

氏名	にしはら ゆうこ <b>西原 優子</b>
学位(専攻分野)	博士(学術)
学位記番号	博甲第862号
学位授与の日付	平成30年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	<b>ポリビニルアルコールの graft 反応初期過程における反応中間体ラジカルの生成機構、分子構造および反応性に関する電子スピン共鳴分光法による研究</b>
審査委員	(主査)教授 田嶋邦彦 教授 宮本真敏 教授 清水正毅 准教授 金折賢二 准教授 坂井 互

### 論文内容の要旨

本研究の主たる目的は、ポリビニルアルコール (poly(vinylalcohol)、PVA) とメチルメタクリレート (methyl methacrylate, MMA) の graft 共重合反応の初期過程で生成が推定されている PVA 由来ラジカルの分子構造、生成機構および反応性を明らかにすることである。

本研究では、PVA 由来ラジカルの電子スピン共鳴 (electron spin resonance、ESR) スペクトルを直接検出するための高速・連続送液下における測定法 (rapid-flow-ESR, RF-ESR) を応用した。さらに、過硫酸アンモニウムを酸化剤とする PVA の graft 共重合反応条件下において生成する PVA 由来ラジカルを間接的に検出するために、DBNBS (3,5-dibromo-4-nitrosobenzenesulfonate sodium salt) によるスピントラッピング ESR (spin-trapping-ESR, ST-ESR) 法を採用した。RF-ESR 測定によって、PVA の 1,2-ジオール構造に由来するカルボニル共役型ラジカルが主成分として観測された。同様の構造を有するラジカル種は graft 反応条件下での ST-ESR 測定によっても検出された。

以上の結果から、1,2-ジオール構造の酸触媒下におけるラジカル酸化反応で生成するカルボニル共役型ラジカルを graft 反応初期過程における反応中間体として結論した。次に、PVA の側鎖に隣接ジオール構造 (1,2 プロパンジオール基) をペンダントとして導入 (モノマー換算した置換率は 8%) した修飾 PVA (pendant-modified-PVA, PPVA) を合成し、PVA と同様の RF-および ST-ESR 法によって PPVA 主鎖及び側鎖カルボニル共役型ラジカルの検出を達成した。

しかし、定法に従って評価した PPVA および PVA と MMA の graft 反応効率には有意差は認められず、ペンダント部分の graft 反応への寄与は限定的であった。

そこで、PPVA のペンダントおよび主鎖のカルボニル共役型ラジカルの ESR パラメータを吟味したところ、前者はカルボニル酸素がプロトン化された構造を有し、親水的な環境に分布する可能性が示唆された。他方、後者はカルボニル酸素のプロトン化が阻害された構造を有することから、PPVA 会合状態の疎水場に存在する可能性が示唆された。

以上の結果から、PVA 会合状態が形成する疎水場に存在する PVA 主鎖のカルボニル共役型ラ

ジカルが **graft** 共重合反応の初期過程における最も重要な反応中間体として結論した。

本研究で提案した PVA 由来ラジカルの分子構造と生成機構は、今後の **graft** 共重合体の研究開発について重要な分子設計指針を提供することが期待される。

### 論文審査の結果の要旨

本論文の主たる目的は、ポリビニルアルコール (poly(vinyl alcohol)、PVA) とメチルメタクリレート (methyl methacrylate、MMA) の **graft** 共重合反応の初期過程で生成が推定されている PVA 由来ラジカルの分子構造、生成機構および反応性の解明である。目的達成のために、PVA 由来ラジカルの電子スピン共鳴 (electron spin resonance、ESR) スペクトルの直接検出を可能にする高速・連続送液 ESR 測定法 (rapid-flow-ESR、RF-ESR) を効果的に使用した。さらに、RF-ESR 法では検出困難な **graft** 共重合反応条件下で生成する PVA 由来ラジカルを間接的に検出するために、スピントラッピング ESR (spin-trapping-ESR、ST-ESR) 法を併用している。

