

# 論文審査の結果の要旨

氏名 眞弓 皓一

論文では、線状高分子が複数の環状分子を貫いた分子複合体であるポリロタキサンの分子レベルにおける構造とダイナミクスを観察し、さらにその実験的知見を元にポリロタキサンの架橋体である環動ゲルの力学物性を理解する分子論的描像を構築した。

本論文は6章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、超分子化学の技法を応用した新しい高分子の分子設計としてトポロジカル超分子とその代表であるポリロタキサンを紹介している。続いて、ポリロタキサン内部の環状分子が軸分子上をスライドする分子内運動に着目した応用研究例として、分子モーターなどの分子デバイスとポリロタキサン架橋体である環動ゲルについて記述している。最後に、ポリロタキサンを用いた機能性材料の物性を理解するうえで、ポリロタキサンの分子構造やダイナミクスを調べることが必須であることを示し、ポリロタキサンの分子レベルでの基礎物性と環動ゲルの巨視的な力学物性を明らかにすることを本研究の目的として説明している。

第2章では、 $\alpha$ -シクロデキストリン (CD) とポリエチレングリコール (PEG) から成るポリロタキサンの合成方法について記述している。PEG の分子量、包接時の温度・濃度による包接率の変化を系統的に調べ、高分子量 PEG の CD 包接率を制御する方法を探索するとともに、PEG と CD の水中における包接メカニズムについても考察を行った。

第3章では、CD と PEG から成るポリロタキサンの溶液中における静的な構造を小角中性子散乱法によって調べた結果について記述している。コントラスト変調小角中性子散乱法を用いることで、PEG の形態、CD の軸分子上での凝集分散状態、PEG と CD との相互相関をそれぞれ分離して調べることができる。CD あるいは PEG を部分重水素化することで散乱コントラストの異なる3種類のポリロタキサンを合成し、これらの重ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液の散乱関数  $I(Q)$  を解析することで、CD の構造を表す  $S_{CC}(Q)$ 、PEG の形態を表す  $S_{PP}(Q)$ 、および CD・PEG の相互相関に対応する  $S_{CP}(Q)$  を得ることに成功した。まず、CD・PEG の相互相関に対応する  $S_{CP}(Q)$  は正の値をとっており、このことはポリロタキサン中の CD は PEG にトポロジカルに結合していることを示唆している。また、PEG の形態を表す  $S_{PP}(Q)$  を解析し、PEG の剛直性を定量的に評価した。ポリロタキサン中の PEG は、CD に包接されていない PEG に比べてより剛直な形態をとっていることが分かった。さらに、CD の構造を表す  $S_{CC}(Q)$  から、ポリロタキサン中の CD は PEG 上で凝集することなくランダムに分散していることが明らかになった。最後に本章では、CD 包接率によるポリロタキサンの構造変化についても記述している。分子量2万の PEG を軸分子とするポリロタキサンの場合、包接率が35%以上では DMSO 中で CD 間の水素結合による凝集構造を形成し、包接率30%以下では DMSO に溶解して CD の凝集は起こらないことが分かった。また、包接率が30%以下のポリロタキサンの剛直性を定量的に調べ、ポリロタキサンの持続長が包接率に対して単調に増加することを示した。

第4章では、疎水性の高分子鎖と親水性の環状分子からなるポリロタキサンが極性溶媒中で形成する高次構造を小角中性子散乱法によって調べた結果を述べている。疎水性高分子であるポリジメチルシロキサン (PDMS) やポリブタジエン (PBD) はジメチルホルムアミド (DMF) /LiCl 溶液には溶解しないが、PDMS や PBD と  $\gamma$ -シクロデキストリン ( $\gamma$ -CD) からなるポリロタキサンは

DMF/LiCl 溶液に溶解し、無色透明な溶液となることが知られている。筆者は、疎水性高分子を含むポリロタキサンが極性溶媒である DMF/LiCl 中に分散する溶解メカニズムを理解するために、小角中性子散乱法を用いて PDMS、PBD を軸分子とするポリロタキサンの DMF/LiCl 溶液中における静的構造を調べた。その結果、DMF/LiCl 溶液中において、PDMS および PBD を軸分子とするポリロタキサンは、疎水性高分子の濃厚相を核とする直径数十 nm の花形ミセルを形成していることが分かった。また、この花形ミセルがいくつか連結した数百 nm 程度の二次凝集構造の存在も明らかとなった。

第 5 章では、CD と PEG から成るポリロタキサンの溶液中における分子ダイナミクスを中性子スピネコー法によって観察した結果を記述している。中性子スピネコー法は  $\text{nm} \cdot \text{ns}$  の時空間分解能を有する分光法であり、環状分子の運動や高分子のセグメント運動を直接観察することができる。また、中性子スピネコー法にコントラスト変調法を適用することで、ポリロタキサン中の線状高分子のセグメントダイナミクスと環状分子の運動を分離して観察することが可能となる。試料としては、第 3 章のコントラスト変調小角中性子散乱実験で用いた散乱コントラストの異なる 3 種類のポリロタキサンを本研究においても使用した。各ポリロタキサンの重 DMSO 溶液の中間散乱関数  $S(Q,t)$  を測定した結果、PEG セグメントの運動を表す  $S_{\text{pp}}(Q,t)$  と CD の運動を表す  $S_{\text{cc}}(Q,t)$  は観察した時間領域 ( $0 < t < 30 \text{ ns}$ ) においてほぼ一致しており、PEG と CD の相対運動であるスライド運動は PEG のセグメント運動よりも十分遅いことが明らかとなった。

第 6 章では、ポリロタキサンの架橋体である環動ゲルの力学物性に関する研究結果が示されている。第 3 章の結果から、DMSO 中で CD は PEG 上にランダムに分散していることが分かっている。このことから、環動ゲルにおいては、高分子の形態エントロピーに加えて、環状分子の軸分子上における配置エントロピーも力学物性に影響を及ぼすと考えられる。また、第 5 章の結果から、CD のスライド運動は PEG のセグメント運動よりも十分遅いことが分かっている。したがって、環動ゲルの場合、環状分子のスライド運動に対応する周波数域においてガラス転移とは異なる力学緩和を示すと予想される。筆者は、環状分子の軸分子上における配置エントロピーに由来するエントロピー弾性を理論モデルによって定式化し、線形粘弾性試験の結果との対応を議論した。さらに、環動ゲルの非線形領域における一軸伸長試験の結果から、環動ゲルの場合、伸長方向の鎖が伸びきることによる急激な応力の立ち上がりが緩和され、大変形時における応力が通常の化学ゲルに比べて極めて小さいことが明らかとなった。このことは、環動ゲルを大変形させた際に、軸高分子が可動架橋点をすり抜けて、伸長方向と垂直な方向の鎖から伸長方向の鎖へセグメントが供給されていることを示唆している。

以上のように本論文で著者は、ポリロタキサンの溶液中における孤立鎖および高次構造の精密構造解析を行い、またポリロタキサンにおける軸分子と環状分子のナノスケールにおけるダイナミクスを観察した上で、ポリロタキサンの架橋体である環動ゲルの力学物性の分子論的な描像を実験・理論の両面から明らかにした。これらの一連の研究成果は、ポリロタキサンを含めたトポロジカル超分子の高分子機能材料への応用研究を展開するうえで重要な示唆を与えるものと予想される。

本論文の内容において、第 3 章は柴山 充弘、遠藤 仁、Dieter Richter との共同研究、第 4 章は加藤 和明との共同研究、第 5 章は柴山 充弘、遠藤 仁、長尾 道弘、Dieter Richter 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。