

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 10 月 6 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13703

研究課題名(和文)トポロジカル高分子のソフトマテリアルへの応用

研究課題名(英文)Applications of topological polymers to soft materials

研究代表者

山本 拓矢 (Yamamoto, Takuya)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30525986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではトポロジー変換という高分子の「かたち」に立脚した新たな刺激応答性分子システムの開発を検討するため光開裂性部位を含む環状高分子の合成および物性評価を行った。つまり、トポロジー効果の制御を目指して、直鎖状と環状の可逆的高分子トポロジー変換の検討を行った。これまでに報告された直鎖状-環状の可逆的なトポロジー変換プロセスでは、有機溶媒中での酸化・還元試薬を用いるという欠点があったが、本研究は水中での光照射による低環境負荷のトポロジー変換を提案するものである。さらに、光開裂性環状ポリ乳酸-ポリエレンオキサイドブロック共重合体を合成し、開裂によるゲル化を達成した。

研究成果の概要(英文)：Telechelic poly(ethylene oxide) with anthryl or coumarinyl end groups was synthesized. An aqueous solution of the telechelics was irradiated with UV light at 365nm to form a cyclic polymer product via photodimerization of the anthryl or coumarinyl end groups. Moreover, the cyclic-to-linear reverse topological transformation was conducted by thermal cleavage or photocleavage of the cyclized polymers by heating or irradiation of UV light at 254 nm. Moreover, cyclic block copolymers consisting of poly(L- or D-lactide) and poly(ethylene oxide), i.e., PLLA-PEO and PDLA-PEO, respectively, were synthesized from their corresponding linear triblock PLLA-PEO-PLLA and PDLA-PEO-PDLA precursors. Photocleavable cyclic PLLA-PEO and PDLA-PEO block copolymers having an o-nitrobenzyl group were synthesized. A mixture of micellar solutions of these block copolymers formed a gel upon UV irradiation.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成

1. 研究開始当初の背景

これまでに研究代表者は、環状高分子から成るミセルが、対応する直鎖状高分子ミセルよりも構造安定性が遙かに優れていることを見出した。この現象は、同一の化学組成や分子量およびセグメント比にも関わらず、高分子の『かたち』(トポロジー)が自己組織化を介して材料特性に顕著に反映されることを示した初めての例である。本研究ではこの発見を発展させ、分子集合体を形成している環状高分子を開裂することで、トポロジーを直鎖へと変換する。これによって、その分子集合体の特性を大きく改変し、刺激応答性材料とする。これは、高分子自体の化学構造や分子量を変えることなく『かたち』のみの転換で、高分子鎖1本につき、僅か1個所の化学反応によって材料の特性を大幅に変更するという革新的な方略である。

また、刺激応答性高分子は、ドラッグデリバリーシステムやフォトレジストをはじめとする機能材料に広く利用されている。しかし、これらの物性変化は、高分子鎖の各モノマー単位での化学反応に由来するため、多量の熱や薬剤が必要である。研究代表者は環状高分子が示す「トポロジー効果」についての

