



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 佐藤 悠介

審査担当者	主査	教 授	渡慶次 学
	副査	教 授	佐藤 敏文
	副査	教 授	居城 邦治
	副査	准教授	田島 健次
	副査	准教授	山本 拓矢

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る物性を発現することから、高分子合成分野において注目を浴びている高分子材料である。特に、ブロックコポリマーの特殊構造は自己組織化に大きく影響を与えることが報告されており、その機構の解明は新たな自己組織化材料開発において非常に重要な知見となる。しかし、特殊構造の影響を正確に評価するためには化学構造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り、特殊構造と自己組織化の系統的な相関評価を達成した例はごく僅かである。さらに、ポリエチレンオキシド主鎖を持つポリエーテルは重要な高分子材料の一つであるが、特殊構造ポリエーテルの合成および物性解析はほとんど行われていない。このような背景から、筆者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グリシジルエーテルの開環重合と末端官能基化およびクリック反応を組み合わせることで、星型および多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、筆者は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の評価を行った。

本論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者は、3および4本鎖の様々な両親媒性星型ブロックコポリエーテルの精密合成を行い、水中での会合挙動に対するポリマーの分岐構造やブロック配列の影響を評価した。複数の水酸基を有するアルコールを開始剤に *t*-Bu-P₄ 触媒によるグリシジルエーテルのブロック共重合を行うことで、3 および 4 本鎖のスターブロックコポリマーの合成を達成した。また、アジド基またはエチニル基をそれぞれ有するポリマーを合成しクリック反応させることで、3 種類のミクトアームスターポリマーの精密合成も達成した。さらに、合成した星型ポリマー

が水中で会合体を形成し、分岐構造やブロック配列に応じて会合体の粒径および構造安定性が大きく異なることを明らかにした。精密に構造制御された包括的な星型ポリマーの精密合成を達成し、星型構造と会合挙動の系統的な相関評価を行ったことが本研究の重要な成果である。

続いて、筆者は両親媒性の環状、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を行い、水中での会合挙動の評価を行った。 $t\text{-Bu-P}_4$ 触媒を用いた重合と末端官能基化の組み合わせにより、位置選択的にアジド基とエチニル基を有する前駆体ポリマーを合成し、分子内クリック環化を行うことで環状に加え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を達成した。また、水中での会合挙動の評価により、会合体の粒径および構造安定性が各環状ポリマーの構造に大きく影響することも明らかにした。本研究の重要な成果は、ブロック配列が制御された複雑の環状ブロックコポリマーの精密合成を達成し、環状ポリマーと星型ポリマーを含めた会合挙動の比較により、分岐と環状構造に基づく系統的な物性評価を可能にしたことである。

また、筆者は 3 つ葉型および 4 つ葉型ポリマーの合成とそのトポロジー変換を経たカゴ型ポリマーの新規合成手法の確立を行った。適切に設計された開始剤を用いた重合と末端官能基化および分子内クリック環化により合成した 3 つ葉型および 4 つ葉型ポリマーの開始剤部位を切断することで、トポロジー変換を経たカゴ型ポリマーの合成を達成した。さらに、本合成経路の応用により、両親媒性 3 つ葉型、4 つ葉型およびカゴ型ブロックコポリマーの合成も達成した。合成した両親媒性ポリマーは水中で会合体を形成し、3 つ葉型、4 つ葉型およびカゴ型構造により異なる粒径および曇点を示した。これまでに合成が困難とされていたカゴ型ポリマーの新たな合成手法を確立し、複数の環構造およびカゴ型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ことが本研究の重要な成果である。

これを要するに、筆者は $t\text{-Bu-P}_4$ によるグリシジルエーテルの開環重合と末端官能基化およびクリック反応の巧みな組み合わせによって、種々の両親媒性星型および多環状ブロックコポリマーの精密合成を達成し、両親媒性ポリマーの水中での会合挙動に与える特殊構造の影響を明らかにした。これらの成果は特殊構造ブロックコポリマーの合成とその物性評価における新たな研究指針を与えるものであり、自己組織化を基盤とした機能性高分子材料の開発に大きく貢献することが期待される。よって、筆者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。