

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	多様な環状高分子の合成と環状構造を活用した特性制御
Title(English)	Synthesis of various cyclic polymers and property control by making use of cyclic topology
著者(和文)	菅井直人
Author(English)	Naoto Sugai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9431号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:手塚 育志,高田 十志和,大塚 英幸,浅井 茂雄,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9431号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Synthesis of various cyclic polymers and property control by making use of cyclic topology (多様な環状高分子の合成と環状構造を活用した特性制御)

有機・高分子物質専攻 手塚研究室 菅井 直人

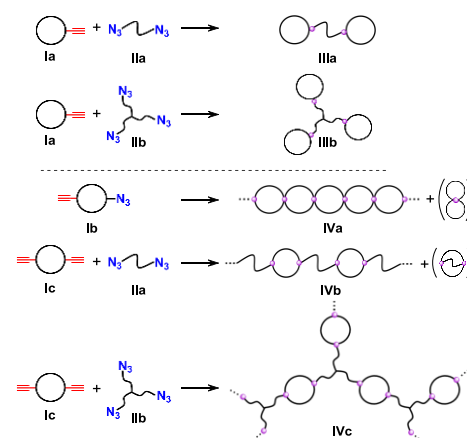
【Chapter 1. 諸言】

Chapter1 では、環状高分子の合成手法および環状高分子の機能化について概要を説明した。

【Chapter 2. クリックケミストリーを用いた多環状高分子合成】

ESA-CF 法により、官能基を導入した一連の環状プレポリマー **Ia-Ic** を合成した。一方、アジド基 (-N_3) を各末端に導入した直鎖型 (**IIa**) および三本鎖スター型プレポリマー (**IIb**) は、それぞれ二官能性および三官能性の THF リビングカチオン重合により合成した。**Ia/IIa**、**Ia/IIb** のクリックケミストリーを用いた連結反応を、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の存在下、 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}=4:1$ の混合溶媒中、室温で行った (Scheme 1)。生成物を分析したところ、IR スペクトル中のアジド基に帰属される吸収が消失し、 $^1\text{H-NMR}$ ではエチニル基 ($\text{-C}\equiv\text{C-}$) の消失に加えトリアゾール環の形成が示された。さらに、GPC による分子量分析からもパドル型高分子 (**IIIa**, **IIIb**) の分子量に相当するピークが観測され、MALDI-TOF MS から **IIIa** および **IIIb** に相当する絶対分子量が確認された。これらの結果により、二環パドル型 (**IIIa**) および三環パドル型 (**IIIb**) の構造を有する新規高分子の選択的合成が示された。一方、**Ib**、**Ic/IIa**、**Ic/IIb** をマクロモノマーとし、クリック反応による重合反応を CuBr 、2,2'-Bipyridine の存在下、THF 溶媒中で行った。SEC における分子量の増大と $^1\text{H-NMR}$ におけるエチニル基の消失およびトリアゾールの生成が確認され、それぞれ多環直列型高分子 (**IVa**) および直鎖型 (**IVb**) と分岐型 (**IVc**) のトポロジカルブロック交互共重合体の合成が示された。

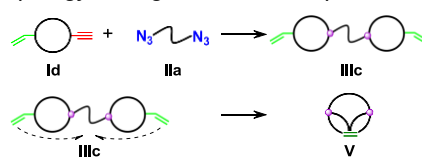
Scheme 1. Click Construction of a Variety of Multicyclic Polymer Topologies



【Chapter 3. “Click and Clip”法による γ -グラフ構造の構築】

エチニルおよびアリル基を有する非対称官能性環状高分子 **Id** と **IIa** のクリック反応により環状部位にアリル基を有する二環パドル型高分子 (**IIIc**) を合成し、第 2 世代 Grubbs 触媒を用いて分子内メタセシス反応を行った。生成物の $^1\text{H-NMR}$ 分析により、末端オレフィンの消失と内部オレフィンの生成が、SEC においても環化による流体力学的体積の減少が観察された。これらの結果から、三環縮合型の構造を有する γ -グラフ型高分子 (**V**) の生成が示唆された (Scheme 2)。

Scheme 2. Synthesis of γ -graph Polymer Topology through “Click and Clip” Process.



