

審査の結果の要旨

氏名 上沼 駿太郎

本論文は7章からなり、第1章は序論、第2章は単離ナノシート(擬ポリロタキサンナノシート: PPRNS)の創成、第3章は α シクロデキストリン(CD)を用いた PPRNS の形成と分子設計、第4章は γ -CDを用いたマイクロ構造体の形成と形態制御、第5章は PPRNS ナノシートの機能化、第6章はポリロタキサンの自己組織化挙動と物性、第7章は結論について述べられている。

第1章では、本研究の背景として、超分子化学、自己組織化、ナノシート、CD、ロタキサンなどについて文献を引用しながら紹介し、本研究の目的について述べている。

第2章では、これまでに報告例の無い単離ナノシート(擬ポリロタキサンナノシート: PPRNS)の形成を β -CD と末端に電離基を有するトリブロックコポリマーを用いて実現した。具体的には、プルロニックと呼ばれるポリエチレングリコール(PEO) - ポリプロピレングリコール - PEO のトリブロックコポリマーの軸末端に電離基(COOH 基)を付与したところ、静電反発に基づき完全に単層剥離された厚さ 15nm 程度の PPRNS を作成することに成功した。さらにアルキル基、NH₂基、アルキル基と NH₂基の両方、FITC 基をナノシートの表面に有する PPRNS を形成した。さらにその形成機構と形成のための分子設計論を明らかにした。

第3章では、 α -CDを用いた PPRNS の形成を実現し、その中で PPRNS を形成するための分子設計論をより具体的に明らかにすることができた。軸分子の分子量が小さいとブロック状の構造を、分子量が中程度だと PPRNS を、分子量が大きいと無秩序構造を形成することがわかった。また PPRNS の形成には、軸分子末端と CD との会合定数が重要であった。会合定数が小さいと PPRNS を形成し、大きいとブロック状構造体を形成する。さらに分岐構造を有する軸分子を用いると、分岐点を CD が包接できないために PPRNS が形成される。以上のように、PPRNS を形成するためには、CD が包接できない部位を軸分子に導入することが重要であった。ただし軸分子が長すぎると、軸分子のいたるところで CD の結晶化が生じて無秩序構造が速度論的に形成されてしまう。

第4章では、 γ -CD が形成するマイクロ構造体の形態を、ゲスト分子にポリマーを用いることで系統的に制御する方法論を見出した。軸分子である PEO が短いとロッド状粒子が形成され、PEO が長くなるほど薄いシート状粒子が形成された。また、整った形状の粒子を得る上で、親水性の鎖を粒子表面で水と接触させることが重要であることが分かった。

第5章では、PPRNS を用いて超分子性とナノシート構造を活用した新規材料への展開を指向して、PPRNS が有する様々な機能を見出すことに注力した。PPRNS は基板に対して高密度で吸着し、表面物性を改質することができた。また PPRNS は、ホストゲスト選択制のある低分子担持機能を有していた。そのほか、磁場配向性、構造色、動的構造変化特性、構造の凍結が可能、などの機能を見出すことに成功した。特に、低分子化合物を担持できるということ、及び材料表面に対して高い吸着特性を示すことから、接着型のドラッグデリバリーシステムや、材料表面改質剤への利用が期待できる。

第6章では、ポリロタキサンの自己組織化挙動と物性について研究した。軸分子にトリブロックコポリマーを用いて環状分子の配置を制御することで、ポリロタキサンのマイクロ相分離が起こり、ラメ

ラ構造と無秩序スフィア構造が形成された。ポリロタキサンが有する環状分子の配置自由度を活用して、まるで分子が ABA トリブロックコポリマーから BAB トリブロックコポリマーへ変化したかのよう、材料に大きな力学物性の変化をもたらすことに成功した。

第7章は結論として、本研究全体を総括するとともに、将来への展望について述べている。

本研究では、トポロジカル超分子の自己組織化とその機能探索に一貫して取り組んだ。CD を利用した研究の中で、高次構造制御に取り組んだ報告例は極めて少ない。本研究によって CD の高次構造を制御するための基礎的知見が蓄積された。特に PPRNS は、構造の観点からこれまでにない全く新しいタイプのナノシート材料であり、そのユニークな機能と応用可能性は、今後大きな注目を集めるものと予想している。

本論文の内容は、伊藤耕三、前田利菜、横山英明、加藤和明、眞弓皓一、高橋祥子との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。

以上 1922 字