

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	菅井 直人		指導教員(主)： 手塚 育志
			指導教員(副)：
			Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、環状高分子の合成とその「かたち」に由来する機能の創出を目的として、複雑な構造や組成を有する環状高分子の合成手法の開発と、環状高分子の環状から直鎖状へのかたちの変換による特性制御について述べたものである。

Chapter 1 では、これまでの環状高分子合成手法および機能化手法について概要を説明した上で、本研究の目的と意義を述べた。

Chapter 2 では、Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation (ESA-CF)法とクリックケミストリーを組み合わせた多環状高分子合成について述べた。ESA-CF 法により、エチニル基を導入した環状プレポリマー3種(**Ia-Ic**)を合成した。一方、アジ基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、銅触媒存在下室温で行った。生成物を IR、¹H-NMR、SEC、MALDI-TOF MS により分析したところ、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。続いて、**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行ったところ、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 IR、¹H-NMR、GPC の測定結果から示された。以上の結果より、ESA-CF とクリックケミストリーを組み合わせることで多環状高分子を効率的かつ選択的に合成できることを明らかとした。

Chapter 3 では、クリックケミストリー(click)とオレフィンメタセシス(clip)を組み合わせる“Click and Clip”法によるγ-グラフ構造を有する多環縮合型高分子の合成について述べた。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** とアジ基両末端に有する **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。IR、¹H-NMR、GPC、MALDI-TOF の測定結果から、三環縮合型の構造を有するγ-グラフ型高分子(**V**)の生成が示された。ESA-CF とクリックケミストリーだけではなく、オレフィンメタセシスを組み合わせる“Click and Clip”法を開発し、これが多環縮合型高分子構造の構築に有用であることを明らかとした。

Chapter 4 では、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)の合成について述べた。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 測定を行ったところ、全てのステレオブロックポリ乳酸で類似の長周期を有するステレオコンプレックスの形成が観察された。以上より、Chapter 3 で述べた“Click and Clip”法と環状構造を活用することで、

高分子主鎖の連結様式を制御できることを明らかとした。

Chapter 5 では、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について述べた。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。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それぞれ 80% 程度の収率で合成した。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 測定により、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。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。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 ¹H 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。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を行い、ブレンドする PDLA のトポロジーや分子量によりフィルムの強度が有意に変化することが示された。以上のように、Chapter 5 では、ポリ乳酸の X 線構造解析よりホモおよびステレオコンプレックス結晶が環化に伴い結晶厚が半減することを明らかとし、光開裂性環状ポリ乳酸の環状から直鎖状へのトポロジー変換によりポリ乳酸ステレオコンプレックスの融点を 40 °C 以上にわたり低下・上昇させることに成功した。また、ポリ乳酸のトポロジーが力学特性に影響を与えることを明らかとした。

Chapter 6 では、本論文の総括を述べた。すなわち、ESA-CF 法、クリックケミストリー、オレフィンメタセシスを組み合わせることで複雑な構造や組成を有する環状高分子の合成手法を開発した。続いて、この合成手法とポリ乳酸ステレオコンプレックスという高分子主鎖間の相互作用を利用することで、高分子主鎖連結様式の制御や光開裂性環状高分子のトポロジー変換による融点制御など、環状構造を活用した特性制御が可能になることを明らかとした。

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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	菅井 直人		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	手塚 育志	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The objectives of this thesis are to develop a novel selective synthetic process for complex cyclic polymers and to achieve property control by cyclic to linear topological transformation.

The first chapter of this thesis reviews the synthesis and functionalization of cyclic polymers and describes the objectives of this thesis.

In chapter 2, effective synthesis of a series of multicyclic poly(tetrahydrofuran) having dicyclic and tricyclic paddle topology as well as repeating cyclic, alternating cyclic/linear, and alternating cyclic/star units by the combination of an electrostatic self-assembly and covalent fixation (ESA-CF) process and click chemistry were described.

In chapter 3, development of a “click and clip” process, combination of an ESA-CF process, click chemistry and a metathesis condensation, through construction of a doubly-fused tricyclic, γ -graph, polymer topology was explained.

In chapter 4, the “click and clip” process was applied to give a cyclic stereodiblock poly(lactides) (PLAs) having head-to-head and head-to-tail linking orientations to control of mainchain orientation of PLAs in PLA stereocomplex. DSC, WAXD and SAXS studies of cyclic and linear stereoblock PLAs were also detailed.

In chapter 5, control of the melting temperature of PLA stereocomplex by cyclic-to-linear topological transformation of photocleavable cyclic PLAs was described. Cyclic homo PLLA and PDLA as well as cyclic PLLA and PDLA having a photocleavable linker group were synthesized by ring closing metathesis reaction using the 2nd generation Hoveyda-Grubbs catalyst. Unusual decrease of melting temperature of cyclic PLLA / cyclic PDLA blend was observed in DSC measurements. Control of the melting temperature of the PLA stereocomplex in the range of more than 40°C upon the cyclic-to-linear topological transformation of photocleavable cyclic PLAs was achieved through UV irradiation. Detailed DSC, WAXD and SAXS measurements revealed that decrease of crystal thickness by half was resulted the unusual decreasing of melting temperature.

In chapter 6, conclusion of this thesis and future perspective of this research are described.

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).