

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月21日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550190

研究課題名（和文）高精度量子化学・統計力学計算による高分子の構造・物性予測との展開と検証

研究課題名（英文）Prediction of structures and properties of polymers by means of high-precision quantum chemical and statistical mechanical calculations and its experimental verification

研究代表者

笹沼 裕二 (SASANUMA YUJI)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30205877

研究成果の概要（和文）：高精度量子化学・統計力学計算で分子設計したエチレンイミンやエチレンスルフィドユニットを含む高分子、およびそれらの *N*-置換体を実際に合成し、理論で予測した構造・物性・機能を実験で検証した。分子特性解析と分子設計の対象を脂肪族・芳香族ポリエステル、ポリチオエステル、ポリジチオエステル、ポリホスフィン等の複雑な特性基を主鎖に含む高分子に拡張した。これら高分子の構造-物性相関をコンホメーション特性の観点から考察した。

研究成果の概要（英文）：Polymers including ethylene imine, *N*-methylethylene imine, and ethylene sulfide units have been synthesized and fully characterized. The experimental results were compared with theoretical predictions derived previously from *ab initio* statistical mechanics. Polymers with complicated characteristic groups in the main chain, for example, aliphatic and aromatic polyesters, polythioesters, polydithioesters, and polyphosphines (polyphosphiranes), have also been treated here. Some were molecularly characterized by a variety of theoretical and experimental techniques, and others were molecularly designed by *ab initio* statistical mechanics and then actually synthesized and characterized to verify the theoretical predictions. Structure-property relationships of these polymers were elucidated mainly in terms of their conformational characteristics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子計算機科学

1. 研究開始当初の背景

私たちは、これまでに一次構造から高次構造・基礎物性を予測するという高分子の分子

設計を一部のポリマーについて実現し、一次構造と高次構造・物性・機能をヘテロ元素に起因する相互作用の観点から関連づけてき

た。既存のポリマーについては直ちに実験との比較で予測の妥当性を検証できるが、分子設計の本来の趣旨は未合成のポリマーの構造・物性を予測することにある。私たちは、主鎖に窒素、酸素、硫黄原子の複数のヘテロ原子を含む、未だつくられたことのない高分子の構造・物性を予測している。本研究の課題1で実際にそのポリマーを合成し、予測を実験で検証する。これまでは単結合のみからなる高分子を扱ってきたが、課題2では主鎖に複雑な特性基を含む高分子を研究対象に取り上げる。これらの課題を通して我々の考案した量子化学・統計力学計算に基づく分子設計法をより確かで汎用的なものにする。

2. 研究の目的

(課題1) 「異種ヘテロ元素を含む新規高分子の分子設計の実証」

これまでに Gene Delivery Polymer や高分子電解質としての利用が期待されるカチオン性高分子を高精度量子化学・統計力学計算で分子設計している。そこで設計したエチレンジイミン-エチレンオキシド、エチレンジイミン-エチレンスルフィド交互共重合体、およびそれらのN-置換体を実際に合成し、理論で予測した構造・物性・機能の発現を化学分析、分子特性解析、高次構造解析、機能試験で検証する。

(課題2) 「複雑な化学種を含む高分子の構造-物性相関の解明と分子設計」

高精度量子化学・統計力学計算による分子設計の対象を、芳香族および脂肪族ポリエステル、ポリチオエステル・ポリジチオエステルなどの複雑な化学種を含む高分子に拡張する。既存のポリマーについては、構造と物性の関係を分子内・分子間相互作用、コンホメーション特性の観点から明らかにする。さらに、新規のポリマーを設計し、その構造・物性を予測し、理論予測を実験で検証する。

3. 研究の方法

(課題1) 目的の交互共重合体を合成する。良・貧溶媒を選定し、酸解離定数、熱測定、構造解析、基礎物性の測定を行う。Gene Delivery Polymer や高分子電解質としての性質(あるいは可能性)を検討する。理論予測の有効性を検証する。

