

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350056

研究課題名(和文) 様々なノット(結び目)を有するリングポリマーの精密合成とトポロジーの可視化

研究課題名(英文) Precise synthesis of knotted ring polymers and the visualization of the topology

研究代表者

高野 敦志 (Takano, Atsushi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00236241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：イソプレンのアニオン重合により、分子量9万のテレケリックポリイソブレンを合成し、さらに環化反応により環状ポリイソブレン試料を合成した。その際、環化反応を貧溶媒中、ならびに良溶媒中で行った。環化反応生成物中から、環状高分子を単離するために、HPLC分取により高純度試料をそれぞれ調製した。さらにこれらの試料はグラフト化反応により、ブラシ状高分子へ変換したた後、グラファイト基板上へキャストし、原子間力顕微鏡により実空間観察を行った。その結果、貧溶媒中で生成したブラシ状環状高分子試料中には、「三様結び目」など結び目を有する環状高分子が生成していることが確認された。

研究成果の概要(英文)：Telechelic polyisoprene ($M_w=92k$) was synthesized by an anionic polymerization and it was cyclized by end-to-end ring closure reaction in good and poor solvents under dilute conditions to synthesize unknotted/knotted ring polymers. The ring polymers obtained were separated from the cyclization reaction products by precipitational fractionation. By SEC-MALS measurements of the fractionated samples, it has been found that two ring polymers have almost the same molecular weight, while the ring formed in poor solvent reveals the smaller chain dimension than that of the ring formed in good solvent. These results clearly indicate the evidence of the formation of knotted ring polymers. To prepare polymer brush for the topology observation of a single molecule by AFM, grafting reaction was carried out to polyisoprene. From the AFM observation, architecture of knotted ring such as trefoil knot was clearly observed brushed ring formed in in poor solvent.

研究分野：高分子物性

キーワード：リングポリマー 結び目 トポロジー

1. 研究開始当初の背景

環状高分子は末端を持たないモデル高分子として、理論的にも実験的にも非常に興味深い研究対象である。その閉環構造に起因して様々なトポロジー異性体、例えば、結び目を有する環状高分子、の存在も知られている。このような問題は特に数学者により、「結び目問題」として数多くの議論がなされてきたが、これまで理論と実験の比較が行われることはなかった。

一方、環状高分子の実験的研究は、代表的にはRooversらによる線状高分子の分子内末端カップリング反応を用いた先駆的合成 (*Macromolecules*, **1983**, 16, 843) や、Grubbsらによるメタセシス環拡大重合反応による合成 (*Science*, **2002**, 297, 2041) が報告されている。しかし、環状高分子のトポロジー異性体である結び目を有する環状高分子については、数学、物理など様々な分野から興味を持たれているにも関わらず、これまでその合成報告は皆無であった。これは、環拡大重合法では結び目を有する環状高分子は生成し難いこと、また、分子内末端カップリング反応では仮に鎖長の長い線状高分子を用いれば、分子内自己絡み合いが複数持つ場合に確率的に結び目が生成するはずであるが、実際には高分子量の線状高分子の環化が非常に困難であり、かつ生成物の分析技術が確立していなかったこと、などが原因ではないかと考えられる。このような状況下、申請者らは高分子量線状テレケリックポリスチレン (分子量約 40 万) を良溶媒中と貧溶媒中とでそれぞれ環化反応を行い、2 種類の環状高分子を合成し、SEC-MALS 法による分析を行った。その結果、両条件で生成した環状高分子は絶対分子量が等しいにも関わらず、貧溶媒中で生成した環状分子の回転半径の方が良溶媒中で生成した分子のそれよりやや小さい成分を含んでいることを発見した。これはトポロジーの異なる環状高分子 (すなわち結び目を有する環状高分子) 生成の初めての報告である (*Polymer*, **2008**, 50, 1297)。さらに最近では、相互作用クロマトグラフィーを利用した分離精製技術により、結び目を有する環状高分子の分離を行い、その分子キャラクタリゼーションを報告する段階に至っている。 (*Polymer Preprints Japan*, **2011**, 60, 2940)

高分子科学の分野においても、結び目を有する環状高分子は溶液物性や粘弾性の面から非常に興味深い研究対象ではあるが、実際にはモデル試料が合成されていないために、これまでは全く手付かずの状況であった。

