OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Strategic Design of Cyclic Acetals for Living Cationic Copolymerization with Vinyl Monomers and Sequence-Controlled Polymer Synthesis
Author(s)	丸山, 和也
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/87846
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　丸山　和也　）	
論文題名	Strategic Design of Cyclic Acetals for Living Cationic Copolymerization with Vinyl Monomers and Sequence-Controlled Polymer Synthesis （ビニルモノマーとのリビングカチオン共重合および 配列制御ポリマー合成のための環状アセタールの戦略的設計）

論文内容の要旨

分子量，分子量分布，末端構造などのポリマーの一次構造の制御は，目的の性質や機能を有する材料の合成につながる。近年では精密重合法の発展により，単一の重合機構による一次構造の制御が可能となってきた。そこでさらに，異なる構造のモノマー間の共重合体を設計することができるようになれば，１本鎖中に導入できる化学構造の組み合わせが飛躍的に広がる。しかしながら一般に異種モノマー間の共重合は，その生長反応において生成する活性種の反応性が異なるために設計範囲が限られており，活性種構造と重合挙動に関する基礎的な理解が望まれる。本論文では，開環によりビニルエーテル由来の活性種と類似の活性種構造を生成可能な環状アセタールを環状モノマーとして用いてビニルモノマーとの共重合系を設計し，モノマー構造と異種機構共重合の挙動に関する系統的な理解を得ることを目的とした。さらに，異種機構共重合と環状アセタールの合成反応を組み合わせることで，新たな配列制御ポリマー合成法の構築を目指した。

第一部では，種々の環状アセタールのビニル付加・開環同時制御カチオン共重合において，環状アセタールの置換基，環員数が共重合挙動に及ぼす影響を検討した。はじめに，環状アセタールの２位にメチル置換基を０，１，２個有し，また環員数が５，６，７の環状アセタールを用いて検討した。2-クロロエチルビニルエーテル（CEVE）と種々の環状アセタールの共重合は，リビング性を保ちながら効率よく進行した。一方，重合時間や共重合体のシークエンスは，置換基数，または環員数に応じて大きく異なった。生長反応における環状アセタールの反応機構に基づき検討を行った結果，環状アセタール由来の生長末端カチオンの安定性や環ひずみの大きさ，環状アセタールの塩基性などが関係していることが分かった。続いて，置換基由来の電子的または立体的な性質が共重合に及ぼす影響を検討するため，一連のアルキル基，またはアリール基を用いた検討を行った。特に，アリール置換基を有する2-(4-メトキシフェニル)-1,3-ジオキソランを用いた場合に両モノマー間の選択的な交差生長反応が進行し，交互共重合体が得られた。またCEVE以外のビニルモノマーと環状アセタールの共重合において，アルキル置換基の場合はわずかな導入率であった一方，アリール置換基の場合は効率よく共重合が進行した。活性種に対する置換基由来の安定化効果や，生長反応における開環反応の有無が交差生長頻度に影響したと考えられる。

第二部では，環状アセタール構造の合成反応と異種モノマー間のカチオン共重合を組み合わせた手法による配列制御ポリマーの合成を試みた。具体的には，２種のモノマーを原料とする環状アセタールの選択的な合成反応を設計し，配列組み込みモノマー合成と交互重合反応をワンポットで行う配列制御重合法を開発した。まず，オキシランとカルボニル化合物の選択的環化二量化反応により配列組み込み環状アセタールを定量的に合成した。続けてここにビニルモノマーを添加し，リビング交互共重合を進行させることで，異なる３種類のモノマーからなるABC型定序配列ポリマーのワンポットでの精密合成が達成された。この配列制御ポリマーは種々のモノマーの組み合わせにおいても合成可能であった。またABC型配列や統計的配列などの配列の違いがポリマーの熱的性質に影響を及ぼすことも示された。さらに他の組み合わせとして，アルコールと環状エノールエーテルからの配列組み込みモノマー合成と，続くビニルエーテル（VE）との交互共重合による配列制御ポリマー合成も検討した。種々の反応条件において，多様なアルコールと環状エノールエーテルの反応により，目的のエキソ型環状アセタール構造（2-アルコキシ環状エーテル：2-ACE）を定量的に合成した。この反応容器にCEVEを添加すると交互共重合が進行し，３つの出発物質からなる配列制御ポリマーが得られた。生長反応において2-ACEは，オキソニウムイオンの開環反応によりVE由来の生長カチオンと類似の生長カチオンを生成する。そのため両モノマー由来の活性種の反応性が近く，効率的な交差生長反応の進行につながったと考えられる。

