

京都大学	博士 (工学)	氏名	木村 祥彦
論文題目	Self-Assembled Polymer Materials: From Amphiphile Design to Nanostructure Control (自己組織化高分子材料：両親媒性分子の設計からナノ構造制御へ)		

(論文内容の要旨)

化学分野における自己組織化は、分子や化合物が自律的あるいは外部環境や刺激にตอบสนองして特定の秩序構造や高次構造、集合構造を形成する現象を指し、精密なナノ構造をもつ機能材料を創出する上で重要である。例えば、タンパク質などの生体高分子は、水中でその分子構造に基づき精密に自己組織化し、特定の三次元構造や集合構造を形成して機能する。このようなナノ構造や会合構造を人工的に構築する手段として、親水性基と疎水性基を共に導入した両親媒性高分子の自己組織化が利用される。両親媒性高分子の自己組織化は、分子量や組成、連鎖配列、側鎖構造などの一次構造に支配され、これまでにブロック共重合体を用いた自己組織化が数多く検討されている。一方、精密重合法の発展により、様々な一次構造をもつ高分子を合成できるようになりつつある。中でも、側鎖に大環状骨格をもつ環化ポリマーやブラシ状側鎖をもつ両親媒性高分子は、水中や固体状で自己組織化すると、環状骨格に由来するナノ空孔やブラシ状側鎖が会合・集積化したナノ構造をもつ高分子材料の創出が期待される。

本論文は、精密な一次構造をもつ環化ポリマーや両親媒性高分子を用いて水や有機溶媒中、固体状で自己組織化システムを構築し、高分子の構造解析、材料物性と機能評価を行った研究であり、緒論と本論 2 編 8 章から構成され、環化・両親媒性高分子の精密合成と自己組織化、物性、機能に関して包括的にまとめたものである。

緒論では、生体系や超分子化学、高分子化学分野における自己組織化について概説し、両親媒性高分子の設計と自己組織化、高分子精密合成に関する先行研究を述べるとともに、研究目的を明確にし、次いで本論文の構成と概要を述べている。

第 1 編 (第 1 章—第 4 章)では、二官能性モノマーの水素結合や分子認識を利用した精密環化重合法を開発し、側鎖に大環状骨格をもつ環化ポリマーや環化共重合体を合成した。溶液中や固体状における自己組織化や物性、分子認識能を調べるとともに、本ポリマーと関連するポリアミドの結晶化挙動や分子認識についても評価した。

第 1 章では、ポリエチレングリコール (PEG) スペーサーをもつ二官能性アクリルアミドの分子内水素結合を用いた精密ラジカル環化重合系を開発した。本重合系を用いると、アミド基で機能化した 15-24 員環の大環状側鎖をもつ擬似ポリクラウンエーテルを精密に合成することが可能となった。得られた環化ポリマーは、直鎖型側鎖をもつポリマーと比べ、高いガラス転移温度をもつことが明らかとなった。

第 2 章では、PEG スペーサーの金属カチオン認識を利用し、二官能性アクリレートの精密ラジカル環化重合系を開発し、柔軟なアクリレート型主鎖をもつ大環状骨格ポリクラウンエーテルを合成した。本環化ポリマーは、水中で下限臨界溶液温度 (LCST) 型の温度応答性を示し、メタクリレート型と比べ高い曇点をもつことがわかった。

第 3 章では、第 1 章と第 2 章で開発した精密ラジカル環化重合系を用いて、親水性環状 PEG 骨格と疎水性アルキル基をもつ両親媒性環化ランダム共重合体を合成し、その自己組織化について検討した。疎水性ブチル基を有するアクリルアミド型環化共重合体は、水中やハロゲン系溶媒中で、それぞれ疎水性効果と水素結合を駆動力にナノ会合体を形成した。水中では LCST 型の溶解挙動を示し、ハロゲン系溶媒中では環状 PEG 骨格