(課題2) 対象とする高分子のモデル化合物について分子軌道法計算とNMR実験でコンホメーションエネルギーを決定する。高精度統計力学計算で高分子鎖の空間的形態、配座分率、諸熱力学量を求める。各ポリマーのコンホメーション特性、溶液物性、熱的性質、固体物性、機能を、分子内・分子間相互作用の観点から解明する。

4. 研究成果

(課題1) 「異種ヘテロ元素を含む新規高分子の分子設計の実証」

(1) エチレンジイミン-エチレンスルフィド交互共重合体をチオール-エン光重合法を用いて合成した(図1参照)。窒素原子に保護基のトシル基を付けた状態で、光散乱法で求めた重合度は108。良溶媒はジメチルスルホキシド、酢酸、エタノール、貧溶媒はトルエン、クロロホルム、アセトン、非溶媒はヘキサン、ジメチルエーテルで、疎水性を示す。融点は106℃、熱分解温度は247℃。分子鎖はチオール基と炭素-炭素間の二重結合で終端している。

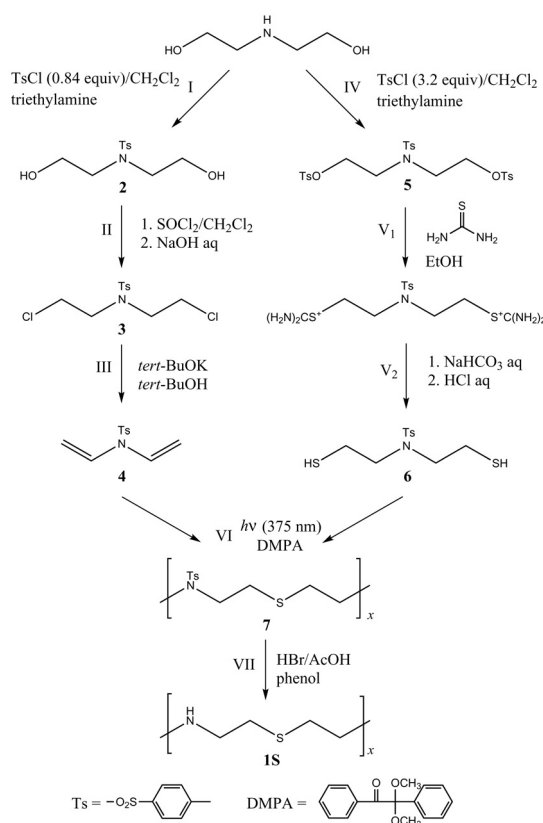


図1. エチレンジイミン-エチレンスルフィド交互共重合体の合成法。

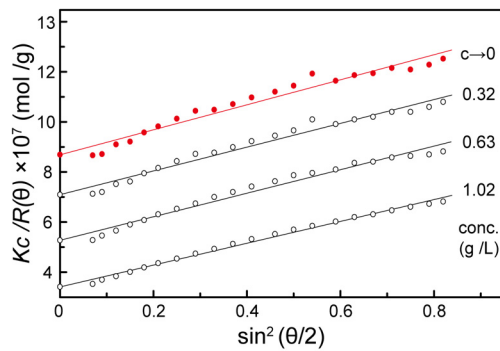
主鎖にエーテル基を含む水溶性のポリアミド



を縮重合法で合成した。さらに、NaBH₄を用いてカルボニル基を還元することでエチレンジイミン-エチレンオキシド交互共重合体への変換を試みた。オリゴマーレベルの重合体が得られたが、単離精製し特性解析を行うには至らなかった。

(2) ポリ(N-メチルエチレンジイミン)を合成し、溶解性、相転移挙動を調べ、塩基解離定

数 (pKb) を求めた。単鎖の重量平均分子量は 1900。水から有機溶媒まで多くの溶媒に溶け、水溶液で LCST、トルエン溶液で UCST の相転移挙動を示す。トルエン中 36 °C で一様な凝集体を形成する。静的光散乱で求めた凝集体の見かけの分子量は 1.15×10^6 、回転半径は 44.7 nm。水溶液では無機塩の添加により曇点が著しく低下する。pKb は 6.7。熱分解温度は 370 °C。表面が負に帯電しているラテックス粒子に付着し、その複合体の粒径はポリマー濃度に伴って増大する。したがって、このポリマーはリン酸基で負に帯電する DNA と複合体を形成すると期待される。



