

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：14202

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410102

研究課題名(和文) アミジン類とオキソ酸の電荷支援型水素結合を駆使したソフトマテリアルの構築

研究課題名(英文) Construction of Soft Materials Utilizing Charge-Assisted Hydrogen Bonding between Amidines and Oxo Acids

研究代表者

古荘 義雄 (FURUSHO, Yoshio)

滋賀医科大学・医学部・教授

研究者番号：00281270

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「電荷支援型水素結合」と呼ばれる極めて強い非共有結合的相互作用を用いて、新たなソフトマテリアルを構築する方法論の開拓に取り組んだ。特に、合成高分子を基盤とする超分子ポリマーゲルの構築に集中的に取り組み、アミジン基をもつポリマーとカルボキシ基をもつポリマーを溶液中で混合したのちに溶媒を留去するだけで簡単に、電荷支援型水素結合の三次元ネットワーク構造を有する超分子ポリマーゲルが得られることを見出した。これらの超分子ポリマーゲルは温度変化に対して可逆的に粘弾性を変化させ、また、多くの場合、低温では流動性を示さず、貯蔵弾性率が1 MPa以上のゴム状領域を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：We have investigated in this study to develop methodologies for constructing new soft materials, utilizing the very strong non-covalent interaction called "charge-assisted hydrogen bonding". In particular, we have concentrated on supramolecular polymer gels based on synthetic polymers, thus finding that supramolecular polymer gels can be obtained simply by mixing solutions of polymers with amidine groups and those with carboxy groups, followed by evaporation. We have found the viscoelasticity of these gels changes reversibly in response to the changes in temperature, and also that in most cases they do not show fluidity at low temperature, exhibiting a rubber-like plateau region with storage modulus of larger than 1 MPa.

研究分野：高分子化学

キーワード：電荷支援型水素結合 アミジン グアニジン オキソ酸 超分子ポリマーゲル

### 1. 研究開始当初の背景

10年ほど前に申請者らは、アミジンとカルボン酸からなる電荷支援型水素結合を利用して超分子会合体を構築する方法を開発し(図1)、それまで困難であった人工二重らせん分子が容易に構築できることを示した(Y. Furusho *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3867 など)。この手法は幅広い適用性を有しており、二重らせんのみならず、シリンダー型錯体、さらにはインターロック構造をもつカタナンのような超分子が効率よく合成できることを明らかにした(Y. Furusho *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2435; **2010**, *49*, 5463 など)。さらに電荷支援型水素結合会合体の研究を進めていく中で、アミジンとカルボン酸のホモポリマーから極めて安定な二重らせんポリマーが生成し(Y. Furusho *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7938 など)、また、アミジン3量体と相補的なカルボン酸3量体が電荷支援型水素結合を介して、クロマトグラフィーでの精製過程(通常の水素結合系会合体は完全に分離してしまう)においてさえも全く解離しないほど安定な二重鎖会合体を形成することも見いだした(Y. Furusho *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14008 など)。一例を挙げると極性溶媒中で150 °C程度まで加熱しても、これらの二重鎖は全く解離しない。通常の水素結合性の二重鎖の場合だと、例えば、DNAのように数万~数百万の分子量をもつものであっても数十°C程度まで加熱するだけで解離してしまうのと好対照である。また、極めて興味深いことに、この二重鎖は3量体程度の低分子量のものであっても分子間での鎖交換が起こらず、あたかも共有結合で結ばれているかのように振る舞う。