これまでに、両者の ESR 法を高分子のラジカル反応機構の解析に応用した研究例は皆無であり、このような研究手法を採用したことが、本研究の優れた独創性である。前者の RF-ESR 測定によって、PVA 由来ラジカルの高分解 ESR スペクトル世界に先駆けて検出し、その詳細な解析から PVA 由来ラジカルの主成分を 1,2-ジオール構造に由来するカルボニル共役型ラジカルとして結論している。また、後者の ST-ESR 測定法によって、同種のカルボニル共役型ラジカルが **graft** 反応条件下で生成する PVA 主成分であることをあわせて結論している。

以上の観測結果から、PVA カルボニル共役型ラジカルを **graft** 反応初期過程における反応中間体として帰属し、その可能な生成機構として PVA の 1,2-ジオール構造に特有の酸触媒下におけるラジカル酸化反応を提案した本研究の成果は、工業的にも重要な **graft** 反応の機構を初めて分光学的に解明した研究例として位置付けられ、その学術的な意義および当該研究分野への貢献は大である。

次に、本論文では PVA の **graft** 効率の向上を目指して PVA 側鎖に 1,2 ジオール構造を導入した新規ペンダント修飾 PVA (pendant-modified-PVA、PPVA) を合成したが、**graft** 効率に有意な向上は認められなかった。そこで、RF-ESR および ST-ESR 法を駆使して PPVA 主鎖および側鎖カルボニル共役型ラジカルの構造と電子状態の精密な比較から、両者の  $g$  値およびアルファ炭素上の不対電子密度が顕著に異なることを見出した。このような電子状態の差異がカルボニル酸素のプロトン化平衡に起因する可能性を構造化学的に推論し、その解釈として側鎖および主鎖ラジカルは PPVA が形成する親水的小よび疎水の環境にそれぞれ分布する可能性を提案している。そして、PPVA 側鎖カルボニル共役型ラジカルの電子状態と存在環境を **graft** 効率に結びつけた議論を展開し、当該学問領域における分子設計指針の有効性を吟味する上で、反応中間体の電子状態と構造に立脚した物理化学的な議論の重要性を指摘したことは評価に値する。さらに、疎水場に存在する PVA 主鎖のカルボニル共役型ラジカルが **graft** 効率の向上を可能にする最も重要な反応中間体として結論したことは、当該分野の発展に貢献が期待できる。

本博士論文の内容は、申請者を筆頭著者とする論文 1 編を含む 2 編の論文として既に発表されている。

1) Molecular structure of Poly(vinyl alcohol)-Derived Carbon-Centered Radicals Studied by

Rapid-Flow and Spin-Trapping ESR Measurements: A Short-Lived Intermediate Radical in the Initial Stage of the Graft Polymerization Reaction. Yuko Nishihara, Kazuma Matsui, Keiko Kuwabara, Naoya Murata, Tomoko Yamaguchi, Yusuke Miyake, Tohru Ikegami, Kenji Kanaori, and Kunihiko Tajima, Bulletin of Chemical Society of Japan.

Vol. 90, No. 2, 2017, pp. 244-253 (doi:10.1246/bscj.20160332) (筆頭著者が学位論文の申請者である)

- 2) Rapid-Flow and Spin-Trapping ESR Study on Carbonyl-conjugated Radicals of Modified Poly(vinyl alcohol) Bearing 1,2-Propanediol Pendant Moiety as Intermediates Copolymerization.

Kazuma Matsui, Yuko Nishihara, Tomoko Yamaguchi, Yasuhiro Sakurai, Yusuke Miyake, Tohru Ikegami, Kenji Kanaori, and Kunihiko Tajima, Bulletin of Chemical Society of Japan.

Vol. 90, No. 12, 2017, pp.1293-1308 (doi:10.1246/bscj.20170235)