



Title	Synthesis of interval-controlled polymers using monodisperse oligo(ethylene glycol)s by click chemistry and their functions
Author(s)	石塚, 幸輝
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/92186">https://doi.org/10.18910/92186</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 石塚 幸輝 )

## 論文題名

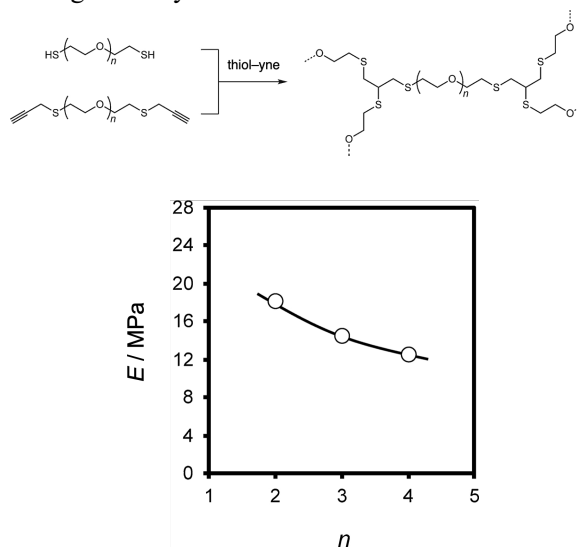
Synthesis of interval-controlled polymers using monodisperse oligo(ethylene glycol)s by click chemistry and their functions  
(クリックケミストリーによる単分散オリゴエチレングリコールを用いた間隔制御高分子の合成とその機能)

## 論文内容の要旨

**[諸言]** タンパク質や核酸などの生体高分子は、厳密に制御された一次構造に基づき、生命活動のための高度な機能を発現する。一方、一般的な重合法によって得られる合成高分子は、ランダムな構造を有するが、容易に官能基を導入できることから種々の機能を付与することができる。合成高分子の機能を制御するためには、高分子中の官能基の配列間隔を制御する必要がある。近年の高分子合成技術の発展により、配列間隔の制御が可能になってきたものの、いまだに完全な制御は容易ではない。本論文では、官能基間隔を簡便に制御する手法として、長さの決まった単分散オリゴエチレングリコール (MD-OEG) とクリックケミストリーを組み合わせることを提案した。クリックケミストリーとは、高効率・選択的な反応により単純な化合物から新たな機能性分子を作り出す手法である。第二章では、分子量の異なるMD-OEGのチオール-エン反応によってネットワークポリマーを合成し、力学物性を調査した。第三、四章では、トリエチレングリコールの銅(I)触媒アジド-アルキン環化付加反応により均一環状ダイマー (*c-ene2*) を合成した。チオール-エン反応により相互作用基としてβ-シクロデキストリン (βCD) およびアダマンチル基 (Ad) を導入し、それらの相互作用を調査した。

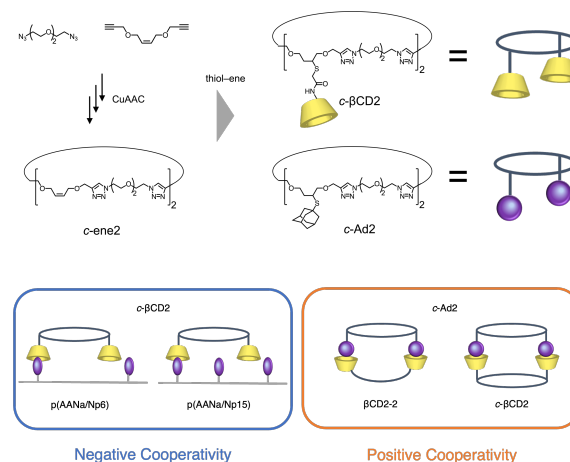
**[結果と考察]** Scheme 1にネットワークポリマーの合成スキームを示す。得られたポリマーのヤング率 $E$ は、MD-OEGの重合度 $n$ の増加に伴い、減少した (Figure 1)。これは $n$ の増加に伴い、架橋密度が減少したことを示す。Scheme 2に環状ダイマーの合成スキームを示す。得られた環状ダイマーは制御された官能基間隔に基づき、特徴的な会合挙動を示した (Figure 2)。βCDを有する環状ダイマー (*c-βCD2*) とナフチル基 (Np) を有するポリアクリル酸 (p(AANa/Npx),  $x$ はNpの導入率) の相互作用を蛍光測定によって調査したところ、βCDとNpの間隔の不一致により、反協同性を示した。Adを有する環状ダイマー (*c-Ad2*) とリンカーの異なるβCDダイマーの相互作用を<sup>1</sup>H NMRによって調査すると、AdとβCDの間隔が一致するβCDダイマーであるβCD2-2および*c-βCD2*との相互作用の場合、協同性を示した。