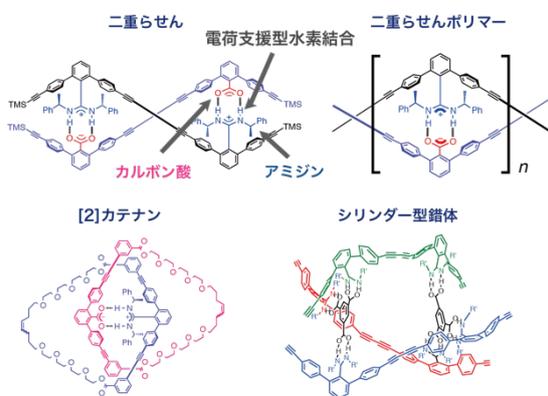


図1. アミジンとカルボン酸から形成される電荷支援型水素結合を駆動力とする様々な超分子錯体。

このことは、水素結合会合体に関する、我々のこれまでの固定観念である「強度の低さ」とともに「速度論的な安定性の低さ」を覆す結果と捉えることができる。

### 2. 研究の目的

以上のような研究の過程において、申請者は「共有結合を電荷支援型水素結合で置き換えることはできないのだろうか」とのシンプルな作業仮説を持つに至った。上述のように、電荷支援型水素結合の結合エネルギーは「弱い共有結合」にも匹敵するので、弱い共有結合としての使い方が可能なはずである。のみならず、水素結合やイオン対の本質的な性質である可逆性も持ち合わせている。また、この電荷支援型水素結合からなる会合体は強酸性物質と強塩基性物質からなる塩でもあるので、pH変化などの外部刺激により解離・再会合を容易に制御できる。申請者は、以上のように弱い共有結合並みの強度と可逆性を合わせもつ電荷支援型水素結合を用いることで有機分子を精密に集積させて、新しい材料を創成できるのではないかと考え、本研究を立案した(図2)。

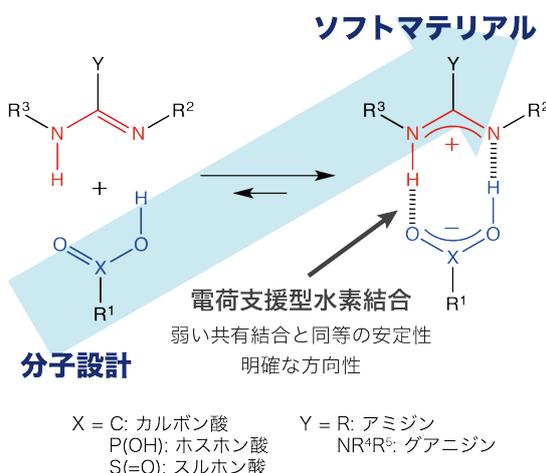


図2. 電荷水素結合を利用したソフトマテリアル構築。

### 3. 研究の方法

以上の目的を達成するために、合成高分子をベースとする超分子ポリマーゲルを調製し、構造を系統的に変えていくことにより、化学構造と物性との相関関係を明らかにすべく、以下のように段階的に検討を進めた。

- (1) 末端にカルボキシ基をもつテレケリック型ポリブタジエンとポリアミジンからアミジン-カルボン酸塩橋を介して形成される超分子ポリマーゲル
- (2) 末端にカルボキシ基をもつテレケリック型ポリアクリル酸ブチルと主鎖にアミジン基をもつポリマーから電荷支援型水素結合を介して形成される超分子ポリマーゲル
- (3) 側鎖にカルボキシ基をもつポリアクリル酸ブチル誘導体と主鎖にアミジン基をもつポリマーから電荷支援型結合を介して形成される超分子ポリマーゲル
- (4) 側鎖に環状アミジン基をもつポリスチレン誘導体とアクリル酸とアクリル酸ブチ

ルのランダム共重合体から形成される超分子ポリマーゲル

#### 4. 研究成果

(1) 末端にカルボキシ基をもつテレケリック型ポリブタジエンとポリアミジンからアミジニ-カルボン酸塩橋を介して形成される超分子ポリマーゲル (図3)

両末端にカルボキシ基をもつテレケリックな低分子量のポリブタジエン ( $\text{PBD}(\text{CO}_2\text{H})_2$ ,  $M_n$  4,200) を、主鎖にアミジン基を有するポリアミジン (PAmd) を混合することで、アミジン基とカルボキシル基間の電荷支援型水素結合を介した超分子ネットワーク構造をもつ無色透明のゴム状の超分子ポリマーゲル ( $A_{1/x}$ ) を合成した。電荷支援型水素結合の形成については赤外吸収スペクトルにより確認した。小角 X 線散乱解析では、このゲルはラメラ状のマイクロドメイン構造をもつことがわかった。

