

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05487

研究課題名(和文) 超分子連鎖重合の開発と材料科学への応用

研究課題名(英文) Development of chain-growth supramolecular polymerization and its application to materials science

研究代表者

宮島 大吾 (Miyajima, Daigo)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・上級研究員

研究者番号：60707826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：超分子ポリマーとは、非共有結合により分子(モノマー)が接着され形成された長大な分子集合体であり、共有結合で繋がれていないにも関わらず高分子としての性質を有している。同時に、モノマーが互いに化学結合していないため分子間の連結を可逆に解除でき、刺激応答性や自己修復能、原料のリサイクルなど様々な特性が実現できる。一方、分子量制御など、今日の高分子化学では当たり前のように実現されていることが、超分子ポリマーでは困難であった。本課題では超分子ポリマーの精密合成を可能にする戦略の開発実証を試み、連鎖重合機構で進行する超分子重合を実現し、また加熱により駆動する超分子の実現にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In general, it is difficult to control supramolecular polymerization due to its intrinsic dynamic natures. Through this research program, I have developed the first example of chain-growth type supramolecular polymerization, which allows for the precise synthesis of supramolecular polymers. Furthermore, I also realized thermally bisignate supramolecular polymerization.

研究分野：化学

キーワード：水素結合 超分子ポリマー 精密重合

1. 研究開始当初の背景

超分子ポリマーとは、非共有結合により分子（モノマー）が接着され形成された長大な分子集合体であり、共有結合で繋がれていないにも関わらず高分子としての性質を有している。同時に、モノマーが互いに化学結合していないため分子間の連結を可逆に解除でき、刺激応答性や自己修復能、原料のリサイクルなど様々な特性が実現できる。超分子ポリマーは原料をただ混ぜるだけで、化学反応を伴わず合成できるため、その特性と相まって新時代の高分子材料として大きな期待が寄せられている。一方、「分子量、立体選択性、シーケンスの制御」など、今日の高分子化学では当たり前のように実現されていることが、超分子ポリマーでは困難であった。なぜなら、超分子重合は精密に制御する方法論が存在しなかったからだ。超分子ポリマーの精密重合法の開発は超分子ポリマーの応用開発には不可欠であると考えられていた。

2. 研究の目的

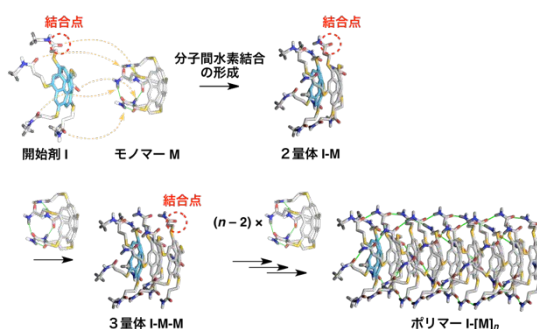
高分子合成化学の研究分野では、これまで「分子量、立体選択性、シーケンスの制御」を実現すべく様々な重合の開発が行われてきた。これらは基本的に連鎖重合と呼ばれる重合様式において実現されてきた。一方、これまで報告されてきた超分子重合は逐次重合と呼ばれる重合様式で進行し、この重合機構では分子量などの性質は制御できないことが知られている。そこで本研究では超分子ポリマーを精密に作り分けるために、連鎖重合機構で進行する新しいタイプの超分子重合法の開発を行った。また、願わくば様々な超分子ポリマーに適用できるよう、汎用的な手法・戦略の開発を目標とした。

3. 研究の方法

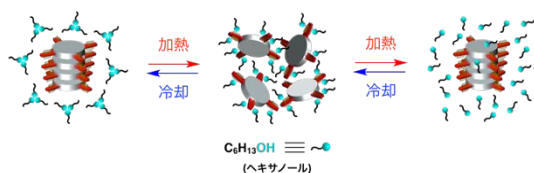
水素結合を利用した超分子ポリマーをターゲットに、分子間水素結合や添加物との水素結合を利用することで、超分子重合の制御を試みた。得られた超分子ポリマーをサイズ排除クロマトグラフィー、動的光散乱法、DOSY NMR、原子間力顕微鏡、円二色性スペクトル法などを用い解析し、超分子ポリマーの重合度や立体化学制御できているかを解析した。これらの結果を解析することで重合の機構調べ、連鎖重合機構で進行する条件を探索した。

