

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	熱に応答する動的な大環状分子を活用した環状構造をもつ特殊構造高分子の合成に関する研究
Title(English)	Synthetic strategy for polymers with cyclic structures by using thermally responsive macrocycles
著者(和文)	高嶋力任
Author(English)	Rikito Takashima
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12736号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,石曾根 隆,吉沢 道人,斎藤 礼子,中園 和子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12736号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	高嶋 力任		審査員主査： Chief Examiner
			大塚 英幸

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

高分子のトポロジーは高分子の性質に大きく影響を与え、従来にはない性質をもつ高分子材料の創成へとつながる。本論文は、「環状構造」という特異な構造をもつ特殊構造高分子の合成を簡便な手法で実現するために、「熱に応答する動的な大環状分子」を活用する手法の開発を行った結果についてまとめたものである。特に本論文では、100 °C 程度の熱によって可逆的に結合が組み換わるビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル)ジスルフィド (BiTEMPS) で連結された大環状分子を用いる手法を確立した。以下、各章の内容を述べる。

第一章では、本論文の主題である「環状構造」をもつ分子について概説したのち、その合成手法の例や特徴、応用例などを列挙した。続いて、本論文で活用する「動的な結合」の活用とそれを用いた高分子トポロジーの変換について述べたのち、本論文の目的と概要を記した。

第二章では、反応性の環状分子 (MM) の環-鎖平衡反応について系統的な調査と MM を得るための基礎的な知見について記した。種々のスペーサー構造と BiTEMPS を繰り返し単位にもつ直鎖状高分子 (LP) について、希釈条件下の加熱による環化反応を行い、平衡状態における生成物についてそれぞれ解析を行った。その結果、環化反応の効率は 2 種の符号が異なるエントロピー変化のバランスにのみよって決定され、それぞれスペーサーの構造に依存することが明らかとなった。また、生成した大環状分子のうち環員数が小さいものについて単離しその構造を解析したところ、大きなコンフォメーションの制限を受けていることが明らかになった。これらの結果は、MM の環-鎖平衡反応について系統的に調査に成功したはじめての例であり、MM を用いた重合反応の基礎的な知見を拡充し、新たな特性や構造をもつ高分子材料の創出に貢献できる。

第三章では、汎用的かつ簡便な環拡大重合の実現を目指し、BiTEMPS をもつ MM を利用した手法について記した。前章にて合成法を確立した MM を濃厚条件で 100 °C に加熱すると、分子間結合交換反応による重合が進行し高分子量体が生成した。得られた高分子量体をゲル浸透クロマトグラフィおよび多角度光散乱 (GPC-MALS) にて解析すると、同じ組成の直鎖状高分子と比較して流体力学半径が縮小していることが明らかとなった。また、異なる構造をもつ 2 種の MM を単純に混合して加熱するのみで共重合体の合成が可能なることから、この環拡大重合の優れた官能基許容性や分子設計の高い自由度が明らかになった。

第四章では、環状高分子同士が空間的に連結した高分子 (MICP) の戦略的な合成法の開発について記した。BiTEMPS および超分子相互作用部位をもつ MM を、最大の濃厚条件であるバルク条件で重合させることで高分子同士の空間的な連結を誘起させる手法を開発した。具体的には、ナフタレンテトラカルボジイミド (NDI) およびジアルコキシナフタレン (DAN) 構造をもつ MM を合成し、室温で液体状態の MM を混合し種々の条件でバルク重合させた。レオロジー測定による重合反応のモニタリングおよび生成物の GPC 溶出曲線から、超分子相互作用を形成させかつ環拡大重合を行った場合のみにおいて、生成する高分子量体が顕著に高い貯蔵弾性率と分子量および分子量分布をもつことが明らかとなった。この結果から、超分子相互作用・バルク重合・環拡大の 3 つの要素によって、MM の分子間結合交換反応による重合と同時に環状高分子同士の空間的な連結が重合と同時に効率的に形成されたことが示唆された。

第五章では、汎用的かつ簡便なカテナンの合成法の開発や単純な刺激に応答するロタキサン-カテナンのスイッチングについて記した。第二章で詳細を明らかにした BiTEMPS による環化反応を、ロタキサン分子に適用させることで、加熱のみでロタキサンからカテナンへ変換できる系を開発した。BiTEMPS で連結されたロタキサンの合成には、ピペリジン構造をもつ輪分子に銅が配位して進行するアジド-アルキンクリック反応による合成法を採用し、得られたロタキサン分子を希釈条件で 100 °C で加熱することでカテナンを得た。得られたカテナンは BiTEMPS 構造で連結されているため、分子間結合交換反応による重合反応に適用することができ、仕込みどおりの組成や末端をもつポリロタキサン共重合体の合成に成功した。

第六章では、本論文の内容を総括し今後の展望について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	高嶋 力任		審査員主査： Chief Examiner
			大塚 英幸

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes the research on synthetic methodology for polymers with cyclic structures by using thermally responsive macrocycles. Macrocycles with bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl) disulfide (BiTEMPS) structure as a thermally reversible dynamic covalent bond realize a universal method that can introduce various functional groups and molecular structures into cyclic structures.

In Chapter 1, preceding studies on the molecules which have cyclic structures (i.e., its examples of structures, synthetic methods, and applications) are reviewed.

In Chapter 2, a systematic investigation of ring-chain equilibria of dynamic macrocycles with BiTEMPS (MMs) is achieved. Linear polymers connected with BiTEMPS and various spacers were prepared and heated in dilution to investigate the components of products when reaching the thermal equilibria. The result suggested that the equilibria are mainly controlled by a balance between two kinds of entropy change.

In Chapter 3, a simple and versatile ring-expansion methodology is demonstrated. Heating MMs in concentrated condition produced cyclic polymers. They were characterized by GPC equipped with multi angle light scattering, revealing their cyclic topology.

In Chapter 4, a synthetic strategy for mechanically interlocked cyclic polymer via the ring-expansion polymerization of MMs is presented. A bulk copolymerization of the MMs with a supramolecular moiety induced polymeric entanglements and increased the storage modulus, molecular weight, and its distribution of the resulting copolymers significantly.

In Chapter 5, the preparation method of MMs is applied to synthetic methodology for catenanes. By merely heating a rotaxane with BiTEMPS units at both ends in dilute solution, a catenane was spontaneously and selectively produced.

Chapter 6 summarizes the contents of this thesis and gives perspectives of the research.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).