

Title	Synthesis of Copolymers with Tailored Structure by Living Cationic Polymerization Using Selective Acetal Activation
Author(s)	横山, 憲文
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/61508">https://doi.org/10.18910/61508</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 ( 横山 憲文 )	
論文題名	Synthesis of Copolymers with Tailored Structure by Living Cationic Polymerization Using Selective Acetal Activation (アセタールの選択的活性化を利用したリビングカチオン重合による 構造の制御された共重合体の合成)
論文内容の要旨	
<p>分岐構造や複数のセグメントを併せ持つポリマーは、直鎖状のホモポリマーとは大きく異なる性質を有することから、学術的な基礎研究だけではなく産業や医療のような応用面においても注目を集めている。さらに、それらの特殊構造高分子が十分に機能を発揮するためには、厳密に構造が制御されている必要があることも過去の研究から明らかになっている。そのような状況の中で、マクロ開始剤等の前駆体ポリマーを用いた特殊構造高分子の合成が検討されているが、精密合成の達成には反応点の安定性や反応選択性など求められる条件が多い。特に、重合活性種が種々の極性官能基と副反応しやすいカチオン重合においては、使用可能な前駆体ポリマーの種類は限られていた。そこで本論文では、それらの条件を満たす反応点としてアセタール構造に着目し、アセタールの活性化における選択性を利用したリビングカチオン重合による特殊構造高分子の精密合成法の開発を目指した。</p> <p>第一部では、アセタールの活性化における触媒選択性の検討およびそれを利用した分岐型高分子の精密合成を行った。初めに、アセタール部位を持つポリビニルエーテル (ポリVE) をマクロ開始剤に用いて、VEと比べて反応性が小さい<i>p</i>-メチルスチレン (pMeSt) のカチオン重合を行い、従来困難であったブロックおよび分岐型ポリマーの合成を検討した。まず、低分子アセタール化合物を開始剤に用いたpMeStのリビングカチオン重合がTiCl<sub>4</sub>/SnCl<sub>4</sub>混合触媒系により進行することを明らかにし、この開始剤系を末端または側鎖にアセタール部位を有するマクロ開始剤を用いた重合に適用した。その結果、アセタール部位からの定量的な開始反応が進行し、反応性が大きく異なるモノマー由来のセグメントを併せ持つブロックコポリマーやグラフトコポリマーの精密合成を達成した。次に、VEのリビングカチオン重合においてビニロキシ基を有する一級アルコールを停止剤として用いることにより、末端にアセタール部位を持つ新しいVE型マクロモノマーを定量的に合成した。得られたマクロモノマーについて、親酸素性が小さくアセタールを活性化しにくいルイス酸のZnCl<sub>2</sub>を触媒に用いてカチオン共重合を行うと、アセタール部位が反応することなく共重合が進行し、高収率でグラフトコポリマーが生成した。</p> <p>第二部では、厳密に制御された構造を持つグラフト・ブロックコポリマーの合成を目的とし、開始反応が起こることによって新たに別の開始点を生成する“潜在型二段式開始法”を開発した。まず、環状アセタール化合物を開始剤に用いたVEのリビングカチオン重合の検討により、適切な構造の環状アセタールではTiCl<sub>4</sub>を触媒とすることで開環反応を伴う定量的な開始反応が進行し、開始末端にヒドロキシ基を持つポリマーが生成することを見出した。この定量的な開始反応とリビングカチオン重合の進行には、アセタール炭素上の置換基数と環員数が重要であることがわかった。そのように得られたポリマーの末端ヒドロキシ基を開始点としてラクチドの開環アニオン重合を行うと、高収率でブロックコポリマーが得られ、環状アセタールが潜在型二段式開始剤として働くことが示された。また、環状アセタール構造のポリマー末端への導入とカチオン重合開始点としての利用を繰り返し行うことで、側鎖に複数のヒドロキシ基を等間隔で導入することが可能になった。このポリマーをマクロ開始剤に用いたラクチドの重合により、高度に構造が制御されたグラフトコポリマーを合成した。この合成法により、全てのセグメントがリビング重合法により合成されることから、枝ポリマーの分子量や枝数およびその間隔が制御されたグラフトコポリマーが合成された。また、芳香族アセタールを開始剤としたリビングカチオン重合についても検討した。カチオン重合性が大きいVEの重合を、TiCl<sub>4</sub>を触媒に用いて低温条件下でおこなったところ、定量的に開始末端にベンジルエーテル構造を持つポリマーが得られた。このベンジルエーテル末端は適切なルイス酸を用いることでアルコキシスチレンのカチオン重合の開始点として働き、芳香族アセタールも潜在型二段式開始剤として有効であることが示された。</p>	