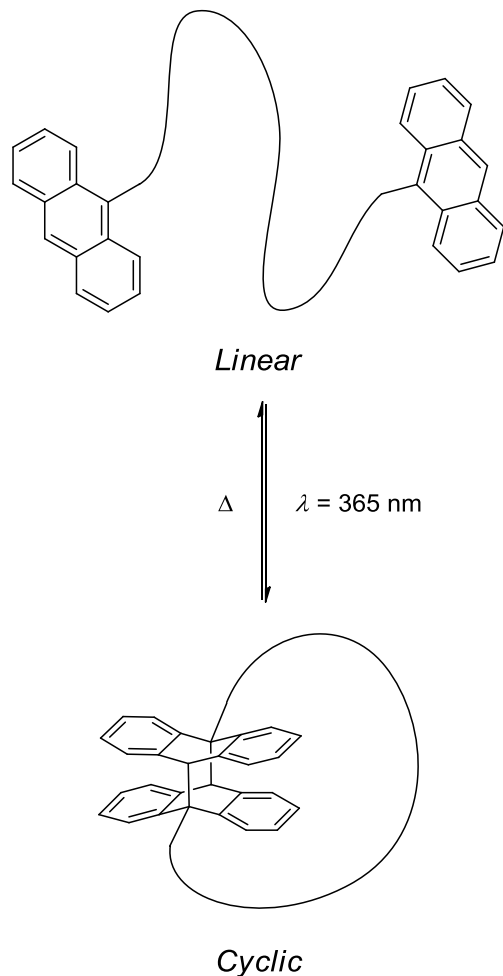


図1. 光および熱反応を利用した直鎖状・環状高分子トポロジーの切り替え。

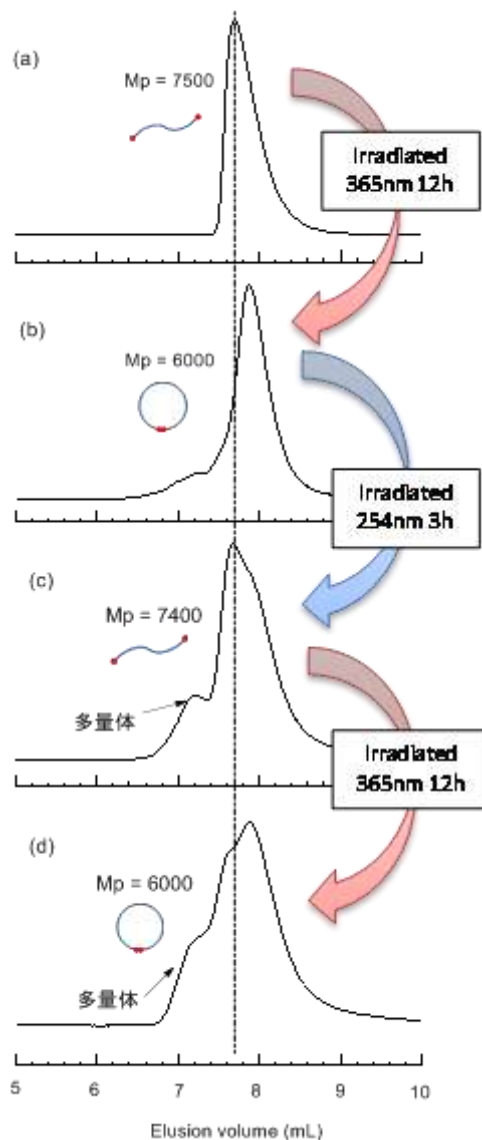


図2. 直鎖状および環状高分子の SEC トレース。(A) 照射前、(B) 照射後 (365 nm, 12 h) (C) 照射 (365 nm, 12 h) および照射後 (254 nm, 3 h) (D) 照射 (365 nm, 12 h)、照射 (254 nm, 3 h)、および照射後 (365 nm, 12 h)

研究を行ってきたが、環状から直鎖状へのトポロジー変換は、高分子鎖1本につきたった1か所の反応で高分子鎖全体の性質が変化するだけでなく、化学構造や分子量は保持されるという特徴がある。

2. 研究の目的

本研究は、環状の高分子から形成する分子集合体の特性が、対応する直鎖状高分子集合体の特性より大きく異なることを利用し、高分子のトポロジー変換(環状から直鎖状への切り替え)という新奇コンセプトに基づいた刺激応答性機能材料の開発を目指すものである。そこで、本研究ではトポロジー変換という高分子の「かたち」に立脚した新たな刺激応答性分子システムの開発を検討するた

め光開裂性部位を含む環状ポリ乳酸 (PLA) の合成および物性評価を行った。

さらに、本研究ではこれらのトポロジー効果の制御を目指して、直鎖状と環状の可逆的高分子トポロジー変換の検討を行った。ここで、これまでに報告された直鎖状-環状の可逆的なトポロジー変換プロセスでは、有機溶媒中での酸化・還元試薬を用いるという欠点があったが、本研究は水中での照射による低環境負荷のトポロジー変換を提案するものである。

### 3. 研究の方法

可逆的に二量化および開裂するアントラセンおよびクマリンに着目し、水溶性・生体適合性高分子として知られるポリエチレンオキシド (PEO) の両末端に導入して、可逆的なトポロジー変換を試みた。ここで、直鎖状から環状への鍵反応を水中で行うことにより、両末端のアントリル基およびクマリル基の疎水性相互作用による会合を利用できると考えた (図1~3)。