動的粘弾性測定による解析から、この超分子ポリマーゲルは構成成分ポリマー単体に比べて力学的物性が向上していることが明らかになった。例えば、 $\text{PBD}(\text{CO}_2\text{H})_2$  は室温では損失弾性率 ( $G''$ ) の方が貯蔵弾性率 ( $G'$ ) より大きく、液体として性質を示すが、 $A_{1/x}$  は  $-55 \sim 30$  °C の幅広い温度領域で、 $G'$  が 1 MPa に達するゴム状平坦領域を示した。また、温度変化などの外部刺激に応答して動的粘弾性が可逆的に著しく変化することも分かった。

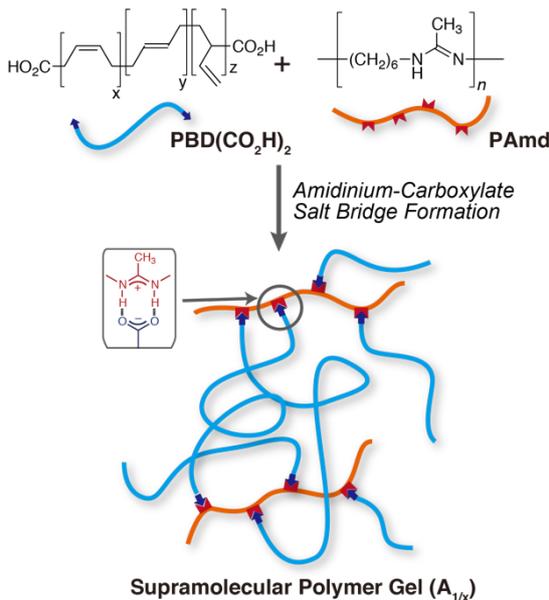


図3. 両末端にカルボキシ基をもつポリブタジエンと主鎖にアミジン基をもつポリマーからの超分子ポリマーゲルの生成.

(2) 末端にカルボキシ基をもつテレケリック型ポリブタジエンと主鎖にアミジン基をもつポリマーから電荷支援型水素結合を介して形成される超分子ポリマーゲル (図4)

次にポリブタジエンをポリブタジエンをポリブタジエンを置き換えた超分子ポリマーゲルの合成について検討した。

アクリル酸 *n*-ブチルを連鎖移動剤 (CTA) の存在下、AIBN を開始剤として用いて RAFT 重合させることにより、室温でオイル状の、両末端にカルボキシ基をもつテレケリックなポリブタジエン (PBA( $\text{CO}_2\text{H}$ )<sub>2</sub>) を合成した (図4)。得られた PBA( $\text{CO}_2\text{H}$ )<sub>2</sub> の平均分子量を <sup>1</sup>H NMR を用いた末端定量法により見積もったところ、 $M_n = 5200$  ( $DP_n = 38.9$ ) であり、以前用いた PBD( $\text{CO}_2\text{H}$ )<sub>2</sub> ( $M_n$  4200) よりもやや大きめであった。PBA( $\text{CO}_2\text{H}$ )<sub>2</sub> のメタノール溶液に、架橋剤である主鎖型ポリアミジン (PAmd,  $M_n$  2700) のメタノール溶液をゆっくり滴下して減圧濃縮することにより、室温付近で流動性の無い固体状の超分子ポリマーゲル ( $B_{1/1}$ ) を得た。このゲル化挙動もアミジニ-カルボン酸塩橋を介した超分子ネットワーク構造によるものであることが IR 測定により示された。

