

平成30年6月4日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03817

研究課題名(和文) 超分子グラフトポリマーの創製

研究課題名(英文) Development of Supramolecular Graft Polymers

研究代表者

灰野 岳晴 (Haino, Takeharu)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：80253053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：グラフト共重合体や三種類のモノマーからなる高分子の配列構造を制御するために、二種類以上の重合反応を制御する必要があるため、現在においても困難である。我々は、配列制御の問題を解決するために超分子ポリマーに着目した。超分子ポリマーはホスト分子とゲスト分子の分子認識を駆動力に、Self-Sortingによって重合する。したがって、選択性の高い超分子錯体を巧みに利用することでモノマーの配列構造が制御されたポリマーを合成できると考えた。本研究課題では、特異性の高いホストゲストペアーを巧みに利用することで、配列構造が精密に制御された超分子グラフトポリマーおよび超分子(ABC)_nポリマーの合成に成功した。

研究成果の概要(英文)： A number of recent studies have addressed the issue of the synthesis of sequence-regulated polymers. Over the years, an enormous amount of research has been devoted to controlling monomer sequences on polymer backbones. However, it is still challenging to control the monomer sequences on graft-copolymers and ABC-terpolymers. We set out that the use of supramolecular interactions allows access to control the monomer sequence on graft-copolymers and ABC-terpolymers. To examine the hypothesis, we chose silver bridged self-assembled capsule-biphenyl, calix[5]arene (C5A)-C60, bisporphyrin(bisPor)-trinitrofluorenone(TNF) complexes that were investigated by our group. The selective binding of the capsule to a biphenyl, C5A to C60 and bisPor to TNF precisely conducted the monomer sequence regulation on polymer backbones.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子ポリマー グラフトポリマー 分子認識 分子カプセル 不斉増幅 三元共重合

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

天然に数多く見られるポリマーは、モノマーの配列構造が精密に制御されており、その配列に由来して選択的膜透過などの複雑な機能を発現している。この事実は、モノマーの配列構造によってポリマーの機能が決まるということを示している。そのため、新規機能性ポリマー材料創製を目的に、モノマーの配列構造が制御されたポリマーを合成する研究が行われてきた。これまでに二種類のモノマーを規則的に並べた AB 交互共重合体、(ABB)_n 周期配列共重合体、AB ブロック共重合体などが合成されてきた。一方、グラフト共重合体や三種類のモノマーからなる高分子の配列構造を制御するためには、二種類以上の重合反応を制御する必要があるため、現在においても困難である。我々は、配列制御の問題を解決するために超分子ポリマーに着目した。超分子ポリマーはホスト分子とゲスト分子の分子認識を駆動力に、Self-Sorting によって重合する。したがって、選択性の高い超分子錯体を巧みに利用することでモノマーの配列構造が制御されたポリマーを合成できると考えた。本研究課題では、この超分子錯体形成の選択性を利用して、配列構造が制御されたポリマーの構築に挑む。

2. 研究の目的

本研究では、超分子化学を基盤として、(1)グラフト共重合体と(2)三種類のモノマーからなるポリマーの配列構造を精密に制御する新たな手法の開発を目的にする。

3. 研究の方法

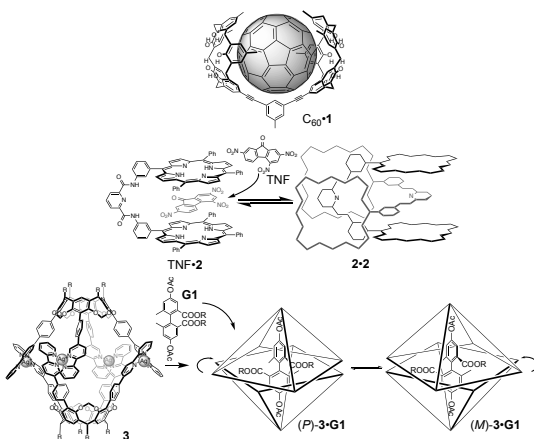


図1. 我々の開発した超分子錯体

我々は、多様な超分子構造を開発してきた。図1に示したフラーレン-カリックス [5]アレーン錯体 **C₆₀·1**、トリニトロフルオレノン-ポルフィリン錯体 **TNF·2**、ビフェニル-自己集合カプセル超分子錯体 **3·G1** は、それぞれ π -スタッキング相互作用、電荷移動相互作用、CH- π 相互作用により超分子錯体を形成する。これらの超分子錯体は、高い会合定数を示すだけでなく、それぞれ