また、直鎖状トリブロックのポリ-L-乳酸-ポリエチレンオキシド-ポリ-L-乳酸 (PLLA-PEO-PLLA) およびポリ-D-乳酸-ポリエチレ

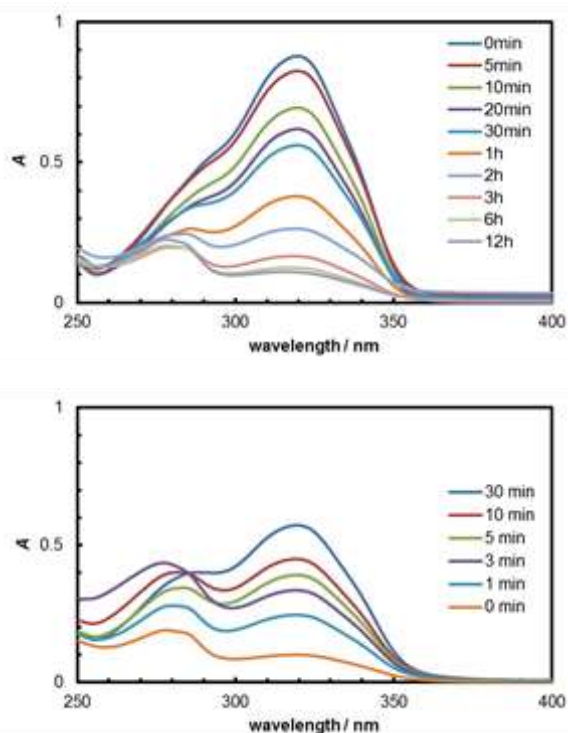


図3. 直鎖状および環状高分子の照射における吸収スペクトルの変化。(上) 365 nm

ンオキシド-ポリ-D-乳酸 (PDLA-PEO-PDLA) トリブロック共重合体は、水中でそれぞれ flower-like micelle を形成し、これらのミセル溶液を混合し加熱するとゲル化する

ことが報告されている。これは、加熱により PLLA または PDLA 末端がミセルコアから外部に出た際、相補的な PLA 部位を有するミセルとステレオコンプレックスを形成し、ブリッジングすることによって三次元的なネットワークを形成するためと考えられる (図3)。つまり、末端構造を持たない環状 PLLA-PEO および PDLA-PEO を用いた場合には、ブリッジングが抑制され、トポロジー効果によるゲル化の制御が実現できると考えられる。そこで、本研究では、これらの環状 PLA ブロック共重合体を合成し、ミセル水溶液のゲル化挙動を検討した。さらに、光開裂性部位である *o*-ニトロベンジル基を環状高分子の主鎖中に導入し、照射に誘起される環構造の開裂によるミセル溶液のゲル化を検討した (図4)。

### 4. 研究成果

照射によって二量化し、熱によって開裂するアントラセンを親水性高分子である poly(ethylene oxide)、または疎水性高分子の poly(tetrahydrofuran) の両末端に導入して、可逆的なトポロジー変換を達成した。さらにクマリンによる可逆的なトポロジー変換も検討した。

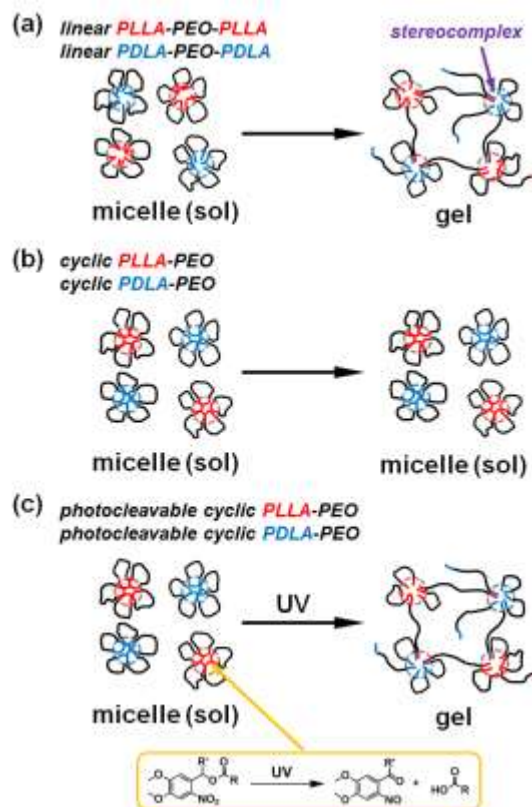


図4. 環状高分子を利用したゲル化制御。(a) 直鎖状 PLA-PEO-PLA、(b) 環状 PLA-PEO、および(c)光開裂性環状 PLA-PEO。

また、光開裂性部位を持った環状 PLLA-PEO および環状 PDLA-PEO を合成した。混合ミセル水溶液を作製し UV 照射を行ったところ、

ゲル状に変化し光反応の進行が示唆された。ゲル化後の高分子を <sup>1</sup>H NMR, SEC, IR 測定により調査した結果、トポロジー変換の進行およびステレオコンプレックスの形成が確認された。

