



Title	低分子との水素結合を介した刺激応答性高分子溶液システムの開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	納谷, 昌実
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第14008号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/78068
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Masami_NAYA_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学) 氏名 納谷 昌実

学位論文題名

低分子との水素結合を介した刺激応答性高分子溶液システムの開発

刺激応答性高分子と呼ばれる、外部の刺激に反応してその溶解性を変化させるスマート材料が近年注目を集めている。中でも温度応答性高分子は、人間の体温付近にて相分離を示すものがあることからバイオメディカルな分野への関心が高く、特にポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)を中心に研究が展開されてきた。このPNIPAMは加熱により凝集し沈殿する下限臨界共溶温度 (LCST) を持つことで知られている (図1)。しかしながら、多くの刺激応答性高分子はこのPNIPAMの分子構造に刺激応答性を有する官能基を付与させたのものであり、溶媒などへの展開が乏しく、分子設計的に限界がある。

そこで、超分子化学の視点からの相互作用を導入した温度応答性高分子溶液システムに着目した。高分子/エフェクター/有機溶媒からなる3成分の温度応答性システムは、高分子とエフェクターの間に相互作用をもたらすことで温度応答性を発現する (図2)。本論文にて著者は、3成分による温度応答性システムについて、その主鎖構造や多重刺激応答への応用などを検討し、高分子とエフェクター間の相互作用に変化を与えることで、その温度応答性の制御機構の解明について提言した。

本論文は第1章の緒言および第7章の結言を含む7つの章より構成される。第1章では温度応答性高分子の物理学的側面および分子設計について概説し、従来の多重刺激応答性高分子と本研究を比較することで本研究の位置づけを明らかとした。

第2章では、高分子側鎖の異なる3成分系温度応答性を示す高分子(側鎖にウレア官能基を有するポリアクリレート/ポリメタクリレート/ポリビニルエーテル)を合成・比較することで、高分子主鎖が高分子の疎溶媒性についてエンタルピー的な影響を与えることを明らかとし、かつLCST型相転移においては高分子側鎖およびエフェクターの会合/非会合がこの現象をエントロピー的に支配していることが示唆された。

第3章では、エフェクターに対し有機反応を導入することで、高分子の相分離を誘起させることに成功した (図3)。この例ではエフェクターに1-ヘキサノールが選択され、この1-ヘキサノールがトリメチルシリルシアニドによるシリルエーテル化を受けることで高分子の相分離が生じる。つまり、エフェクターである1-ヘキサノール濃度がシリルエーテル化反応の進行とともに減少することで、高分子の相転移温度(曇点)の減少が進み、最終的に相分離に至ったものである。

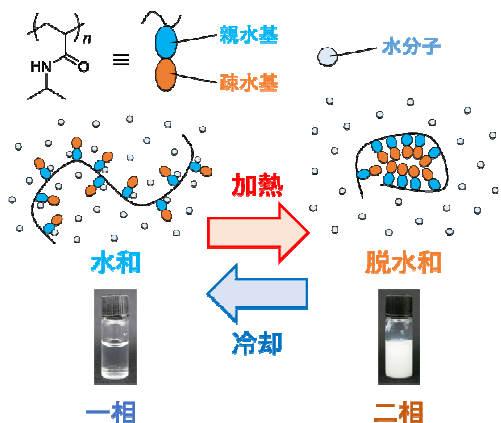


図1. LCST型温度応答性高分子の概略図 (PNIPAMの例)

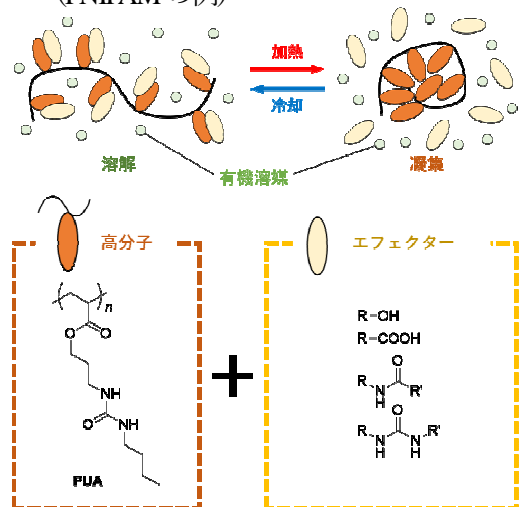


図2. 3成分系によるLCST型温度応答性高分子の概略図 (水素結合を相互作用に用いた例)

第4章では、光刺激に応じて温度応答性高分子の溶解性が向上する系の構築に成功した。はじめに光照射によりエフェクターであるラウリン酸を産出するケージドエフェクターを合成し、このケージドエフェクター存在下において温度応答性高分子溶液に光照射を行うことで、その曇点を上昇させることに成功した。この例では光刺激を用いているものの、エフェクターの化学反応を用いているという側面から見たときに第3章とは逆向きに対をなす例であるといえる。またこの2章は、低分子の化学反応と高分子の相分離とを直接リンクしたものである。