の会合にかかわる分子間相互作用が異なるため、高い選択性を示す。また、自己集合カプセル **3** はビフェニルゲスト **G1** を包接することで右巻き (*P*) と左巻き (*M*) のらせんキラリティを高度に制御できることがわかっている。我々はこれらの特異的分子認識を利用することで、配列構造の制御されたグラフト共重合体や三種類のモノマーからなる三元共重合体の精密合成をできると考えた。

(1) 超分子グラフトポリマー

ポリマー主鎖にゲスト部位を導入した *poly*-(*R*)-**G2** と自己集合カプセル **3** の分子認識を利用して、超分子グラフトポリマーを合成することを計画した。**3** が *poly*-(*R*)-**G2** に連続的に配置されたゲスト部位を特異的に認識することで超分子グラフト構造が形成されると考えた。

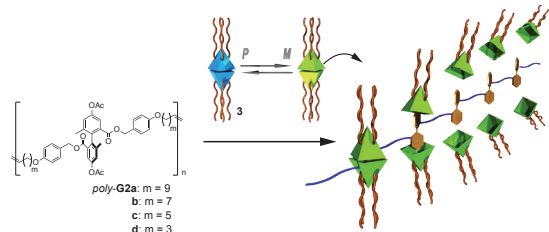


図2. 分子認識により形成する超分子グラフトポリマー

(2) 超分子(ABC)_n周期配列ポリマー

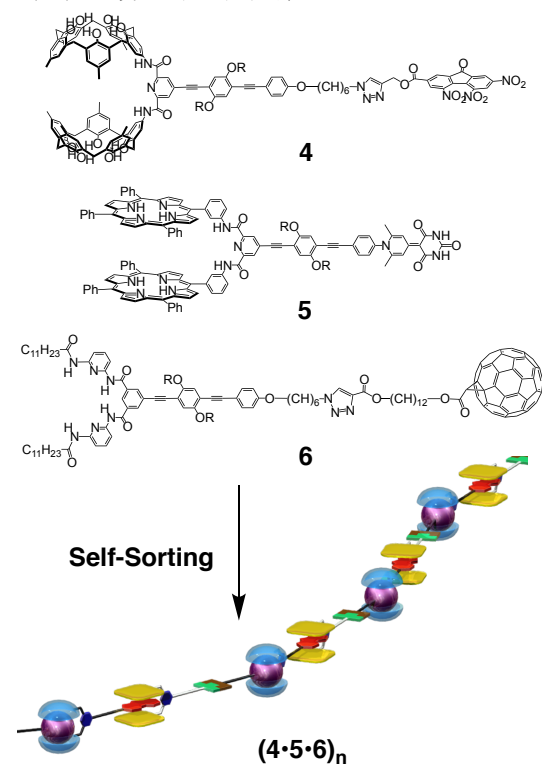


図3. 三種類の超分子錯体の分子認識により生成する周期共重合体

図3に示すように、非相補的な三種類のホストゲストペアを導入した超分子モノマー分子 **4**, **5**, **6** を合成する。モノマー **4**, **5**,

6を溶液中で混合することで、4のカリックス[5]アレーン部位が6のフラレン部位を、5のポルフィリン部位が4のトリニトロフルオレン部位を、6のイソフタル酸ジアミド部位が5のバルビツール酸部位を選択的に包接することで、主鎖に4-5-6の繰り返し配列構造を有する超分子ポリマーが生成すると考えた。

