

## 論文内容要旨 (和文)

平成 17 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学 講座

学生番号 05522209

氏 名 真木 勇弥



(英文の場合は、その和訳を ( ) を付して併記すること。)

論文題目 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of  
*N*-Vinyl Monomers and Their Application to Functional Polymers

(*N*-ビニルモノマーの可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合と機能性高分子への応用)

本論文は「*N*-ビニルモノマーの可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合と機能性高分子への応用」と題し、RAFT 重合を用いた非共役系 *N*-ビニルモノマー類の精密重合手法の確立と生成するポリマーの機能評価について述べたもので、全六章から構成した。

第一章では、*N*-ビニル化合物の特徴、生成ポリマーの機能や応用例、RAFT 重合の特徴について述べた。また非共役系 *N*-ビニルモノマー類のラジカル重合において、その制御が困難である理由とその問題を克服する実験的手法をまとめた。

第二章では、インドール構造を有する *N*-ビニルインドール誘導体に着目し、その RAFT 重合について述べた。具体的には *N*-ビニルインドール、2-メチル及び 3-メチル誘導体の 3 種類の *N*-ビニルモノマーを合成し、フリーラジカル重合を行った。その結果、*N*-ビニルインドール、2-メチル-*N*-ビニルインドールで重合の進行が確認された。次に、ザンテート型連鎖移動剤 (CTA) を用いてこれらモノマーの RAFT 重合を検討したところ、2-メチル-*N*-ビニルインドールの場合、分子量が収率に対して直線的に増加し、分子量分布も狭い値を維持した。また、生成ポリマーをマクロ CTA として用いた鎖延長反応も良好な結果を示したことから、重合がリビング的に進行することが示唆された。さらに、生成ポリマーに汎用アクセプター因子を加えることで電荷移動錯体が形成されることも見出した。

第三章では、フタルイミド構造を有する *N*-ビニルフタルイミドの RAFT 重合について述べた。このモノマーも非共役系 *N*-ビニル化合物であることに着目し、ザンテート型 CTA を主体に構造の異なる 7 種類の RAFT 化剤を用いて重合を検討した。その結果、ザンテート及びカルバメート型 CTA を用いた場合、重合の制御が可能であり構造の規制されたポリ(*N*-ビニルフタルイミド)が合成できることを見出した。さらに、ヒドラジン分解によりフタルイミド基の脱保護が定量的に進行し、親水性のポリビニルアミンの精密合成が可能である事を明らかにした。

第四章では、ナフタルイミド構造を有する *N*-ビニルナフタルイミドの合成、及びその非共役系ナフタルイミド含有モノマーと種々のコモノマーとの RAFT 共重合について述べた。フリーラジカル重合で得られたポリ(*N*-ビニルナフタルイミド)が全ての有機溶媒に不溶であるのに対し、共重合では *N*-ビニルナフタルイミドに由来する構造を持つ溶解性の高い共重合体を得られた。第二章で得ら

れた *N*-ビニルフタルイミドの RAFT 重合の知見を基に 2 種類の CTA を用いて重合を検討したところ、カルバメート型 CTA を用いた *N*-イソプロピルアクリルアミドとの共重合において分子量分布が狭く分子量の制御された共重合体を得られた。さらに、モノマー反応性比を検討したところ、交互性の高い共重合体を得られていることが明らかとなった。また、モノマーと共重合体の UV-vis スペクトル測定及び蛍光測定を行ったところ、それぞれナフタルイミドに由来する吸収・蛍光が観察された。

第五章では、*N*-ビニルフタルイミドの精密重合を基盤としたブロック共重合体の合成について述べた。第二章の結果を基に数種のマクロ CTA を合成し、ブロック共重合体の合成を行った。また *N*-ビニルフタルイミドとコモノマーとの RAFT 共重合も行い、生成したランダム共重合体とブロック共重合体の比較検討を行った。さらに生成ポリマー中のフタルイミド基の脱保護反応により、ポリビニルアミンセグメントを有するブロック共重合体の合成が可能であることが見出された。コモノマーに *N*-イソプロピルアクリルアミドを用いて合成したブロック共重合体においては *N*-イソプロピルアクリルアミド構造に由来する下限臨界温度(LCST)を発現する事を見出した。また、脱保護反応後には脱保護前に比べ LCST 温度が高温側に移動することも明らかとなった。

第六章では、本論文を総括し、今後の展望について述べた。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

## 論文内容要旨 (英文)

平成 17 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能高分子化学 講座

学生番号 05522209

氏 名 真木 勇弥



論文題目 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of  
*N*-Vinyl Monomers and Their Application to Functional Polymers

This thesis deals with the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of nonconjugated *N*-vinyl monomers and their application to functional polymers.

