

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	新田 菜摘
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Construction of Supramolecular Branched Polymers via Molecular Recognition of Self-Assembled Capsule</p> <p style="text-align: center;">(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)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	吉田 拓人	
審査委員	准教授	木原 伸一	
〔論文審査の要旨〕			
<p>コンパクトな球状構造である星型ポリマーは、線形ポリマーが示す絡み合いなどの相互作用が限定されるため、対応する線形のポリマーに比べ粘度や溶解性に大きな違いを示す。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が難しいため、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、現在でも容易ではない。近年、超分子化学の手法を用いてより複雑なポリマー構造を簡便に構築する方法が研究されている。超分子の秩序だった非共有結合は、目的のポリマー構造を正確に容易に形成できるだけでなく、得られたポリマーに刺激応答性，自己修復性や形状記憶性などの魅力的な機能を付与することができる。本学位論文では、分岐構造を有する星型ポリマーを超分子化学により合成する新たな手法を開発した。</p> <p><b>ポリマー鎖を有する超分子カプセルの開発：</b>レゾルシンアレーンを基盤とした超分子カプセルは、キャビタンド分子が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四本のポリマー側鎖を導入すると、金属配位を駆動力に自己集合し、八本のポリマー側鎖を有する超分子カプセルを得られる。四本のポリスチレン（PS）鎖を可逆的付加開裂連鎖移動重合を用いることでキャビタンドに導入した。重合の進行は<sup>1</sup>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。キャビタンドポリマーに銀イオンを作用させることで超分子カプセルポリマーを合成した。DOSYおよび動的光散乱法（DLS）によりカプセル形成に伴う流体力学的半径の増加を確認した。粘度測定の結果，溶液濃度に依存して超分子カプセルの解離平衡が起こり，溶液物性を顕著に変化させることが判明した。</p>			

**超分子カプセルとビフェニルゲストの分子認識による超分子ミクトアーム星型ポリマーの開発：**超分子カプセルは空孔を有し、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。超分子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を合成できる。八本の PS 鎖を導入したカプセルポリマーと一、二、および四本のポリアクリル酸メチル (PMA) 鎖をもつゲストポリマーを用いてミクトアームポリマーを合成した。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。DLS, SEC および DOSY 測定により、会合体形成に伴い流体力学的半径が増加したことが明らかになった。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 分析が可能なほど安定に存在した。会合体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、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、他の二種のミクトアーム星型ポリマーとも異なるガラス転移挙動を示した。 $A_8B_4$  ミクトアーム星型ポリマーのポリマー側鎖は中心から放射状に広がる混み合った構造であり、PS と PMA の界面の不安定化をもたらすことで、ポリマー側鎖のミクロブラウン運動が活性化されたものと考えている。

**超分子カプセルとビフェニルゲストの分子認識による超分子グラフトポリマーの開発：**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、分岐点の位置と分岐鎖の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 から、溶液中でゲストポリマーと超分子カプセルポリマーを混合すると自発的に会合体を形成したことが明らかになった。超分子グラフトポリマーの構造形成を DOSY 測定により評価した。超分子カプセルポリマーをゲストポリマーのビフェニル部位に対して徐々に添加していくと、それに応じて流体力学的体積が増加した。超分子グラフトポリマーのバルク状態での熱物性を DSC により評価したところ、超分子カプセルポリマーをゲストポリマーのビフェニル部位に対して一当量加えた時、両者を混合した時に予測される温度よりも高いガラス転移温度を示した。これは超分子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を示唆している。超分子グラフトポリマーをテトラクロロエタン溶液に溶解すると弾性ゲルを生じた。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。切断面を再接合し、応力歪み曲線を自己修復時間ごとに測定したところ、修復時間の増加とともに、破断点も最大応力も徐々に増加し、おおよそ 24 時間で完全に自己修復した。以上のことから、ポリマーの絡み合いだけでなく超分子結合も自己修復に大きく関わることで、切断界面の結合の再構成が起り、自己修復が起っていることがわかった。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

(1) Facile Synthesis of an Eight-Armed Star-Shaped Polymer via Coordination-Driven Self-Assembly of a Four-Armed Cavitand.

Natsumi Nitta, Mei Takatsuka, Shin-ichi Kihara, Takeharu Haino

*ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1308-1311.

(2) Self-Healing Supramolecular Materials Constructed by Copolymerization via Molecular Recognition of Cavitand-Based Coordination Capsules.

Natsumi Nitta, Mei Takatsuka, Shin-ichi Kihara, Takehiro Hirao, Takeharu Haino

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16690-16697.

(3) Synthesis of Supramolecular A8Bn Miktoarm Star Copolymers via Host-Guest Complexation.

Natsumi Nitta, Shin-ichi Kihara, Takeharu Haino

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202219001.

参考論文

(1) Resorcinarene-based Supramolecular Capsules –Supramolecular Functions and Applications.

Ryo Sekiya, Kentaro Harada, Natsumi Nitta, Takeharu Haino

*Synlett.* **2022**, *33*, 518-530.