



# 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	<a href="https://hdl.handle.net/2115/83930">https://hdl.handle.net/2115/83930</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	MAT0_Yoshinobu_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 間藤 芳允

審査担当者	主査	教授	松本 謙一郎
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	教授	大熊 毅
	副査	特任教授	安住 和久
	副査	准教授	田島 健次
	副査	准教授	山本 拓矢
	副査	准教授	磯野 拓也

## 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特性を示すことが知られている。中でも 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」は、その特徴的なかたち（トポロジー）に基づいた高分子材料の物性改善や機能性材料開発への応用が期待されている。しかし、構造の複雑さから多環状ポリマーを精密合成することは未だ困難であり、基本的な物性の理解すら進んでいない状況にある。そのため、多環状ポリマーの物性・機能開拓を加速させるためには、簡便かつ効率的な多環状ポリマーの合成手法の開発が必須となる。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鎖的に組み上げる手法（連鎖的環形成）を着想した。本論文では、連鎖的環形成の概念を 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実証し、スピロ型多環状およびかご型ポリマー、ならびにかご型側鎖を有する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ている。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者はまず、分子内連鎖的環化法を確立し、複数の環状ユニットが一点で繋がれたスピロ型多環状ポリマーの合成を行った。ここで、モデルポリマーには精密合成可能なポリカプロラクトン (PCL) を用いた。両末端ノルボルネニル化直鎖状 PCL を用いて、分子内のみで開環メタセシスオリゴマー化 (ROMO) が選択的に進行する反応条件を検討した結果、過剰量の Grubbs 触媒第三世代 (G3) および大希釈条件が必要であることを明らかとした。続いて、最適化した条件において、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 を前駆体として分子内連鎖的環化反応を行うことで、各種のスピロ型多環状 PCL (8 の字、三つ葉および四つ葉型) を精密合成することに成功した。また、多環状 PCL の分子量調節や官能基化も可能であり、本手法は様々なスピロ型多環状ポリマーを簡便に与える汎用的合成法として提案された。さらに、得られた一連の多環状 PCL を用いて「構造—諸物性」の相関関係の調査にも成功し、8 の字型トポロジーが熱物性向上に有用であることを見出した。スピロ型多環状ポリマーの熱特性に関して系統的評価を達成した例は本研究が初であり、重要な成果として認められる。

続いて、筆者は上記で確立した分子内連鎖的環化法をかご型ポリマーの合成へと展開した。鎖末端にノルボルネニル基を有するアーム数 ( $x = 3, 4, 6, 8$ ) の異なる星型 PCL を前駆体として、分子内のみで ROMO を行うことで、対応するアーム数を有するかご型 PCL の合成を達成した。また、か

ご型 PCL の環サイズ制御にも成功し、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可能となった。さらに、系統的な物性評価により、かご型トポロジーの導入により溶液中では分子の広がりコンパクトになることが明らかにされた。本研究の重要な成果は、従来困難であったかご型ポリマーの系統的合成を達成し、本手法が「多環状構造—諸物性」の相関関係の解明において有用であることを示した点である。

最後に、筆者は星型マクロモノマーの環化重合により側鎖にかご型構造を有する新規グラフトポリマー (GP) の合成法を確立した。筆者は先に得た知見を基に、星型マクロモノマーを環化重合させることで、かご型側鎖を有する GP が簡便に得られると着想した。実際に、開始剤量の G3 存在下、末端ノルボルネニル化星型 PCL をマクロモノマーに用いた開環メタセシス重合を行うことで環化重合が精密に進行し、目的ポリマーを合成できることを明らかにした。また、側鎖構造や全体分子量が異なる一連の GP を用いた系統的な物性評価も行い、多環状側鎖構造は溶液および固体物性の両方を変化させ得ることを見出した。星型マクロモノマーの環化重合を初めて達成し、GP の新しい物性調節法として側鎖トポロジー制御を見出したことは本研究の重要な成果である。

これを要するに、筆者は重合性基の連鎖反応性に着目した新規環化手法として「連鎖的環形成法」を確立し、様々なサイズおよび環状ユニット数からなる多環状ポリマーの効率的合成を達成した。また、得られた一連の多環状ポリマーを用いることで従来困難であった「多環状構造—諸物性」の相関解明にも成功した。これらの成果は多環状構造を活用した機能性材料の分子設計指針を示すものであり、当該分野の進展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。