



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_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 李 采訓

審査担当者	主査	教授	松本 謙一郎
	副査	教授	佐藤 敏文
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	渡慶次 学
	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

Design of Sugar-Terpenoid Block Co-oligomers for Construction of Ultrasmall
Microphase-Separated Structures
(超微細ミ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)

異なるポリマー種が化学的に連結した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、ナノスケール周期間隔を有するミクロ相分離構造を形成する。こうしたミ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調製などに用いられるナノテンプレートとしての応用が期待される。しかし、従来型の BCP ではこれらの技術発展に求められるミクロ相分離構造の微細化に課題を抱えている。ミクロ相分離構造の周期間隔は BCP の重合度を低下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ミクロ相分離構造の形成に多大な影響を及ぼし、ミ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。以上の背景を踏まえ、本論文ではこれらの課題を解決できる材料として、高い非相溶性 (Flory-Huggins 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。具体的には、単分散なビルディングブロックとして親水性オリゴ糖鎖 (Glc_n ; $n = 1-7$) と疎水性テルペノイド (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、簡便に分子設計可能な単分散 BCO の合成法確立を目指している。さらに、精密に設計した BCO が形成するミクロ相分離構造を詳細に解析することにより、BCO の各分子パラメータとミクロ相分離挙動の相関関係を明らかにすることを目的としている。

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、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、これら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。続いて、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) 構造の形成を確認した。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ミクロ相分離構造と周

期間隔へ与える影響を明らかにした。本成果は望みのナノ構造を得るための BCO 設計の基本方針を示すものである。

続いて、筆者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検討した。先に確立した合成法に基づき、テルペノイドブロックの分子鎖長、立体化学、ブロック間のリンカー構造などの要因がマイクロ相分離挙動に与える影響を系統的に評価した。その結果、鎖体積分率が最も小さい Glc₁-hex-DLToc が三次元ネットワーク構造の構築に適していることを突き止め、実際に順安定構造として知られる穴あきラメラ (HPL_{ABC}) 構造の形成を確認した。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。さらに、両ブロックを繋ぐリンカー部位およびトコフェロールのキラリティーの制御から、高配向性の三次元ネットワーク構造の構築に成功している。

次に、糖鎖の割合が大きいマイクロ相分離構造の構築を目指し、比較的長いオリゴ糖鎖 (Glc_n-C ≡ CH; $n = 3, 5, 7$) と短いテルペノイド (N₃-hex-Far, N₃-hex-Phy, N₃-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。SAXS 測定から、これらの BCO は糖鎖がマトリックスとなった GYR、HEX および HPLABC 構造を形成することを示した。さらに、薄膜中においても糖鎖割合が大きいマイクロ相分離構造が形成することを確認している。また、溶媒アニーリングによって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ている。

最後に、以上の研究を通じて得られた糖鎖体積分率 0.16–0.69 の幅広い組成をもつ単分散 BCO に関する相分離挙動について、アニーリング温度と体積分率をもとに相図としてまとめた。得られた相図は一般的な BCP と同様に体積分率に応じたモルフォロジー変化を示しており、これは糖鎖重合度とテルペノイド鎖長の選択によって用途に応じたテーラーメイドな超微細マイクロ相分離構造を自在に構築できることを意味している。

これを要するに、筆者は構造明確なオリゴ糖鎖およびテルペノイドをクリック反応で組み合わせることにより、超微細マイクロ相分離構造を自在かつ精密に構築可能な単分散 BCO 分子設計法を確立した。本成果は BCP の設計と応用に関する課題解決に繋がるものであり、次世代ナノ加工技術の分野において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の博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。