

# 学位論文要旨

## Construction of Supramolecular Branched Polymers via Molecular Recognition of Self-Assembled Capsule

(自己集合カプセルの分子認識による超分子分岐共重合体の合成)

氏名 新田 菜摘

### Chapter 1. General Introduction

星型ポリマーはコンパクトな球状構造により、線形ポリマーよりもポリマー間の絡み合いが少なく、希薄溶液で低粘度を示す、高い溶解性などの特性を示す。星型ポリマーのアームポリマーが化学的（分子量・組成）に非対称なミクトアーム星型ポリマーはアームポリマーの構造多様性（組成、トポロジー、分子量および末端機能性官能基）により新規なモルフォロジーやナノ構造を形成するなど、従来のポリマーに見られない機能や特性を発現するため注目されている。しかし、アームポリマーの構造に応じた多段階の重合反応や厳密な精製操作のため、精密に構造制御されたミクトアーム星型ポリマーを合成することは困難である。一方、非共有結合性の相互作用を示す超分子は、溶液中で混合するだけで自発的に秩序だって集合する。超分子構造をポリマーに組み込めば、容易に正確な構造のミクトアーム星型ポリマーを生成できる。

### Chapter 2. Synthesis of Supramolecular Star Polymer

レゾルシンアレーンを基盤とした自己集合カプセルは、キャビタンド分子が四つのピリジン部位の金属配位により二量化することで形成される。キャビタンド分子にポリマー鎖を導入すれば、溶液中での自己集合を駆動力に星型ポリマーの腕数を四本から八本に容易に制御できる機構を構築できる。ポリマー鎖をキャビタンド部位に導入する方法として、用いる溶媒やモノマーの汎用性が高く温和な条件で行える RAFT 重合を選択した。重合開始剤を四つ組み込んだキャビタンドを新規に合成し、四本のポリスチレン (PS) 鎖を導入した。

重合の進行は  $^1\text{H NMR}$  スペクトルおよびサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 分析により確認した。自己集合カプセルの形成による流体力学半径の増加は DOSY および動的光散乱法 (DLS) により明らかにした。さらに粘度測定を行った結果、自己集合カプセルの解離平衡が溶液濃度に依存すること、PS 鎖の本数が高濃度でのポリマー同士の絡み合いに影響を与えることが明らかになった。

### Chapter 3. Synthesis of Supramolecular Miktoarm Star Copolymer

自己集合カプセルは空孔を有し、内部にビフェニル誘導体をゲスト分子として特異的に包接する。自己集合カプセルとビフェニル分子にそれぞれ化学的に異なるポリマー鎖を導入すれば、両者を溶液中で混合するだけで容易に超分子ミクトアーム星型ポリマー

が得られる。カプセル分子には八本の PS 鎖を，ゲスト分子には一，二，および四本のポリアクリル酸メチル (PMA) 鎖を RAFT 重合により導入した。

カプセルポリマーおよびゲストポリマーの合成は  $^1\text{H}$  NMR および SEC により確認した。カプセルポリマーとゲストポリマーの会合体 ( $A_8B_1$ ,  $A_8B_2$ ,  $A_8B_4$  ミクトアーム星型ポリマー) 形成の速度は，ゲストポリマーの PMA 鎖の本数に大きく影響を受けた。会合体形成による流体力学的半径の増加を DLS, SEC および DOSY 測定により明らかにした。超分子ミクトアーム星型ポリマーは，非共有結合的相互作用により形成されたにもかかわらず，低濃度の SEC 分析が可能なほど溶液中で安定に存在した。会合体の形成による熱物性の変化を示差走査熱量測定 (DSC) により評価した結果，得られたミクトアーム星型ポリマーとなることで，導入した PS 鎖と PMA 鎖は部分的に相溶していることが示唆された。特に  $A_8B_4$  ミクトアーム星型ポリマーは，明らかにカプセルポリマーともゲストポリマーとも異なる化学種が形成されたことを示すガラス転移挙動を示した。

#### Chapter 4. Synthesis and Physical Properties of Supramolecular Graft Copolymer

グラフトポリマーは，線形の主鎖ポリマーから側鎖ポリマーが生えた分岐高分子の一種である。ビフェニル部位を周期的に組み込んだ主鎖ポリマーと八本の PS 鎖を有する超分子カプセルポリマーが会合すると，分岐点の位置と本数が制御された超分子グラフトポリマーが得られる。

$^1\text{H}$  NMR により，溶液中でのゲストポリマーとカプセルポリマーの会合体形成を確認した。超分子グラフトポリマーの構造形成を DOSY 測定により評価すると，カプセルポリマーがビフェニル部位を包接するほど流体力学的体積が増加したことが明らかになった。超分子グラフトポリマーのバルク状態での熱物性を DSC により評価すると，カプセルポリマーより高いガラス転移温度を示した。この結果からカプセルポリマーとゲストポリマーを混合することで新たな化学種，超分子グラフトポリマーが形成されたことが示唆された。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて固体状態での超分子グラフトポリマーの形態を観測すると，カプセルポリマーやゲストポリマーでは見られなかった均一なネットワークを形成していることが明らかになった。超分子グラフトポリマーはハロゲン溶媒中で弾性ゲルを形成した。粘弾性測定および引張試験により，超分子グラフトポリマーゲルは自己修復機能を有することが判明した。