

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 奥村 泰志

近年、非共有結合を利用した自己組織化により、生体組織を模倣した分子素子・分子機械を実現しようとする超分子科学が注目されている。これらの人工超分子の大半は、生体超分子と異なり構成ユニットが低分子のものであるが、最近になって生体超分子と同様に柔軟で大きな内部エントロピーを持ったポリマー性ユニットにより構成される超分子系が報告されてきた。我々は特に、環状オリゴ糖であるシクロデキストリン、あるいはシクロデキストリンをチューブ状に化学架橋して得られる分子ナノチューブと線状高分子を構成ユニットとしたポリマー性超分子系に着目し、これらのポリマー性ユニットが持つ包接能を利用した様々な機能性超分子を考案した。本論文では、これらのポリマー性超分子の特徴、合成法および物性を理論・実験の両面から報告した。論文は、以下の8章から構成されている。

本研究の背景を述べた1章に続いて、2章では、シクロデキストリン分子と線状高分子の溶液中での包接・解離挙動を理論的に取り扱った。その結果、シクロデキストリンと線状高分子の間で温度や溶媒の変化に対して可逆的な包接・解離挙動が起こること、その挙動が隣接相互作用エネルギーの大きいほど温度や濃度の変化に対してシャープな挙動になることを示した。

3章では、分子ナノチューブと、そこに出入りする線状高分子の複合系を格子モデルによって記述し、解離している線状高分子間の相互作用エネルギーを考慮することにより、系全体の自由エネルギーを求めた。この結果、ナノチューブと線状高分子がともに長くなるのに伴って包接の温度依存性がシャープになること、および線状高分子に対する良溶媒中では包接・解離が連続的に起こるのに対して、貧溶媒中では温度履歴を伴う包接・解離の1次転移が起こることを示した。

4章では、分子ナノチューブと等しい長さの2種類の成分ポリマーをつないだブロックコポリマーをチューブに包接させた錯体を理論的に取扱い、温度や溶媒の変化に対してブロックコポリマーの可逆的なスイッチングが起こり、成分ポリマーが非相溶であるときにはこのスイッチングが履歴を伴う1次転移になることを示した。さらに、4種類の成分ポリマーが周期的につながったブロックコポリマーを用いると温度変化の繰り返しにより包接したナノチューブが1ステップずつ一方のみに移動し、その移動距離を制御できる分子リニアモーター（ナノレール）が作成できることを示した。

5章では、実験的に分子ナノチューブを実際に合成し、分子ナノチューブが線状高分子を包接することを確認するとともに、包接・解離挙動が理論予測と一致することを確認した。さらに、線状高分子の枝を3本もつスターポリマーを合成し、ナノチュ

ープの溶液に添加することにより、スターポリマーによってナノチューブが自己組織的につながった分岐超分子構造体が形成されることを示した。

6章では、走査型トンネル顕微鏡を用いてこの分岐超分子構造体の直接観察を試みた。はじめに、ナノチューブが炭素基板に固定された線状高分子を包接すること、およびナノチューブの形状がその合成条件から期待される値に一致することを確認した。また、線状高分子が固定された基板上にナノチューブとスターポリマーからなる三つ又の超分子構造が形成されることを示した。

7章では、シクロデキストリンが大分子量の線状高分子を粗に包接したポリロタキサンを合成し、このポリロタキサンに含まれるシクロデキストリンをランダムに化学架橋することにより柔軟で透明なゲル、すなわちポリロタキサゲルを作成したことを報告した。このゲルは、物理ゲルや化学ゲルと異なって、線状高分子が位相幾何学的に拘束されているため、このゲルのカテゴリーを新しく「トポロジカルゲル」と名付けた。

8章では、ポリロタキサゲルの体積変化とそれに伴う線状高分子のスライディング挙動を格子モデルで扱い、ゲル中のカウンターイオン数が多いと温度や溶媒の変化に対して1次の体積相転移が起きること、それに伴ってポリマーが1次転移的に架橋点をスライドする「スライディング転移」が起こることを示した。

以上のとおり、分子ナノチューブ、シクロデキストリン、線状高分子の単純構造の組み合わせだけでも様々なデザインや機能のポリマー性超分子が実現できる。構成部品がポリマーになると、相互作用エネルギーと熱揺らぎが拮抗して複雑で興味深い挙動を示すと共に、粗視化して高分子物理の手法を適用しやすく、挙動の理論予測が容易である。本研究は、高分子物理がポリマー性超分子の物性を理解および予測する上で極めて有効な手法であることを示すと共に、ポリマー性超分子を用いると、人工の分子機械を構築する上で設計が容易かつ高度な制御が可能であることを示唆するものである。よって本論文を博士（工学）の学位論文として合格と認める。