Zimm plot of PME1 in toluene at 36 °C.

$$M_{app} = 1.15 \times 10^6$$

$$A_2 = -2.61 \times 10^{-4} \text{ (cm}^3 \text{ mol/g}^2\text{)}$$

$$\langle R_G^2 \rangle^{1/2} = 44.7 \text{ (nm)}$$

$$N_{agg} = \frac{M_{app}}{M_w} = \frac{1.15 \times 10^6}{1950} = 590$$

$$dn/dc = 0.034 \text{ ml/g}$$

図 2. ポリ (*N*-メチルエチレンイミン) の静的光散乱測定. 上: Zimm プロット. 下: 解析結果 (M_{app} : 凝集体の見かけの分子量、 A_2 : 第二ビリアル係数、 R_g : 回転半径、 N_{agg} : 凝集分子数、 dn/dc : 屈折率の濃度依存性).

(課題 2) 「複雑な化学種を含む高分子の構造-物性相関の解明と分子設計」

(3) 生合成・生分解性のポリエステルであるポリ ((*R*)-3-ヒドロキシブチレート) のコンホメーション特性、溶液物性、結晶構造、分解酵素との相互作用をモデル化合物の分子軌道法と統計力学の計算で明らかにした。

ポリ乳酸についても同様の方法で研究を行った。希薄溶液の粘度測定、光散乱実験や融液の中性子線散乱、レオロジー測定で評価されている Θ 状態の特性比が 4.4 から 16 まで広い範囲にわたる原因を、①著しい配座選択性の制限と②コンホメーションエネルギー

の僅かな変動が分子形態を著しく変化させるといこの高分子鎖特有の性質から説明した。

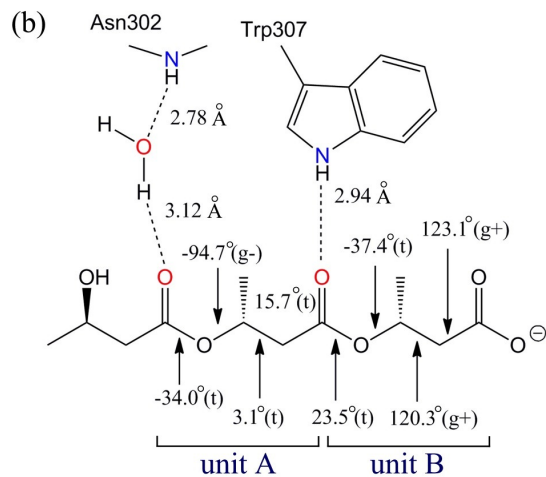
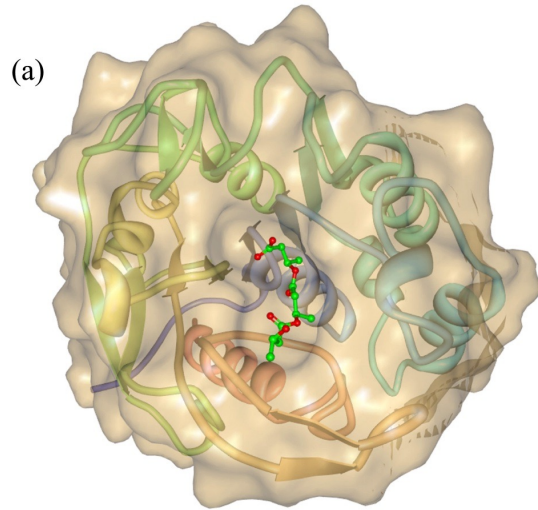


図 3. ポリ ((*R*)-3-ヒドロキシブチレート) オリゴマーと分解酵素との複合体. オリゴマーはその安定配座で酵素の凹みに結合する.

