

令和 3 年 6 月 19 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05235

研究課題名(和文) 糖類を認識可能な新規ブラシ状パイ共役ポリマーの創製

研究課題名(英文) Molecular design of a new brush-shape pi-conjugated polymer for recognition of carbohydrates

研究代表者

本柳 仁 (Motoyanagi, Jin)

京都工芸繊維大学・分子化学系・准教授

研究者番号：10505845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：新たなケミカルプローブの分子設計指針を構築するために、“化学構造”と“分子の大きさ”の両方を認識可能なケミカルプローブの創製を目指した。本研究の成果として、[1]側鎖に導入した“分子の大きさ”に応じて吸収色が変わるブラシ状パイ共役ポリマーの合成に成功し、[2]アルキンを含む新規モノマーを新たに分子設計し、[1]のポリマーと組み合わせることで“化学構造”を認識可能なブラシ状パイ共役ポリマーの合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子の構造変化や会合体形成によって吸収色や発光色が変わるパイ共役ポリマーは、化学物質のセンサー材料として数多く開発されている。これまでは、対象化合物の“化学構造”を認識する化学センサーがほとんどであったが、類似化合物を識別することは困難であった。今回、新たに“分子の大きさ”を認識することが可能な化学センサーの合成に成功したことで、“化学構造”と“分子の大きさ”の両方を認識可能な化学センサーの実現が可能となり、対象化合物の選択性の向上に寄与する。

研究成果の概要(英文)：In order to establish a new molecular design for chemical probes, we attempted to synthesize chemical probes that can recognize both "chemical structure" and "molecular size". The results of this study are as follows. [1] We have succeeded in synthesizing a brush-shaped pi-conjugated polymer whose absorption color changes according to the "molecular size" introduced into the side chain. [2] By using a new alkyne-added monomer in the synthesis procedure of [1], we succeeded in synthesizing a brush-shaped pi-conjugated polymer that can be recognized "chemical structure" of guest molecules.

研究分野：高分子合成

キーワード：制御重合 リビングカチオン重合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

特定の原子や分子を選択的に認識する化合物は、センサー材料として非常に重要であり、数多くの研究例がある。しかし、これらはターゲット分子の“化学構造”である特定の官能基を認識しており、同じ官能基を有する類似化合物を区別することは困難である。近年、主鎖にポリフェニルアセチレンを有するブラシ状ポリマーの新たな合成方法を開拓している際に、側鎖ポリマーの“分子の大きさ”に依存し主鎖ポリマーの吸収色が変化することを見出している。これは、吸収を有する主鎖のポリフェニルアセチレンが多数のポリマー鎖で覆われているため、側鎖の分子量が大きくなる(“分子の大きさ”)ことで嵩高くなり、側鎖間の立体的な反発によって主鎖のポリフェニルアセチレンの立体構造変化が誘起されたためである。この系では、側鎖ポリマーは共有結的に“分子の大きさ”を変化させることで主鎖の立体構造を変化させることができることから、超分子的な相互作用によって側鎖ポリマーの疑似的な“分子の大きさ”を変化させても主鎖の立体構造を制御することが可能なのではないかと考えた。つまり、これまでの単純な“化学構造”の認識ではなく、“分子の大きさ”といった新たな分子認識材料になると期待した。“化学構造”と“分子の大きさ”の両方を認識し呈色するケミカルプローブの合成はこれまで報告例がない。従来の“化学構造”を認識するケミカルプローブでは、類似の化学構造を有する場合それらを区別することが困難であり、センシングの精度が低下する問題がある。一方、“分子の大きさ”を認識する特異なパイ共役高分子の合成に成功しており、従来の“化学構造”を認識するアプローチと融合することで、これまでにない“化学構造”と“分子の大きさ”の両方を認識可能なケミカルプローブの創製を目指す。

2. 研究の目的

“分子の大きさ”を認識するブラシ状パイ共役高分子を合成するにあたり、ターゲット分子として糖類に着目した。糖類は単糖類や多糖類など数多くの類似化合物群からなり、単量体のグルコース、二量体のマルトースなど類似構造でありながら分子量が異なることからターゲット分子として適切である。さらに、糖類の構造異性体まで認識することが可能になると生体内の微量なシグナル物質のセンサーにも適応可能となる。これらの目的を達成するためには、2つの課題を解決する必要がある。まず、(1)現在のところ“分子の大きさ”を認識する際に、有機溶媒を用いているため、水溶液中においても“分子の大きさ”を認識できるように分子設計する必要がある。さらに、(2)糖類の“化学構造”であるグルコース構造を認識可能な官能基であるホウ酸誘導体を導入する必要がある。これらの課題を解決したのち糖類との相互作用をUV吸収スペクトル変化やQCMなどの測定装置を用いて詳細に検討することで会合定数を算出し、分子設計へとフィードバックすることで適切な構造を有するブラシ状パイ共役高分子の合成を目指す。