京都大学	博士 (工学)	氏名	木村 祥彦
<p>によりアンモニウム塩を認識した。また、結晶性オクタデシル基をもつ環化ランダム共重合体は、オクタデシル基の結晶化により固体状でマイクロ相分離し、環状 PEG 骨格とオクタデシル基が交互に積層化した微細ラメラ構造を形成することが明らかとなった。</p> <p>第 4 章では、重縮合によりオリゴエチレンオキシド (OEO) ユニットを周期配列として導入したポリアミドを合成した。本ポリマーは、用いる疎水性二官能性酸クロリドのスペーサー構造により固体状での結晶性が変化し、温度により結晶構造が転移する特徴を有した。また、ハロゲン系溶媒中でアンモニウム塩を認識することが明らかとなった。</p> <p>第 2 編 (第 5 章—第 8 章)では、アクリルアミドモノマーをベースとする両親媒性ランダム共重合体やホモポリマーを合成し、水中での自己組織化挙動と選択的会合挙動 (セルフソーティング) を詳細に調べ、生成するミセルのサイズや構造を明らかにした。</p> <p>第 5 章では、リビングラジカル重合により親水性 PEG 鎖と疎水性ドデシル基をもつアクリルアミド型両親媒性ランダム共重合体を合成し、この共重合体の水中での自己組織化を評価した。本ポリマーは水中で疎水性側鎖の会合により、主鎖が折り畳まれたコンパクトなミセルを形成し、そのサイズは疎水性基の含有量により増加することがわかった。また、特定の鎖長を超えると、球状単核ミセルから、その球状ミセルが連なったネットワーク状ミセルへと構造変化することを見出した。</p> <p>第 6 章では、親水性 PEG 鎖と疎水性アルキル基を共にひとつの繰り返し単位に有する両親媒性ホモポリマーを設計し、水中における本ポリマーの自己組織化挙動と生成するミセルのサイズや構造を調べた。このホモポリマーは、ポリマー鎖間に組成分布がないため、水中で極めてサイズ分布の狭いミセルを形成した (サイズ排除クロマトグラフィー光散乱測定: $M_w/M_n < 1.01$)。このサイズ分布は、均一な構造をもつタンパク質と同等で、生成したミセルが極めて均一な構造をもつことが明らかとなった。</p> <p>第 7 章では、親水性 PEG 鎖と結晶性オクタデシル基を共に繰り返し単位に有する両親媒性ホモポリマーの水中における自己組織化挙動を調べた。本ポリマーは、鎖長の増加により、ミセルの構造が球状からロッド状へと明確に変化することが明らかとなった。また、分子量分布が広いホモポリマーの場合、鎖長に依存して選択的に会合するセルフソーティングによって、球状ミセルとロッドミセルが同時に生成することも見出した。</p> <p>第 8 章では、親水性 PEG 鎖と疎水性アルキル鎖をもつ両親媒性ホモポリマーが形成するミセルのモルフォロジーについて調べた。その結果、側鎖アルキル基の長さや主鎖重合度が水中での自己組織化挙動とミセル構造に大きな影響を与えることがわかった。疎水性ブチル基の場合、常に一分子で折り畳まれたユニマーミセルを形成した。一方、オクチル基やドデシル基をもつポリマーは、ある特定の重合度以下の場合、多分子で会合した均一なサイズの球状ミセルを形成した。ドデシル基の場合、オクタデシル基の場合と同様に、その臨界重合度を超えると球状ミセルからロッド状などの大きなミセルに構造変化した。構造変化を起こす臨界重合度は、アルキル基が長いほど小さくなった。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、側鎖に大環状骨格をもつ環化ポリマーや親水性ポリエチレングリコール(PEG)鎖と疎水性アルキル基を側鎖にもつ両親媒性ポリマーの合成と自己組織化により精密なナノ会合体やナノ構造材料を創出し、その構造解析と物性評価、機能発現についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. PEG スペーサーをもつ二官能性アクリルアミドやアクリレートの分子内水素結合や金属イオン認識を利用した精密環化ラジカル重合系を開発した。本重合系を利用し、15-24員環の大環状骨格やアミド基を側鎖にもつ環化ポリマー・擬似ポリクラウンエーテル・共重合体の精密合成に成功した。環化ポリマーは、通常の直鎖状側鎖のポリマーと比べ剛直であるなど、特異な物性をもつことを明らかにした。
2. 1の環化重合系により合成した両親媒性環化ランダム共重合体を自己組織化し、環状骨格をナノ空孔として集積化した会合体やマイクロ相分離材料の創出に成功した。環化共重合体は、水中ではLCST型の温度応答性を示す会合体を形成し、ハロゲン系溶媒中では環状骨格によりアンモニウム塩を認識する会合体を形成した。また、結晶性オクタデシル基をもつ環化共重合体のマイクロ相分離により、環状PEGとオクタデシル基が交互積層化した微細ラメラ構造を構築することに成功した。
3. 親水性PEG鎖と疎水性ドデシル基を持つアクリルアミド型両親媒性ランダム共重合体は、水中で疎水性側鎖の会合により、主鎖が折り畳まれたコンパクトなミセルを形成し、そのサイズは疎水性基の含有量により増加することを見出した。また、特定の鎖長を超えると、球状単核ミセルから、球状ミセルが連なったネックレス状ミセルへと構造変化することを見出した。
4. 親水性PEG鎖と疎水性アルキル基を共にひとつの繰り返し単位に有する両親媒性ホモポリマーは、組成分布がないことに由来して、水中で極めてサイズ分布の狭いミセルを形成することを見出した。また、親水性PEG鎖と結晶性オクタデシル基を有する両親媒性ホモポリマーが、水中で鎖長に依存して選択的に会合するセルフソーティングによって球状ミセルとロッドミセルを同時に生成することも見出した。このホモポリマーは、詳細な解析から、ポリマーの重合度とアルキル基側鎖長に依存して、球状ミセルからロッド状ミセルへと構造変化することが明らかとなった。

以上、本論文は、環化ポリマーや両親媒性ポリマーの自己組織化により精密なナノ構造をもつ高分子材料を創出し、精密合成から構造解析、物性・機能評価に関する研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年10月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、学位本論文は、京都大学規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。