

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	高嶋 力任	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	大塚 英幸	教授	中菌 和子	准教授
	審査員	石曾根 隆	教授		
		吉沢 道人	教授		
		斎藤 礼子	准教授		

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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」と題し、全6章から構成されている。

第一章「序論」では、本論文の主題となっている環状構造をもつ分子について概説し、その合成手法や特徴、応用例などを示している。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の報告例について提示されたのち、最後に本論文の目的と概要が記されている。

第二章「熱に応答する動的な大環状分子の環-鎖平衡反応」では、熱に応答する動的な大環状分子を得るための基礎的な知見の拡充を目的とし、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 (MM) の平衡反応について系統的に調査している。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ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) にて解析した結果、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を明らかにしている。

第三章「熱に応答する動的な大環状分子の環拡大重合」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 の分子間結合交換反応を利用した手法を開発している。前章にて合成法を確立した MM を濃厚条件で加熱すると高分子量体が生成し、得られた高分子量体を GPC に多角度光散乱装置が接続された装置 (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たことから、環状高分子の生成を明らかにしている。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や、高活性なアクリレート基をもつ MM の重合反応にも成功したことから、この環拡大重合が優れた官能基許容性や高い分子設計の自由度をもつことを明らかにしている。

第四章「動的な大環状分子を用いた空間連結型環状高分子の合成戦略」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ている。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環状高分子同士の空間的な連結を誘起させる手法を見出している。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、それらを混合し種々の条件でバルク重合させ、その重合挙動や得られる高分子量体の性質について解析している。レオロジー測定による重合反応の追跡結果や生成物の 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、生成物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になっており、超分子相互作用・バルク条件・環拡大の3つの要素によって、MM の重合と同時に環状高分子同士の空間的な連結が効率的に形成されると結論づけている。

第五章「熱駆動によるロタキサン-カテナンの相互変換」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ている。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可能な系を開発している。BiTEMPS で連結されたロタキサンの合成にはビピリジン構造をもつ輪分子に銅イオン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加熱することでカテナンを得ることに成功している。

第六章「総論」では、本論文の内容について総括し、今後の展望を述べている。これを要するに、本論文は環状構造という特異な構造が導入された高分子の合成を目的とし、それを實現する大環状分子の反応に関して述べられたものである。その成果は環状構造をもつ高分子のみならず、種々の特殊高分子の合成やそれを活用した高分子材料に関する研究開発につながることで期待できるため、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポータル(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。