

学位論文題名

Design and Precise Synthesis of Thermoresponsive Polyacrylamides

(熱応答性を有するポリアクリルアミド類の分子設計と精密合成に関する研究)

学位論文内容の要旨

熱応答性ポリマーは相転移温度を境として低温側では水溶性、高温側では疎水性を示す機能性材料として注目されている。ポリアクリルアミド類は熱応答性を有する代表的な合成ポリマーであり、合成の簡便さから近年盛んに研究されてきた。ポリアクリルアミド類を機能性材料として応用するためには、(1) 分子量や末端構造など一次構造が明確なポリアクリルアミド類の精密合成法の確立、そして(2) ポリマーの一次構造と物性の相関を明らかにとすることが必要である。そこで本論文は、最先端のポリマー合成の手法を応用して新規な一次構造を有するポリアクリルアミド類を合成し、それらの構造と相転移温度との相関を明らかにすることを目的とした。具体的には、水素結合性であり自己集合性を有するウレア基を末端に持つポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) を原子移動ラジカル重合(ATRP)とクリック反応により精密合成し、導入された構造に由来する熱応答性の変化を評価した。さらに、グループトランスファー重合(GTP)によるアクリルアミド類の精密重合法を開発を通じた、新規ブロックコポリマーの設計、合成および熱応答性の評価も目的とした。

本論文は5章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、水素結合性であるウレア基を末端に有する熱応答性ポリマーであるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) を精密合成し、末端に導入したウレア基の水素結合性の違いに基づくPNIPAMの熱応答性の変化を評価した。アジド基を有する開始剤を用いた原子移動ラジカル重合(ATRP)により末端にアジド基を有するPNIPAM (PNIPAM-N₃) を合成した。PNIPAMの熱応答性に対するウレア基の影響を評価する目的で、アセチレン基を有する種々のジフェニルウレア誘導体とPNIPAM-N₃とのクリック反応により重合度が同一でありながら末端に存在するウレア基のみが異なる一連のPNIPAMを合成した。末端に導入したウレア基の電子密度が低下するほど、すなわちウレア基の水素結合性が増大するにつれ、PNIPAMの相転移温度が低下した。また、ウレア基を末端に有するPNIPAMは水素結合性が阻害された*N*-メチルウレア基を末端に有するPNIPAMよりも低い相転移温度を示した上、相転移温度以下の水溶液中において既に会合状態にあることが動的光散乱測定や¹HNMR測定の結果より判明した。これらの結果より、ウレア基の水素結合は水中においても有効に働いて水溶液中でのPNIPAMの会合が促され、PNIPAMの相転移温度を低下させることが判明した。

第3章では、スーパーブレステッド酸の一種であるトリフルリイミド(Tf₂NH)を触媒としたグループトランスファー重合(GTP)による*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAA)のリビング重合法を確立することを目的とした。一般的に、GTPは温和な条件かつ簡便な重合装置で行うことができるリビング重合法として知られているが、アクリルアミド類に対しては従来適用できなかった。そこで、GTPにおいて一般的に用いられる*O,O*-

ケテンアセタール構造を有する 1-メトキシ-1-トリメチルシロキシ-2-メチル-1-プロペンを開始剤、 TiF_2NH を触媒として DMAA の重合を行ったが、生成するポリ (*N,N*-ジメチルアクリルアミド) (PDMAA) の分子量は制御されなかった。しかし、新規に合成した *O,N*-ケテンアセタール構造を有する (*Z*)-1-ジメチルアミノ-1-トリメチルシロキシ-1-プロペン ((*Z*)-DATP) を開始剤として用いると、重合の結果非常に狭い分子量分散度を有する PDMAA が得られた。一方、一般的な GTP の触媒である酢酸テトラブチルアンモニウムやヨウ化亜鉛 (II) などと (*Z*)-DATP を組み合わせた重合では PDMAA の分子量の制御が困難であった。従って、(*Z*)-DATP と TiF_2NH の組み合わせが DMAA の GTP に対して有効であることが分かった。この様な GTP のリビング性は (1) 重合に用いた DMAA と (*Z*)-DATP の比に応じて生成する PDMAA の分子量が制御可能であり、(2) 重合における DMAA の転化率に比例して生成する PDMAA の分子量が変化し、(3) 重合において最終的には完全に DMAA が消費され、(4) 生成した PDMAA の MALDI-TOF MS スペクトルには (*Z*)-DATP に由来する末端構造を持つ PDMAA に相当する分子イオンピークのみが観測され、さらに (5) 重合完結後の反応溶液に DMAA を添加すると、PDMAA がさらに生長するポスト重合が起きたことより証明された。以上の結果より、(*Z*)-DATP を開始剤、 TiF_2NH を触媒として用いることで DMAA のリビング的な GTP 法を初めて確立した。

第 4 章では、第 3 章で確立した DMAA の GTP を発展させ、熱応答性ポリマーである末端水酸化基化ポリ (*N,N*-ジエチルアクリルアミド) (PDEAA-OH) の GTP による精密合成を試みた。さらに、PDEAA-OH をマクロ開始剤とする様々なエポキシドとのブロック共重合により、これまで合成されていなかった PDEAA セグメントとポリエーテルセグメントから成るブロックコポリマー (PDEAA-*block*-polyether) の精密合成法を確立し、導入されたポリエーテルセグメントに由来する熱応答性の変化を評価することを目的とした。初めに、保護された水酸基を有し、(*Z*)-DATP と類似の構造を有する開始剤 (*Z*)-HEMATP を合成した。(*Z*)-HEMATP を開始剤、 TiF_2NH を触媒とする *N,N*-ジエチルアクリルアミド (DEAA) の GTP は副反応無くリビング的に進行し、分子量分散度が非常に狭い PDEAA-OH を与えた。PDEAA-OH はフォスファゼン塩基を触媒とするエポキシドとのブロック共重合においてマクロ開始剤として有効に働き、性質の異なる様々なポリエーテルセグメントを有する PDEAA-*block*-polyether を与えた。疎水性のポリエーテルセグメントを導入した PDEAA-*block*-polyether は PDEAA-OH に比べて低い相転移温度を示した。一方、親水性のポリエーテルセグメントを持つ PDEAA-*block*-polyether は PDEAA-OH に比べて高い相転移温度を示した。以上より、GTP による PDEAA-OH の精密合成を足掛かりとした、多様な熱応答性を有する PDEAA-*block*-polyether の精密合成法を確立した。

