Osaka University Knowledge Archive

Title	Controlled and Alternating Cationic Copolymerization of o-Phthalaldehyde with Vinyl Monomers: Elucidation of the Exceptional Copolymerizability and Strategy for the Polymerization of Sterically Hindered Monomers
Author(s)	林, 恵佑
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/87845
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　林　恵佑　　）	
論文題名	Controlled and Alternating Cationic Copolymerization of *o*-Phthalaldehyde with Vinyl Monomers: Elucidation of the Exceptional Copolymerizability and Strategy for the Polymerization of Sterically Hindered Monomers （*o*-フタルアルデヒドとビニルモノマーの制御・交互カチオン共重合：特異な共重合性の解明およびかさ高いモノマーの重合に向けた戦略）

論文内容の要旨

共重合は多様な側鎖構造や主鎖構造を一本の高分子鎖中に導入できることから，単独重合体には無い性質や，ミクロ相分離等の高次的な機能の発現が期待できる重合法である。しかし構造の大きく異なるモノマーどうしの共重合を同一の生長種を介して行う場合，それぞれの生長種の安定性および反応性の差，モノマーの反応性差，さらに交差生長により生成する構造の安定性など様々な要素を考慮する必要があり，一般には困難なことが知られている。単独重合性の無いモノマーをポリマー鎖に導入できることも共重合の利点の一つであるが，非常にかさ高いモノマーの場合は共重合においても不活性なことが多い。一方，環状骨格を有するモノマーのカチオン重合において生成するカルボカチオンは，鎖状モノマーの場合と異なり，環状骨格に由来する立体障害の小ささとsp^2軌道のひずみに由来する高い重合活性を示す。そのため，非常にかさ高いモノマーの付加など，従来の共重合の限界を打破する系の設計の可能性が期待される。本論文では二官能性芳香族アルデヒドの一つで，環状の生長カチオンを生じる*o*-フタルアルデヒド（OPA）に着目し，ビニルモノマーとの共重合性を明らかにするとともに，その特異性を生かした新たな共重合系を構築することを目的とした。

第一部では，鎖状の生長種を生じるベンズアルデヒド（BzA）類とは異なるOPAの特異な反応性を明らかにするべく，いくつかのビニルモノマーとのカチオン共重合を行った。例えばイソブチルビニルエーテル（IBVE）との共重合では，OPAの単独連鎖の生成を伴いながらリビング的に共重合が進行した。IBVEとBzAの共重合の場合，BzAの単独連鎖が生じなかったことと対照的である。さらにOPAは，立体障害のため単独重合やBzA類との共重合が困難である*β,β*-ジメチルVEや，1,1-ジフェニルエチレンとの共重合も可能であることが分かった。このように，BzAに比べて非常に高い反応性，生長カチオンの立体障害の小ささに基づく高い共重合性が明らかになっただけでなく，リビング重合，配列制御，多様なコモノマーを用いた分解性共重合体の合成が可能であることが示された。

第二部では，第一部で明らかになったOPAの特異性に基づき，二つの新しい共重合系への展開を試みた。まずOPAが従来BzAと共重合しなかったモノマーとも共重合が可能であったことから，組み合わせるビニルモノマーの構造や反応性がOPAとの共重合挙動に及ぼす影響について系統的に調べた。その結果，スチレン（St）誘導体ではビニル基上の置換基または環状構造が交差生長反応に必須であり，ビニル基上に置換基をもたない誘導体とOPAの共重合は，反応性差の大きさから進行しなかった。一方VEについては，*α*-置換体を除きいずれもOPAとの共重合が進行した。StやVEの電子密度や生長カチオンの性質などに基づいて共重合挙動を分類した結果，より交互に近い共重合を進行させるためにはビニルモノマーの*β*炭素の立体障害の大きさと高い反応性が重要であることが分かった。