4. 研究成果

(1) 超分子グラフトポリマー

円二色性 (CD) 測定を用いて溶液中における $poly-(R)-G2a-d$ と **3** の会合挙動について調べた。**3** のクロロホルム溶液を調整し CD 測定を行ったところ、CD は観測されなかった。このことは、**3** が (P) と (M) のラセミ体として存在していることを示している。そこへ $poly-(R)-G2a-d$ を加えていくと **3** 由来の誘起 CD が観測された。我々が以前報告した **3** と (R)-G1 包接による CD スペクトル変化とよく一致しており、**3** は溶液中で $poly-(R)-G2a-d$ のビフェニル部位を包接し、左巻き構造 (M) を形成することが分かった。

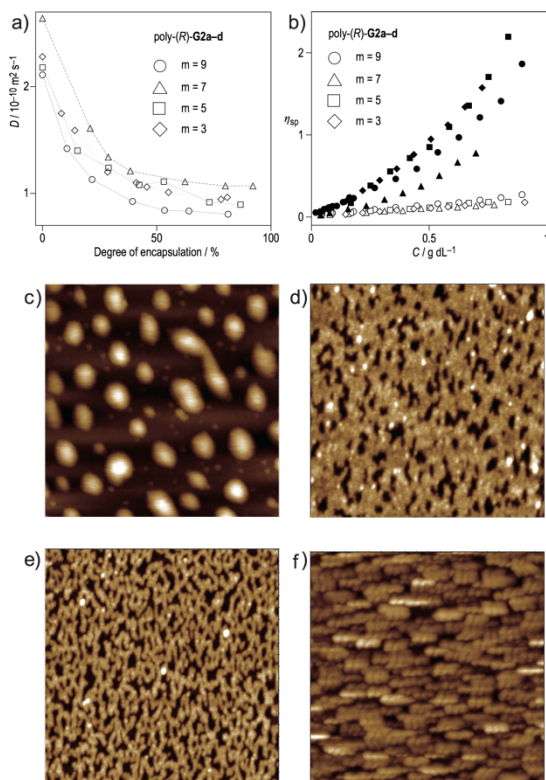


図4. (a) $poly-(R)-G2a-d$ と **3** の混合物の拡散係数。 (b) $poly-(R)-G2a-d$ と **3** の 1 : 1.5 混合物 (黒) と $poly-(R)-G2a-d$ のみ (白) の粘度。 $poly-(R)-G2a-d$ と **3** の (c) 1 : 0, (d) 1 : 0.5, (e) 1 : 1.5, (f) 1 : 3.0 混合物 (ビフェニル部位当たりの比) の AFM 像。 (c)-(e) ($1 \times 1 \mu m$) (f) ($500 \times 500 nm$)

一般に、グラフト鎖が導入されれば、ポリマーの体積が増加するため、拡散定数が減少する。そこで、 $poly-(R)-G2a-d$ と **3** に

よる超分子グラフトポリマーの生成を調べるために、拡散係数を測定した。 $poly-(R)-G2a-d$ の拡散係数は **3** の濃度が増加するにつれて減少した。ビフェニルゲスト部位に対して 0.75 等量の **3** を加えた時、 $poly-(R)-G2a-d$ の体積は十倍以上大きくなっていることが分かった (図 4 a)。また、粘度の応答はより顕著であり、**3** を添加すると $poly-(R)-G2a-d$ の粘度は大きく上昇した。この結果は、溶液中で収縮していた $poly-(R)-G2a-d$ の主鎖が立体的にかさ高い **3** の会合に伴い、 $poly-(R)-G2a-d$ の流体力学的相互作用が増加したことを示している。したがって、溶液中で図 2 に示したような超分子グラフトポリマーが生成したと結論した。