4. 研究成果

コランニュレンという分子を用いることで側鎖に導入したアミド基に速度論的に分子内で水素結合を形成させ、モノマー同士の自発的な重合を抑制した。またアミド基のNHをメチル化した化合物を合成し開始剤として働くことを見出し、世界初の超分子連鎖重合の開発に成功した。



またポルフィリンからなるモノマーにアルコールを添加することで、加熱により駆動する超分子重合の開発に成功した。アルコールの量・モノマーの分子設計を最適化することである温度から加熱しても冷却しても超分子重合が駆動する系の開発に成功した。



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) Kotagiri Venkata Rao, Daigo Miyajima^{*}, Atsuko Nihonyanagi, Takuzo Aida^{*}; Thermally bisignate supramolecular polymerization; *Nat. Chem.*; 査読あり; Vol. 9, 2017, pp 1133-1139. DOI: 10.1038/nchem.2812
- (2) Ayumi Imayoshi, K Venkata Rao, Atsuko Nihonyanagi, Daigo Miyajima^{*}; Unexpected Effect of Cyano Groups on the Supramolecular Polymerization of Amide-appended Fan-shaped Monomers;

Chem. Lett.; 査読あり; Vol. 46, 2017, pp 1093-1095. DOI: 10.1246/cl.170381

- (3) Taehoon Kim, Tadashi Mori, Takuzo Aida, Daigo Miyajima*; Dynamic propeller conformation for the unprecedentedly high degree of chiral amplification of supramolecular helices; *Chem. Sci.*; 査読あり; Vol. 7, 2016, pp 6689-6694. DOI: 10.1039/C6SC02814D
- (4) Jiheong Kang, Daigo Miyajima*, Tadashi Mori, Yoshihisa Inoue, Yoshimitsu Itoh, Takuzo Aida*; A rational strategy for the realization of chain-growth supramolecular polymerization; *Science*; 査読あり; Vol.347, 2015, pp646-651. DOI: 10.1126/science.aaa4249

〔学会発表〕(計 11件)

- (1) 宮島大吾, 超分子重合とその可能性, 超分子創製化学セミナー(第75回), 2018年2月16日 立命館大学 草津
- (2) 宮島大吾, 超分子重合とその可能性, 高分子講演会(東海), 2017年12月15日 信州大学上田キャンパス 長野
- (3) Daigo Miyajima, Chiral Amplification and Switching in Supramolecular Polymer, International Workshop on Chirality in Soft Matter, 2017年11月24日 豊田産業技術記念館
- (4) Daigo Miyajim, 第66回高分子討論会 日韓ジョイントセッション, Precise Supramolecular Polymerization, 2017年9月20日 愛媛大学 城北キャンパス
- (5) 宮島大吾, 超分子重合を極める, 第11回超分子若手懇談会, 2017年9月14日 箱根路開雲 箱根
- (6) 宮島大吾, 精密超分子重合, 日本化学会第97回春季年会 若い世代特別講演, 2017年3月18日 慶應義塾大学 日吉キャンパス
- (7) Daigo Miyajima, Chain-growth supramolecular polymerization: Its

scope and potential, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 2016年12月16日 福岡国際会議場

- (8) 宮島大吾, 分子間相互作用に基づく材料開発, 第87回高分子若手研究会[関西], 2016年11月19日 神戸大学百年記念館
- (9) 宮島大吾, 超分子ポリマーの精密重合, 第62回高分子研究発表会 ヤングサイエンティスト講演, 2016年7月15日 兵庫県民会館
- (10) 宮島大吾, 非平面モノマーが拓く超分子重合の可能性, 日本化学会第96回春季年会, 2016年3月27日 同志社大学 京田辺キャンパス
- (11) 宮島大吾, 高分子化学にならう精密超分子重合法の開発, 第64回高分子討論会, 2015年9月15日 東北大学 川内キャンパス

〔図書〕(計 1件)

- (1) 宮島大吾, 姜志亨, 相田卓三; 超分子連鎖重合を実現するための基本戦略; 化学, Vol. 70, 2015, 33-37.

〔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

宮島 大吾 (Miyajima Daigo)
国立研究開発法人理化学研究所・創発物
性科学研究センター・上級研究員
研究者番号：60707826

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()