

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05980・19K21130

研究課題名(和文)特異な分子認識を利用したマルチブロック共重合体の自在構造制御

研究課題名(英文)Construction of multi-block copolymers with resorting to specific molecular recognitions

研究代表者

平尾 岳大(Hirao, Takehiro)

広島大学・理学研究科・助教

研究者番号：20825343

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマーの物理物性は重合度やモノマー分子の組成、配列だけでなく、ポリマーの形状(直鎖状、環状、星型など)に大きく依存する。そのため、合目的なポリマー材料の開発を望むには、形状が明確なポリマーを合成することが重要である。これまでに、様々な精密合成手法が研究され、形状が明確なポリマーが合成されてきた。一方、ポリマーは共有結合でつながっているため、一度合成が完了すると、その形状を変換することは困難である。今回我々は、カリックス[5]アレーンとフラレーンの選択的会合体形成を利用して、ポリメタクリル酸メチルの可逆的自在構造制御を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果では、カリックス[5]アレーンとフラレーンの選択的会合体形成が、ポリマーの構造制御に有効であることを示した。また、この構造変換は熱や競合ゲスト分子を加えることにより、可逆的に起こることが分かった。ポリマーの物理物性はポリマーの形状に依存するため、自在に形状を制御することができれば、物理物性を自在に変換することのできる外部刺激応答性ポリマー材料への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：The march of polymer chemistry has enabled a precise synthesis of polymers with unique shapes, such as ring, star, ladder, etc., which has revealed that the polymer properties are determined by the shapes as well as their molecular weight, monomer structure, monomer sequence, monomer composition. However, as a general rule, it is challenging to create the unique shaped polymers that can switch their shapes. We thus postulate that specific host-guest complexation can frame the shape switchable polymers. To test the hypothesis, we chose to work with a calix[5]arene-fullerene complex, which shows very high binding selectivity and affinity between them.

研究分野：超分子化学

キーワード：超分子ポリマー ポリメタクリル酸メチル フラレーン カリックスアレーン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多様な性質を有するポリマー材料開発を目的に、様々な精密重合の手法が研究され、星型ポリマー、環状ポリマー、グラフトポリマーなど様々な形状をしたポリマーが合成可能になってきた。これらのポリマーの詳細な研究から、合成ポリマーの物理物性（粘度、剛性、力学的強度など）はモノマー分子の組成、配列、重合度だけでなく、ポリマー鎖全体の形状にも大きく依存することが分かってきた。したがって、用途に応じたポリマー材料を創製するためには、ポリマーの形状を制御することが極めて重要である。また、ポリマーの形状を自在に制御することができれば、物性を自在に変換できる新しいポリマー材料が構築できると期待される。しかしながら、ポリマーの形状は、合成の段階で決まっておき、合成完了後に変換することは極めて困難である。これまでに、光照射を用いた方法や可動な輪状分子をポリマー主鎖に導入することでポリマーの形状変換が達成されてきた。本研究では、特異なホストゲスト相互作用を利用して、ポリマーの形状の自在制御に挑戦する。

2. 研究の目的

カリックス[5]アレーンとフラレーンの特異的ホストゲスト錯形成を利用して、自在形状変換可能なポリメタクリル酸メチルを合成することを目的とする。

3. 研究の方法

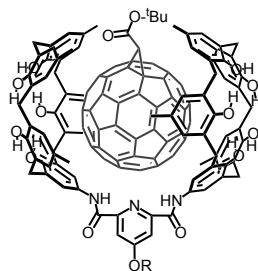


図1. カリックス[5]アレーン-フラレーンホストゲスト錯体

我々の研究室では、図1に示したカリックス[5]アレーンが π -スタッキングによりフラレーンを強く選択的に包接しホストゲスト錯体を形成することを見出した。カリックス[5]アレーン-フラレーンホストゲスト錯体は、高い会合定数を示すだけでなく、非常に高い選択性を有する。