【Chapter 4. Head-to-Head(HH)および Head-to-Tail(HT)型連結様式を有するステレオブロックポリ乳酸(PLA)の合成】

エチニル基またはエチニル基を有するアルコールを開始剤としたラクチドの開環重合後、得られたプレポリマーのアルコール末端にエステル化を用いて各種官能基を導入し、テレケリクスプレポリマー **2a-c** を得た (Scheme 3)。また、末端にエチニル基とアジ基を有するポリ-L-乳酸 (PLLA) (**2a**) およびエチニル基とエチニル基を有するポリ-D-乳酸 (PDLA) (**2b**, **2c**) を用いたクリックケミストリーによる連結反応を行い、プレポリマーの組み合わせを変えることで HH 型 (**3a**) および HT 型 (**3b**) の連結様式を持つ直

鎖状ステレオブロック PLA を合成した。続いて、**3a** および **3b** の閉環メタセシス反応を第 1 世代 Grubbs catalyst 存在下、CH₂Cl₂ 中希釈条件で行い、数平均分子量 6000 程度の HH および HT 型の環状ステレオブロック PLA**4a** および **4b** を合成した。各ステレオブロック PLA の DSC, WAXD, SAXS 測定を行った。

【Chapter 5. 光開裂性環状ポリ乳酸のステレオコンプレックス形成およびトポロジー変換による特性制御】

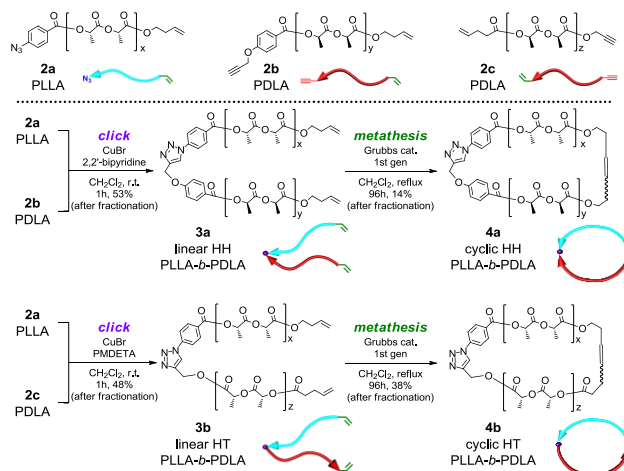
モデル実験に用いるために、環状ホモ PLLA および PDLA を合成した。両末端にエチニル基を有する PLLA(**1a**)および PDLA(**1c**)の閉環メタセシス反応を第 1 世代 Grubbs catalyst 存在下、CH₂Cl₂ 中希釈条件で行った(Scheme 4)。続いて、UV 光により開裂する *o*-ニトロベンジル基を導入した、光開裂性環状ポリ乳酸を合成した(Scheme 4)。まず、光開裂性部位を持つ開始剤からラクチドの開環重合を行い、ヒドロキシ末端のエステル化により両末端にオレフィン基を有する直鎖状 PLLA および PDLA を合成した。次いで希釈条件下で第 2 世代 Hoveyda–Grubbs 触媒を用いた分子内メタセシス反応により、光開裂性部位を有する環状 PLLA および PDLA がそれぞれ 80%程度の収率で得られた。生成物の構造確認は、¹H-NMR、SEC、MALDI-TOF MS により行った。

光開裂性部位を持つ PLA ステレオコンプレックスの DSC により、直鎖状同士の PLLA と PDLA のブレンドの融点は 209 °C であり、一般的なステレオコンプレックスと同等であることが示された (Figure 1 top)。一方、光開裂性部位を持つ環状同士の PLLA と PDLA のブレンドの融点は 167 °C となり、環化前と比較し 42 °C の低下が観測された (Figure 1 middle)。さらに、そのブレンドサンプルに対し UV 照射を行ったところ、光開裂による直鎖状ポリ乳酸の再形成が NMR より確認され、環状化前のブレンドと同等の 211 °C に再上昇した (Figure 1 bottom)。これらの結果より、環状構造の導入に伴い高分子主鎖間の相互作用が阻害されたため、生成するステレオコンプレックスの融点が低下したことが示された。X 線構造解析を行ったところ、この融点の変化は環状構造の導入に伴う結晶厚に由来することが示唆された。また、光開裂性環状 PDLA と市販の直鎖状 PLLA をブレンドして作成したフィルムの引張試験も行った。

【Chapter 6. 総括】

本論文の総括を述べた。

Scheme 3. Synthetic Scheme of Cyclic homo-PLAs and Cyclic Stereoblock PLAs with the HH and HT Linking Orientations of the Enantiomeric Segments



Scheme 4. Synthetic Scheme of Cyclic homo-PLAs and Cyclic Stereoblock PLAs with the HH and HT Linking Orientations of the Enantiomeric Segments

