



Title	Synthesis and Characteristic Degradation of Polymers with Cyclic Acetal Units in the Main Chain: Novel Polyaddition and Its Sequence Control
Author(s)	内藤, 理
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92189
rights	
Note	

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(内藤理)	
論文題名	Synthesis and Characteristic Degradation of Polymers with Cyclic Acetal Units in the Main Chain: Novel Polyaddition and Its Sequence Control (主鎖構造に環状アセタールを有するポリマーの合成および特異な分解性: 新規重付加反応とその配列制御)
論文内容の要旨	
<p>高分子が持つ構造因子の分子量・分子量分布、主鎖・側鎖構造やそれらの配列などの一次構造は、高分子の特性に大きな影響を与える、その制御により幅広い機能を発現させる。これまで、分子量・分子量分布はリビング重合によって制御可能となってきたが、主鎖構造やその配列を制御するための手法は多くの課題が残されたままである。これらの課題を解決する新たな高分子合成法の構築を目指して、様々な有機反応が高分子合成に適用されており、例えば、結合生成反応により、対応する官能基をポリマー主鎖中に導入でき、さらに選択的な多成分反応の利用により、配列制御重合が達成されるようになってきた。一方、当研究室でのビニルエーテル(VE)とアルデヒドのカチオン共重合に関する研究では、副反応としてVE1分子とアルデヒド2分子の環状三量化反応が進行することが見いだされた。本研究では、環状アセタール構造を形成する環状三量化反応を基盤として、特異な主鎖構造およびモノマー配列に制御されたポリマーの合成法を構築することを目的とした。特に、このような重合系を構築するために、有機反応が高選択性に進行することが重要であった。また、制御された主鎖構造がポリマーの選択的分解性と熱的特性に及ぼす影響を調べることにした。</p> <p>第一部では、特異な主鎖構造を持つポリマーの合成を検討した。まず、単官能性芳香族アルデヒドを用いたモデル反応により、低反応性VEと親酸素性触媒のEtAlCl₂が選択的な環状三量化反応に有効なことを明らかにした。この条件で、二官能性芳香族アルデヒドを用いた重付加反応を検討したところ、電子吸引性基の塩素原子を側鎖に持つ2-クロロエチルVE(CEVE)、立体障害が大きく単独重合性を持たないβ二置換VEや1,1-ジフェニルエチレン(DPE)を用いることで、選択的な環状三量化反応が進行し高分子量体が得られた。生成ポリマーは、主鎖が環状アセタール構造であるため、酸加水分解性と優れた熱的特性を併せ持っていることがわかった。</p> <p>さらに、このポリマーにより特異な分解性を付与するために、アルデヒド2分子からエステルを生成するTishchenko反応に着目した。EtAlCl₂とAl(O<i>i</i>Pr)₃の混合触媒系によって、CEVEと二官能性芳香族アルデヒドから、環状三量化反応とTishchenko反応が同時かつ選択的に進行するタンデム重合系を構築した。生成ポリマーは、環状アセタールとエステルの両方を主鎖に有するため、酸ないしアルカリ条件下で選択的に分解した。さらに、ジカルボン酸エステルを3つ目のモノマーとして用いることで、エステル交換反応を伴う三成分のタンデム重合系を構築できた。この三元の系で得られたポリマーは、環状アセタールと2種類の異なるエステル構造を主鎖に併せ持っていた。</p> <p>第二部では、環状三量化反応によって2種類の配列組み込みモノマーを合成し、これを用いた配列制御重合により特異なモノマー配列を有するポリマーを合成した。まず、二官能性芳香族アルデヒド(モノマーA)とビニルモノマー(モノマーB)を原料に用い、反応点であるアルデヒド部位を2つ有する環状三量体の合成を検討したところ、ビニルモノマーにDPEを用いることで環状三量体が高収率で得られた。その後、異なるビニルモノマー(モノマーC)との連続的な環状三量化反応により、ABAC型周期配列ポリ環状アセタールが合成できることを見いだした。生成ポリマーは、嵩高さが大きく異なる2種類の置換基が環状アセタール上に交互に配列しているため、酸性条件下で2段階の分解挙動を示した。</p> <p>また、環状三量体をモノマーとして用いたビニル付加・開環同時カチオン共重合を検討した。環状三量体を形成するアルデヒドとして立体障害の小さい鎖状共役アルデヒドを用いることで交差生長頻度が飛躍的に向上し、CEVEとの交互共重合が進行することがわかった。ここで、生成ポリマーが有するモノマー配列は、VE由来のカチオンと環状三量体の反応によって生成するオキソニウムイオンの開環様式によって、ABCC、ABAC、ACCB型の3種類が生成する可能性がある。重合条件によってその生成割合は変化し、83%がABCC型周期配列に制御されたポリマーも合成できた。</p> <p>本研究では、環状三量化反応を高分子合成に展開し、特異な主鎖構造および配列を有するポリマーを合成した。これらの知見は、有機反応の特性を活かした新しい高分子合成の重要な設計指針になると期待される。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

