

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	制御/リビングクリック重合系の開発
Title(English)	
著者(和文)	坂井里誌
Author(English)	Satoshi Sakai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第315号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:佐藤 浩太郎,石曾根 隆,早川 晃鏡,稲木 信介,中園 和子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第315号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	坂井 里誌		審査員主査： Chief Examiner	佐藤 浩太郎

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

銅触媒を用いたアルキンとアジドの環化付加反応は温和な条件下、高効率で進行することからクリック反応と呼ばれ、高分子合成の分野においても広く利用されている。特に、触媒の配位子となる構造を有する開始剤を用いることでアルキン-アジド AB モノマーの重合が連鎖的に進行することが報告されているが、適用可能な開始剤やモノマーの範囲など、その詳細については明らかになっていなかった。本研究では、この制御/リビングクリック重合で用いる開始剤およびモノマーの設計による重合系の拡張や新規機能性高分子の開発を目的とした。開始剤やモノマーの構造を体系的に変化させ、それらの重合挙動およびポリマーの性質への影響を調べた。本論文は下記の全五章から構成されている。

第一章「序論」では本博士論文の研究背景と概要について述べた。

第二章「アルキン型開始剤を用いた制御/リビングクリック重合」では、開始剤構造の要素の一つである末端構造の異なる開始剤として、アルキン末端を有する開始剤について調べた。新たにアルキン末端を有する 2 官能・3 官能開始剤を設計し重合したところ、既報のアジド型開始剤と同様のリビング的な重合が進行することが明らかになった。また得られたポリマーについて解析することで、開始剤から連鎖的に重合が進行し、その末端構造がそれぞれの開始剤に対応する官能基を有するポリマーが生成したことが明らかになった。また、このときモノマーの付加方向は開始剤の末端構造に依存し、アジド型開始剤ではモノマーのアルキン側からアジド側、アルキン型開始剤ではその逆であるアジド側からアルキン側へと進行する。これは本重合系が、開始剤の選択によりモノマーの付加方向を選択しかつ同一の反応機構で完全に制御することのできる、これまでのリビング重合とは全く異なる特徴を有する特異的な重合であることを示した。

第三章「制御/リビングクリック重合における開始剤構造の効果」では、その他の開始剤構造の影響及びより簡便な開始剤の利用について述べた。本重合に有効な開始剤についての体系的な理解のために、開始剤の中心構造や分岐数の異なる開始剤を合成し重合を行った。中心構造については、クリック反応に有利な多座配位を銅触媒に対して形成できるアミン中心を持つ開始剤は重合が速く、アミンと比べて配位子として不利な酸素原子、メチレンの順に重合は遅くなった。また、分岐数についても共通して 3 級アミンを中心に持つ 2 官能・3 官能開始剤を比較したところ、モノマーの官能基やポリマー末端がアミン中心へより近づきやすいとされる 2 官能開始剤で重合がより速く完結した。このように重合速度における差は生じるものの、いずれの開始剤を用いた場合もリビング的な重合が進行し分子量の揃ったポリマーが得られた。これらの結果より、モノマーとの開始反応によりこれまで用いてきた開始剤と同様の構造を得られるトリプロパルギルアミンとジプロパルギルアミンを開始剤として用いた重合も検討した。これらの小分子を用いた重合では合成した開始剤と同様に、構造の制御されたポリマーが得られることがわかった。このことは、既報において多段階を要していた開始剤の合成を必要としなくなることを意味しており、この簡便さにより、制御/リビングクリック重合系の開発を加速させることができると考える。

第四章「新規親水性ポリマーに向けた PEG スペーサーを有する AB モノマーの制御/リビングクリック重合」では、スペーサーとしてポリエチレングリコール(PEG)を持つモノマーの重合について述べた。制御/リビングクリック重合で用いられるモノマー構造には寛容性があることから、様々な長さの PEG スペーサーを有するモノマーを新たに設計し重合挙動を調べた。モノマーのスペーサー長は、あるスペーサー長では特異的にモノマーの環化物が生じやすいが、いずれのモノマーの重合においても分子量の制御されたポリマーが得られた。この重合で合成されたポリマーは水中で、モノマー中のエチレングリコールユニットの数や重合度によって異なる下限臨界溶液温度(LCST)型の相転移を示すことが分かった。また、エステル結合を含むモノマーによる重合体では、プロトン性溶媒中でポリマー鎖中のトリアゾールが密集した構造によりエステルの加水分解またはアルコールシスを受け分解することも明らかになった。また、トリアゾールの塩基性に由来する性質は pH を変化させた場合の温度応答性にも影響を与えた。これらの重合制御性や水溶性を活かした、異なる末端を有するポリマー間のクリック反応によるハイドロゲルの合成も達成し、機能性高分子としての有用性を見出した。

第五章「総括」では、本博士論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	坂井 里誌		審査員主査： Chief Examiner	佐藤 浩太郎	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The copper-catalyzed cycloaddition of azides with alkynes, known as the “click reaction”, proceeds efficiently under mild conditions and provides no by-products. Therefore, click reaction has been applied to many research fields including polymer synthesis. It has been found that the polymerization of azide-alkyne AB monomers proceeds in the chain-growth manner when using an initiator with an amine group and triazoles as the ligand of copper catalyst. However, the details such as its mechanism and applicable ranges of monomers and initiators have remained unclear.

In this thesis, new initiators and monomers were systematically designed and the effect of these structures on polymerization was investigated for the development of this controlled/living click polymerization.

In chapter 2, The end groups of initiators were focused on and alkyne-terminated initiators were newly synthesized. The polymerization using alkyne initiators also have a living nature same as the previously reported azido-terminated initiators. This shows the uniqueness of this polymerization in terms of dual monomer's addition directions.

In chapter 3, The other structures of initiators, core structure and brunch numbers (functionalities), were investigated. When using initiators with different core (amine, ether, methylene) or functionalities (2 or 3), the reaction rate changed in accordance with coordinating ability (amine > ether > methylene) and bulkiness (2 < 3), but all of them showed similar controllability on polymerization. From these results, propargyl amines (di- or tripropargyl amine) were used as the simple initiators and polymerization with them exhibited same living nature that with synthesized one.

In chapter 4, AB monomers with different length of polyethylene glycol as a spacer were used for synthesis of novel hydrophilic polymers. The polymerizations of PEG-based monomers were proceeded in a chain-growth fashion regardless of their number of ethylene glycol units or the presence of ester group. Nevertheless, the property of the obtained polymers, especially thermoresponsibility in water, changed drastically based on monomer structures and molecular weight of polymer. These results show the utility of this polymerization method for development of functional polymeric materials.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).