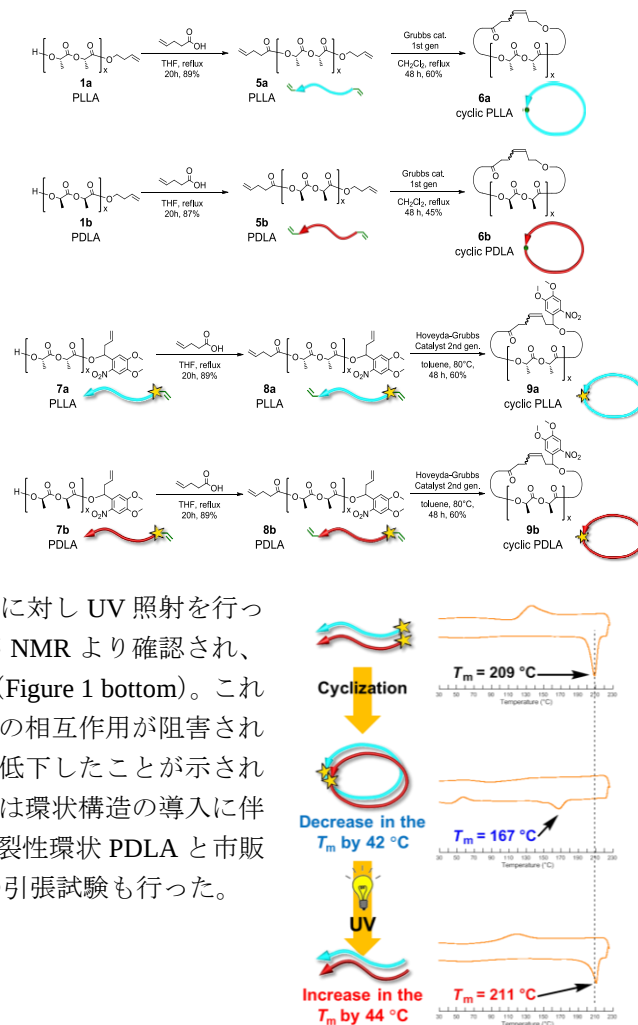


Figure 1. DSCnds.

業績一覧

1. 学術雑誌等に発表した論文及び総説

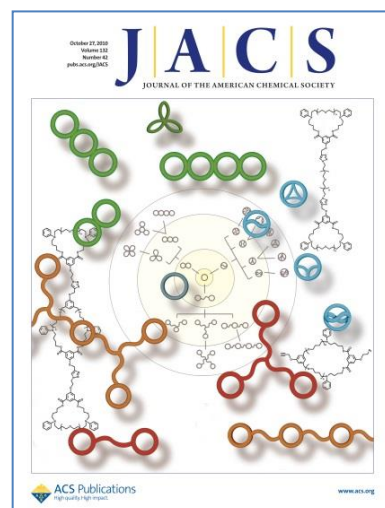
1-1. **Naoto Sugai**, Hiroyuki Heguri, Kengo Ohta, Qingyuan Meng, Takuya Yamamoto, Yasuyuki Tezuka

“Effective Click Construction of Bridged- and Spiro-Multicyclic Polymer Topologies with Tailored Cyclic Prepolymers (kyklo-Telechelics)”

Journal of the American Chemical Society, **2010**, 132, 14790-14802.

同誌の表紙に採用

(右図上段, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (42), 2010 年 10 月 27 日)



1-2. **Naoto Sugai**, Hiroyuki Heguri, Takuya Yamamoto, Yasuyuki Tezuka

“A Programmed Polymer Folding: Click and Clip Construction of Doubly Fused Tricyclic and Triply Fused Tetracyclic Polymer Topologies”

Journal of the American Chemical Society, **2011**, 133, 19694-19697.

マイナビニュースに掲載, 「東工大、プログラムされた高分子の折りたたみによる多環多重縮合構造を構築」

(右図中段, <http://news.mynavi.jp/news/2011/12/16/102/>, 2011 年 12 月 16 日)

1-3. **Naoto Sugai**, Takuya Yamamoto, Yasuyuki Tezuka

“Synthesis of Orientationally Isomeric Cyclic Stereoblock Poly(lactides) with Head-to-Head and Head-to-Tail Linkages of the Enantiomeric Segments”

ACS Macro Letters, **2012**, 1, 902-906.

1-4. Charles E. Diesendruck, Brian D. Steinberg, **Naoto Sugai**, Meredith N. Silberstein, Nancy R. Sottos, Scott R. White, Paul V. Braun, Jeffrey S. Moore

“Proton-Coupled Mechanochemical Transduction: A Mechanogenerated Acid”

Journal of the American Chemical Society, **2012**, 134, 12446-12449.

同誌でハイライト (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13913-13914.)

C&EN 誌でハイライト (右図下段, *C&EN* **2012**, 90, 43.)

Synfacts 誌でハイライト (*Synfacts* **2012**, 8, 1205.)

Chem-Station で紹介 (2013 年 1 月 9 日)

Angewandte Chemie International Edition でハイライト (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 3806-3808)

1-5. **菅井直人**, 手塚育志

“高分子間クリック反応と高分子内クリップ反応を用いる多環トポロジー高分子の合成”

高分子, **2012**, 61, 873-874.