



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Consecutive Cyclization as a Simple and Efficient Synthetic Strategy for Multicyclic Polymers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	間藤, 芳允
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14740号
Issue Date	2021-12-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83930
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	MAT0_Yoshinobu_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 間藤 芳允

学位論文題名

Consecutive Cyclization as a Simple and Efficient Synthetic Strategy for Multicyclic Polymers

(連鎖的環形成による簡便かつ効率的な多環状ポリマーの合成)

環状ポリマーは分子内に末端構造を持たないため、同一分子量・同一組成の直鎖状や分岐状ポリマーとは異なる物理的・化学的特性を示す。なかでも、8の字型やかご型のような一分子内に複数の環状ユニットを有する「多環状ポリマー」には、その特徴的なかたち（トポロジー）から高分子材料の物性改善のみならず機能性材料開発を実現する新技術としての期待がもたれている。しかしながら、構造の複雑さから多環状ポリマーを精密に合成することが障壁となっており、機能の開拓はおろか単純な物性比較すらほとんど行われていない。したがって、より簡便かつ効率的な多環状ポリマーの合成手法開発が望まれており、これは当該分野を物性・機能開拓研究へと大きく加速させるための重要課題と位置付けられる。このような背景から、筆者はこれを解決する方法として、直鎖状または星型ポリマー中の適切な位置に導入された重合性官能基を分子内で連続して反応させ、複数の環状ユニットを連続して組み上げる手法「連鎖的環形成」を着想した。具体的には連鎖的環形成として、1) 分子内連鎖的環化と2) 環化重合の2つのアプローチによりスピロ型多環状(8の字、三つ葉および四つ葉)およびかご型ポリマーならびにかご型側鎖グラフトポリマーなど種々の多環状ポリマーを与える合成論の確立を目的とした。

本論文は全五章により構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、分子内連鎖的環化法の確立ならびに複数の環状ユニットが一点で繋がれたスピロ型多環状(8の字型、三つ葉型および四つ葉型)ポリマーの合成を目指した。スピロ型多環状ポリマーの合成研究はフォールディングした生体分子を模倣するための基礎研究となる点でも意義深い。Grubbs第三世代触媒(G3)を用いた両末端ノルボルネニル化直鎖状前駆体の分子内開環メタセシス重合を行い、連鎖的環化により単環状ポリマーを合成するための反応条件を検討した。なお、モデルポリマーには精密重合可能なポリカプロラクトン(PCL)を用いた。その結果、過剰量のG3存在下、大希釈条件で前駆体を反応させることで、分子内環化が進行し単環状PCLが得られることを明らかにした。続いて、スピロ型多環状ポリマーを得るために、鎖中心および各末端にノルボルネニル基を有する直鎖状および星型PCL前駆体を用いて、先に最適化した条件下で各前駆体の分子内連鎖的環化を行った。構造解析の結果、目的としたいずれのスピロ型多環状PCLも高純度かつ低分子量分散度で得られたことを明らかにした。また、前駆体の分子量を調節することで生成する多環状PCLの環サイズの制御も達成した。本手法はポリラクチドやポリエーテルといった異なる主鎖構造を有する前駆体ポリマーにも適用でき、ワンポットでオリゴノルボルネン主鎖末端の官能基化も可能であった。これらより、本手法の普遍性が実証され、様々なスピロ型多環状ポリマーを簡便に与える合成法であることを示した。さらに、環サイズや環状ユニット数が異なる一連の試料を用いて、「スピロ型多環状構造—諸物性」の相関関係について調査した。特に、スピロ型多環状ポリマーの熱特性(結晶性や融点など)に関して系統的に評価したのは本研究が初であり、8の字型トポロジーが熱物性向上に有用であることを明らかにできた。以上より、系統的な物性評価を実現する多環状ポリマーの普遍的合成手法として「分子内連鎖的環化法」を確立した。

第三章では、分子内に三次元空間を有するかご型トポロジーに着目し、上記で確立した分子内連鎖的環化を系統的なかご型ポリマー合成法へと展開した。初めに、鎖末端にノルボルネニル基を有する三本鎖星型PCLを前駆体として分子内の開環メタセシス重合を行うことで、三本鎖かご型ポリマーの

合成を行った。構造解析を行った結果、予想通り分子内連鎖的環化のみが進行し、目的とした三本鎖かご型ポリマーが選択的に与えられたことを明らかにした。また、適切な星型前駆体を用いることで、アーム数 (x) の異なる ($x = 4, 6, 8$) かご型 PCL の精密合成も達成した。既存の合成法では、前駆体やカップリング剤などの合成が煩雑である上、到達できた最大のかごアーム数は六本であった。それに対し、本手法では重合と末端官能基化の二段階で星型前駆体を簡便に調製でき、未踏の八本鎖かご型ポリマーの合成をも可能にした点で特筆に値する。なお、前駆体分子量に基づきかご型ポリマーの環サイズの制御にも成功し、本手法の確立によりアーム数やサイズが異なる一連のかご型ポリマーを初めて合成することができた。得られたサンプルを用いて系統的な物性評価も行った結果、かご型 PCL は溶液中でコンパクトなコンホメーションをとっていることが判明した。さらに固体中では、八本鎖かご型ポリマーでは高分子鎖の結晶化が阻害され結晶性が発現する鎖長でも結晶性を失うという興味深い物理的特性の解明に繋がり、本手法がかご型構造の構築のみならず「多環状構造—諸物性」の相関関係の解明において非常に有用であることを示した。

第四章では、星型マクロモノマーの環化重合により側鎖にかご型側鎖構造を有する新規グラフトポリマーの精密合成法開発に挑戦した。大環状側鎖を有するグラフトポリマーは金属・生体表面のコーティング剤として潤滑能などを付与できることが近年明らかとなっており、グラフトポリマーの側鎖トポロジー制御による物性調節はその高機能化や多用途化を実現するための基盤技術になることが予想される。しかし、通常のグラフトポリマー合成論は多環状側鎖を有するグラフトポリマーの構築には適用できないため、新規合成法の開発が必要となる。そこで、第三章で得た知見を基に、星型マクロモノマーを環化重合 (分子内環化と分子間成長の繰り返し反応) させることで、目的としたグラフトポリマーが簡便かつ効率的に得られると着想した。開始剤量の G3 存在下、末端にノルボルネニル基を有する星型ポリマーをマクロモノマーに用いた開環メタセシス重合を行い、環化重合が起こる条件について詳細に検討した。その結果、大希釈条件ではゲル化を伴わず、迅速な分子内連鎖的環化と律速となる分子間生長の繰り返しが精密に進行し、かご型側鎖が並んだグラフトポリマーを合成できることを明らかにした。かご型側鎖ユニットのアーム数や全体分子量 (かご型側鎖ユニット数) の調節にも成功した。最終的には、一連のサンプルを用いてグラフトポリマーの側鎖構造と諸物性の相関関係についても系統的に調査したところ、多環状側鎖は溶液および固体物性の両方を変化させ得ることを実証した。以上より、初めて星型マクロモノマーの環化重合を達成し、グラフトポリマーの新しい物性調節技術として側鎖トポロジー制御を可能とした。

第五章では、本論文において確立した多環状ポリマー合成法としての連鎖的環化について総括するとともに、今後の展望について記した。