3. 研究の方法

本研究の進行に以下に示す三つのステージを設置する。

[1] 水溶性ポリマー鎖に覆われたパイ共役高分子の合成

[2] ホウ酸誘導体を導入したパイ共役高分子の合成

[3] 糖類を用いた基礎的な分子認識特性評価

先行研究によって、[1]および[2]を達成できる目途が立っており、目的パイ共役高分子の合成を速やかに終え、[3]の分子認識特性評価を行う。さらに、得られた知見を基にパイ共役高分子の分子設計にフィードバックすることで機能性発現の向上を目指す。

[1] 水溶性ポリマー鎖に覆われたパイ共役高分子の合成

申請者は、重合開始点を多数側鎖に有するパイ共役高分子を用いることで、多数のポリマー鎖で覆われたパイ共役高分子の新規な合成手法をすでに確立している。具体的には、潜在的な炭素カチオン源となる $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OAc})\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -基を全ての側鎖に有するパイ共役高分子重合開始剤 [poly(PhAVE-AcOH)] を合成した後、得られたパイ共役高分子側鎖の重合開始点からビニルエーテル(VE)モノマーをリビングカチオン重合することで多数のポリVE鎖で覆われたパイ共役高分子を得ることができる(図2)。これまではイソブチルVEモノマーを用いていたため、有機溶媒にしか溶解しなかった。そこで、水溶性パイ共役高分子を合成するために重合する際のモノマーとして親水性モノマー(MEEVE)を用いて合成を検討し、水溶性パイ共役高分子の合成手法を確立する。

[2] ホウ酸誘導体を導入したパイ共役高分子の合成

糖類のグルコース構造を認識する機能性官能基として、ホウ酸誘導体が広く知られており、既存のパイ共役高分子に対し糖類の認識能を付与するためには、パイ共役高分子にホウ酸誘導体

を導入する必要がある。本研究で用いているパイ共役高分子は、リビング重合を利用した合成手法を用いているため、[1]で示したようにモノマーの種類を変更するだけで目的とするパイ共役高分子を簡便に合成することができる。そこで、[1]の水溶性パイ共役高分子を合成する際に、VE 部位を担持したホウ酸誘導体をモノマー（PBVE）として添加することで、水溶性かつホウ酸誘導体を有する新規パイ共役高分子の合成を検討する。

[3] 糖類を用いた基礎的な分子認識特性評価

[1] [2] の検討結果により得られる新規パイ共役高分子を用いて、種々の糖類の添加による吸収の変化を検討する。従来の検討から、多数のポリマー鎖で覆われているため嵩高い分子と相互作用することで立体的な反発が生じ、パイ共役高分子の構造変換が誘起され、パイ共役高分子の吸収が 410 nm から 460 nm へと変化することを明らかにしている。そこで、合成した水溶性パイ共役高分子の水溶液に対し、糖類を添加することでパイ共役高分子由来の吸収が変化するか確認する。さらに、吸収変化の度合いからパイ共役高分子と糖類との会合定数（相互作用の強さの指標）を求め、[2]において、ホウ酸誘導体モノマーである PBVE の添加量を変化させることでパイ共役高分子への PBVE の導入量を精密に制御することができ、PBVE の導入量と会合定数の関係を明らかにし、糖類を認識するのに最適な分子構造を検討する。

さらに本研究はモノマーを変更することで側鎖ポリマーの構造を自在に設計することが可能であり、温度や pH、イオン添加に応答するなどの機能性を付与することもできる。これらの特徴を利用することで、複数の刺激に応答するスマート材料への展開も同時に行う。

4 . 研究成果

本研究では、新たなケミカルブロープの分子設計指針を構築するために、“化学構造”と“分子の大きさ”の両方を認識可能なケミカルブロープの創製を目指した。本研究の成果として、[1] ポリマー鎖を側鎖に有するパイ共役ポリマーの新たな合成手法の確立と [2] アルキニル基担持ポリマーの精密合成手法の確立に成功した。