また、この超分子グラフトポリマーの基盤上でのモルフォロジーを調べるために原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて直接観察を行った。AFM 像から $poly-(R)-G2a$ のみでは基盤の上で凝集体を形成することが分かった (図 4 c)。ところが、そこへ **3** を加えていくと、ファイバー状の組織が観測された (図 4 d, e)。この結果は、溶液中で観測された体積増加とよく一致しており、固体状態においても図 2 に示した超分子グラフトポリマーが生成していることが確認できた。また、 $poly-(R)-G2d$ のゲスト部位の包接により誘導される **3** の左巻き構造 (M) は、主鎖全体の高次のらせん構造を左巻き構造 (M) に制御することが確認された (図 4 f)。

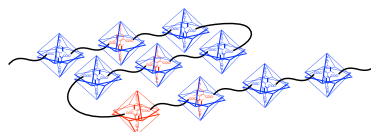
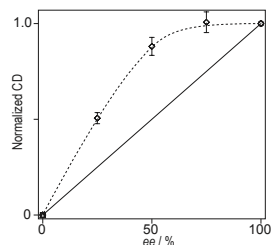


図 5 . (上) $poly-\{(R)-G2d\}(x)-co-\{(S)-G2d\}(1-x)$ ($x = 0.500, 0.650, 0.750, 0.875, 1.000$) と **3** の混合物の CD 強度。実線は不斉増幅が無い場合の CD 強度。(下) **3** と $poly-(R)-G2d$ - co - $(S)-G2d$ からなる超分子グラフトポリマーに見られるマジョリティ効果の描像。

次に、様々な割合で (R)-と (S)-G1 を組み込んだステレオ共重合体 $poly-(R)-G2d-co-(S)-G2d$ を合成した。このステレオ共重合体に **3** を混合すると、ポリマーの光学純度に対して誘起されるカプセルの不斉誘起にマジョリティ効果が発現した。すなわち、ポリマー主鎖に連続的に配列した **3** 同士が立体的に相互作用するこ

とで、本来不安定であるジアステレオマーを安定化していることを示しており、グラフト鎖の立体制御としての新たな手法を提案するものである(図5)。

(2) 超分子(ABC)_n周期配列ポリマー

4, 5, 6 の溶液中での会合は UV, ¹H-NMR スペクトル測定により確認した。その結果、**4, 5, 6** 共存下においても、三種類のホストゲストペアがそれぞれ独立に会合体を形成していることが分かった。続いて溶液中の超分子ポリマーの大きさを調べるために、拡散係数および溶液粘度を測定した(図6)。

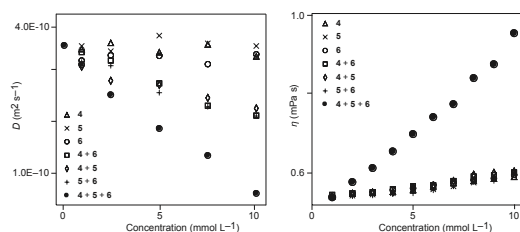


図6. **4, 5, 6, 4と5, 5と6, 6と4**の1:1混合物, **4, 5, 6**の1:1:1混合物のクロロホルム中における拡散係数(左)及び粘度(右)

4, 5, 6 単体の拡散係数は濃度 1 mmol L⁻¹ から 10 mmol L⁻¹ の範囲で濃度依存性を示さなかった。一方**4と5, 5と6, 6と4**の1:1混合物はわずかな拡散係数の現象が観測された。モノマー分子の拡散係数と二種類の混合物の拡散係数を比較したところ、体積がおよそ二倍に増加していることが分かった。この結果は、**4と5, 5と6, 6と4**が1:1の比で会合したダイマーを形成していることを示唆しており、濃度 10 mmol L⁻¹において二種類の混合物はポリマーを形成しないことが分かった。ところが、**4, 5, 6**の1:1:1混合物は濃度を濃くするに従い拡散係数が大きく減少した。溶液中で(4-5-6)_nの大きな会合体が形成していることを示唆している。モノマー分子単体の拡散係数と混合物の拡散係数を比較したところ、濃度 10 mmol L⁻¹においておよそ200量体を形成していることが明らかになった。また、粘度測定の結果、濃度 1 mmol L⁻¹から 10 mmol L⁻¹の範囲でほとんど変化が見られなかった。しかし、**4, 5, 6**の1:1:1混合物は濃度 1 mmol L⁻¹で殆ど溶媒と同じであった粘度の値が、濃度 10 mmol L⁻¹において約2倍上昇した。これらの結果はDOSYから求めた拡散係数の変化とよく一致しており、溶液中における主鎖に(4-5-6)_n配列を有する超分子ポリマーの生成を示唆している。

