HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14008号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78068
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Masami_NAYA_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　納谷　昌実

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	特任教授	武田 定
	副査	助教	小門 憲太

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

刺激応答性高分子は外部の刺激に応答してその溶解性を変化させるスマート材料であり，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医用工学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。しかしながら，利用できる媒質に限りがあり，LCST 型の相分離の制御についての分子設計には未知の部分が多い。

本学位論文では，超分子化学の視点から温度応答性高分子の分子設計と多重刺激応答性高分子への応用を基礎研究としてまとめている。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。本論文にて著者は，このシステムについて，高分子の主鎖構造の影響や多重刺激応答への展開を検討し，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について考察している。

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ている。第 1 章では温度応答性高分子の物理化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ている。

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，高分子主鎖の疎溶媒性が高分子溶液のエンタルピー変化に影響を与えること，及び LCST 型相転移において，高分子側鎖およびエフェクターの会合/非会合のエントロピー変化が相分離を支配していると考察している。

第 3 章では，エフェクターに対し有機反応を起こさせることにより，高分子の相分離を誘起させることを明らかとしている。この例ではエフェクターである 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系である。1-ヘキサノールの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と考察されている。低分子の有機反応と高分子の相分離を直接関連つけた最初の例としてまとめられている。

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を行っている。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光ケージドエフェクターを合成し，この光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を明らかとしている。この例では光化学反応を刺激として用いているものの，エフェクターの有機反応を用いているという面から見たときに第 3 章とは逆向きの反応であり，対をなす例であると考察している。

第 5 章では，高分子側鎖に不斉中心の導入によるキラル認識の成果についてまとめられている。この系は高分子にキラルな官能基を導入し，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考察している。

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，側鎖に酒石酸から誘導される水素結合性配位子を有する高分子を新規に合成している。この高分子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，3 段階の UCST–LCST–UCST 型の相転移を起こすことを明らかとしている。またモデル化合物の 1H NMR 滴定実験により，水素結合性配位子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，両錯体の成分比が温度によって変化することが，多段階の相転移の実現につながっていると考察している。

第 7 章では，第 2 章から第 6 章までの結果を刺激応答性高分子溶液システムとして，総括している。特に多刺激応答性高分子の開発の観点からまとめている。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従来の戦略では実現不可能であり，新たな現象の発見と判断できると同時に，本研究が超分子化学の視点を基盤とする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。

よって著者は，北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。