本研究では，環状アセタールとビニルモノマーのビニル付加・開環同時カチオン共重合におけるモノマー構造と共重合挙動の相関を明らかにした。また選択的な有機反応と高分子合成反応を組み合わせることで，配列制御ポリマーの新たな合成法を開発した。これらの知見は，ビニルモノマーや環状モノマーといった複数の異種モノマーからなる共重合体の合成において，簡便かつ有用なポリマー合成の設計指針になると期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　丸山和也　）

	（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　教授	橋爪　章仁
	副査　准教授	金澤　有紘

論文審査の結果の要旨

新しい性質や機能を有する高分子材料の合成には、分子量、分子量分布、末端構造などのポリマーの一次構造の制御が必要不可欠である。近年では精密重合法の発展により、単一の重合機構による一次構造の制御が可能となってきた。ここでもし、異なる構造のモノマー間の共重合も可能になれば、１本鎖中に導入できる化学構造の組み合わせが飛躍的に広がり、物性や機能に関して興味深い展開が期待される。しかし、一般に異種モノマー間の共重合は、その生長反応において生成する活性種の反応性が異なるために設計範囲が限られており、その達成のためには活性種構造と重合挙動に関する基礎的な理解が望まれる。本論文では、開環によりビニルエーテル由来の活性種と類似の活性種構造を生成する環状アセタールを環状モノマーとして用いてビニルモノマーとの共重合系を設計し、モノマー構造と異種機構共重合の挙動に関する系統的な理解を得ることを目的とした。さらに、異種機構共重合と環状アセタールの合成反応を組み合わせて、新たな配列制御ポリマー合成法の構築を目指している。

第一部では、種々の環状アセタールのビニル付加・開環同時制御カチオン共重合において、環状アセタールの置換基、環員数が共重合挙動に及ぼす影響を検討した。クロロエチルビニルエーテルと種々の環状アセタールの共重合は、リビング性を保ちながら効率よく進行したが、重合時間や共重合体のシークエンスは、置換基数、または環員数に応じて大きく異なった。反応機構の検討を行った結果、環状アセタール由来の生長末端カチオンの安定性や環ひずみの大きさ、環状アセタールの塩基性などが関係していることが分かった。続いて、置換基由来の電子的または立体的な性質が共重合に及ぼす影響を検討するため、一連のアルキル基、またはアリール基を用いた検討を行った。特に、アリール置換基を有する 2-(4-メトキシフェニル)-1,3-ジオキソランを用いた場合に両モノマー間の選択的な交差生長反応がリビング的に進行し、交互共重合体が得られた。

第二部では、環状アセタール構造の合成反応と異種モノマー間のカチオン共重合を組み合わせた手法による配列制御ポリマーの合成を検討した。例えば、２種のモノマーを原料とする環状アセタールの選択的な合成反応を設計し、配列組み込みモノマー合成と交互重合反応をワンポットで行う配列制御重合法を開発した。まず、オキシランとカルボニル化合物の選択的環化二量化反応により配列組み込み環状アセタールを定量的に合成した。続けてビニルモノマーを添加し、リビング交互共重合を進行させることで、異なる３種類のモノマーからなる ABC 型定序配列ポリマーのワンポットでの精密合成が達成された。さらに、アルコールと環状エノールエーテルからの配列組み込みモノマー合成と、続くビニルエーテルとの交互共重合による配列制御ポリマー合成も検討した。

本研究では、環状アセタールとビニルモノマーのビニル付加・開環同時カチオン共重合におけるモノマー構造と共重合挙動の相関を明らかにしている。また選択的な有機反応と高分子合成反応を組み合わせて、配列制御ポリマーの新合成法を開発した。これらの知見は、複数の異種モノマーからなる共重合体の合成において、簡便かつ有用なポリマー合成の設計指針になると期待される。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。