



TITLE:

Sequence-Controlled Copolymers from Tailored Pendant-Transformable Divinyl Monomers : Precise Control of Cyclopolymerization and Creation of Sequence-Oriented Properties( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Xu, Xiaoyan

---

CITATION:

Xu, Xiaoyan. Sequence-Controlled Copolymers from Tailored Pendant-Transformable Divinyl Monomers : Precise Control of Cyclopolymerization and Creation of Sequence-Oriented Properties. 京都大学, 2023, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2023-09-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24905>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2024-09-25に公開; Precision Syntheses of Poly(NIPAM-Alt-HEMA) and Effects of the Alternating Sequence on Thermoresponsive Behaviors in Water"" XU XIAOYAN, SHIBATA KENTSRO, OUCHI MAKOTO (""Polymer Chemistry"" December 2022, Volume 14, Issue 1, pp 55-61). doi: 10.1039/D2PY01196D The final publication is available at RSC via <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/py/d2py01196d>

京都大学	博士（工学）	氏名	徐 孝炎
論文題目	Sequence-Controlled Copolymers from Tailored Pendant-Transformable Divinyl Monomers: Precise Control of Cyclopolymerization and Creation of Sequence-Oriented Properties （側鎖変換性ジビニルモノマーからの配列制御共重合体の合成：環化重合の精密制御と配列特異的物性の創出）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>核酸やペプチドなどの生体高分子において配列（シーケンス）は最も重要な構造因子であり，これら高分子ではモノマー単位であるヌクレオチドやアミノ酸の置換基配列に基づいて高次構造を形成し，高度な機能を発現している。人工的には共重合によって（メタ）アクリレート，アクリルアミド，スチレン，ビニルエーテルなど様々な側鎖置換基を有するモノマー単位からなる共重合体を合成できるが，その配列を制御するのは難しい。合成高分子に対してもモノマー単位の配列を制御し，制御された配列に基づく物性や機能を明らかにできれば，高機能材料の創出や生体分子の高分子性の解明につながる。近年，汎用モノマーの配列を制御する研究が活発化しており，その交互配列制御が可能になりつつあるが，配列に基づいた特性や機能の解明につながる配列制御高分子の合成，さらには高度な配列制御（例えば AAB, ABC, AABB などの周期配列制御）は未だ難しい。これらの実現によって新しい特性や機能を有する高分子材料の創出が期待される。</p> <p>本論文では、ラジカル共重合のモノマー反応性比を考慮し，重合後に変換できるスペーサーを組みこんだジビニルモノマーを設計・合成し，その環化（共）重合と後変換によって，汎用モノマーユニットの配列が AB 周期や AAB 周期に制御された共重合体を合成した。さらにその物性を配列の制御されていない共重合体と比較し，配列特異的な物性を明らかにした。緒論と本論 2 編 4 章から構成されている。</p> <p><b>緒論</b>では、ラジカル共重合で配列を制御することの難しさについて概説し，配列制御先行研究とその課題を述べるとともに本論文の研究目的を明確にし，ついで本論文の構成と概要を述べている。</p> <p><b>第 1 編（第 1 章、第 2 章）</b>では、モノマー反応性比を考慮しながら，切断可能なスペーサーを有するジビニルモノマーを設計し，その環化重合を制御し，得られた環化ポリマーに対する後変換反応によって汎用モノマーである 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）とアルキルアクリルアミドの交互共重合体の合成を実現した。また，対応する統計的共重合体と比較し，交互配列特異的な水中温度応答性及びバルク状態の自己組織化挙動を解明した。</p> <p><b>第 1 章</b>では、4 位に電子求引性基であるトリフルオロメチル基（CF<sub>3</sub>）を有するサリチル酸を出発物質とし，メタクリレートとアクリレートを導入したジビニルモノマーを設計・合成した。CF<sub>3</sub>で活性化されたフェノール型の側鎖を有することで，アクリレートのビニル基の電子密度が低下しており，片側のメタクリレートとの選択的な環化重合が可能になった。選択的環化重合で得た環化ポリマーの環状側鎖を，イソプロピルアミンによるアミノリシス反応によって切断し，HEMA と N-イソプロピルアクリルアミド（NIPAM）の交互共重合体に変換した。得られたポリマーは低温の水に溶解，その水溶液は下限臨界溶液温度（LCST）型の温度応答性を示した。対応する組成比 1:1 の HEMA-NIPAM 統計的共重合体の温度応答性と比較すると，交互共重合体は高い曇点とシャープな温度応答性を持つことを明らかにした。さらに，HEMA の水酸基は NIPAM の脱水和挙動に影響し，それにより交互配列特異的な隣接基効果が現れることを明ら</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	徐 孝炎
------	---------	----	------