石油由来の生分解性ポリエステルであるポリエチレンマロネートおよびポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートも扱った。これらの分子鎖は、ポリヒドロキシブチレートやポリ乳酸とは異なり、分子構造の対称性と長い炭化水素部をもつことから比較的大きな配位エントロピーを与え、融点が低く留まる。

以上のように生分解性で注目されている脂肪族ポリエステルの基礎物性の特徴を一次構造、それに由来するコンホメーション特性の観点から説明した。

(4) ポリブチレンテレフタレート (PBT) とそのモデル化合物のベンゼン環間の π - π 相

相互作用エネルギー補正法を検討し、その補正により NMR、双極子モーメント、Kerr 定数、ベンゼン環の 2 量化発光の実験をほぼ整合的に説明した。

同様の補正をポリトリメチレンテレフタレート (PTT) にも適用し、先のポリエチレンテレフタレート (PET) の研究と併せ、芳香族ポリエステル溶液物性、熱的性質を統合的に説明した。さらに、PET、PTT、PBT の結晶弾性率を *ab initio* 法で計算して実験の傾向と一致する結果を得、結晶中のスペーサー部のコンホメーションに依存し化合物間で弾性率の値が大きく異なることを示した。

以上のように、芳香族ポリエステルの各種の基礎物性の発現機構をスペーサー部のコンホメーション特性から解明した。

(5) 上述芳香族ポリエステルの酸素-硫黄置換体に相当するポリチオエステル、ポリジチオエスルのスペーサー部のメチレン基数 (y) が 2、3、4、5 のポリマーについて、モデル化合物を合成し、分子軌道法計算と NMR 実験、X 線単結晶構造解析でスペーサー部のコンホメーション特性を明らかにした。モデルを介して確立したコンホメーションエネルギーと幾何パラメーターから高分子の統計力学計算で、それぞれのポリマーの形態依存物性や熱的性質を予測した (分子設計)。実際にポリマーを合成し、各種物性測定で理論予測の検証を行った。 y に依存し諸物性が変化する。これらのポリマーは概して低結晶性であるが、 $y=3$ と 5 のポリジチオエステルは比較的結晶性が高く、140 °C 付近で熱転移を伴い構造が変化する。耐薬品性、耐熱性の新規素材としての利用が期待できる。

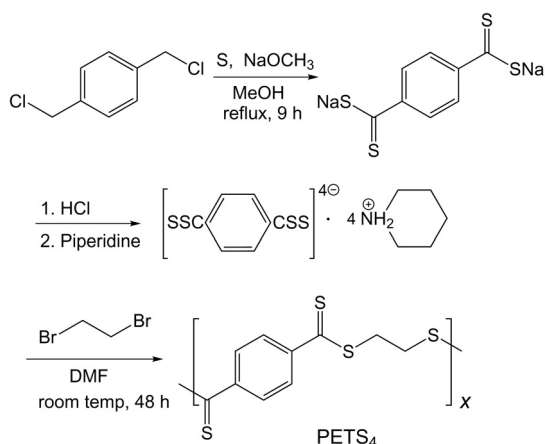


図 4. 本研究で開発した芳香族ポリジチオエスルの合成法 (イオン性縮重合法). $y=2$ の場合.

(6) 3 価のリン原子を主鎖に含み、リン原子に置換基 (メチル基、フェニル基) をもつポ

リホスフィンのコンホメーション解析を分子軌道法と高精度統計力学の計算で行った。分子形態と置換基の立体規則性の関係を明らかにし、金属原子の配位の性質についてリンと同じ周期表 15 族の元素である窒素をもつポリイミンと比較し、ポリホスフィンの有用性と利用法を考察した。

(7) 今後の研究へのさきがけとして、ポリアミド (ポリペプチド)、ポリチオアミド (ポリチオペプチド) 等へと同様な方法で研究を進めた。

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 7 件)