2. 研究の目的

前述の研究背景を踏まえ、本研究では、(1) 結び目を有する環状高分子の合成、単離 (2) AFM による結び目を有する環状高分子の実空間観察によるトポロジーキャラクタリゼーション、までに行い、明確に、結び目を

有する環状高分子の合成を証明すると共に、どのような種類の結び目が生成しているのかを明らかにすることが目的である。そのため、具体的には、まず高分子量線状テレケリックポリイソプレンを良溶媒中、および貧溶媒中の希薄条件下でそれぞれ環化反応を行い、2 種類の環状高分子を合成する。そして第 1 段階として、分子量は等しいが、回転半径の異なる環状高分子が生成しているか否かの確認を行う。さらに、分子量は等しいが、回転半径の小さい環状高分子の合成の確認ができたならば、次にどのような種類の結び目が存在しているのかを実空間観察のために、環状ポリイソプレンのビニル基をクロロシリル基へ官能基変換した後、リビングポリスチレンを反応させることにより、ブラシ状環状高分子に変換する。得られたブラシ状高分子試料はクロロホルム溶液としてグラファイト基板 (HOPG) 上へキャストして吸着させ、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて 1 分子のトポロジー観察を行う。

3. 研究の方法

1) 結び目を有する高純度環状高分子試料の合成: 本研究では、環状高分子合成後、さらにそれをブラシ状環状高分子へと変換することを考慮し、ポリイソプレンをポリマー種として利用する。まず、両末端に 1,1-ジフェニルエチレン型ビニル基を有するテレケリックポリイソプレンをリビングアニオン重合により合成し、その末端カップリング反応により 9 万、あるいは 30 万の環状ポリイソプレン試料を合成する。その際、結び目のない環状試料合成のために、環化反応を良溶媒である THF 中で行ったものと、結び目のある試料合成のため、貧溶媒であるジオキサン中で環化したものをそれぞれ合成する。環化反応生成物中から、環状高分子試料のみを取り出すために、沈殿分別、SEC 分取、相互作用クロマトグラフィー (IC) 分取により、純度 95% 以上の試料をそれぞれ 100mg 以上調製する。

2) 結び目を有する環状高分子試料の化学修飾によるブラシ状環状高分子への変換と AFM 実空間観察によるトポロジーキャラクタリゼーション: 結び目を有する環状ポリイソプレンの結び目の種類を調べる目的で、得られた環状高分子試料をクロロジメチルシラン、あるいはジクロロメチルシランを用いてヒドロシリル化反応により、クロロシリル化する。この官能基変換された環状高分子に対して、リビングポリスチレン (分子量約 5,000 ~ 8,000) を反応させ、ブラシ状環状試料へと変換する。このような化学修飾により、環状高分子の主鎖は非常に太く、かつ剛直になるため、HOPG 基板にのせた試料のトポロジーの直接観察が可能になると考えられる。その際、合成条件の違いにより、どんな種類の結び目が統計的に存在するかについての知見を得るため、統計処理ができるレベルの

数多くの観察を行う。

4. 研究成果

両末端に DPE 型ビニル基を有する分子量 92k、313k の線状テレケリックポリイソプレンを合成し、良溶媒である THF 中、ならびに貧溶媒であるジオキサン中でそれぞれ環化反応を行い、環状高分子試料を合成した。反応生成物をジオキサンによる沈殿分別、HPLC 分取を繰り返し行い、一量体環状物純度 95% 以上の試料を調製した。(ここでは、良溶媒中で合成した環状試料を ring-good、貧溶媒中で合成した環状試料を ring-poor と呼ぶ。)

SEC-MALS 測定より linear、ring-good、ring-poor の絶対分子量は同じであるにも関わらず、分子の拡がり方が linear、ring-good、ring-poor の順に小さくなっていることが確認された (Figure 1)。すなわち、これらの分子はトポロジーが異なっており、ring-poor には結び目を有する環状高分子が含まれていることが強く示唆された。特に、分子鎖長の長い 313k では、その差が顕著なことから、より複雑な結び目を有する環状高分子が含まれていることも示唆された。