**Scheme 1.** Synthesis of network polymers through thiol-ene reaction.



**Figure 1.** The experimental Young's modulus ( $E$ ) as a function of  $n$  for the network polymers.

**Scheme 2.** Synthesis of cyclic dimers through CuAAC and thiol-ene reaction.



**Figure 2.** Conceptual illustration of the interactions of *c-βCD2* and *c-Ad2*.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 石塚 幸輝 )			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教授	橋爪 章仁
	副 査	教授	山口 浩靖
	副 査	教授	高島 義徳

## 論文審査の結果の要旨

高分子は多数の官能基を側鎖として有しており、その官能基が同時に働くことで低分子とは異なる独特の機能を発現する。高分子の機能において、官能基の間隔は重要な構造的因子である。近年の精密重合法の展開により、分子量やモノマー連鎖をある程度制御できるようになってきたが、高分子鎖に結合した官能基の間隔を簡便に制御することは今なお困難である。

本論文では、官能基の間隔を簡便に制御する手法として、鎖長の均一な単分散オリゴエチレングリコール (MD-OEG) を原料として用い、クリックケミストリーを組み合わせることを着想した。クリックケミストリーとは、高効率・選択的な信頼性の高い反応により単純な化合物から新たな機能性分子を作り出す手法である。

第2章では、重合度  $n$  の異なる MD-OEG ( $n = 2, 3, 4$ ) のチオール・イン反応によってネットワークポリマーを合成し、ネットワークポリマーの力学物性に対する MD-OEG の重合度の依存性を調査した。すべての重合度  $n$  において、チオール・イン反応は速やかに進行し、効率的に樹脂状のネットワークポリマーが得られた。圧縮試験によって決定したネットワークポリマーのヤング率  $E_{\text{sat}}$  は、MD-OEG の重合度  $n$  の増加に伴って減少した。これは  $n$  の増加に伴い、架橋密度が減少したことを示す。

第3章では、多価効果の詳細な調査のために、制御された官能基間隔を有する環状二量体を合成した。トリエチレングリコールを出発原料とし、銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加を用いて環状二量体前駆体を合成した後、ゲスト残基としてアダマンチル基、ホスト残基として  $\beta$ -シクロデキストリン ( $\beta$ CD) 基をチオール・エン反応により導入し環状二量体を合成した。さらに非環状  $\beta$ CD 二量体も合成した。第4章では、これらゲスト二量体および別途合成した線状ゲストポリマーと、ホスト二量体との相互作用を蛍光測定および NMR 測定によって調査した。ゲストとホストの間隔が一致する場合には正の協同性が観察され、間隔が一致しない場合には、負の協同性が観察された。この結果は、多価効果において官能基の間隔を制御することの重要性を示している。

以上、本研究では、鎖長の均一な MD-OEG を原料として用い、クリックケミストリーを組み合わせることで官能基間隔を制御したネットワークポリマーと相互作用分子を合成し、それらの特性を評価した。これらの研究成果は高分子構造のより高度な制御を可能とし、高分子科学のより詳細な理解につながるものと期待される。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。