以上のように本論文では、アセタールの反応性や取り扱いの容易さに着目し、触媒により反応選択性を明らかにすることにより、アセタール部位を有する前駆体ポリマーを用いたリビングカチオン重合による各種特殊構造高分子の精密合成法を開発した。本研究により得られた知見は、リビングカチオン重合における反応点としてのアセタール構造の有用性を明らかにしただけではなく、今後の特殊構造高分子の新たな合成指針を与えるものと期待される。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 横 山 憲 文 )			
		(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授	青 島 貞 人
	副 査	教授	橋 爪 章 仁
	副 査	准教授	岡 村 高 明

## 論文審査の結果の要旨

直鎖状のホモポリマーとは大きく異なる性質を有する分岐構造や複数のセグメントを併せ持つポリマーは、学術的な基礎研究だけではなく産業や医療のような応用面において注目を集めている。さらに、それらの特殊構造高分子が十分に機能を発揮するためには、厳密に構造が制御されている必要があることも過去の研究から明らかになっている。そのような状況の中で、マクロ開始剤等の前駆体ポリマーを用いた特殊構造高分子の合成が検討されているが、精密合成の達成には反応点の安定性や反応選択性など求められる条件が多い。特に、重合活性種が種々の極性官能基と副反応しやすいカチオン重合においては、使用可能な前駆体ポリマーの種類は限られていた。そこで本論文では、それらの条件を満たす反応点としてアセタール構造に着目し、アセタールの活性化における選択性を利用したリビングカチオン重合による特殊構造高分子の精密合成法の開発を行った。

第一部では、アセタールの活性化における触媒選択性の検討およびそれを利用した分岐型高分子の精密合成を行った。まず、低分子アセタール化合物を開始剤に用いたパラメチルスチレンのリビングカチオン重合が  $TiCl_4/SnCl_4$  混合触媒系により進行することを明らかにし、この開始剤系を末端または側鎖にアセタール部位を有するマクロ開始剤を用いた重合に適用し、反応性が大きく異なるモノマー由来のセグメントを併せ持つブロックコポリマーやグラフトコポリマーの精密合成を達成した。

第二部では、厳密に制御された構造を持つグラフト・ブロックコポリマーの合成を目的とし、“潜在型二段式開始法”を開発した。まず、環状アセタール化合物を開始剤に用いたビニルエーテルのリビングカチオン重合の検討により、適切な構造の環状アセタールでは  $TiCl_4$  を触媒とすることで開環反応を伴う定量的な開始反応が進行し、開始末端にヒドロキシ基を持つポリマーが生成することを見出した。そのように得られた前駆体ポリマーからラクチドの開環アニオン重合を行うと高収率でブロックコポリマーが得られ、環状アセタールが潜在型二段式開始剤として働くことが示された。また、環状アセタール構造のポリマー末端への導入、カチオン重合開始点としての利用、ラクチドの重合を繰り返し行うことで、高度に構造が制御されたグラフトコポリマーを合成した。この合成法により、枝ポリマーの分子量や枝数およびその間隔が精密に制御されたグラフトコポリマーが合成された。

本研究では、選択的な触媒系や反応条件の系統的な検討により、アセタール部位を有する前駆体ポリマーを用いた各種特殊構造高分子の精密合成法を開発した。これらの結果は、リビング重合による新規機能性高分子合成の足掛かりになるとともに、今後新たな高分子設計の指針になるものと期待される。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。