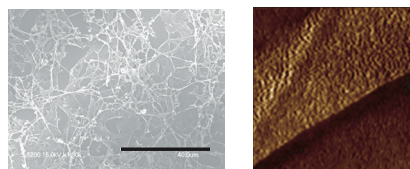


図7. **4, 5, 6**の1:1:1混合物のSEM像(左)(スケールバー = 40 μm)とAFM像(200 x 200 nm)(右)

この超分子ポリマーの基板上でのモルフォロジーを調べるため走査型電子顕微鏡(SEM)およびAFMを用いて、直接観察を行った(図7)。SEM像から、**4, 5, 6**単体および**4と5, 5と6, 6と4**の1:1混合物は凝集体を形成したのに対し、**4, 5, 6**の1:1:1混合物はファイバー状の組織が観測された。AFMを用いてさらに詳しく調べたところ、**4, 5, 6**の1:1:1混合物はポリマー主鎖と側鎖の相分離構造が観測された(図7右)。この主鎖は平均3.9nm間隔で均等に配列しており、ポリマー主鎖一本一本が基盤の上に配列したものと考えられる。

以上の結果から、**4と5と6**は単体もしくは二種類の混合物では超分子ポリマーを形成せず、三種類混合することで超分子ポリマーを形成することが明らかになった。主鎖に(4-5-6)_n配列を有する超分子ポリマーの合成に成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計34件)

- ① Y. Uemura, K. Yamato, R. Sekiya, T. Haino, Supramolecular Polymer Network of Graphene Quantum Dots, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 2018, 4960 - 4964, DOI: 10.1002/anie.201713299 (査読あり)
- ② T. Ikeda, K. Hirano, T. Haino, A circularly polarized luminescent organogel based on a Pt(ii) complex possessing phenylisoxazoles, *Materials Chemistry Frontiers*, **2**, 2018, 468 - 474, DOI: 10.1039/c7qm00564d (査読あり)
- ③ Y. Yamasaki, R. Sekiya, T. Haino, Hexameric assembly of 5,17-di-substituted calix[4]arene in the solid state, *Crystengcomm*, **19**, 2017, 6744 - 6751, DOI: 10.1039/C7CE01515A (査読あり)
- ④ Y. Tsunoda, M. Takatsuka, R. Sekiya, T. Haino, Supramolecular Graft Copolymerization of a Polyester via Guest-Selective Encapsulation of a Self-Assembled Capsule, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 2017, 2613-2618. DOI:10.1002/anie.201611394 (査読あり)
- ⑤ K. Suzuki, K. Yamato, R. Sekiya, T. Haino, Photoluminescent responses of

