起こり、ケト-エノール互変異性によってアクリルアミド・ケトン・メチルビニルエーテル単位が周期的に並んだ交互三元共重合体を得ることに成功した。また、得られた共重合体はバルクにおける光分解性を有しており、隣接するアミド基によるケトンのカルボニル基の活性化や、メトキシ基によるラジカル捕捉効果が相乗的に働くことで分解反応が促進されることを明らかにした。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ラジカル重合性モノマーの側鎖設計に基づく、重合中の異性化、または重合後の変換によって、高分子の新規主鎖構築に関する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. ビニル基の電子密度が高い非共役モノマーであるベンジルビニルエーテル (BnVE) の特異的な側鎖間におけるラジカル異性化反応を伴う新規異性化ラジカル共重合性を見出し、ビニル基の電子密度が低い共役モノマーであるペンタフルオロアクリレート (PFA) と組み合わせたラジカル共重合を行い、得られる共重合体の構造解析によって、主鎖に周期的にエーテルを含む高分子が生成していることを明らかとした。また、得られたポリマーは付加重合系ポリマーの特徴である熱安定性を示しながら、従来の付加重合系ポリマーが持たない酸分解性を有していることを明らかとした。合成困難な VE の置換基を変更することで、異性化共重合に与える影響のみならず、生成高分子の物性、特に分解特性に与える影響を明らかにした。

2. 重合中に異性化反応が連続して起こるカスケード異性化ラジカル重合を志向したモノマーを設計し、付加重合によってアミド構造を主鎖に有する高分子の合成を達成した。成長ラジカル種が側鎖に対して 1,4-Smiles 転移反応、脱 SO₂ 反応、1,5-水素原子移動反応を引き起こすようにアクリルアミドモノマー誘導体を設計し、カスケード異性化反応に基づき、主鎖にアミドとエーテルを有する高分子の合成を実現した。さらに、メタクリルアミド型モノマーを設計し、PFA とのラジカル交互共重合へ展開することで、主鎖にアミドとエーテルを有しつつ、側鎖に任意の置換基を導入可能な周期配列共重合体の合成を達成した。

3. トリメチルシロキシ基とメトキシ基を有するブタジエンモノマー (SBD) と PFA のラジカル共重合において、SBD が 1,4-位置選択的に、また SBD と PFA が交互に主鎖に導入されることを明らかとした。さらに、重合後に隣接基効果に基づくカスケード側鎖変換反応を行うことでアクリルアミド・ケトン・メチルビニルエーテル単位が周期的に並んだ交互三元共重合体を得ることに成功した。また、得られた共重合体はバルクにおける光分解性を有しており、隣接するアミド基によるケトンのカルボニル基の活性化や、メトキシ基によるラジカル捕捉効果が相乗的に働くことで分解反応が促進されることを明らかにした。

以上、本論文では異性化および変換反応が可能なモノマーを設計し、単独ラジカル重合、あるいは共重合によって、側鎖間異性化ラジカル共重合、カスケード異性化ラジカル(共)重合、隣接基効果に基づくカスケード側鎖変換反応、など単純な付加重合に連動する反応を制御し、付加重合の制約を超えたポリマー主鎖構築を達成した。付加重合の特徴である側鎖設計の自由度を維持しながら、逐次重合あるいは開環重合で構築されるような主鎖構造を有する新しい高分子の合成を報告しており、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。