T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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,淺井　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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（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		菅井　直人	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	手塚　育志	教　授	審査員	早川　晃鏡	准教授
	審査員	高田　十志和	教　授			
		大塚　英幸	教　授			
		浅井　茂雄	准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、”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）と題し、英語により記述され、以下の６章から構成されている。

Chapter 1. “Introduction”では、環状高分子の合成手法および機能創出についての近年の研究状況を概観し、多様な環状・多環状高分子の合成法と新規特性の開発を目指す本研究の目的と意義を論じている。

Chapter 2. ”Construction of multicyclic polymer topologies by click chemistry” では、静電相互作用に基づく自己組織化と共有結合変換による Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation (ESA-CF)法とアルキン–アジド連結（クリック）反応を組み合わせた多環状高分子合成手法を提案している。ESA-CF 法によりアルキン基を含む単官能性および２官能性環状プレポリマーを合成し、アジド基を各末端に導入した直鎖型および三本鎖スター型プレポリマーとのクリック反応を銅触媒により行うと、単官能環状プレポリマーからは二環パドル型および三環パドル型構造高分子の選択的合成が達成できることを、生成物の IR、^{1}H-NMR、SEC および MALDI-TOF MS により示している。さらに２官能性環状プレポリマーを用いると、多環直列型高分子および直鎖型と分岐型の環・鎖トポロジカルブロック共重合体が合成できることを示している。

Chapter 3. “Construction of a γ-graph polymer topology by “click and clip” process”では、ESA-CF 法を基礎にクリックケミストリー(click)とオレフィンメタセシス(clip)を組み合わせた“Click and Clip”法による２重縮合３環トポロジー・γ–グラフ構造高分子の合成手法を提案している。ESA-CF 法によって合成されたアルキン基およびアリル基を有する非対称２官能性環状プレポリマーとアジド基末端直鎖状プレポリマー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を合成し、さらに分子内メタセシス反応を Grubbs 触媒により行うと γ–グラフ型高分子が合成できることを、生成物の ^{1}H-NMR、SEC および MALDI-TOF MS 分析により示している。

Chapter 4. “Synthesis of orientationally isomeric cyclic stereoblock polylactides with head-to-head and head-to-tail linkages”では、Head-to-Head(H-H)および Head-to-Tail(H-T)型連結様式を有するステレオブロック環状ポリ乳酸(PLA)を合成している。アルキン基またはオレフィン基を有するアルコールを開始剤とするラクチドの開環重合と末端エステル化修飾を組み合わせ、両末端にオレフィン基とアジド基を有するポリ–L–乳酸(PLLA)プレポリマー、および両末端にオレフィン基とアルキン基を有しセグメント配向の異なる２種のポリ–D–乳酸(PDLA)プレポリマーを合成し、次いでプレポリマーの組み合わせを変えてクリックケミストリーによる連結反応を行い、H-H 型および H-T 型連結様式のオレフィン基末端直鎖状ステレオブロック PLA プレポリマーを合成し、さらに分子内メタセシス反応を Grubbs 触媒により行い、セグメント配向の異なる２種の環状ステレオブロック PLA を合成している。さらに得られた直鎖状および環状ステレオブロック PLA が類似の長周期を有するステレオコンプレックスを形成することを DSC、WAXD、SAXS 分析により示している。

Chapter 5. “Synthesis and cyclic-linear topological transformation of polylactides having a photocleavable linker”では、光開裂性環状 PLA 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を検討している。光開裂性部位を持つ開始剤からラクチドの開環重合と末端エステル化修飾を組み合わせ、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、次いで分子内メタセシス反応を Hoveyda–Grubbs 触媒により行い、光開裂性部位を有する環状PLLAおよびPDLA を合成している。さらに環状のPLLA とPDLAおよび直鎖状のPLLA とPDLA により形成されるステレオコンプレックス結晶の X 線構造解析による比較から、前者では結晶厚が折りたたみにより半減すること、さらにその結果、環状 PLA の光開裂による直鎖状 PLA へのトポロジー変換により融点が 40^{o}C 以上上昇することを示している。また、ポリ乳酸のトポロジーが力学特性にも影響を与えることを示している。

Chapter 6. “Conclusions”では、本論文を総括すると共に、複雑な構造や組成を有する環状・多環状高分子の合成手法および環状構造を活用した高分子特性制御に関する今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は環状および多環状高分子構造の新規設計プロセスおよび環状高分子のトポロジー効果を利用した新規機能性材料創製の新たな設計指針を示すものであり、学術上のみならず工学上および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。