さらに二つ目の系として，脂肪族アルデヒドとアルコールの組み合わせにより様々な*β*置換基およびアルコキシ基を有するエノールエーテルモノマーの設計を行い，OPAとの共重合が可能なモノマーのかさ高さの限界を明らかにするための検討を行った。その結果，*β*-アルキル基がメチルまたは一級の場合，一置換，二置換にかかわらず交互共重合が進行した。一方でイソプロピル基や*t*-ブチル基などの二級や三級アルキル基を有する場合，共重合は可能であるものの交互性が著しく下がることを見出した。いくつかのモノマーにおいては，重合温度や添加物等の適切な重合条件の設計により交互共重合がリビング的に進行し，比較的分子量分布の狭いポリマーが得られた。ポリマーの交互性は酸による分解の生成物の構造からも確かめられた。OPAの生長カチオンと組み合わせることにより，従来重合の報告例が無かったエノールエーテルもコポリマー中に導入できることが分かった。

以上のように本研究では，鎖状の生長種とは単独重合挙動が大きく異なるOPA由来の環状の生長種が，ビニルモノマーとの共重合においても特異な挙動を示すことを見出した。またその立体障害の小ささを利用し，これまでモノマーとして用いられなかったような構造をもつ分子の共重合も可能になった。これらの知見は，従来の制約を超えた新しい共重合の基盤となり得るものであり，新たな高分子材料の開発への指針となることが期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　林　恵佑　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主査　教　授	青島　貞人
	副査　教　授	山口　浩靖
	副査　教　授	高島　義徳
	副査　准教授	金澤　有紘

論文審査の結果の要旨

高分子合成における共重合法は多様な側鎖構造や主鎖構造を一本の高分子鎖に導入できるため、単独重合体には無い性質や、ミクロ相分離等の高次的な構造・機能の発現が期待される。しかし構造の大きく異なるモノマーどうしの共重合を同一の生長種を介して行う場合、各生長種の安定性および反応性の差、モノマーの反応性差、さらに交差生長により生成する構造の安定性など様々な要素を考慮する必要があり困難なことが多い。また、非常にかさ高いモノマーの場合は共重合においても不活性なことがある。一方、環状骨格を有するモノマーのカチオン重合において生成するカルボカチオンは、環状骨格に由来する立体障害の小ささと sp^2 軌道のひずみに由来する高い重合活性を示すため、非常にかさ高いモノマーの付加など、従来の共重合の限界を打破するような系の設計の可能性が期待される。本論文では二官能性芳香族アルデヒドの一つで、環状の生長カチオンを生じる *o*-フタルアルデヒド（OPA）に着目し、ビニルモノマーとの共重合性を明らかにするとともに、その特異性を生かした新たな共重合系を構築することを目的としている。

第一部では、ベンズアルデヒド（BzA）類とは異なる OPA の特異な反応性を明らかにするためにいくつかのビニルモノマーとのカチオン共重合を行った。例えばイソブチルビニルエーテルとの共重合では、OPA の単独連鎖の生成を伴いながらリビング的に共重合が進行した。さらに OPA は、立体障害のため単独重合や BzA 類との共重合が困難である*β,β*–ジメチル VE や、1,1-ジフェニルエチレンとの共重合も可能であることが分かった。このように、BzA に比べて非常に高い反応性、生長カチオンの立体障害の小ささに基づく高い共重合性が明らかになっただけでなく、リビング重合、配列制御、多様なコモノマーを用いた分解性共重合体の合成が可能であることを示した。

第二部では、第一部で明らかになった OPA の特異性に基づき、新しい共重合系への展開を試みている。特に、組み合わせるスチレン系モノマーの構造や反応性が OPA との共重合挙動に及ぼす影響について系統的に調べた。さらに新規モノマーとして、脂肪族アルデヒドとアルコールの組み合わせにより様々な*β*置換基およびアルコキシ基を有するエノールエーテルの設計を行い、OPA との共重合が可能なモノマーのかさ高さの限界を明らかにするための検討を行った。その結果、OPA の生長カチオンと組み合わせることにより、従来重合の報告例が無かったエノールエーテルもコポリマー中に導入できることを見いだしている。

以上のように本研究では、通常の鎖状型生長種とは重合挙動が異なる OPA 由来の環状の生長種が、ビニルモノマーとの共重合において特異な挙動を示すことを見出した。またその小さな立体障害を利用し、これまでモノマーとして用いられなかった化合物を重合することも可能にしている。これらの知見は、従来の制約を超えた新しい共重合の基盤となり得るもので、新たな高分子材料の開発への指針となることが期待される。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。