

博士論文の内容の要旨

氏名	萩原 敬人
学位名	博士 (工学)
学位授与年月日	2021年3月20日
論文題目	Divergence in polymerization induced by conjugate substitution of α -(substituted methyl)acrylates (α -(置換メチル)アクリル酸エステルの共役置換反応によって誘導される重合の多様性)

(博士論文の内容の要旨)

本論文では、 α -(置換メチル)アクリル酸エステルの共役置換反応を重縮合に適用し、従来の重縮合・開環重合とは異なる戦略に基づく、多様な重合設計を提示した。

第1章では、本論文の背景と目的、手段について述べた。Carothersによるナイロン合成以来、重縮合反応は2価の求核剤と求電子剤を用いた反応設計が基本とされてきた。そこで用いる素反応は、幾度となく繰返される性質から、副反応なく定量的に進行することが絶対条件であった。さらに、反応により生じる結合が次の反応に与える影響を低減するため、反応点間にスペーサーと呼ばれる炭素骨格を導入することが一般的である。こうしたモノマー設計、反応設計の制約は、新しい重縮合を開拓する上での大きな障壁であった。言い換えれば、素反応からの重合設計と、それを実現する精密なモノマー設計が、新しい重縮合を導く鍵であるとも言える。本研究では、こうした背景から、新しい素反応として α -(置換メチル)アクリル酸エステルの共役置換反応に着目した。この反応は定量性と堅牢性を有しながら、塩基触媒や置換基によって反応経路が複雑に分岐し、多様な生成物を誘導する点の特徴で、以下の効果が期待できる。

- (1) 二重結合の再構成を別反応に再利用した、タンデム型重縮合 (第2章, 第3章)
- (2) 置換基や塩基触媒により分岐する反応経路を利用した、単位構造の異性制御 (第4章)
- (3) 古典論から外れた設計が導く、新骨格から成る高分子の合成 (第2章, 第5章)

以下、共役置換反応がこれらの特徴を反映した多様な重縮合反応を導くことを示した。

第2章では本研究の根幹となる、 α -(ハロメチル)アクリル酸エステルの共役置換反応を利用した初めての重縮合を報告した。ジチオールとの共役置換および共役付加反応を組合わせたタンデム型重縮合を検討したところ、有機強塩基や炭酸塩と、ホスフィン触媒を併用すると、室温大気下で高重合度ポリマーが得られた。ジアミンとの重合は、環状アミンの開環交互共重合体に相当するポリマーを合成する代替経路としても捉えることができ、合成戦略上の有効性を示した。

第3章では、第2章の設計を改良し、不可逆的に分解可能なポリチオエーテルを合成した。アリル位に置換基を有する α -(アシロキシメチル)アクリル酸エステル誘導体に対して、チオールとの共役置換反応を検討した。非求核塩基は *endo*-オレフィンを与えたが、求核性に富む3級アミン触媒は *exo*-オレフィンを選択的に生成した。この異性制御を、重縮合反応へ応用し、E1cB反応による不可逆的主鎖切断が期待されるポリチオエーテルを合成した。

第4章では、連続的な共役置換反応のみから成るタンデム型の重縮合を開発した。第2章、第3章では複数の反応の併用が重合条件の制約に繋がったため、連続的な共役置換反応を受容可能なモノマーとして、 β -ブromo- α -(ブromoメチル)アクリル酸エステルを選択した。ジチオールとの重縮合では、繰り返し構造に *exo*-オレフィン単位と *endo*-オレフィン単位を有するポリマーが生成した。これらの繰り返し構造は塩基によって制御可能であり、熱分解温度やガラス転移温度の調整に繋がった。すなわち、同一のモノマー種から異なる物性のポリマーを作り分けることに成功した。こうした効率的な分子戦略は自然界に見出すことが可能で、例えば α -グルコースはアミロースやプルランなど多様な多糖類を誘導する。本成果は、反応経路が分岐する自然界のモノマー設計を模倣した例と捉えることもできる。

第5章では、共役置換反応をラク톤の開環重合へ展開した。一般的に、ラク톤の開環重合はエステル交換反応により達成されるため、触媒や高温・真空下での反応を要する。本研究ではラク톤を構成するエステル結合がアリル位に位置するように、環外の置換基としてアクリル骨格を導入した。この置換ラク톤にカルボキシラートアニオンを作用させると、共役置換反応が

開環を連鎖的に誘導し、穏和な条件下で不飽和ポリエステル合成が実現した。この重合は、大気
下でリビングかつイモータルな重合挙動を示した。

以上のように、本研究は共役置換反応が重縮合・開環重合の素反応として有効で、古典論では
達成できない重合設計を実現することを提示した。