

Title	SYNTHESIS OF CHOLESTEROL BEARING POLYMERS AND THEIR SELF-ASSEMBLING PROPERTIES
Author(s)	遊佐, 真一
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42920
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	遊 佐 真 一
博士の専攻分野の名称	博士 (理 学)
学位記番号	第 15572 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	SYNTHESIS OF CHOLESTEROL BEARING POLYMERS AND THEIR SELF-ASSEMBLING PROPERTIES (コレステリル基を有するポリマーの合成と自己会合挙動)
論文審査委員	(主査) 教授 森島洋太郎 (副査) 教授 則末 尚志 教授 足立桂一郎 福井工業大学教授 蒲池 幹治

論 文 内 容 の 要 旨

両親媒性高分子は水中で、分子間や分子内の疎水基の自己会合により種々なナノ組織体を形成する。両親媒性高分子の化学構造と会合様式の関係を知ることで、高分子ナノ組織体の設計・構築が可能になる。そこで、本研究では非常に疎水会合性が強いことが知られているコレステリル基を少量、高分子電解質に共有結合し、このポリマーの化学構造と水中での会合様式を明らかにすることを目的とした。

まず、電解質モノマーとコレステリル基を側鎖結合したモノマーのランダム共重合体を合成した。この際、ポリマーの会合挙動に及ぼすスペーサー結合の影響を調べるため、コレステリル基をメチレンスペーサーを介して側鎖結合したポリマーと、主鎖に直接エステル結合したポリマーを合成した。5 mol%のコレステリル基をスペーサーを介して側鎖結合したポリマーの場合、静的光散乱から求めた分子間会合体の分子量とサイズ排除クロマトグラフィーから求めた単独ポリマーの分子量を比較することにより50個のポリマー鎖が会合していることがわかった。一方、コレステリル基を直接主鎖にエステル結合したポリマーはポリマー間で会合しないことがわかった。また、蛍光消光実験から5 mol%のコレステリル基をスペーサーを介して側鎖結合したポリマーが形成する分子間会合体の架橋サイトは17~19個のコレステリル基会合体であることがわかった。以上のことから、このポリマーはコレステリル基がポリマー間で疎水性会合することにより、主鎖セグメントが花卉状ループになり、架橋型フラワーミセルを形成すると推測された。また、この架橋型フラワーミセルは中性低分子界面活性剤を添加することにより容易に崩壊することがわかった。

次に、片末端にコレステリル基を含む電解質ポリマーを得るため、コレステリル基で置換したアゾ型ラジカル重合開始剤を合成し、電解質モノマーを重合した。ピレンを用いた蛍光実験やNMR測定の結果、末端に結合したコレステリル基は水中で主鎖の電荷反発を凌駕してポリマー間で会合し、疎水性ドメインを形成することがわかった。さらに、このポリマーの流体力学的半径は単独ポリマーが10nm程度であるのに対し、分子間会合体は50nm以上であった。このように大きな会合体が形成されるのは重合の際、再結合による重合停止反応のため、両末端にコレステリル基を有するポリマーが少量生成し、このポリマーがミセル間の疎水性のコアを架橋するためと考えられる。

論文審査の結果の要旨

両親媒性高分子電解質は水溶液中で、疎水基間の会合と電荷の反発との微妙なバランスにより、ナノメートルの大きさを持った、いわゆる「ナノ構造体」を形成する。この現象は生体高分子の自己組織化による高次構造形成の単純な物理化学モデルとして、また、水系ペイントや化粧品などさまざまな実用分野において重要視されている。

本研究では、コレステロールの強い疎水会合性に着目し、これをごく少量、高分子電解質に化学結合し、高分子一次構造と会合性の関係を系統的に明らかにした。まず、コレステロールを高分子鎖の異なる位置に結合したポリマーを合成した。たとえば、主鎖にランダムに直接およびスペーサー結合を介して結合したポリマーや高分子の片末端に結合したポリマーなどがその例である。一例を挙げると、モノマー単位20個につき1個程度のコレステリル基を炭素数6のスペーサーを介して側鎖結合したポリマーは約50個のポリマー鎖が会合してミセル状の組織体を形成することを明らかにした。この組織体中には約20個のコレステリル基が会合したマイクロドメインが存在することも明らかにした。また、このミセル状の組織体は低分子界面活性剤を添加することにより容易に崩壊することもわかった。一方、コレステリル基を直接主鎖に結合したポリマーはポリマー間でのコレステリル基会合が大きく抑制される事実を見出し、スペーサー結合がコレステロールの会合挙動を決める重要な構造要因であることを明らかにした。また、高分子末端に結合したコレステロールは高分子電解質間の電荷反発を凌駕して会合し、コレステロールドメインから高分子電解質鎖がコロナ状に伸びた形状のミセル状組織体が形成されることを見出した。

以上のように、ごく少量のコレステロールでもイオン性高分子の電荷反発を凌駕して特異的な会合挙動を示すことを明らかにし、さらに、会合挙動と修飾高分子の化学構造との相関関係を明らかにした研究論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。