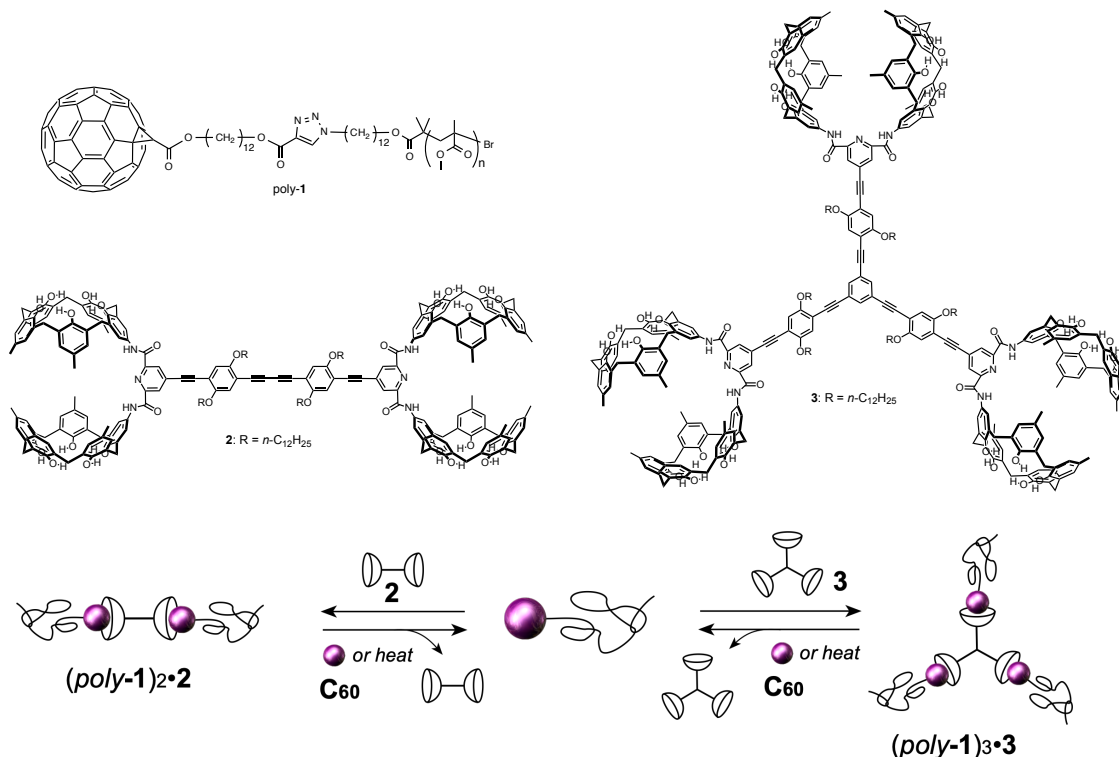


図2. (上) poly-1 およびホスト分子 2, 3 の構造。(下) ホストゲスト錯形成の模式図

我々は、この高選択的ホストゲスト錯形成を利用することで、自在に形状変換可能なポリマーが合成できると考え、末端にフラレーンを有するポリメタクリル酸メチル poly-1 および二つのカリックス[5]アレーン部位を有するホモジトピックなホスト分子 2 および三つのカリックス

[5]アレーン部位を有するホモトリトピックなホスト分子 **3** を合成した (図 2 上)。これらを混合することで, poly-**1** のフラーレン部位をホスト分子 **2** および **3** のカリックス[5]アレーン部位が包接することで, (poly-**1**)₂·**2** および (poly-**1**)₃·**3** が生成する (図 2 下)。また, (poly-**1**)₂·**2** および (poly-**1**)₃·**3** は熱もしくは競合ゲスト分子を加えることで解離し, poly-**1** が生成すると考えられる。

4. 研究成果

poly-**1** とホスト分子 **2** および **3** の溶液中での会合は紫外可視吸収スペクトル測定, 蛍光スペクトル測定, DOSY 測定, SEC 測定により確認した。続いて, (poly-**1**)₂·**2** および (poly-**1**)₃·**3** が生成していることを調べるために, 粘度測定および DLS 測定を行った (図 3)。