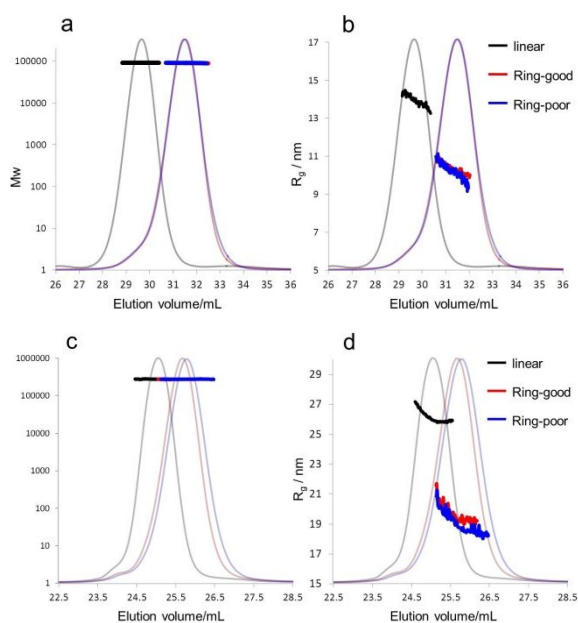


Figure 1. SEC chromatograms of (a),(b) three samples with molecular weight (Mw) of 92k, linear (black line), ring-good (red line), and ring-poor (blue line) and (c), (d) three samples with Mw of 313k, combined with the corresponding (a), (c) absolute Mws and (b), (d) radii of gyration (Rg).

ヒドロシリル化反応を経由したグラフト化反応により、グラフト率 40~70% 程度のブラシ状線状/環状高分子試料を調製した。

Figure 2 にブラシ状線状/環状高分子試料の AFM 像を示す。これより、分子の一次構造を直接評価することができると共に、鎖長測定の結果、分子量 92k の試料では linear、ring-good、ring-poor とほぼ等しい鎖長を有していることが示された。すなわち、グラ

フト化反応の際に主鎖切断することなくブラシ状高分子が生成していることが確認された。このうち、ring-poor の試料の中には Figure 2d に示すように結び目を有する環状高分子が生成していることが確認された。一方、分子量 313k の試料では分子鎖切断が確認された。特に 313k の試料ではより複雑な結び目が存在することも観察された。しかし、313k の試料では主鎖切断が生じてしまっているため、正確な生成率などが評価できない、またグラフト密度が低く、上下の区別がつかないため、グラフト反応の際、副反応の生じずに、グラフト率を上げる反応の模索が今後の検討課題である。

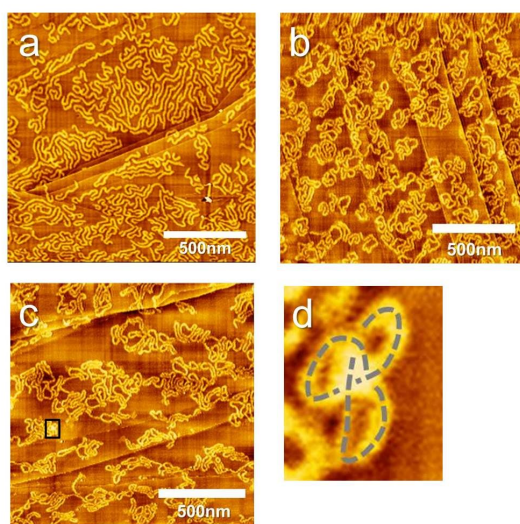


Figure 2. AFM topographic images of three samples with molecular weight (Mw) of 92k, (a) linear, (b) ring-good, (c) ring-poor and, (d) magnified image of rectangle part of (c).

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 3 件)

Precise Synthesis and Characterization of Tadpole-Shaped Polystyrenes with High Purity

Y. Doi, Y. Ohta, M. Nakamura, A. Takano, Y. Takahashi and Y. Matsushita, *Macromolecules*, 2013, 46, 1075-1081

Viscosity of Ring Polymer Melts, R. Pasquino, T. C. Vasilakopoulos, Y. C. Jeong, H. Lee, S. Rogers, G. Sakellariou, J. Allgaier, A. Takano, A. R. Brás, T. Chang, S. Gooßen, W. Pyckhout-Hintzen, A. Wischnowski, N. Hadjichristidis, D. Richter, M. Rubinstein and D. Vlassopoulos, *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 874-878

Melt Rheology of Ring Polystyrenes with Ultrahigh Purity

Y. Doi, K. Matsubara, Y. Ohta, M. Nakamura,

T. Nakano, D. Kawaguchi, Y. Takahashi,
A. Takano and Y. Matsushita,
Macromolecules, 2015, 48, 3140-3147

〔学会発表〕(計 件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/member-takano.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高野 敦志 (TAKANO ATSUSHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00236241

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし