



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design of Sugar-Terpenoid Block Co-oligomers for Construction of Ultrasmall Microphase-Separated Structures [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	李, 采訓
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16377号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95466
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	CHAEHUN_LEE_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 李 采訓

学 位 論 文 題 名

Design of Sugar-Terpenoid Block Co-oligomers for Construction of Ultrasmall Microphase-Separated Structures

（超微細マイクロ相分離構造構築を目指した糖-テルペノイドブロックコオリゴマーの設計）

異なるポリマーブロックからなるブロックコポリマー (BCP) は、固体中で自己組織化することによりナノスケールの周期間隔を有するマイクロ相分離構造を形成する。こうしたマイクロ相分離構造は次世代リソグラフィやナノポーラス材料合成などに用いるナノテンプレートとしての応用が注目されている。しかし、従来の BCP ではこれらの技術発展に求められるマイクロ相分離構造の微細化に限界がある。マイクロ相分離構造の周期間隔は BCP の重合度を小さくすることで微細化できるが、相分離可能な重合度の範囲には下限がある。さらに、BCP の分子量分布は特に低分子量領域においてマイクロ相分離構造の形成に多大な影響を及ぼすことが報告されており、BCP のわずかな重合度のばらつきによってマイクロ相分離構造の再現性確保が困難になると予想される。そこで、これらの課題を解決できる材料として、高い非相溶性 (または Flory-Huggins 相互作用パラメータ, χ) を示す単分散ブロックを組み合わせた単分散ブロックコオリゴマー (BCO) に着目した。本論文では、単分散なビルディングブロックとして容易に入手可能な親水性のオリゴ糖 (Glc_n ; $n = 1-7$) と疎水性のテルペノイド (ソラネソール, Sol; ファルネソール, Far; フィトール, Phy; DL- α -トコフェロール, DLToc; D- α -トコフェロール, DToc) を組み合わせることで、簡便に設計・合成可能な単分散 BCO の開発を第一の目的とした。さらに、精密設計した BCO が形成するマイクロ相分離構造を詳細に解析することで、BCO の各種分子パラメータとマイクロ相分離挙動の相関関係を明らかにすることを最終目的とした。

本学位論文は全五章から構成されている。

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、親水性オリゴ糖と疎水性テルペノイドからなる単分散 BCO を合成し、それらのマイクロ相分離挙動を詳細に解析した。まず、重合度が 1 から 7 のエチニル化マルトオリゴ糖 ($\text{Glc}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$; $n = 1-7$) およびアジド化したテルペノイド ($\text{N}_3\text{-hex-Sol}$, $\text{N}_3\text{-hex-Far}$, $\text{N}_3\text{-hex-DLToc}$) を調製した。続いて、これらの親水性と疎水性ブロックをクリック反応により連結することで、

分子量 2,000 以下の単分散 BCO ($\text{Glc}_n\text{-hex-Sol}$; $n = 1-7$, $\text{Glc}_1\text{-hex-Far}$, $\text{Glc}_n\text{-hex-DLToc}$; $n = 1, 2$) を合成した。得られた BCO に対して小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行うことで、周期間隔 4 から 8 nm のラメラ (LAM)、ジャイロイド (GYR) またはシリンダー (HEX) 構造を形成することを確認した。これらの結果から、糖鎖の体積分率変化およびテルペノイドの分子鎖長変化がマイクロ相分離構造と周期間隔へ与える影響を評価することができ、望みのナノ構造を得るための基礎的知見が得られた。以上より、単分散なビルディングブロックとしてオリゴ糖とテルペノイドを組み合わせることで、10 nm 以下の周期間隔でマイクロ相分離可能な単分散 BCO を簡便に合成できることを実証した。

第三章では、三次元ネットワーク状マイクロ相分離構造の構築を目指し、オリゴ糖とテルペノイドからなる BCO の分子設計最適化を試みた。具体的には、テルペノイドブロックの分子鎖長や立体化学、さらにはブロック間のリンカー構造の影響を詳細に調査した。まず、三次元ネットワーク構造の構築に適した BCO 組成を明らかにするため、親水ブロックをグルコースで固定し、疎水ブロック鎖長を変化させた $\text{Glc}_1\text{-hex-Far}$ 、 $\text{Glc}_1\text{-hex-Phy}$ 、 $\text{Glc}_1\text{-hex-DLToc}$ に対して SAXS 測定を行った。その結果、糖鎖体積分率が最も小さい $\text{Glc}_1\text{-hex-DLToc}$ において三次元ネットワーク構造である穴あきラメラ (HPL_{ABC}) 構造が確認された。さらに、熱アニーリングを行うことで GYR 構造への相転移が観測された。また、斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定により、薄膜状態においても安定した三次元ネットワーク構造が形成されていることを明らかにした。加えて、両ブロックを繋ぐリンカー部位に剛直なベンゾアート構造を導入することで、一般的に準安定とされる HPL_{ABC} 構造を容易に構築できることを示した。さらに、ラセミ体の Toc (DLToc) と光学活性体の Toc (DToc) を疎水性ブロックとした BCO について比較を行った結果、DToc がより高配向性の三次元ネットワーク構造の構築に有利であることを示した。以上より、超微細な三次元ネットワーク構造構築に向けた BCO 設計指針を得ることに成功した。

第四章では、糖鎖割合の大きいマイクロ相分離構造の構築を目指した。第二章および第三章で検討した BCO は糖鎖の体積分率が 0.5 以下であるため、テルペノイド割合が大きい三次元構造または LAM 構造の構築に限られていた。そこで、これまで確立してきた合成法を用いて比較的長いオリゴ糖鎖 ($\text{Glc}_n\text{-C}\equiv\text{CH}$; $n = 3, 5, 7$) と比較的短いテルペノイド ($\text{N}_3\text{-hex-Far}$, $\text{N}_3\text{-hex-Phy}$, $\text{N}_3\text{-hex-DLToc}$) を組み合わせることで糖鎖体積分率が 0.42–0.69 の BCO を合成した。これらの BCO について SAXS 測定を行ったところ、糖鎖割合の大きい GYR、HEX および HPL_{ABC} 構造が形成されたことを確認した。さらに、糖鎖割合の大きいマイクロ相分離構造は薄膜中においても構築可能であることが GISAXS 測定により確認された。また、水とテトラヒドロフランの混合溶媒を用いた溶媒アニーリングを行うことで、薄膜中におけるマイクロ相分離構造の配向制御に成功した。以上の研究を通じ、糖鎖体積分率が 0.16–0.69 の広い範囲の組成をもった BCO について相分離挙動の知見が得られた。そこで、原子団寄与法を用いて糖鎖とテルペノイド間の χ を算出し、 χ と体積分率をもとに全 BCO のマイクロ相分離挙動を相図としてまとめた。その結果、特定の体積分率および温度条件におけるマイクロ相分離挙動が明確に理解可能となった。以上より、用途に応じたテーラーメイドなマイクロ相分離構造を得るための BCO 設計指針を得ることに成功した。

第五章では、本論文において確立した糖-テルペノイドの BCO 合成およびマイクロ相分離挙動について総括するとともに、今後の展望について記した。