

京都大学教育研究振興財団助成事業
成果報告書

令和元年 9月 9日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会長 藤 洋 作 様

所属部局・研究科 工学研究科

職名・学年 博士後期課程2年

氏 名 亀谷 優樹

助成の種類	令和元年度 ・ 在外研究助成		
研究課題名	PET-RAFTによる配列制御高分子の新しい合成手法の開発と配列機能創出		
受入機関	ニューサウスウェールズ大学(UNSW)		
渡航期間	令和元年6月2日 ～ 令和元年8月16日		
成果の概要	タイトルは「成果の概要／報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> 有()		
会計報告	交付を受けた助成金額	630,000 円	
	使用した助成金額	630,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助成金の使途内訳	海外渡航費	165,546 円
		入学手数料	26,138 円
		宿泊費	286,691 円
		滞在費	151,625 円
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 貴財団の助成によって集中して研究することができました。そして今回の在外研究を通じて様々なことを学ぶことができました。ご支援いただき誠にありがとうございました。		

成果の概要

工学研究科 博士後期課程 2年

亀谷優樹

【研究背景】

タンパク質などの生体高分子は構造が精密に制御されており、その性質、機能は合成高分子とは一線を画している。特に最も基礎的な構造でなる一次構造に着目すると、構成単位の並び方、すなわち配列が制御されている点が合成高分子との大きな違いである。近年、合成高分子についても、リビング重合によって分子量・末端基の制御やブロック共重合体の合成が可能になり、高度特性を有する高分子材料の開発が活発化しているが、未だにモノマー1ユニット単位の配列制御は特殊な組み合わせに限られており、ランダム配列のポリマーと性質を比較してビニルポリマーの配列制御が性質に与える影響を議論することは困難とされていた。

報告者はこれまでに、あらかじめ二つのモノマーを繋いだジビニルモノマーを用いて、交互配列ポリマーの合成を検討してきた。通常のランダム配列のポリマーと交互ポリマーを比較すると、交互ポリマーは高い均一性を持ち、鎖間で組成に分布が無く、隣に必ず異なるモノマーユニットが存在することから、最も単純な配列制御でありながらランダム配列とは異なる配列由来の特殊な性質が期待される。例えば pH 応答性のユニットと温度応答性で知られるモノマーユニットの交互配列ポリマーの水溶液は、別途合成したランダム配列ポリマーのものとは異なる配列特有の温度応答性を表すことが最近明らかとなった。

今後、高分子の配列制御をより様々な側鎖官能基に展開して新たな配列機能発現に展開するには、重合制御系の選択枝を増やすこと、高分子の機能に関する研究方法を学ぶことが重要である。所属研究室では金属触媒を用いて重合制御を研究してきたが、受入先研究室は PET-RAFT と呼ばれる光による重合制御を見出し、PET-RAFT に対して多くの知見を有している。PET-RAFT は反応選択性に優れているため、PET-RAFT を用いて、報告者が設計・合成したモノマーの重合制御ができれば、配列制御ポリマーの新しい展開につながると考えた。

【研究成果】

留学先では初めに PET-RAFT の標準的な反応系を用いて練習実験を行った。例えば、光触媒として ZnTPP を、RAFT 剤として BTPA を使用し、DMSO 溶媒中、ジメチルアクリルアミドの重合を行なった。この重合では可視光で活性化された光触媒が RAFT 剤と反応しラジカルを可逆活性化し、可逆的連鎖移動のプロセスを経て重合が制御されている。また、一般にラジカル重合は酸素が存在すると進行しないため、重合の前準備として窒素バブリングなどで脱気し、酸素を除去する必要があるが、この重合系では脱気せずとも制御された重合が進行した。これは活性化された光触媒が酸素を一重項酸素へと変換し、この一重項酸素は溶媒の DMSO との反応で消費されるためである。このように実際の実験操作を通じて、反応に用いる照明の種類や波長、光触媒と RAFT 剤の適切な組み合わせなどを学んだ。PET-RAFT は脱気

を必要とせず室温で可視光を当てるというマイルドな条件で重合反応を行うことができるなど多くの長所があるため、今後、所属研究室でも PET-RAFT を制御重合系の選択肢の一つとして利用することを考えている。

さらに、配列制御に向けた新たなモノマー設計と PET-RAFT 系を組み合わせ、これまでにない配列制御高分子の合成を試みた。しかし、新しく設計したモノマーの溶解性や安定性、光触媒との相性に問題があり、反応の条件(溶媒、濃度、温度、光触媒、RAFT 剤など)の検討に予想外に長い時間を要した。例えば、溶媒については単一の良い溶媒を見つけることができず、混合溶媒を用いる必要があり、一部の光触媒を不活性化するなどの問題があった。結局、留学期間中に目標としていた研究成果に辿り着けなかったが、この試行錯誤のプロセスを通じて PET-RAFT の反応系の設計に対する理解をより深めることができたことは大変意義深い。今後は留学で得た知見を生かして研究の続きを進めていこうと考えている。

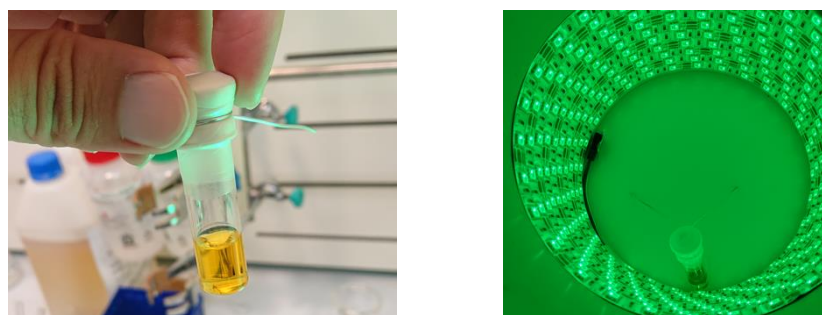


図 1. 反応溶液と反応中の様子

また、留学先で行われていた様々なセミナーや、高分子関連の研究室のシンポジウムにも参加し、高分子の合成方法だけでなく得られた高分子の応用についても学んだ。これは研究領域の拡大という観点で非常に有意義であった。

【謝辞】

貴財団の助成をいただくことで留学中に金銭的な不安を感じることなく研究に集中することができたため、より深く多くのことを学び、技術を吸収することができました。この場を借りて御礼申し上げます。