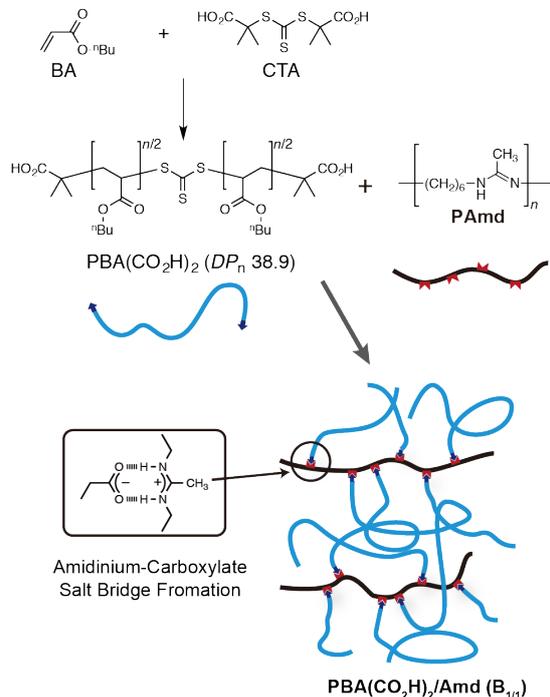


図4. RAFT 重合による両末端にカルボキシ基をもつテレケリックなポリブタジエン (PBA( $\text{CO}_2\text{H}$ )<sub>2</sub>) の合成と PBD( $\text{CO}_2\text{H}$ )<sub>2</sub> と PAmd からアミジニ-カルボン酸塩橋を介して形成される超分子ネットワーク構造の模式図.

種々の超分子ポリマーゲルの動的粘弾性の温度依存性を調べたところ、以下のような知見が得られた (図5)。まず、は PAmd と複合化して超分子ポリマーゲルを形成することにより粘度が著しく上昇した。また、PBA( $\text{CO}_2\text{H}$ )<sub>2</sub> は PAmd とほぼ同じ分子量をもつ直線状のポリエチレンジアミン (LPEI<sub>2500</sub>,  $M_n$  2500) とともに超分子ポリマーゲルを形成したが、これはアミノ基とカルボキシ基の塩形成に基づく三次元ネットワーク構造の生成

よることが、IR 解析により明らかになった。しかしながら、この超分子ポリマーゲルはポリアミジン由来のものに比べて非常に「ゆるい」ものであることが明らかになった。これは、アミン-カルボン酸の塩がアミジン-カルボン酸塩橋に比べて安定性が低いためであると考えられる。ポリブタジエンとポリアクリル酸ブチルの違いについても検討した。使用した  $PBA(CO_2H)_2$  と  $PBD(CO_2H)_2$  の複素粘度の温度依存性は似たようなものであるが、超分子ポリマーゲルを形成すると、ポリアクリル酸ブチルからなる超分子ポリマーゲルの方が大きな温度依存性を示すことが明らかになった。温度依存性のグラフからは、超分子ネットワーク構造を形成することで母体ポリマーの性質が増幅されたと読みとることができる。

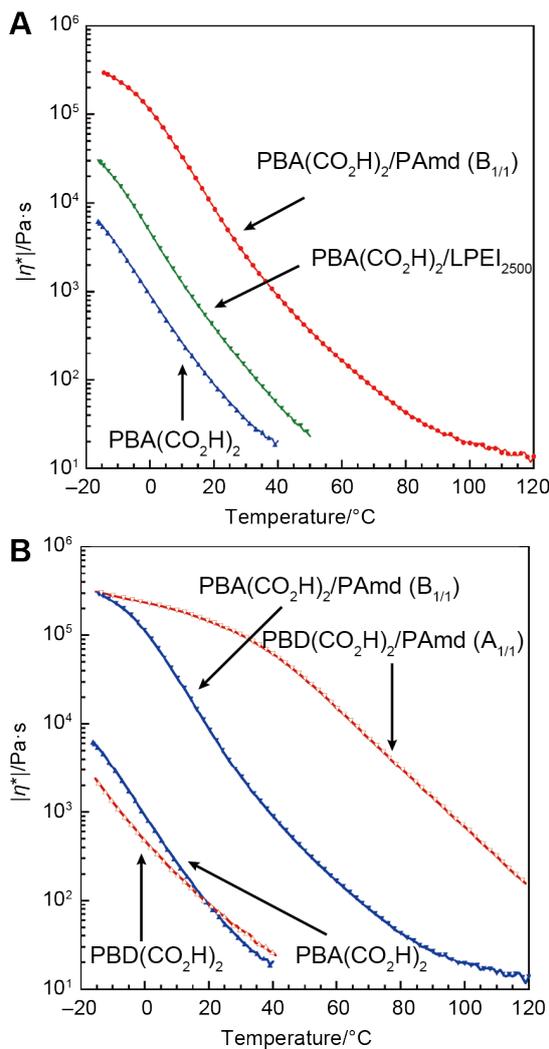


図 5. (A)  $PBA(CO_2H)_2$ 、 $(PBA(CO_2H)_2/LPEI_{2500})_{1/1}$  と  $(PBA(CO_2H)_2/PAmD)_{1/1}$  の複素粘度の温度依存性 (周波数 1 Hz). (B)  $PBA(CO_2H)_2$ 、 $PBD(CO_2H)_2$ 、 $(PBA(CO_2H)_2/PAmD)_{1/1}$  と  $(PBD(CO_2H)_2/PAmD)_{1/1}$  の複素粘度の温度依存性 (周波数 1 Hz).

