



Title	Block and Star-Shaped Polyelectrolytes : Precision Synthesis and Sequence-Specific Properties
Author(s)	織田, ゆかり
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59460
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	織田 ゆかり
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 24884 号
学位授与年月日	平成23年9月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Block and Star-Shaped Polyelectrolytes: Precision Synthesis and Sequence-Specific Properties (イオン性基を有するブロックおよび星型ポリマー—精密合成と連鎖特異的な性質—)
論文審査委員	(主査) 教授 青島 貞人 (副査) 教授 佐藤 尚弘 教授 鬼塚 清孝 准教授 金岡 鐘局

論文内容の要旨

緻密に構造の制御された生体高分子は、静電相互作用や水素結合といった特異的な相互作用を組み合わせ、かつ複数の刺激応答部位が独立に作用することで、その高度な生体機能を発現している。このような高度な機能を人工系で発現するには、様々な官能基を有するポリマーの精密合成が必要不可欠である。中でも、他の官能基と相互作用可能で、かつ pH によって性質を変化させる、カルボキシ基と第一級アミノ基は、非常に重要な役割を果たすと期待される。そこで本論文では、まず、カルボキシ基含有ポリマーと、報告例の少ない第一級アミノ基含有ポリマーの精密合成を検討した。さらに、得られたポリマーの一次構造や形態がその刺激応答性や抗菌活性に及ぼす影響を検討し、連鎖特異的な性質の解明を目指した。

本論文の第 I 部では、カルボキシ基や第一級アミノ基を有するブロック、星型ポリマーのリビングカチオン重合による合成を検討した。まず、カルボキシ基含有ポリマーの前駆体となるマロン酸エス

テル基を有するモノマーのカチオン重合を、種々のルイス酸を用いて検討した。TiCl₄とEt_{1.5}AlCl_{1.5}は移動反応を引き起こし低分子量体のみを生成したが、ZnCl₂、FeCl₃、SnCl₄と適切な添加塩基を組み合わせた系ではリビング重合が進行し分子量分布の狭い高分子量体が生成した。このような重合挙動の違いは、マロン酸エステル基とルイス酸との相互作用の違いに起因することが明らかとなった。次に、第一級アミノ基の保護基であるフタルイミド基を有するモノマーのカチオン重合を検討した。適切な条件を選択することでリビング重合が進行し、ジブロック、トリブロック、星型ポリマーの合成にも成功した。さらに、複数の独立したポリマー鎖を有するヘテロアーム星型ポリマーの合成を検討した。二種類のリビングポリマーをそれぞれの重合終期に任意の割合で混合し、架橋剤を加えることで、高収率かつ選択的なヘテロアーム星型ポリマーの合成に成功した。

第 II 部では、第 I 部で精密合成した種々のポリマーの有用性を、自己組織化材料および抗菌性材料の開発を指標として検討した。まず、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基を有する種々の刺激応答性ブロック、星型ポリマーを組み合わせ、その自己組織化挙動を検討した。例えば、アミノ、エーテルセグメントを有するブロックコポリマーとカルボキシ基を有するホモポリマーとを組み合わせると、pH に応答してイオンコンプレックスと水素結合性コンプレックスからなる二種類の集合体が得られた。また、アミノ基を有する両親媒性ポリマーを用い、抗菌性材料の開発を行った。ランダムコポリマーはバクテリア細胞と赤血球細胞の両方に作用し活性を示す一方で、ブロックコポリマーはバクテリア細胞に選択的に抗菌活性を示した。つまり、ポリマーのシークエンス制御が抗菌活性と細胞選択性の制御に重要な役割を果たすことが明らかとなった。

本論文では、イオン性基を有する種々のブロック、星型ポリマーのリビングカチオン重合による精密合成に成功し、その一次構造やポリマー形態は自己組織化挙動や抗菌活性と細胞選択性に大きく影響することを見出した。このような知見は、より高度な機能性材料開発へ向けた分子設計指針の確立に貢献できると期待する。

論文審査の結果の要旨

一般に、緻密に構造の制御された生体高分子は、特異的な相互作用を組み合わせかつ複数の刺激応答部位が独立に作用することで、その高度な生体機能を発現している。このような高度な機能を人工系で発現するためには、様々な官能基を有するポリマーの精密合成が必要不可欠である。中でも、他の官能基と相互作用可能かつ pH によって性質を変化させるカルボキシ基と第一級アミノ基は、非常に重要な役割を果たすと期待される。そこで本論文では、これらの置換基を有するポリマーの精密合成を検討するとともに、それらの連鎖特異的な性質の解明するために、ポリマーの一次構造や形態が刺激応答性や抗菌活性に及ぼす影響を検討した。

本論文第一部では、カルボキシ基含有ポリマーの前駆体となるマロン酸エステル基を有するモノマーのカチオン重合を、種々のルイス酸を用いて検討した。TiCl₄とEt_{1.5}AlCl_{1.5}は移動反応を引き起こし低分子量体のみを生成したが、ZnCl₂、FeCl₃、SnCl₄と適切な添加塩基を組み合わせた系ではリビング重合が進行し分子量分布の狭い高分子量体が生成した。次に、第一級アミノ基の保護基であるフタルイミド基を有するモノマーのリビングカチオン重合を検討し、ジブロック、トリブロック、星型ポリマーの合成に成功した。さらに、複数の独立したポリマー鎖を有するヘテロアーム星型ポリマーは、二種類のリビングポリマーをそれぞれの重合終期に混合し、架橋剤を加えることで、高収率かつ選択的に合成することに成功した。

第二部では、第一部で精密合成した種々のポリマーの有用性を、自己組織化挙動および抗菌性を指標として検討した。まず、アミノ基、カルボキシ基、エーテル基を有する種々の刺激応答性ブロック、星型ポリマーを組み合わせ、その自己組織化挙動を検討した。例えば、アミノ、エーテルセグメントを有するブロックコポリマーとカルボキシ基を有するホモポリマーとを組み合わせると、pH に応答してイオンコンプレックスないし水素結合性コンプレックスからなる二種類の集合体が得られた。また、

アミノ基を有する両親媒性ポリマーを用い、高選択的な抗菌性材料の開発を行った。ランダムコポリマーはバクテリア細胞と赤血球細胞の両方に作用し活性を示す一方で、ブロックコポリマーはバクテリア細胞に選択的に抗菌活性を示した。つまり、ポリマーのシークエンス制御が抗菌活性と細胞選択性の制御に重要な役割を果たすことが明らかとなった。

このように本論文では、イオン性基を有する種々のブロック、星型ポリマーのリビングカチオン重合による精密合成に成功し、その一次構造やポリマー形態が自己組織化挙動や抗菌活性（細胞選択性）に大きく影響することを見出した。これらの新規合成法は、機能性ポリマーを設計・合成する際に利用可能で学術的に非常に興味深い。また、解明した連鎖特異的な性質の知見は、より高度な機能性材料開発へ向けた分子設計指針の確立に貢献できると期待される。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。