

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) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲第 | 号 | 学位申請者氏名 | 坂井 里誌 | |
|-------------|-------|--------|---------|-------|-----|
| 論文審査 審査員 | | 氏名 | 職名 | 氏名 | 職名 |
| | 主査 | 佐藤 浩太郎 | 教授 | 中菌 和子 | 准教授 |
| | 審査員 | 石曾根 隆 | 教授 | | |
| | | 早川 晃鏡 | 教授 | | |
| | 稲木 信介 | 教授 | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文では、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ている。最近、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、本論文では、特に開始剤やモノマーの構造を体系的に変化させ、これまで明らかになっていなかった重合挙動およびポリマーの性質への影響を調べている。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られている。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られている。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ている。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示されている。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ている。

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ている。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ている。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(エーテル結合)、メチレンの順に重合は遅くなっている。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くとされる 2 官能開始剤で重合がより速く完結している。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ている。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い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る着想を得て、これらの小分子を用いた重合でも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ている。これは、既報において多段階を要していた開始剤の合成をせずに、市販で購入可能な化合物によって代替でき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ている。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ている。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ている。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ている。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ている。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ている。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ている。

第五章「総括」では、本博士論文を総括している。

以上より、本論文は、クリックリビング重合といった全く新しい高分子合成法の確立と、それを用いた機能性高分子の合成を実現するための方法論に関して述べられたものである。その成果は高分子工学の基礎原理として学術的に重要なだけでなく、幅広い新規高分子材料の開発にもつながり、工業的な貢献も期待される。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。