- graphene quantum dots toward organic bases and an acid, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **16**, 2017, 623–626, DOI: 10.1039/c7pp00067g (査読あり)
- ⑥ D. Shimoyama, T. Ikeda, R. Sekiya, T. Haino, Synthesis and Structure of Feet-to-Foot Connected Bisresorcinarenes, *J. Org. Chem.*, **82**, 2017, 13220–13230, DOI: 10.1021/acs.joc.7b02301 (査読あり)
- ⑦ T. Ikeda, T. Haino, Supramolecular polymeric assemblies of π -conjugated molecules possessing phenylisoxazoles, *Polymer*, **128**, 2017, 243–256, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.059> (査読あり)
- ⑧ T. Ikeda, H. Adachi, H. Fueno, K. Tanaka, T. Haino, Induced dipole-directed cooperative self-assembly of a benzotrithiophene, *J. Org. Chem.*, **82**, 2017, 10062–10069, DOI: 10.1021/acs.joc.7b01520 (査読あり)
- ⑨ T. Hirao, H. Kudo, T. Amimoto, T. Haino, Sequence-Controlled Supramolecular Terpolymerization Directed by Specific Molecular Recognitions, *Nat. Commun.*, **8**, 2017, 634, DOI: 10.1038/s41467-017-00683-5 (査読あり)
- ⑩ D. Shimoyama, H. Yamada, T. Ikeda, R. Sekiya, T. Haino, Allosteric in Guest Binding of Rim-to-Rim-Connected Homoditopic Biscavitands, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 3300–3303, DOI:10.1002/ejoc.201600410 (査読あり)
- ⑪ R. Sekiya, Y. Uemura, H. Naito, K. Naka, T. Haino, Chemical Functionalization and Photoluminescence of Graphene Quantum Dots, *Chem. Eur. J.*, **22**, 2016, 8198–8206, DOI:10.1002/chem.201504963 (査読あり)
- ⑫ H. Adachi, Y. Hirai, T. Ikeda, M. Maeda, R. Hori, S. Kutsumizu, T. Haino, Photoresponsive Toroidal Nanostructure Formed by Self-Assembly of Azobenzene-Functionalized Tris(phenylisoxazolyl)benzene, *Org. Lett.*, **18**, 2016, 924–927, DOI:10.1021/acs.orglett.5b03622 (査読あり)
- ⑬ T. Ikeda, T. Iijima, R. Sekiya, O. Takahashi, T. Haino, Cooperative self-assembly of carbazole derivative driven by multiple dipole-dipole interactions, *J. Org. Chem.*, **81**, 2016, 6832–6837, DOI:10.1021/acs.joc.6b01169 (査読あり)
- ⑭ T. Ikeda, T. Masuda, M. Takayama, H. Adachi, T. Haino, Solvent-induced emission of organogels based on tris(phenylisoxazolyl)benzene, *Org. Biomol. Chem.*, **14**, 2016, 36–39, DOI:10.1039/c5ob01898f (査読あり)
- ⑮ Y. Otaki, M. Marumoto, Y. Miyagi, T. Hirao, T. Haino, Synthesis and Properties of Novel Optically Active Platinum-containing Poly(phenyleneethynylene)s, *Chem. Lett.*, **45**, 2016, 937–939, DOI:10.1246/cl.160385 (査読あり)
- ⑯ Y. Kajiki, R. Sekiya, Y. Yamasaki, Y. Uemura, T. Haino, Induced-fit Molecular Recognition of Alkyl Chains in *p-tert*-Butylcalix[5]arene in the Solid State *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 2016, 220–225, DOI:10.1246/bcsj.20150344 (査読あり)
- ⑰ T. Imamura, T. Maehara, R. Sekiya, T. Haino, Frozen Dissymmetric Cavities in Resorcinarene-Based Coordination Capsules, *Chem. Eur. J.* **22**, 2016, 3250–3254, DOI:10.1002/chem.201505183 (査読あり)
- ⑱ K. Kinjo, T. Hirao, S. Kihara, Y. Katsumoto, T. Haino, Supramolecular Porphyrin Copolymer Assembled through Host-Guest Interactions and Metal-Ligand Coordination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2015, 14830–14834, DOI:10.1002/anie.201508475 (査読あり)
- ⑲ T. Haino, Supramolecular Polymerization Engineered with Molecular Recognition, *Chemical Record*, **15**, 2015, 837–853, DOI:10.1002/tcr.201500012 (査読あり)
- ⑳ T. Ikeda, M. Takayama, J. Kumar, T. Kawai, T. Haino, Novel helical assembly of a Pt(II) phenylbipyridine complex directed by metal-metal interaction and aggregation-induced circularly polarized emission, *Dalton Trans.* **44**, 2015, 13156–13162, DOI:10.1039/c5dt01284h (査読あり)
- ㉑ M. Kobayashi, M. Takatsuka, R. Sekiya, T. Haino, Molecular recognition of upper rim functionalized cavitand and its unique dimeric capsule in the solid state, *Org. Bio. Chem.* **13**, 2015, 1647–1653, DOI:10.1039/C4OB02251C (査読あり)

