



Title	New Strategies for Well-Defined Stimuli-Responsive Polymers : Alternating Copolymerization and Tandem Reaction
Author(s)	松本, 涼香
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61487
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

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

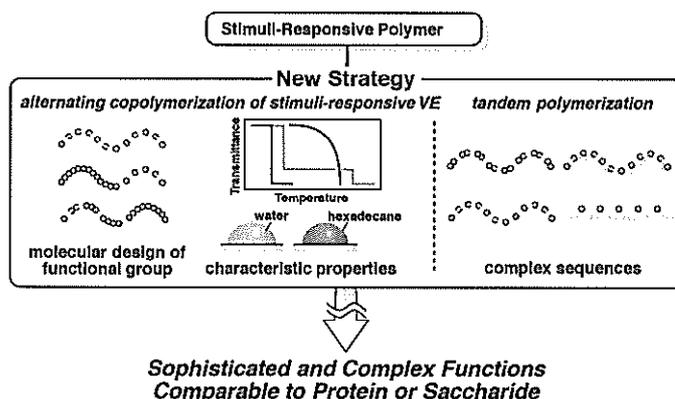
氏名 (松本 涼香)

論文題名

New Strategies for Well-Defined Stimuli-Responsive Polymers:
 Alternating Copolymerization and Tandem Reaction
 (交互共重合およびタンデム反応を用いた刺激応答性ポリマーの精密合成法の開発)

論文内容の要旨

生体高分子のような高度な機能の発現に向けて、種々の官能基や構造を有する刺激応答性ポリマーの合成が幅広く研究されている。これまでに温度やpH、光など様々な刺激に応答するポリマーが検討されてきたが、その応答挙動は生体高分子と比較するとシンプルなものほとんどであった。一方、生体高分子の高度な機能は、その緻密な分子配列に基づくと考えられる。そこで本論文では、刺激応答性ポリマーの分子配列の制御を目的とし、共役アルデヒドとビニルエーテル(VE)の制御カチオン交互共重合に着目した。まず、刺激応答性VEと共役アルデヒドの共重合系の設計により、種々のシーケンスを有する刺激応答性ポリマーの精密合成を行った。さらに、重合反応と有機反応を同時に進行させることで新しい配列のポリマーを与えるタンデム重合系を新しく設計した。

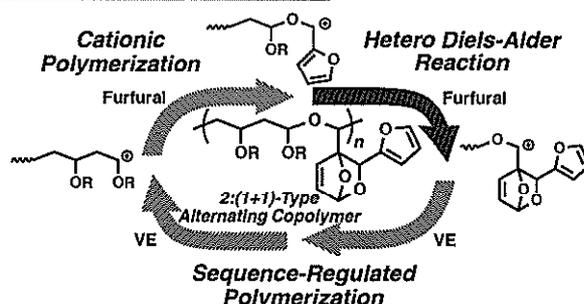


刺激応答性VEとアルデヒドの制御カチオン交互共重合系の設計および生成ポリマーの刺激応答挙動

刺激応答性モノマーのオキシエチレン鎖を有するVEと、共役アルデヒドの制御カチオン交互共重合をトルエン中-78℃、添加塩基として1,4-ジオキサン存在下、EtSO₃H/GaCl₃開始剤系を用いて検討した。モノマーの反応性や濃度など、適切に重合条件を選択することで、制御された交互共重合体が得られるようになった。生成ポリマーは水中で高感度なLCST (Lower Critical Solution Temperature) 型温度応答挙動を示すと同時に、酸性条件下で、主鎖に交互に配列されたアセタール構造の開裂に伴い完全に加水分解され、初めての完全分解型温度応答性ポリマーとなった。さらに、VEのホモポリマーセグメントと交互共重合セグメントからなるブロック共重合体や、ポリマー鎖中のアルデヒドモノマー組成が連続的に変化するグラジエント型共重合体の合成も行った。これらのポリマーはシーケンスの違いにより、それぞれ二段階の応答ないし連続的な応答を示すことが明らかになった。一方、撥水・撥油性を有するフッ素含有VEと共役アルデヒドの制御カチオン交互共重合を検討したところ、重合条件の適切な選択により、この系でも交互共重合体が得られた。生成ポリマーは高い撥水・撥油性やUCST (Upper Critical Solution Temperature) 型温度応答挙動を示し、酸性条件下で加水分解することが可能であった。

交互共重合とDiels-Alder反応が同時に進行するフルアルデヒド類とVEのタンデム重合系の設計

フルフラールとVEの制御カチオン共重合において、生長末端で選択的にDiels-Alder (DA) 反応が進行する系の設計を行った。適切な条件下で重合は副反応なく進行し、ポリマー側鎖のフラン環とフルフラールモノマーのアルデヒド部位がhetero DA反応した構造を有するポリマーが生成した。モデル反応の結果などから、フルフラール生長末端のカルボカチオンによって側鎖のフラン環が活性化されることで、hetero DA反応が進行したことがわかった。さらに、MALDI-TOF-MS測定や酸加水分解の生成物の解析などから、生成ポリマーは、主鎖にVE2分子とフルフラール1分子を交互に有し、そのフルフラール由来の側鎖にフルフラール1分子が導入された2:(1+1)型交互共重合体であることがわかった。一方、構造異性体の3-フルアルデヒド(3FA)とVEの共重合ではDA反応は全く起こらず、1:1型交互共重合体のみが得られた。