Chapter 1 describes general introductions containing radical polymerization of vinyl heterocyclic compounds and RAFT polymerization.

Chapter 2 describes the synthesis of *N*-vinylindole derivatives and RAFT polymerization of these monomers. The indole-containing polymer with controlled molecular weights and narrow molecular weight distributions was obtained using a xanthate-type RAFT agent. The resulting polymers gave clear spectroscopic evidence of the formation of charge-transfer complexes with general acceptors.

Chapter 3 describes RAFT polymerization of *N*-vinylphthalimide and its hydrazinolysis to poly(vinyl amine). Xanthate-type and dithiocarbonate-type RAFT agents were the most efficient to achieve controlled radical polymerization. Hydrazinolysis of the poly(*N*-vinylphthalimide) proceeded quantitatively to give water-soluble poly(vinyl amine).

Chapter 4 describes the synthesis of *N*-vinylnaphthalimide and RAFT copolymerization of the naphthalimide-containing monomer with general comonomers. The copolymerization of *N*-vinylnaphthalimide and *N*-isopropylacrylamide using the dithiocarbamate-type RAFT agent afforded well-defined copolymers having predominantly alternating structure.

Chapter 5 describes the synthesis of block copolymers containing of poly(*N*-vinylphthalimide) segment via RAFT process. RAFT polymerization using the dithiocarbamate-terminated poly(*N*-vinylphthalimide) was successfully employed for the purpose. The deprotection of the phthalimide moiety afforded well-defined block copolymers containing poly(vinyl amine) segment.

Chapter 6 summarizes the works presented in this thesis and described the future scopes related to this research.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

## 別 紙

専 攻 名	物質生産工学	氏 名	真木 勇弥
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)重合法を用いた <i>N</i>-ビニルモノマー類の精密重合、及び生成ポリマーの特性解析について述べられている。これらは次世代の機能性高分子材料の一旦を担う材料として評価されるものである。以下は、各章の講評とする。</p> <p>第2章では、3種類の <i>N</i>-ビニルインドール誘導体の合成を行い、その制御重合の検討及び光学特性の評価について述べている。<i>N</i>-ビニルインドール誘導体の合成手法の確立、<i>N</i>-ビニルインドール誘導体の RAFT 重合に対する最適な連鎖移動剤 (CTA) と重合条件の探索、リビング重合性の実証を行っている。また、得られたポリマーの光学特性、電荷移動錯体及び熱的特性について論じている。特に、精密に合成されたインドール含有ポリマーが特異的な電化移動錯体を形成することを見出し、デバイス等の電子材料への応用が期待される。</p> <p>第3章及び第6章では、ポリビニルアミンとポリビニルアミンセグメントを有する新規ブロック共重合体の精密合成について述べている。具体的には、<i>N</i>-ビニルフタルイミドの RAFT 重合を様々な CTA を用いて検討し、リビング重合性を実証した。また、得られたポリ(<i>N</i>-ビニルフタルイミド)の脱保護反応によるポリビニルアミンの精密合成手法を確立している。さらに、ポリ(<i>N</i>-ビニルフタルイミド)をマクロ連鎖移動剤として用いた RAFT 重合及び脱保護反応によりポリビニルアミンセグメントを有するブロック共重合体の合成が可能となった。脱保護反応による疎水性ポリマーから親水性ポリマーへの変換、及び新しいカチオン性ポリマーの生成が確認できたことから、新規電子・光機能性材料、高分子電解質、温度応答性材料、金属捕集材料への応用が期待される。</p> <p>第4章及び第5章では、<i>N</i>-ビニルナフタルイミドとその誘導体である <i>N</i>-ビニルフタルイミドの RAFT 共重合について論じている。特に、2,3-ナフタルイミド構造を有する <i>N</i>-ビニルナフタルイミドの合成手法を確立すると共に、RAFT 共重合において特異的な交互共重合挙動を見出している。<i>N</i>-ビニルフタルイミドの RAFT 共重合についても、モノ置換アクリルアミドとの RAFT 共重合により交互性の高い新規機能性コポリマーが得られることを見出した。</p> <p>本論文に関する研究成果として、すでに学術論文3報（査読あり）が受理され、掲載されている。さらに、2報が投稿準備中である。従来、リビング重合の観点からはあまり注目されていなかった <i>N</i>-ビニルモノマー類の精密重合に焦点を当て、構造の規制された新規機能性高分子材料を多数開発しており、新規性及び応用性の高い論文であるといえる。</p> <p>以上のことから、本論文に関する研究及びその成果は、博士論文研究としての水準を満たしているため、「合格」と認定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>学位論文及び関連する分野に対して、口頭による最終試験を行った。その結果、博士として十分な資質・知識を有すると認められたため、「合格」と判定する。</p>			