他 13 編

[学会発表] (計 166 件)

- ① (招待講演) T. Haino, Internatinal Symposium on Molecular Science in the 98th CSJ Annual Meeting, "Development of Luminescent Flat π -Conjugated Materials," Funabashi, 2018年3月20-23日
- ② (招待講演) T. Haino, INTERNATIONAL CONGRESS ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ICPAC) 2018, "Synthesis of Sequence-Controlled Terpolymer directed by Self-Sorting Behaviors," Siem Reap, Cambodia, 2018年3月7-10日
- ③ (招待講演) 灰野岳晴, 光化学討論会, "化学修飾ナノグラフェンの構造と機能," 仙台, 2017年9月4日
- ④ (招待講演) T. Haino, The International Symposium of Center for Research on Environmentally Friendly Smart Materials, "Stimuli-responsive Fluorescent Organogelating Materials," Higashi-Hiroshima, 2017年8月27日
- ⑤ (招待講演) T. Haino, 2017 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), "Chemically Functionalized Graphene Quantum Dots," Jeju, Korea, 2017年6月26-30日
- ⑥ (招待講演) T. Haino, 231th ECS meeting, "Supramolecular Porphrin Copolymer formed via Competitive Host-Guest Interaction," New Orleans, LA, USA, 2017年5月28日-6月1日
- ⑦ (招待講演) 灰野岳晴, 日本化学会 第97春季年会, "デザインされた分子認識により形成される超分子構造と機能," 神奈川, 2017年3月16-19日
- ⑧ (招待講演) T. Haino, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), "Molecular Recognition-directed Supramolecular Polymerization of Fullerene and Porphyrin," Taipei, Taiwan, 2016年11月10-14日
- ⑨ (招待講演) T. Haino, 229th ECS meeting, "Supramolecular Porphyrin Copolymer directed by Host-Guest Interactions and Metal Coordination," San Diego, CA, USA, 2016年5月29日-6月2日
- ⑩ (高分子学会賞受賞講演) 灰野岳晴, 第65回高分子学会年次大会, "カリックスアレーン・C60 およびビスポルフィリンの会合により形成される超分子ポリマーの創製," 神戸, 2016年5月25-27日
- ⑪ (招待講演) T. Haino, Institute for Chemical Research International Symposium 2016 (ICRIS'16), "

Supramolecular Polymers and Networks with Non-Covalent Bonds," 2016年3月7-8日

- ⑫ (招待講演) T. Haino, *Pacificchem 2015*, Hawaii, "Supramolecular polymerization of fullerene via molecular recognition," 2015年12月15-20日

他 154 件

[図書] (計3件)

- ① T. Haino, "Polymeric Architectures Formed by Supramolecular Interactions", *Synergy in Supramolecular Chemistry*, T. Nabeshima Eds.; CRC Press, 111-132 (2015).
- ② 池田俊明, 灰野岳晴, "フラーレンを構成成分とする超分子ポリマー", 自己組織化マテリアルのフロンティア一次代を担う研究者による提案-未来を創るエキゾチック自己組織化戦略, (株)フロンティア出版, 264-273 (2015).

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 調光材料、調光フィルム及び調光積層体

発明者: 灰野岳晴, 関谷亮

権利者: 同上

種類: 特許

番号: pct/jp2017/026425

出願年月日: 2017年8月4日

国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

灰野 岳晴 (HAINO, Takeharu)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 80253053

(4) 研究協力者

関谷 亮 (SEKIYA, Ryo)

池田 俊明 (IKEDA, Toshiaki)

木原 伸一 (KIHARA, Shin-ichi)

平尾 岳大 (HIRAO, Takehiro)

灘本 昂平 (NADAMOTO, Kouhei)

丸山 慧 (MARUYAMA, Kei)

角田 優太 (TSUNODA, Yuta)

金城 可愛志 (KINJO, Kanashi)

藤井 直香 (FUJII, Naoka)