(3) 側鎖にカルボキシ基をもつポリアクリル酸ブチル誘導体と主鎖にアミジン基をも

つポリマーから電荷支援型結合を介して形成される超分子ポリマーゲル (図 6, 7)

アミジンポリマーとして主鎖にアミジン構造をもつポリマー (PAmD) を使用し、カルボン酸ポリマーとしては RAFT 法により、分子量の揃ったアクリル酸とアクリル酸ブチル ( $P(BA-AA)_{91/1}$ ) のランダム共重合体を合成した (図 6)。両者をメタノール中で混合して溶媒を留去することで電荷支援型水素結合で架橋された三次元ネットワーク構造をもつ超分子ポリマーゲル ( $P(BA-AA)_{91/9}/PAmD$ ) が得られた。 $P(BA-AA)_{91/9}/PAmD$  はアミジン基とカルボキシ基間の電荷支援型水素結合により架橋された三次元ネットワーク構造をもっていることが赤外吸収スペクトルなどにより確かめられた。また、電荷支援型水素結合の特徴を明らかにするために、比較物質としてカルボン酸とアミンの塩で架橋された超分子ポリマーゲル ( $P(BA-AA)_{91/9}/PEI$ ) を  $P(BA-AA)_{91/9}$  と汎用ポリマーである直鎖状ポリエチレンイミン (PEI) から、同様の手法で合成した。

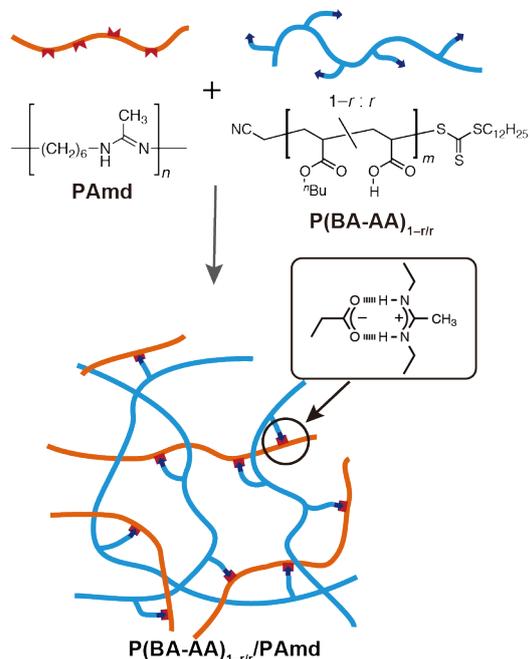


図 6. 主鎖にアミジン構造をもつポリマーとアクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体からなる超分子ポリマーゲル.

$P(BA-AA)_{91/9}/PAmD$  は室温で液状の  $P(BA-AA)_{91/9}$  や  $P(BA-AA)_{91/9}/PEI$  と違ってほとんど流動性を示さなかった。動的粘弾性の解析から、 $P(BA-AA)_{91/9}/PAmD$  の場合、 $30^\circ C$  以下では貯蔵弾性率が損失弾性率より大きくなり、 $20^\circ C$  では  $2.3 MPa$  に達したが、 $P(BA-AA)_{91/9}/PEI$  では  $0^\circ C$  以上で損失弾性率の方が大きく、貯蔵弾性率は  $20^\circ C$  で  $0.73 MPa$  にとどまった (図 7 A)。複素粘度の温度依存性についても比較を行ったところ、