- ① Yuji Sasanuma, Yusuke Wagai, Nobuaki Suzuki, and Daisuke Abe, Conformational Characteristics and Configurational Properties of Poly(butylene terephthalate) and Structure-Property Relationships of Aromatic Polyesters, *Polymer*, 査読有, in press (2013), DOI:10.1016/j.polymer.2013.05.044
- ② Yuji Sasanuma and Shiori Katsumata, Elucidation of Conformational Characteristics and Configurational Properties of Poly((R)-3-hydroxybutyrate) by *ab initio* Statistical Mechanics, *Polym. J.*, 査読有, 45, in press (2013), DOI:10.1038/pj.2012.203
- ③ 笹沼裕二, 高分子の *ab initio* 統計力学による分子特性解析, 高分子論文集, 査読有, 69, 198-212 (2012), <http://dx.doi.org/10.1295/koron.69.198>
- ④ Daisuke Abe and Yuji Sasanuma, Molecular Design, Synthesis and Characterization of Aromatic Polythioester and Polydithioester, *Polym. Chem.*, 査読有, 3, 1576-1587 (2012), DOI: 10.1039/C2PY20118F
- ⑤ Yoichi Hori, Na Pei, Ryota Kumagai, and Yuji Sasanuma, Poly(N-protected ethylene imine-*alt*-ethylene sulfide) Block to Functionalize Polymeric Materials, *Polym. Chem.*, 査読有, 2, 2183-2185 (2011), DOI: 10.1039/C1PY00264C
- ⑥ Daisuke Abe, Yuji Sasanuma, and Hiroyasu Sato, Ethane-1,2-diyl bis(benzenedithioate), *Acta Cryst.*, 査読有, E67, o961 (2011), DOI:10.1107/S1600536811010245

- ⑦ Yuji Sasanuma, Yoko Ogawa, and Masanao Matsumoto, Predictive Elucidation of Conformational Characteristics and Configurational Properties of Poly(1-methylphosphirane) and Poly(1-phenylphosphirane) as a Molecular Design, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 12, 14619-146128 (2010), DOI: 10.1039/C0CP00574F

〔学会発表〕 (計 28 件)

- ① 笹沼裕二, 和賀井優輔, 鈴木 宣暁, PET, PTT, PBT の構造-物性相関: 分子軌道法によるパイ電子相互作用の精密評価と結晶弾性率の計算, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 31 日, 京都国際会館.
- ② 峠大地, 笹沼裕二, Ab initio 統計力学によるポリ乳酸の分子特性解析, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 31 日, 京都国際会館.
- ③ 森翔吾, 和田拓実, 笹沼裕二, ベーターペプチドのコンホメーションに及ぼすメチル側鎖位置および酸素-硫黄置換の効果, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 30 日, 京都国際会館.
- ④ 阿部大典, 笹沼裕二, 芳香族ポリチオエステル・ポリジチオエステルの分子設計・合成・特性解析, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29 日, 京都国際会館.
- ⑤ 笹沼裕二, NMR と計算科学の相補的利用による高分子の特性解析と分子設計, 13-1 高分子学会 NMR 研究会 (招待講演), 2013 年 5 月 17 日, 東京工業大学.
- ⑥ Daisuke Abe and Yuji Sasanuma, Molecular Design, Synthesis, and Characterization of Aromatic Poly (alkylene dithioterephthalate) and Poly (alkylene tetrathioterephthalate), The 9th SPSJ International Polymer Conference, 2012 年 12 月 13 日, Kobe Convention Center, Kobe, Japan.
- ⑦ 森翔吾, 和田拓実, 笹沼裕二, ポリ (α -メチル β -アラニン) およびポリ (β -メチル β -アラニン) のモデル化合物を用いた分子特性解析, 2012 年高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 2012 年 11 月 21 日, 東京工業大学.
- ⑧ 峠大地, 笹沼裕二, ab initio 統計力学によるポリ乳酸の分子特性解析, 2012 年高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 2012 年 11 月 21 日, 東京工業大学.
- ⑨ 長澤雅之, 石井達也, 笹沼裕二, 芳香族ポリアミドおよびポリチオアミドの分子特性解析, 2012 年高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 2012 年 11 月 21 日, 東京工業大学.
- ⑩ 阿部大典, 田中裕人, 内田純一, 笹沼裕二, ポリ (*N*-メチルエチレンイミン) の溶液物性, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業大学.
- ⑪ 長澤雅之, 笹沼裕二, ポリアミド 3T およびポリチオアミド 3T の合成および特性解析, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋工業大学.
- ⑫ 笹沼裕二, 勝又しおり, ポリヒドロキシブチレートの分子特性の理論的評価と溶液物性実験との整合的解釈, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜.
- ⑬ 野中雄太, 山口祐生, 笹沼裕二, ポリエチレンサクシネート, ポリブチレンサクシネート, ポリエチレンマロネートの分子特性解析, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜.
- ⑭ 長尾遼介, 笹沼裕二, ポリアラニン・ポリチオアラニンの分子特性解析, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29 日, パシフィコ横浜.
- ⑮ Daisuke Abe and Yuji Sasanuma, Molecular Design of Poly(trimethylene dithioterephthalate) and Poly(trimethylene tetrathioterephthalate) and Its Experimental Verification, 2012 年 5 月 30 日, パシフィコ横浜.
- ⑯ 笹沼裕二, 高分子の ab initio 統計力学による分子特性解析, 11-2 高分子基礎物性・高分子計算機科学合同研究会 (招待講演), 2012 年 3 月 13 日, 東京工業大学.
- ⑰ 笹沼裕二, 高分子系におけるシミュレーションの基礎, 第 23 回高分子基礎物性研究会講座 (招待講演), 2011 年 10 月 12 日, 東京大学.
- ⑱ 阿部大典, 笹沼裕二, 芳香族ポリチオエステル・ポリジチオエステルの分子設計と特性解析, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 30 日, 岡山大学.