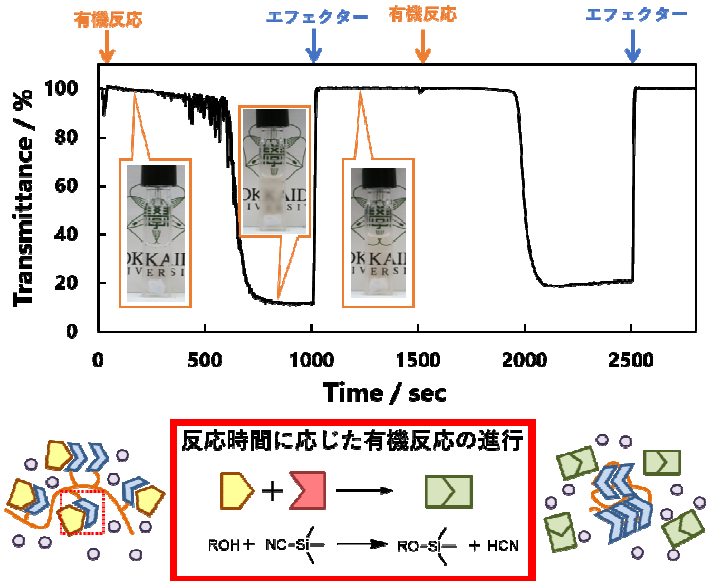


図3. 有機反応が促す高分子の相分離現象

第5章では、高分子側鎖に不斉中心を導入することでキラル認識を実現した(図4)。この系は高分子にキラルなウレア官能基を導入し、そこにキラルなエフェクターを会合させ LCST 型温度応答性を発現させており、その際の曇点の差としてキラル認識を実現している。この例は、水素結合を介したジアステレオマー形成における会合の差を LCST 型温度応答性にて増幅した結果であるといえる。

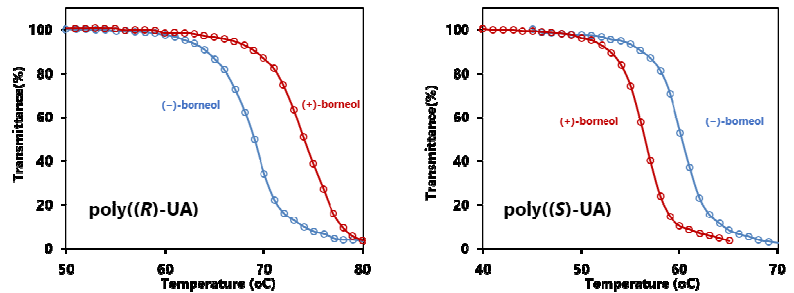


図4. 側鎖に不斉中心を持つ温度応答性高分子のエフェクターに対するキラル認識(温度可変透過度測定)

第6章では、多段階の温度応答性高分子の分子設計として、側鎖に TADDOL 部位を有する高分子 (poly((R,R)-TA) を提言した。この poly((R,R)-TA) に対しトルエン中にて2-メチルピペリジンをエフェクターとして少量加えることにより、UCST-LCST-UCST 型相転移を見出すことに成功した。またモデル化合物の ¹H NMR 滴定実験により、TADDOL 部位およびエフェクターが 1:1 錯体および 2:1 錯体を形成することが示唆され、さらにこの 1:1 錯体および 2:1 錯体の成分比が変化することが、複雑な多段階の相転移の実現につながることを明らかとした(図5)。

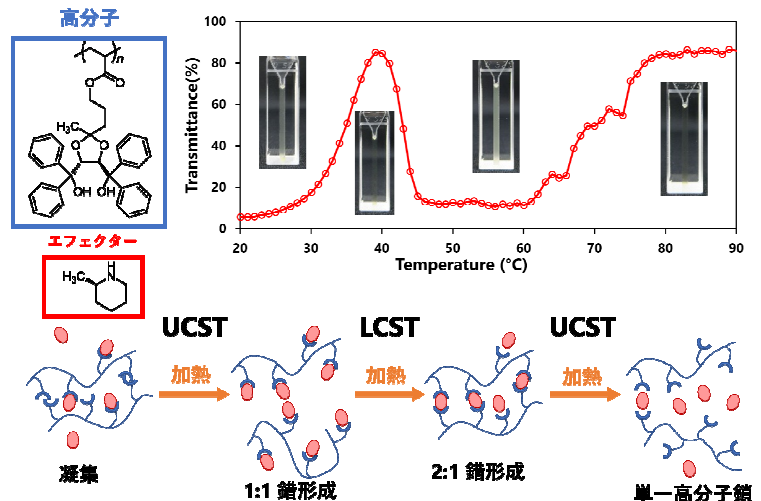


図5. 側鎖に TADDOL 部位を有する高分子による3成分系での UCST-LCST-UCST 型相転移挙動およびその機構

第7章では、第2章から第6章までの多刺激応答性高分子溶液システムとしての開発をまとめた。特に、3段階の温度応答性は従来の単調な温度応答性高分子を共重合にて組み合わせる戦略では実現不可能であり、新たな現象であるといえると同時に、本研究が今後の様々な多重応答性機能性材料の新たな分子設計の指針となることが期待される。