	氏名 (内藤理)		
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		橋爪章仁
	副査 准教授		金澤有紘

論文審査の結果の要旨

高分子の分子量・分子量分布、主鎖・側鎖構造やその配列は、高分子の性質や機能性に大きな影響を与えることが知られている。その中でも主鎖構造やその配列は重要な因子であるが、それらを制御するための手法はまだ未成熟である。一方、当該研究室でのビニルエーテル(VE)とアルデヒドのカチオン交差共重合に関する以前の研究において、副反応として VE 1 分子とアルデヒド 2 分子からなる特徴的な環状三量化反応の生成が見いだされた。本研究では、環状アセタール構造を形成するこの環状三量化反応を基盤として、特異な主鎖構造を有しモノマー配列が制御されたポリマーの新規合成法を構築している。さらに、これらの主鎖構造がポリマーの選択性と熱的特性に及ぼす影響も検討された。

第一部では、特異な主鎖構造を持つポリマーの合成を検討している。まず、単官能性芳香族アルデヒドを用いたモデル反応により、環状三量化反応を進行させる最適条件を明らかにした。そしてその知見に基づき二官能性芳香族アルデヒドを用いた重付加反応を検討したところ、ビニルモノマーとして 2-クロロエチル VE、β-二置換 VE、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)を用いることで、選択性な環状三量化反応が連続的に進行し高分子量体が得られた。生成ポリマーは、主鎖が環状アセタール構造であるため、酸加水分解性と優れた熱的特性を併せ持っていた。

次に、このポリマーにより特異的な分解性を付与するために、環状三量化反応と Tishchenko 反応が同時かつ選択性で進行するタンデム重合系を構築した。生成ポリマーは、主鎖に環状アセタールとエステルの両者を有するため、酸ないしアルカリ条件下で異なるパターンで分解した。さらに、エステル交換反応を伴う三成分のタンデム重合系も検討した。

第二部では、まず環状三量化反応によって 2 種類の配列組み込み型モノマーを選択性に合成し、これを用いた配列制御重合により特異なモノマー配列を有するポリマーの合成を検討している。まず、二官能性芳香族アルデヒド (A) と DPE (B) を原料に用いて環状三量体を高収率で得た。その後、異なるビニルモノマー (C) との連続的な環状三量化反応により、2 種類の置換基が環状アセタール上に交差に配列している ABAC 型周期配列ポリ環状アセタールを合成した。生成ポリマーは、酸性条件下で特徴的な 2 段階分解挙動を示した。

また、環状三量体をモノマーとして用いたビニル付加・開環同時カチオン共重合も検討した。アルデヒドとして立体障害の小さな鎖状共役アルデヒドを用いることで交差生長頻度が飛躍的に向上し、2-クロロエチル VE との交差型共重合が進行することがわかった。ここで、生成ポリマーが有するモノマー配列は中間体のオキソニウムイオンの開環様式によって ABCC、ABAC、ACCB 型の 3 種類の可能性があるが、重合条件の最適化により、83%が ABCC 型周期配列に制御されたポリマーが合成できるようになった。

本研究では、環状三量化反応を高分子合成に展開し、特異な主鎖構造および配列を有するポリマーを合成した。これらの知見は、有機反応の特性を活かした新しい高分子合成の重要な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。