

Title	キラル高分子の合成と高分子一本鎖ダイナミクスの直接観察
Author(s)	堀, 諒雅
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19940
Rights	
Description	Supervisor: 篠原 健一, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	堀 諒雅
学 位 の 種 類	博士（マテリアルサイエンス）
学 位 記 番 号	博材第 604 号
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 3 月 21 日
論 文 題 目	Syntheses of Chiral Polymers and Direct Observation of Single-Polymer-Chains Dynamics
論 文 審 査 委 員	篠原 健一 北陸先端科学技術大学院大学 准教授 谷池 俊明 同 教授 松見 紀佳 同 教授 山口 政之 同 教授 井改 知幸 名古屋大学 教授

論文の内容の要旨

The functions of biomolecules have been significantly elucidated by single-molecule imaging and measurement techniques. Recently, it has been recognized that the structure of individual polymer chains strongly influences their physical properties, even in synthetic polymers, making single-molecule imaging an area of great interest. Conventional spectroscopic methods and microscopy could only provide static information, but the development of fast-scanning atomic force microscopy (FS-AFM) has allowed the simultaneous observation of function and structure. This advance has rapidly revealed polymer structures and dynamics that were previously inaccessible, establishing FS-AFM as a highly effective tool in the analysis of synthetic polymers. However, the number of studies using FS-AFM remains limited.

If molecular motors driven by thermal fluctuations that perform mechanical work could be realized, they could find applications in artificial muscles and molecular transport systems. In addition, because these systems are driven by thermal fluctuations, they have great potential as a powerful means to address energy-related challenges. In biological systems, molecular motor systems driven by thermal fluctuations, such as actomyosin and microtubule-kinesin, have been realized. In synthetic molecules, molecular machines such as rotaxanes and light-driven molecular rotors have been developed, but none has demonstrated practical functionality comparable to that of biomolecular motors.

This study aims to elucidate the dynamics of single synthetic polymer chains using FS-AFM and to develop synthetic polymer motors. In addition, to further understand the functions of synthetic polymers, force measurements of interaction between synthetic polymer chains were performed using an optical trapping system. Overviews of each chapter are as follows:

Chapter 1: This chapter explains the general background of the study and provides an overview of the apparatus.

Chapter 2: A chiral helical poly(phenylacetylene) with amide groups and bulky cholesteryl groups as pendant was synthesized, and FS-AFM imaging was performed. Although the structure was expected to form a rigid structure, dynamic analysis revealed that the molecule exhibited flexible micro-Brownian motion.

Chapter 3: Structural analysis of poly(pseudo-rotaxane) composed of high molecular weight poly(ethylene glycol) (PEG) and α -cyclodextrin (α -CD), which has been difficult to analyze in solution using conventional methods, was performed at the solid-liquid interface. Dynamic analysis revealed structural changes involving the shuttling of α -CD. Furthermore, these structural changes were simulated by MD calculations.

Chapter 4: A chiral helical poly(phenylacetylene) with cholesteryl groups as pendants was synthesized and FS-AFM imaging was performed. Observations revealed molecular motor functionality, with long-range translational motion driven by thermal fluctuations in an organic solvent at room temperature. This discovery suggests the potential for creating synthetic polymer molecular motors comparable to biomolecular motors.

Chapter 5: Two types of porphyrin-based supramolecular polymers with cholesteryl groups as pendants and coordinated with either Cu or Zn were synthesized, and microscopic imaging was performed. Both supramolecular polymers exhibited multiple types of higher-order structures, leading to the proposal of a stepwise growth process based on their structural features. Furthermore, FS-AFM imaging revealed intermolecular interactions between polymer chains, which are thought to be the origin of the molecular motor functionality.

Chapter 6: Molecular motor functionality induced by electrostatic interactions between the cationic polymer and the anionic polymer was observed using FS-AFM. In addition, the unidirectional motion of composite molecular chains formed by the interaction of these polymers was confirmed. Furthermore, an optical trapping system was used to demonstrate that these phenomena involve mechanical work.

Chapter 7: This chapter provides a general discussion of the overall study and explains how the newly discovered phenomena relate to societal issues and challenges in polymer field.

Keywords: Single-Molecule Imaging, Polymer Molecular Motor, Polymer Dynamics, Chiral Polymer, Supramolecular Polymer

論文審査の結果の要旨

高分子一本鎖の構造は物性に大きく影響を与えることが知られており、一分子イメージングへの関心が高まっている。さらに、近年は超分子ポリマーをはじめとする動的特性をもつ材料が多数開発されており、一本鎖のダイナミクスを理解し、その機能を直接観察することの重要性がますます増している。従来の分光法や顕微鏡法では、構造あるいは機能のいずれかしか解析できず、複数の手法を組み合わせる研究が主流であったが、高速原子間力顕微鏡 (FS-AFM) の開発により、構造と機能を同時に観察することが可能となった。FS-AFM はもともと生体分子を観察する目的で開発された装置だが、近年では合成高分子の動態観察にも用いられる事例が増えてきている。しかしながら、合成高分子の動態に関する情報は未だ十分とは言えず、さらなる理解が求められる。そこで、本研究ではキラル高分子を合成し、FS-AFM を用いた一分子イメージングを行った。Poly(ethylene glycol) (PEG)@ α -cyclodextrin (α -CD)ポリ擬ロタキサン、コレステリル基を有するポルフィリン超分子ポリマー、そしてイオン性ポリマー分子モーターについての結果を報告した。

アニオン性ポリマーの PAMPS [poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)]とカチオン

性ポリマーの PAA-HCl [poly(allylamine hydrochloride)]を使用した高分子モーターについて、FS-AFM イメージングとレーザートラッピングシステムを用いた力学計測を行った。観察の結果、レール分子上を短鎖分子が歩行する分子モーターに加え、PAMPS と PAA-HCl から構成される複合分子鎖が一方向に運動する様子も確認された。力学計測の結果からは、分子モーターの運動が外部に仕事をしている可能性が示され、その仕事は生体分子モーターに匹敵するレベルであった。

本研究では、分光法など従来の手法では解析が困難であった分子についてもダイナミクスを解明しており、本研究の手法の優位性を示したといえる。現状では、高分子一本鎖のダイナミクスを直接観察できる手段は FS-AFM のみであり、特に有機溶媒中における観察例はごく少ないため、本研究は高い独自性を有する。さらに、本研究では世界初の「並進運動をする合成高分子モーターの創出」に言及している。本研究で観察された合成高分子を用いた分子モーター機能は、室温程度の熱揺らぎによって駆動するため、環境負荷の少ないデバイスへの応用が期待される。

レーザートラップ法で観測された力の発生は「合成高分子は単なる構造体である」という従来の考えを覆すものであり、高分子分野にとどまらず、自然科学全体においても重要な発見であると考えられる。以上より本論文は博士（マテリアルサイエンス）に値する十分価値あるものと認めた。