



Title	Design and Control of Novel Naphthalene-Containing Polymers via Living Cationic Polymerization
Author(s)	Shinke, Yu
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26244
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

〔 題 名 〕

Design and Control of Novel Naphthalene-Containing Polymers
via Living Cationic Polymerization
(リビングカチオン重合によるナフタレン環含有ポリマーの設計と制御)

学位申請者 新家 雄

機能性高分子材料が様々な分野で用いられるようになり、特異的な用途に応じた高分子の精密な設計が重要となってきた。その中で芳香環は、あらゆる生体分子、合成分子の基本骨格となる部位であり、高分子鎖に導入することで、高い耐熱性、剛直性、疎水性、豊富な電子密度、特異的な光学特性などの機能性を付与できる。特に共役系の広いナフタレン環ではそれらの物性をさらに向上できるため、工業的にも有用である。しかし一方、反応性の面では、カチオン重合における副反応である求電子置換反応において、ナフタレン環はベンゼン環よりも数十倍から数万倍もの高い反応性を有するために、ナフタレン環含有モノマーの重合制御は困難とされてきた。そこで本論文では、これまでに達成されなかったナフタレン環含有モノマーのリビングカチオン重合に有効な開始剤系の設計を行うとともに、ナフタレン環の特徴を生かした新規機能性ポリマーの精密合成を目指した。

本論文の第 I 部では、2 つのタイプのナフタレン環含有モノマーのリビングカチオン重合を検討した。まず側鎖にナフトキシ基を有するビニルエーテル型モノマーの重合を検討した。 β 置換型モノマーは適切な条件下で制御重合が進行したが、 α 置換型モノマーでは副反応が頻発した。この原因を探るため、モデル化合物の量子化学計算を行ったところ、置換位置によって環上の HOMO 軌道エネルギーが異なることが原因だと分かった。次に第 2 のカチオン重合性モノマーとしてビニルナフタレン誘導体に着目した。対応するスチレン誘導体のリビングカチオン重合が進行する条件で重合を行ったところ、やはり副反応が頻発した。そこで生長反応と求電子置換反応との活性化エネルギーの差に着目し、重合温度を下げることで初めて重合の制御を達成した。

第 II 部では、第 I 部で得られた知見を基に、ナフタレン環の特徴を生かした新規機能性ポリマーの精密合成を検討した。まず、これまでナフタレン環由来の副反応の抑制に主眼をおいていたが、逆に頻繁に起きるこの反応を利用したグラフトコポリマーの合成を設計した。制御された構造のナフタレン環含有ポリマーを、最適条件下で *p*-アセトキシスチレンや *p*-クロロスチレンのような反応性の高いカチオンを生成するスチレン誘導体のリビングカチオン重合系中に添加したところ、生長炭素カチオンとナフタレン環との Friedel-Crafts 型反応により、制御されたグラフトコポリマーが高効率に合成できた。この結果、反応点の導入や精製などの多段階の操作を必要としない、簡便なグラフトコポリマーの精密合成法が確立された。一方、従来とは異なる pH 応答性ポリマーの合成のため、電子求引性基のカルボン酸エステル基をナフタレン環上に導入したモノマーを設計し、そのリビングカチオン重合を検討した。その側鎖エステル基をカルボン酸に変換したポリマーは、アルカリ性領域では水に可溶であるが、酸性側では不溶となる pH 応答性を示した。これは、カルボン酸の解離状態が pH によって変化し、酸性側では疎水性が非常に大きくなって凝集、沈殿するためである。この変化は、ベンゼン環を導入したポリマーは pH 6.5 で変化するのに対し、多分野で有用とされる pH 7.0 付近で非常に高感度に起こることがわかった。また、異なる pH 応答性セグメントや温度応答性セグメントと組み合わせることで、多段階の刺激応答挙動を示すポリマーも合成された。

以上のように本研究では、ナフタレン環含有ポリマーのカチオン重合による精密合成と、その性質を生かした新規機能性ポリマーの精密合成が可能になった。今後、本研究から得られた知見を基に、ナフタレン環の優れた特性をさらに生かしたポリマーの精密合成や、共役系がより広いアントラセンやピレンなどの官能基を有するポリマーの精密合成への展開が期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (新 家 雄)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	青 島 貞 人
	副 査	教 授	山 口 浩 靖
	副 査	准 教 授	金 岡 鐘 局
	副 査	准 教 授	橋 爪 章 仁
論文審査の結果の要旨			
<p>最近、機能性高分子材料が様々な分野で用いられるようになり、特異的な用途に応じた高分子の精密設計が重要となってきた。その中で芳香環は、多くの生体分子・合成分子の基本骨格となる部位であり、高分子鎖に導入することで、高い耐熱性、剛直性、疎水性、豊富な電子密度、特異的な光学特性などの機能性が付与できる。特に共役系の広いナフタレン環ではそれらの物性をさらに向上できるため、工業的にも有用である。しかし一方、カチオン重合を考えると、ナフタレン環はベンゼン環よりも数十倍から数万倍もの高い副反応性を有するため、ナフタレン環含有モノマーの重合制御は困難とされてきた。そこで本論文では、これまで達成されなかったナフタレン環含有モノマーのリビングカチオン重合を検討するとともに、ナフタレン環の特徴を生かした新規機能性ポリマーの精密合成を試みた。</p> <p>本論文第一部では、側鎖にナフトキシ基を有するビニルエーテル型モノマー及びビニルナフタレン誘導体の二系統のモノマーのリビングカチオン重合を検討した。前者では、モデル化合物の量子化学計算により副反応の原因を明確にし、β置換型モノマーからリビング重合を達成した。一方後者では、生長反応と求電子置換反応との活性化エネルギーの差に着目し、重合温度を下げることで初めて重合の制御を達成した。</p> <p>第二部では、ナフタレン環の特徴を生かした新規機能性ポリマーの精密合成を検討した。まず、ナフタレン環由来の副反応を「逆に」利用したグラフトコポリマーの合成を設計した。スチレン誘導体のリビングカチオン重合系に、ナフタレン環含有ポリマーを添加して Friedel-Crafts 型反応を選択的に起こさせることにより、制御された構造のグラフトコポリマーを高効率に合成した。一方、カルボキシ基をナフタレン環上に導入したリビングポリマーも合成し、多分野で有用とされる pH 7.0 付近で非常に高感度に相分離を起こす pH 応答性ポリマーや、多段階の刺激応答挙動を示すブロックコポリマーを合成した。</p> <p>このように本論文では、ナフタレン環含有ポリマーのカチオン重合による精密合成、および、その性質を生かした新規機能性ポリマーの精密合成が可能になった。今後、本研究から得られた知見に基づき、ナフタレン環の優れた特性をさらに生かしたポリマーの精密合成や、共役系がより広いアントラセンやピレンなどの官能基を有するポリマーの精密合成への展開が期待される。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。</p>			