

Title	New Cationic Copolymerization Systems of Aldehydes with Vinyl Ethers : Precision Synthesis and Selective Degradation of Alternating Copolymers
Author(s)	石堂, 泰志
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/60092">https://hdl.handle.net/11094/60092</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	石 堂 泰 志
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学位記番号	第 25832 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	New Cationic Copolymerization Systems of Aldehydes with Vinyl Ethers: Precision Synthesis and Selective Degradation of Alternating Copolymers (アルデヒド類とビニルエーテル類の新規カチオン共重合系の開発：交互共重合体の精密合成と選択的分解)
論文審査委員	(主査) 教授 青島 貞人 (副査) 教授 原田 明 教授 山口 浩靖 准教授 金岡 鐘局

#### 論文内容の要旨

アルデヒド等のカルボニル基を有する化合物とオレフィンとは、低分子反応において類似の機構により求核付加・求電子付加・還元等の反応を起こすことが知られている。しかし、重合反応においては、オレフィン化合物は容易に重合しポリマーを与えるのに対し、アルデヒドの重合は一般的に困難である。これらの原因は、アルデヒド化合物の重合における低い天井温度や、カルボニル基による重合触媒の失活、副反応等である。一方、アルデヒドの重合により得られるポリアセタールは主鎖に酸素原子を含むため、従来のポリオレフィンとは異なる性質を有し、とりわけ分解性ポリマーとしての期待が高い。近年、カチオン重合における触媒系の発達が目覚ましく、以前では重合不可能であった官能基含有モノマーの精密重合が可能になってきた。そこで本論文では、それらの新規触媒系を用いたアルデヒド化合物とビニルエーテル (VE) 類の新規カチオン共重合系の開発を目的とした。

本論文は 2 部 7 章 (1 章：序) から構成される。

1 部では、様々な共役/芳香族アルデヒドと VE からなる交互共重合体の精密合成と選択的分解反応を検討した。まず、代表的な芳香族アルデヒドであるベンズアルデヒド (BzA) とイソブチル VE のカチオン共重合を検討したところ、適切な重合条件下、ランダム共重合が可能となることを初めて見出した (2 章)。制御された共重合のためには、重合触媒、重合開始剤、添加物、反応温度、反応溶媒のいずれも重要であった。3 章では、適切な反応性を有する BzA 類と VE 類の共重合により、カチオン重合では非常に珍しい交互共重合体の精密合成を達成した。得られた交互共重合体には酸分解性のアセタール結合が規則的に配列しており、加水分解によりシナムアルデヒド類 (CinAs) を選択的に得た。4、5 章では、植物由来の共役アルデヒド化合物を用いたカチオン共重合を検討した。非芳香族系の共役アルデヒドの重合においては複数の付加反応形式が存在するが、適切な反応条件下、共役アルデヒド化合物は 1,2-付加反応のみで重合し、構造の制御された交互共重合体を与えた。様々な側鎖構造の共役アルデヒドの共重合を系統的に検討することで、側鎖構造が共重合に与える影響 (生成ポリマーの交互性、副生する環状三量体、重合反応の制御性) が明らかになった。6 章では、VE モノマーの構造が共重

合に及ぼす影響を調べた。種々の置換様式の VE 類と BzA 類の共重合を行ったところ、(交互)共重合が進行したもの、VE の単独重合のみ進行したもの、環状三量体反応のみ進行したもの、に分類でき、VE の二重結合上の置換基が共重合に及ぼす影響が明らかになった。また、いずれの交互共重合体も CinA 類への選択的な酸加水分解が可能であった。

2 部では 1 部での知見に基づき、交互共重合と選択的分解からなる新規ケミカルリサイクル系を設計した。選択的に得られた分解生成物である CinA と VE の共重合により、構造の制御された交互共重合体を得られ、その酸加水分解により共役系の拡大したアルデヒドを選択的に得た。さらに、得られたアルデヒドを用いた、交互共重合体の合成・選択的分解も可能であり、新規ケミカルリサイクル系となった。

このように本論文では、従来なかった共役/芳香族アルデヒドと VE 類の交互共重合体の精密合成とその選択的分解、植物由来モノマーの活用、新規ケミカルリサイクル系の設計を達成した。また本研究は、共役/芳香族アルデヒド化合物を用いた重合反応の基礎研究であり、モノマーの構造が共重合に及ぼす影響も系統的に検討された。今後、これらの結果はポリマー設計の指針となるだけでなく、新素材としての可能性も期待される。現在、様々な機能を有する分解性ポリマーの合成、シーケンス・分解反応を制御する検討が始められている。

## 論文審査の結果の要旨

アルデヒド等のカルボニル基を有する化合物とオレフィンは、低分子反応において類似の機構により求核付加・求電子付加・還元等の反応を起こすことが知られている。しかし、重合反応においては挙動が全く異なり、アルデヒドの重合は低い天井温度や、カルボニル基による重合触媒の失活、副反応等により一般的に困難であった。一方、アルデヒドの重合により得られるポリアセタールは主鎖に酸素原子を含むため、従来のポリオレフィンとは異なる性質を有し、とりわけ分解性ポリマーとしての期待が高い。そこで本論文で学位申請者は、新規触媒系を用いたアルデヒド化合物とビニルエーテル (VE) 類のカチオン共重合を系統的に検討した。

本論文の第一部では、様々な共役/芳香族アルデヒドと VE からなる交互共重合体の精密合成と選択的分解反応が検討された。まず、代表的な芳香族アルデヒドであるベンズアルデヒド類 (BzA 類) と VE のカチオン共重合を検討し、適切な重合条件下で、カチオン重合では非常に珍しい交互共重合体の精密合成を達成した。得られた交互共重合体には酸分解性のアセタール結合が規則的に配列しており、加水分解によりシナナムアルデヒド類 (CinAs) が選択的に得られた。さらに、植物由来の共役アルデヒド化合物を用いたカチオン共重合を検討したところ、共役アルデヒド化合物は 1,2-付加反応のみで重合し、構造の制御された交互共重合体を与えた。また、様々な側鎖構造の共役アルデヒドの共重合を系統的に検討することで、側鎖構造が共重合に与える影響 (生成ポリマーの交互性、副生する環状三量体、重合反応の制御性) を明らかにしている。一方、VE モノマーの構造を変えた重合を検討することにより、VE の置換基が共重合に及ぼす影響も明確になった。

第二部では第一部での知見に基づき、交互共重合と選択的分解からなる新規ケミカルリサイクル系を設計している。選択的に得られた分解生成物である CinA と VE の共重合により、構造の制御された交互共重合体を得られ、その酸加水分解により共役系の拡大したアルデヒドを選択的に得られた。さらに、その共役系の拡大したアルデヒドを用いた交互共重合体の合成・選択的分解も見だし、新規ケミカルリサイクル系を提案した。

このように本論文では、従来なかった共役/芳香族アルデヒドと VE 類の交互共重合体の精密合成とその選択的分解、植物由来モノマーの活用、新規ケミカルリサイクル系の設計を達成している。また本研究は、共役/芳香族アルデヒド化合物を用いた重合反応の基礎研究であり、モノマーの構造が共重合に及ぼす影響も系統的に検討された。今後、これらの結果がポリマー設計の指針となるだけでなく、新素材としての可能性も期待される。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な価値があるものと認める。