



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis of Well-Defined Star-Shaped and Multicyclic Block Copolyethers via t-Bu-P4-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Ethers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	佐藤, 悠介
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12794号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65359
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Satoh_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 佐藤 悠介

学 位 論 文 題 目

Synthesis of Well-Defined Star-Shaped and Multicyclic Block Copolyethers via *t*-Bu-P₄-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Ethers

(*t*-Bu-P₄触媒を用いたグリシジルエーテルの開環重合による星型および多環状ブロックコ
ポリエーテルの合成)

様々な幾何学的構造を有する特殊構造ポリマーは直鎖状ポリマーとは異なった物性を発現することが知られており、高分子合成分野において注目を浴びている研究課題の一つである。特に、ブロックコポリマーの自己組織化において特殊構造は大きく影響することが知られており、その合成と相分離挙動の解明は新たな自己組織化材料を開発する上で非常に重要な知見となる。しかし、高分子材料の分子量やモノマー組成、分子量分散度もその物性に大きな影響を与えるため、特殊構造の影響を正確に評価するためにはこれらを高度に制御した特殊構造ポリマーの合成が必要不可欠であるが、複雑な特殊構造の構築には繁雑な合成経路を必要とするため、特殊構造ポリマーを合成しその構造と自己組織化の相関関係を系統的に検討した例はごく僅かである。さらに、ポリエチレンオキシドを主鎖に持つポリエーテルはその生体適合性や化学的安定性から工業用途だけでなく医療用材料としても非常に重要な高分子材料であるが、ポリエーテル主鎖からなる特殊構造ポリエーテルの合成および物性解析に関してはほとんど行われていない。そこで本研究はポリエーテル主鎖からなる様々な特殊構造ブロックコポリマーの精密合成手法の確立を目的とした。具体的には適切に設計された開始剤を用いたフォスファゼン塩基触媒 (*t*-Bu-P₄) による親水性および疎水性エポキシドの開環重合と末端官能基化を組み合わせることで、星型および環状構造を有する両親媒性ブロックコポリエーテルの精密合成を行った。さらに、特殊構造がブロックコポリマーの自己組織化に与える影響について系統的な知見を得るために、合成した両親媒性特殊構造ブロックコポリエーテルの水中での会合挙動を評価した。

本論文は 5 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、3 および 4 本鎖の様々な星型ブロックコポリエーテルの精密合成手法の確立について述べた。まず、水酸基を 3 つ及び 4 つ有するアルコールを開始剤に *t*-Bu-P₄ 触媒によるエポキシドのブロック共重合を行うことで (AB)₃、(BA)₃、(AB)₄、および (BA)₄ 型スターブロックコポリマーの合成を達成した。さらに開始剤部位を切断することでアーム長がすべて均一な星型ポリマーが得られたことを確認した。次に、アジド基を有するアルコール開始剤

により合成した前駆体ポリマーと末端エチニル化を行ったポリマーをそれぞれ合成し、クリック反応により対応する A_2B_2 、 AB_2 、および A_2B 型ミクトアームスターポリマーの精密合成を達成した。最後に水溶液中での会合挙動について検討した結果、会合体の粒径および熱安定性は各星型ポリマーの分岐構造やブロックの配列に大きく影響することを明らかとし、星型構造と会合挙動の系統的な相関評価を達成した。

第 3 章では、大環状、8 の字およびタッドポール型ブロックコポリエーテルの精密合成手法の確立について述べた。初めに、 $t\text{-Bu-P}_4$ 触媒による重合と末端官能基化を組み合わせることで、位置選択的にアジド基とエチニル基を有する前駆体直鎖ブロックコポリマーを合成し、その後、前駆体ポリマーを大希釈条件下において分子内クリック環化を行うことで、目的の環状ブロックコポリマーの合成を達成した。さらに、前駆体のブロック配列を制御することで異なるブロック配列を有する 4 種類の 8 の字型ポリマーおよび 2 種類のタッドポール型ポリマーの合成も達成した。最後に、第 2 章と同様に合成した環状ポリマーの水中での会合挙動について検討し、会合体の粒径および熱安定性が各環状ポリマーの構造に大きく影響することを明らかにした。また、星型ポリマーと環状ポリマーの会合挙動の比較も行い、分岐および環状構造に基づく系統的な物性評価を達成した。

第 4 章では、3 つ葉型および 4 つ葉型ポリマーの精密合成とそのトポロジー変換によるカゴ型ポリマーの新規合成手法の確立について述べた。初めに、ベンジル基の両端に複数のアジド基および水酸基を有する開始剤を合成した。この開始剤を用いて合成した 3 本鎖および 4 本鎖スターポリマーを末端エチニル化し、その後、分子内クリック環化を行うことで、中心点にベンジル基を有する 3 つ葉型および 4 つ葉型ポリマーの合成を達成した。次に、 Pd/C 触媒を用いた接触水素化によりベンジル基のエーテル結合を切断することで 3 つ葉型および 4 つ葉型ポリマーのトポロジー変換を行い、目的のカゴ型ポリマーの合成を達成した。本合成経路は両親媒性ポリマーの合成にも適用可能であり、3 つ葉型、4 つ葉型およびカゴ型ブロックコポリエーテルの精密合成も達成した。最後に、合成した両親媒性ポリマーの水中での会合挙動を検討し、3 つ葉型または 4 つ葉型からカゴ型へのトポロジー変換により会合体の粒径および熱安定性が変化することを明らかにした。さらに、3 章で合成した環状ポリマーとの会合挙動の比較により、複数の環構造を有する両親媒性ポリマーの系統的な物性評価を達成した。

第 5 章は本論文の総括であり、ポリエーテル主鎖からなる種々の両親媒性星型および環状を有するブロックコポリマーの精密合成ならびにポリマーの水中での会合挙動に与える特殊構造の影響について総括した。