第 5 章は総括であり、ポリアクリルアミド類の分子設計と精密合成、さらに生成ポリマーの一次構造の違いに基づく熱応答性の変化についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	覚知豊次
副査	教授	田口精一
副査	教授	大利徹
副査	准教授	佐藤敏文
副査	教授	平尾明(東京工業大学 大学院理工学研究科)

学位論文題名

Design and Precise Synthesis of Thermoresponsive Polyacrylamides

(熱応答性を有するポリアクリルアミド類の分子設計と精密合成に関する研究)

熱応答性ポリマーは相転移温度を境として低温側では水溶性、高温側では疎水性を示す機能性材料として注目されている。ポリアクリルアミド類は熱応答性を有する代表的な合成ポリマーであり、合成の簡便さから近年盛んに研究されている。ポリアクリルアミド類を機能性材料として応用するためには、(1) 分子量や末端構造など一次構造が明確なポリアクリルアミド類の精密合成法を確立し、(2) ポリマーの一次構造と物性の相関を明らかにすることが必要である。そこで、著者は水素結合性を有するウレア基を末端に持つポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) を原子移動ラジカル重合 (ATRP) とクリック反応により精密に合成し、導入された構造に由来する熱応答性の評価を目的とした。さらに、本研究はグループトランスファー重合 (GTP) によるアクリルアミド類の精密重合法の開発、新規な熱応答性ブロックコポリマーの精密な合成および機能の評価も目的とした。

本論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

著者はウレア基を末端に有する PNIPAM を精密に合成し、ウレア基の水素結合性の違いに基づく PNIPAM の熱応答性を評価した。ATRP を用いて合成された末端にアジド基を有する PNIPAM とアセチレン基を有する種々のジフェニルウレア誘導体とのクリック反応により、同一の重合度で末端のウレア基のみが異なる PNIPAM が精密に合成できた。PNIPAM の相転移温度は末端に導入されたウレア基の水素結合性が増大するにつれ低下することが明らかとなった。また、ウレア基を末端に有する PNIPAM は相転移温度以下の水溶液中で会合していることを動的光散乱や ^1H NMR 測定より明らかにした。このような水素結合による PNIPAM の相転移温度の制御は本研究の重要な成果である。

また、著者は有機超強酸であるトリフルリイミド (Trf_2NH) を触媒とした GTP によるアクリルアミド類のリビング重合法を確立し、ポリアクリルアミド類の新規な精密合成法の開発を行った。新たに設計した *O,N*-ケテンアセタール構造を有する (*Z*)-1-ジメチルアミノ-1-トリメチルシロキシ-1-プロペン ((*Z*)-DATP) を開始剤とした *N,N*-ジメチルアクリルアミド (DMAA) の GTP により、分子量分散度の狭いポリ (*N,N*-ジメチルアクリルアミ

ド) (PDMAA) が合成できた。この GTP はリビング性を有し、(1) DMAA は重合で全て消費され、(2) 重合を通して副反応が起こらず、(3) DMAA と (Z)-DATP のモル比に応じて PDMAA の分子量が制御でき、(4) 重合が完結した後、さらに DMAA を添加すると、さらに PDMAA が生長するポスト重合が可能であった。さらに、*N,N*-ジエチルアクリルアミド (DEAA) の GTP により、熱応答性ポリマーであるポリ (*N,N*-ジエチルアクリルアミド) (PDEAA) が精密に合成できた。この様に、本研究はアクリルアミド類のリビング的な GTP 法を初めて確立し、熱応答性ポリマーの新規な精密合成へ応用した。

さらに、著者は PDEAA とポリエーテルからなる新規なブロックコポリマー PDEAA-*block-polyether* を合成し、導入したポリエーテルに基づく PDEAA の熱応答性を評価した。保護された水酸基を有する *O,N*-ケテンアセタールを開始剤とした DEAA の GTP により、分子量分散度が狭く、末端に水酸基を有する PDEAA (PDEAA-OH) が合成できた。フォスファゼン塩基を触媒、PDEAA-OH をマクロ開始剤に用いたエポキシドのブロック共重合により、PDEAA-*block-polyether* が合成できた。疎水性のポリエーテルを導入した PDEAA-*block-polyether* は PDEAA-OH より低い相転移温度を示し、親水性のポリエーテルを導入した PDEAA-*block-polyether* は PDEAA-OH に比べて高い相転移温度を示すことを見出した。この様に、構造が制御されたポリアクリルアミド類を与える GTP 法の確立と多様な性質を持つ熱応答性ポリマーの精密合成への応用は本研究の重要な成果である。

これを要するに、著者は ATRP やクリック反応、およびグルーフトランスファー重合を用いたポリアクリルアミド類の新しい精密合成法を確立し、ポリマーの一次構造の設計を通じたポリアクリルアミド類の熱応答性を制御した。これらの成果はポリアクリルアミド類の設計や精密合成の新たな方法論であり、熱応答性ポリマーを初めとする機能性材料開発の今後の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学 博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。