まず [1] について、潜在的な炭素カチオン源となる官能基を全ての側鎖に有するパイ共役高分子重合開始剤を合成し、得られたパイ共役高分子側鎖の重合開始点からアルキン担持 VE モノマーをグラフト重合することで、アルキン部位を側鎖に有するブラシ状パイ共役高分子の合成に成功しており、その詳細な重合機構について明らかにした (*ACS Omega* 2020, 5, 5854)。

続いて、[1] で得られた側鎖に機能性官能基を導入する手法を確立する必要があった。そこで、アルキン担持 VE モノマーを新たに分子設計し、リビングカチオン重合を適応することで側鎖にアルキニル基を有するポリマーを精密合成することに成功した (*J. Poly. Sci., part A: Poly. Chem.* 2019, 57, 681, *Biomolecules* 2019, 9, 72)。さらに、糖鎖を側鎖に有するポリマーの挙動を解析するために、共有結合で側鎖に糖骨格を導入したポリマーを合成し、これらの機能性についても評価した (*Polymers* 2019, 11, 70, *Chem. Lett.* 2019, 48, 465)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Motoyanagi Jin, Kawamura Shinya, Minoda Masahiko	4. 巻 5
2. 論文標題 Controlled Synthesis of Poly(vinyl ether)-Grafted Poly(phenylacetylene)s by a Combination of Living Coordination Polymerization and Living Cationic Polymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5854 ~ 5861
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b04056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Motoyanagi Jin, Che Harun Noor Faizah, Minoda Masahiko	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis of surface-functionalized polymer particles prepared by amphiphilic macromonomers with hydrophobic end groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Bulletin	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00289-019-03044-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tan Nguyen Minh, Mori Ryota, Tanaka Tomonari, Motoyanagi Jin, Minoda Masahiko	4. 巻 57
2. 論文標題 Living cationic polymerization of a vinyl ether with an unprotected pendant alkynyl group and their use for the protecting group-free synthesis of macromonomer-type glycopolymers via CuAAC with maltosyl azides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 681 ~ 688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Motoyanagi Jin, Nguyen Minh, Tanaka Tomonari, Minoda Masahiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Protecting Group-Free Synthesis of Glycopolymer-Type Amphiphilic Macromonomers and Their Use for the Preparation of Carbohydrate-Decorated Polymer Particles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biomolecules	6. 最初と最後の頁 72 ~ 72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/biom9020072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Minoda Masahiko, Otsubo Tomomi, Yamamoto Yohei, Zhao Jianxin, Honda Yoshitomo, Tanaka Tomonari, Motoyanagi Jin	4. 巻 11
2. 論文標題 The First Synthesis of Periodic and Alternating Glycopolymers by RAFT Polymerization: A Novel Synthetic Pathway for Glycosaminoglycan Mimics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 70 ~ 70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11010070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Otsubo Tomomi, Tanaka Tomonari, Motoyanagi Jin, Minoda Masahiko	4. 巻 48
2. 論文標題 An Alternating Glycopolymer Composed of Carbohydrate-carrying Maleimide and OH-functionalized Vinyl Ether? A New Synthetic Strategy for Glycosaminoglycan Mimics ?	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 465 ~ 467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.181015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Motoyanagi Jin, Oguri Ayaha, Minoda Masahiko	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis of Well-Defined Alternating Copolymer Composed of Ethylmaleimide and Hydroxy-Functionalized Vinyl Ether by RAFT Polymerization and Their Thermoresponsive Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 2255 ~ 2255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12102255	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 本柳 仁・箕田雅彦
2. 発表標題 ポリビニルエーテル側鎖を有するブラシ状パイ共役ポリマーに基づく 機能性材料の創製
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡 知輝、田中知成、本柳 仁、箕田雅彦
2. 発表標題 末端および側鎖に異なるアルキニル基を有するポリビニルエーテルの精密合成とその反応特性
3. 学会等名 高分子年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菊地剛史、岡 知輝、田中知成、本柳 仁、 箕田雅彦
2. 発表標題 アルキニル基担持ポリビニルエーテルをグラフト鎖とするブラシ状 共役系ポリマーの合成と反応
3. 学会等名 高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菊地剛史、田中知成、本柳 仁、 箕田雅彦
2. 発表標題 アルキニル基担持ポリビニルエーテルをグラフト鎖とするブラシ状ポリフェニルアセチレンの合成
3. 学会等名 高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 分子サイズ認識可能な新規ケミカルプローブおよびその製造方法	発明者 本柳 仁	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2018 127581	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

京都工芸繊維大学 精密有機材料科学研究室
<http://precision-mat.chem.kit.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------