末端にオレフィンを有する直鎖状 PLLA-PEO-PLLA および PDLA-PEO-PDLA の分子内メタセシスにより、それぞれ環状 PLLA-PEO および PDLA-PEO を合成した。次に、これらの 10 wt% のミセル水溶液を混合し 90 ° C に加熱したところ、直鎖状 PLLA-PEO-PLLA ミセルと直鎖状 PDLA-PEO-PDLA ミセルの混合水溶液はゲル化した。環状 PLLA-PEO ミセルと環状 PDLA-PEO ミセルの混合水溶液の場合、流動性は全く変化しなかった。この結果から、同じセグメント・分子量であっても、高分子トポロジーにより相転移挙動が大きく異なることが示された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. \*Shundo, A.; Hori, K.; Tezuka, Y.; \*Yamamoto, T.; \*Tanaka, T. Load-Induced Frictional Transition at a Well-Defined Alkane Loop Surface, *Langmuir* 2017, 33, 2396-2401. (peer reviewed) 10.1021/acs.langmuir.6b04042
2. Baba, E.; Yatsunami, T.; Tezuka, Y.; \*Yamamoto, T. Formation and Properties of Vesicles from Cyclic Amphiphilic PS-PEO Block Copolymers, *Langmuir* 2016, 32, 10344-10349. (peer reviewed) 10.1021/acs.langmuir.6b03148
3. Tomikawa, Y.; Yamamoto, T.; \*Tezuka, Y. Construction of Hybrid-Multicyclic Polymer Topologies Comprised of Dicyclic Structure Units by Means of An ESA-CF/Click-Linking Protocol, *Macromolecules* 2016, 49, 4076-4087. (peer reviewed) 10.1021/acs.macromol.6b00637
4. \*Yamamoto, T.; Inoue, K.; Tezuka, Y. Hydrogel Formation by the 'Topological Conversion' of Cyclic PLA-PEO Block Copolymers, *Polym. J.* 2016, 48, 391-398. (peer reviewed) 10.1038/pj.2015.134

[学会発表] (計 10 件)

1. Yamamoto, T. Self-Assembly and Topological Conversion of Cyclic Polymers, Invited Lecture, Donghua University, Shanghai, China, October 25, 2016. (invited lecture)
2. Yamamoto, T. Reversible

Linear-Cyclic Topological Conversion of Telechelic Polymers by Photo- and Thermal Reactions, Symposium of Cyclic Polymer, Soochow University, Suzhou, China, October 23, 2016. (invited lecture)

3. Yamamoto, T. Reversible Topological Transformation to Form Cyclic Polymers by Heat- and Light-Triggered Reactions, Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium 2016, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, September 9, 2016. (invited lecture)

4. 山本拓矢, 環状高分子の合成と機能の創出, 31st Summer University in Hokkaido, 定山溪ビューホテル、札幌、2016年9月2日 (招待講演)

5. 山本拓矢, 環状高分子の集積に基づいた機能材料開発、伸長プロセス専門委員会、JSW、室蘭、2016年8月30日 (招待講演)

6. Yamamoto, T. Self-assembly and Topological Transformation of Cyclic Polymers, International Workshop on Topology and Graphs in Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, August 7, 2016. (invited lecture)

7. Yamamoto, T. Functional Materials by Self-Assembly of Cyclic Polymers, HU-NTU-CERMAV Joint Symposium on Functional Materials, Hokkaido University, Sapporo, Japan, August 5, 2016. (invited lecture)

8. 山本拓矢, 環状両親媒性高分子によるベシクル構築とゲスト包摂による物性変化、生物規範工学 公開講演会、北海道大学、札幌、2016年8月4日 (招待講演)

9. 山本拓矢, 環状両親媒性ブロック共重合体によるベシクルの構築、精密ネットワークポリマー研究会、東京工業大学、東京、2016年7月8日 (招待講演)

10. 山本拓矢, 環状高分子の自己組織化と機能発現、第 65 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場・展示場、神戸、2016年5月25日 (招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 拓矢 (YAMAMOTO, Takuya)  
北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：30525986

### (2) 研究分担者

手塚 育志 (TEZUKA, Yasuyuki)  
東京工業大学・物質理工学院材料系・教授  
研究者番号：80155457

(平成28年度より研究分担者)

### (3) 連携研究者

井上 浄 (INOUE, Joe)  
慶應義塾大学・先端生命科学研究所・特任  
准教授  
研究者番号：00433714

### (4) 研究協力者

( )