- ⑲ 阿部大典, 笹沼裕二, ポリエチレンチオテレフタレートとポリエチレンジチオテレフタレートの合成と特性解析, 第60回高分子討論会, 2011年9月29日, 岡山大学.
- ⑳ 笹沼裕二, 和賀井優輔, 鈴木宣暁, 芳香族ポリエステル構造・物性とスペーサー部のメチレン基数との関係: PET、PTT、PBTの比較, 第60回高分子討論会, 2011年9月28日, 岡山大学.
- 21 堀洋一, 裴娜, 熊谷良太, 笹沼裕二, エチレンイミン-エチレンスルフィド交互共重合体の合成と特性解析, 第60回高分子討論会, 2011年9月29日, 岡山大学.
- 22 堀洋一, 熊谷良太, 笹沼裕二, エチレンイミン-エチレンスルフィド交互共重合体の合成と特性解析—量子化学・統計力学計算による予測の実験的検証, 2010年度 高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 2010年12月9日, 東京大学.
- 23 阿部大典, 笹沼裕二, 芳香族・脂肪族チオエステルおよびジチオエステル類のコンホメーション解析, 2010年度 高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 2010年12月9日, 東京大学.
- 24 笹沼裕二, 高分子系におけるシミュレーションの基礎, 第22回高分子基礎物性研究会講座(招待講演), 2010年10月13日, 東京工業大学.
- 25 Yuji Sasanuma, Daisuke Abe, Yuta Nonaka, Yuki Yamaguchi, and Nobuaki Suzuki, Conformational Characteristics and Configurational Properties of Aromatic and Aliphatic Polyesters, Polythioesters, and Polydithioesters" in Jam Session, "Molecular Transformations III: New Materials, 3rd European Chemistry Congress, September 1, 2010, Nürnberg Messe, Congress Center, Nürnberg, Germany.
- 26 野中雄太, 山口祐生, 笹沼裕二, 脂肪族ポリエステルのコンホメーション解析, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月26日, パシフィコ横浜.
- 27 Daisuke Abe and Yuji Sasanuma, Structures and Properties of Homologues of Poly(ethylene terephthalate) in Terms of Oxygen-to-Sulfur Substitutional Effects, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月28日, パシフィコ横浜.
- 28 Yuji Sasanuma, Yoko Ogawa, and Masanao Matsumoto, Configurational Properties of Poly(1-alkylphosphirane) and Poly(1-phenylphosphirane), 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月28日, パシフィコ横浜.

[その他]

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb04/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笹沼 裕二 (SASANUMA YUJI)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30205877