P(BA-AA)<sub>91/9</sub> 単体よりも P(BA-AA)<sub>91/9</sub>/PEI が 1 桁ほど大きく、P(BA-AA)<sub>91/9</sub>/PAmd ではさらに 1 桁大きくなることが明らかになった (図 7 B)。また、この動的粘弾性の温度変化は可逆的であった。このように、電荷支援型水素結合からなる超分子ポリマーゲルは通常の水素結合由来のものに比べて強靱なものであることがわかった。

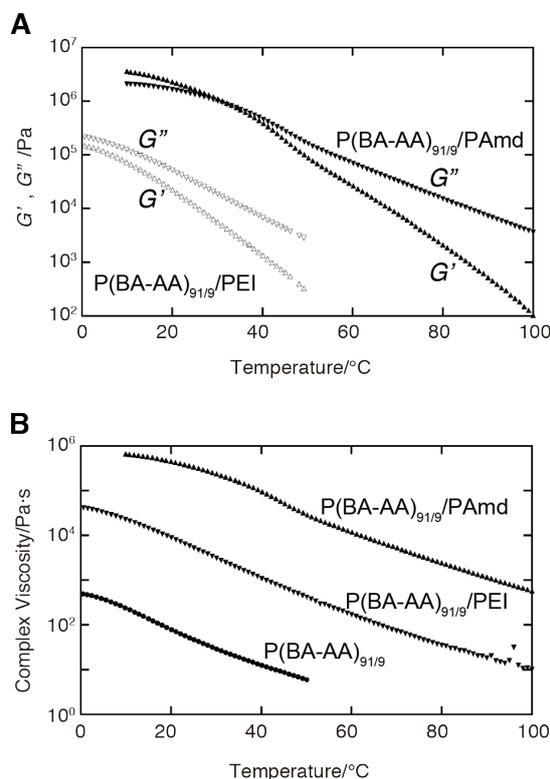


図 7. 主鎖にアミジン構造をもつポリマーとアクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体からなる超分子ポリマーゲルの動的粘弾性データ (6.3 rad/s).

(4) 側鎖に環状アミジン基をもつポリスチレン誘導体とアクリル酸とアクリル酸ブチルのランダム共重合体から形成される超分子ポリマーゲル (図 8)

ビニル基のパラ位に 6 員環環状アミジン基をもつモノマーのフリーラジカル重合により、側鎖に環状アミジン基をもつポリスチレン誘導体 (Poly-A) を合成した。Poly-A は空気中の湿気によりアミジン基が容易に加水分解されるので炭酸塩の形 (Poly-AH HCO<sub>3</sub>) で保存した。一方、カルボン酸ポリマーとしては、フリーラジカル重合により、様々な組成比をもつアクリル酸とアクリル酸ブチルのランダム共重合体 (Poly-C) を合成した。

Poly-A と Poly-C のメタノール溶液を混合して溶媒を留去することにより、超分子ポリマーゲル (Poly-A/Poly-C) を調製した。三次元電荷支援水素結合の形成は IR スペクトルにより確認した。DSC 測定データからは、Poly-A と Poly-C は電荷支援型水素結合の割

合が高いときは相溶するが、低いときは相分離することが確かめられた。

アクリル酸ユニットの比率が 15% の Poly-C と Poly-A から調製された超分子ポリマーゲルの動的粘弾性を測定したところ、-22~+32 °C の広い温度領域で  $G'$  が  $G''$  よりも高く、 $G'$  は 1 MPa に達した。 $G'$  と  $G''$  の交差点が 32 °C と室温程度であることから、加工性形成に有利な特性を有していると考えられる。