かにした。

**第2章**では、第1章で開発したジビニルモノマーの環化重合溶液に長鎖アルキル基を有するアミンを添加することで、HEMAと直鎖アルキルアクリルアミドの交互共重合体を合成し、親水性の水酸基側鎖と疎水性のアルキル基側鎖の反発に基づくバルク状態での自己組織化挙動を調べた。炭素数が4, 8, 12, 18の直鎖アルキルアミンを反応させて得られた交互共重合体について示差走査熱量計(DSC)測定で熱物性を調べたところ、炭素数18の側鎖を持つ交互共重合体のみ、ガラス転移温度( $T_g$ )に加えて、100°Cに相転移温度( $T_i$ )を示した。対応する1:1統計的共重合体や単独重合体にはこのような転移温度は見られなかったことから、この相転移温度は交互共重合体に特異的に見られることがわかった。偏光顕微鏡(POM)観察によって、 $T_i$ は液晶相転移温度であり、この交互重合体が配列特異的に液晶構造を形成することを明らかにした。

**第3章**では、側鎖変換可能な側鎖を有するジビニルモノマーの環化成長とモノビニルモノマーの成長を交互に制御し、得られる環化交互共重合体に対し、側鎖変換を行うことでAAB交互配列制御を検討した。

フェノールを出発物質としてヘキサフルオロプロパノンに反応させ、電子求引性基のトリフルオロメチル基(CF<sub>3</sub>)2つが置換したフェノール-ベンジルアルコールスパーサーを合成した。この2つの水酸基にアクリルクロライドを反応させてアクリル系ジビニルモノマーを合成した。このジェミナルCF<sub>3</sub>基はThorpe-Ingold効果による環化効率の向上と、重合後のエステル側鎖に対するアミノリシスやアルコリシスによる側鎖変換の向上、さらに単独重合性の無いモノビニルモノマーとして考えたビニルエーテル(VE)との交互共重合性の向上を志向して設計した。適切な仕込み比でVEとの交互環化重合を制御し、側鎖をアミノリシスやアルコリシスで変換すると、アクリルアミド、あるいはアクリレートとビニルエーテルを含むAAB周期配列が制御された共重合体が合成できると考えた。

設計したジビニルモノマーに過剰量(6当量)のブチルビニルエーテル(NBVE)を組み合わせて、希釈条件で共重合を行うと交互共重合が進行することを明らかにした。親水性のVE(MOVE)を用いても交互共重合が可能であり、重合後にイソプロピルアミンで変換することで、NIPAMとMOVEのAAB周期共重合体を合成した。AB交互共重合体や統計的共重合体と比較することで、AAB配列の構造評価、配列特異的な温度応答特性を明らかにした。

**第4章**では、第3章で見出したジビニルモノマーとビニルエーテルの環化交互共重合と側鎖変換を用い、コモノマーのビニルエーテルと変換に用いるアミンやアルコールの種類を適切に選択することで、構造異性体のペアとなるAAB周期共重合体をつくり分け、温度応答性、溶解性、ガラス転移温度などの物性を比較した。側鎖の種類や配置により、異性体の配列制御共重合体は全く異なる物性を示すことを明らかにした。

氏名	徐孝炎
----	-----

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、戦略的にジビニルモノマーを設計し、その環化（共）重合と後変換によって、様々な側鎖置換基を有する汎用性モノマーユニットの AB 交互配列及び AAB 周期的配列の制御、並びに配列の評価及び配列特異的な物性をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 選択的環化重合と側鎖の後変換を可能にするジビニルモノマーを戦略的に設計し、通常の共重合では交互に並べることができない HEMA とアクリルアミドの AB 交互共重合体の合成に成功した。

2. 対応する配列の制御されていない 1:1 共重合体や単独重合体と物性を比較することで、交互配列に基づく水中温度応答性挙動とバルク自己組織化挙動を明らかにした。

3. ジビニルモノマーの選択的環化重合をジビニルモノマーとモノビニルモノマーの交互共重合に展開し、AAB 交互配列制御に展開した。この交互共重合制御を可能とするジビニルモノマーを合理的に設計し、アクリルアミドあるいはアクリレート を A 成分、ビニルエーテルを B 成分とする AAB 交互配列制御を実現した。

4. AAB 交互配列に特異的な水中温度応答性を明らかにした。さらに導入する側鎖置換基の組み合わせを系統的に変え、異性体となる AAB 交互共重合体をつくり分け、置換基の配置が溶解性、温度応答性、ガラス転移温度などの物性に及ぼす影響を明らかにした。

以上、本論文は側鎖変換性ジビニルモノマーの戦略的設計による汎用性モノマーユニットの配列制御ビニルポリマーの合成と配列特異的機能特性に関する研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 8 月 1 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。