3FAとVEのカチオン交互共重合と3FAの側鎖フラン環とマレイミドのDA反応が同時に進行する三元共重合系の設計も行った。適切な条件下、GaCl₃をルイス酸とする開始剤系により重合が進行し、主鎖に3FAとVEの交互連鎖、3FA由来の側鎖にマレイミドが付加した構造をもつポリマーが得られた。また、生成ポリマーは、あらかじめ合成した3FAとVEの共重合体とマレイミドのDA反応により合成したポリマーとは異なる立体構造 (exo付加率: 27%) を持つことがわかった。一方、VEとアルデヒドの交互共重合では副反応である環状三量化反応を用いたポリマー合成も検討した。環状三量化反応を促進するルイス酸であるEtAlCl₂を用いて、3FA、VE、二官能性マレイミドの反応を行ったところ、環状三量化反応とDA反応が同時に進行し、重付加型の機構でポリマーが生成した。このように、用いるルイス酸触媒の違いにより、類似モノマーの組み合わせから大きく異なる構造のポリマーを得ることができた。さらに、2:(1+1)型および1:1型交互共重合体のVE側鎖を開始点とすることにより、ポリ乳酸のグラフトコポリマーを精密合成した。また、上述のように設計した交互共重合系により生成するポリマーの特殊な繰り返し構造は刺激応答性にも影響を与えることがわかった。温度応答性VEを用いて上記各種ポリマーの水への溶解性や温度応答性を調べたところ、2:(1+1)型交互共重合体は1:1型より高い親水性を持ち、1:(1+1)型交互共重合体は水に溶解しないことがわかった。

以上のように、本論文では刺激応答性ポリマーのシーケンス制御および新たなポリマーシーケンスへ向けたタンデム重合反応の設計を行った。これらの研究は、このような新しい構造の刺激応答性ポリマーの合成に役立つだけでなく、今後、合成高分子のより精密な分子設計の指針になると期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (松 本 涼 香)	
	(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 寺 尾 憲

論文審査の結果の要旨

種々の官能基や構造を有する刺激応答性ポリマーの合成が、生体高分子のような高度な機能の発現に向けて幅広く研究されている。本論文では、刺激応答性ポリマーの分子配列の制御を目的とし、共役アルデヒドとビニルエーテル (VE) の制御カチオン交互共重合に着目し、種々のシーケンスを有する刺激応答性ポリマーの精密合成を行った。さらに、重合反応と有機反応を同時に進行させることで新しい配列のポリマーを与えるタンデム重合系を新しく設計した。

刺激応答性モノマーのオキシエチレン鎖を有する VE と、共役アルデヒドの制御カチオン交互共重合を検討した。モノマーの反応性や濃度など、適切に重合条件を選択することで、制御された交互共重合体が得られるようになった。生成ポリマーは水中で高感度な LCST 型温度応答挙動を示すとともに、酸性条件下で完全に加水分解され、初めての完全分解型温度応答性ポリマーとなった。さらに、VE のホモポリマーセグメントと交互共重合セグメントからなるブロック共重合体や、ポリマー鎖中のアルデヒドモノマー組成が連続的に変化するグラジエント型共重合体の合成も行った。これらのポリマーはシーケンスの違いにより、それぞれ二段階の応答ないし連続的な応答を示すことが明らかになった。一方、撥水・撥油性を有するフッ素含有 VE と共役アルデヒドの制御カチオン交互共重合も検討した。

次に、フルフラールと VE の制御カチオン共重合において、生長末端で選択的に Diels-Alder (DA) 反応が進行する系の設計を行った。適切な条件下で重合は副反応なく進行し、ポリマー側鎖のフラン環とフルフラールモノマーのアルデヒド部位が hetero DA 反応した構造を有するポリマーが生成した。モデル反応の結果などから、フルフラール生長末端のカルボカチオンによって側鎖のフラン環が活性化されることで、hetero DA 反応が進行したことがわかった。さらに生成ポリマーは、主鎖に VE₂ 分子とフルフラール 1 分子を交互に有した 2:(1+1)型交互共重合体であることがわかった。一方、構造異性体の 3-フルアルデヒド (3FA) と VE の共重合では DA 反応は全く起こらず、1:1 型交互共重合体のみが得られた。また、3FA と VE のカチオン交互共重合と 3FA の側鎖フラン環とマレイミドの DA 反応が同時に進行する三元共重合系の設計も行った。

本研究では、刺激応答性ポリマーのシーケンス制御および新たなポリマーシーケンスへ向けたタンデム重合反応の設計を行った。これらの研究は、この様な新しい構造の刺激応答性ポリマーの合成に役立つだけでなく、今後、合成高分子のより精密な分子設計の指針になると期待される。以上のことから、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。