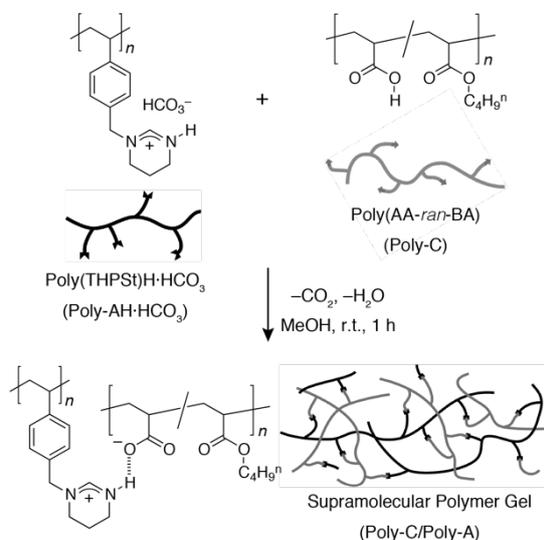


図 8. 側鎖に環状アミジン基をもつポリスチレン誘導体とアクリル酸とアクリル酸ブチルのランダム共重合体から形成される超分子ポリマーゲル。

## 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 Yoshio Furusho and Takeshi Endo, Reversible capture and release of carbon dioxide by binary system of polyamidine and polyethylene glycol, Polym. Bull., 査読あり、74 巻、2017、1207-1219  
DOI : 10.1007/s00289-016-1772-6
- ② Yoshio Furusho, Takeshi Endo, Keiko Higaki, Katsuhiko Kaetsu, Yuji Higaki, Ken Kojio and Atsushi Takahara, Supramolecular network polymers formed from polyamidine and carboxy-terminated telechelic poly(n-butyl acrylate) via amidinium-carboxylate salt bridges, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 査読あり、54 巻、2016、2148-2155  
DOI : 10.1002/pola.28082
- ③ Tatsuya Yuki, Morio Yonekawa, Yoshio Furusho, Yoshihisa Sei, Ikuyoshi Tomita and Takeshi Endo,

Reversible capture and release of aromatic amines by vicinal tricarbonyl compound, Tetrahedron, 査読あり、72 巻、2016、2868-2873  
DOI : 10.1016/j.tet.2016.03.093

- ④ Mina Sakuragi, Naoto Aoyagi, Yoshio Furusho and Takeshi Endo, Supramolecular polymer gels from polystyrene bearing cyclic amidine group and acrylic acid/n-butyl acrylate copolymers, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 査読あり、54 巻、2016、765-770  
DOI : 10.1002/pola.27909

[学会発表] (計 8 件)

2016 年度

- ① 藤田 光恵・古荘 義雄、グアニジン化合物の合成に対する超音波効果、日本化学会第 9 7 春季年会、2017 年 3 月 16 日、慶応義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)

2015 年度

- ② Yoshio Furusho, Design, Synthesis, and Applications of Supramolecular Materials Based on Polyamides, 分子科学研究所オープンセミナー、2016 年 1 月 18 日、分子科学研究所(愛知県岡崎市)(招待講演)

2014 年度

- ③ 古荘 義雄、遠藤 剛、ポリアミジンとポリカルボン酸によるネットワークポリマーの形成、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日～26 日、長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)
- ④ 古荘 義雄、アミジンを基盤とする超分子集合体の構築と分子工学への応用、有機分子触媒による未来型分子変換 第 3 回有機分子触媒 若手セミナー、2014 年 9 月 6 日～7 日、玄海ロイヤルホテル(福岡県宗像市)(招待講演)
- ⑤ 古荘 義雄、アミジンを利用した超分子集合体の構築:分子化学から分子工学へ、平成 26 年度 九州地区高分子若手研究会・夏の講演会、2014 年 6 月 27 日、北九州八幡ロイヤルホテル(福岡県北九州市)(招待講演)
- ⑥ 古荘 義雄、非共有結合的相互作用と可逆な共有結合を利用したネットワークポリマーの合成、名古屋大学八島研セミナー、2014 年 6 月 23 日、名古屋大学(愛知県名古屋市)(招待講演)
- ⑦ Yoshio Furusho, Takeshi Endo, Supramolecular Polymer Gels

Formed from Carboxy-Terminated Telechelic Polybutadiene and Polyamidine through Amidinium-Carboxylate Salt Bridge、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 28 日～30 日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

- ⑧ Yoshio Furusho, Takeshi Endo, Reversible CO<sub>2</sub> Capture and Release by Binary System of Main Chain-Type Polyamidine and Polyethylene Glycol、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 28 日～30 日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

[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://www.shiga-med.ac.jp/~hqchem/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
古荘 義雄 (FURUSHO, Yoshio)  
滋賀医科大学・医学部・教授  
研究者番号 : 00281270
- (2) 研究分担者  
なし
- (3) 連携研究者  
なし
- (4) 研究協力者  
なし