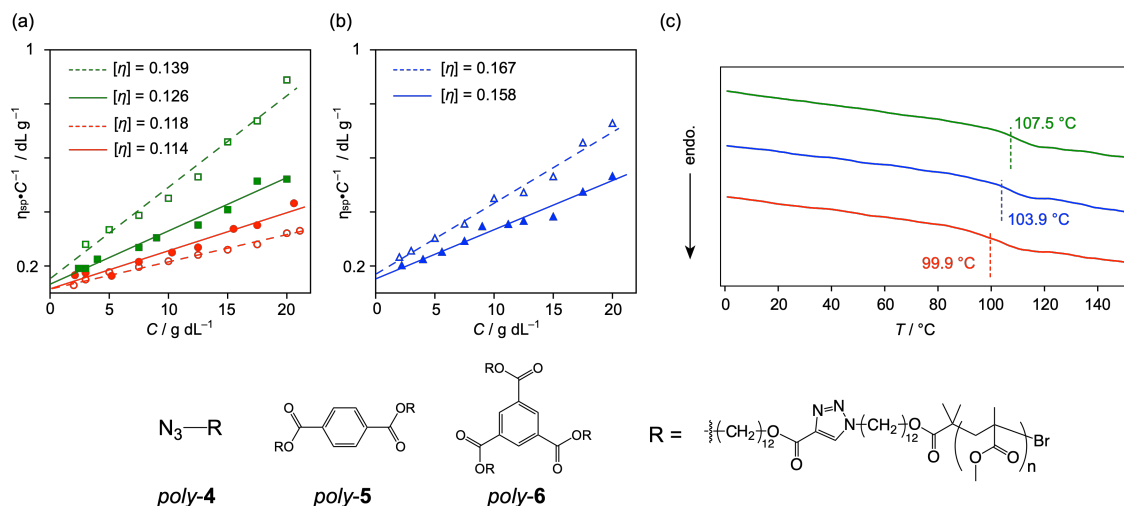


図 3. (a, b) poly-**1** (red open circle), (poly-**1**)₂·**2** (blue open triangle), (poly-**1**)₃·**3** (green open square), poly-**4** (red filled circle), poly-**5** (blue filled triangle), poly-**6** (green filled square) の Huggins プロット (c) poly-**1** (赤), (poly-**1**)₂·**2** (青) および (poly-**1**)₃·**3** (緑) の DSC カーブ

poly-**1**, poly-**1** とホスト分子 **2** の混合物, poly-**1** とホスト分子 **3** の混合物の固有粘度を求めたところ, それぞれ 0.118, 0.167, 0.139 dL g^{-1} との値が得られた。これらの値はそれぞれのモデル化合物 poly-**4**, poly-**5**, poly-**6** の固有粘度 0.114, 0.158, 0.126 dL g^{-1} と近い値であったことから, 分子量の大きい (poly-**1**)₂·**2** および星型の (poly-**1**)₃·**3** の生成が示唆された。また, DSC 測定により poly-**1**, poly-**1** とホスト分子 **2** の混合物, poly-**1** とホスト分子 **3** の混合物のガラス転移温度を求めたところ, 分子量に依存してガラス転移温度が大きくなる様子が見られた。ポリメタクリル酸メチルのガラス転移温度は分子量に比例することから, (poly-**1**)₂·**2** および星型の (poly-**1**)₃·**3** の生成が示唆された。

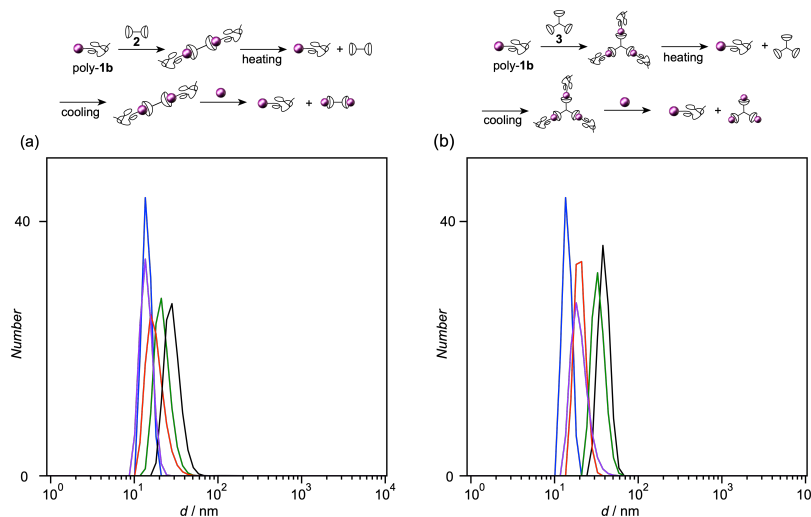


図 4. Poly-**1b** の流体力学直径 (d) の連続的变化。Poly-**1b** at 25 °C (青), Poly-**1b** + (a)**2** or (b)**3** at 25 °C (黒), Poly-**1b** + (a)**2** or (b)**3** at 60 °C (赤), Poly-**1b** + (a)**2** or (b)**3** at 25 °C (緑), Poly-**1b** + (a)**2** + C₆₀ or (b)**3** + C₆₀ at 25 °C (紫)

続いて, 連続的なポリマーの形状変換を調べるために, DLS 測定により poly-**1** の流体力学直径の変化を観察した (図 4)。その結果, poly-**1** の流体力学直径はホスト分子 **2**, **3** を加えることで上昇し, 熱や C₆₀ 分子を加えることで減少した。この結果から, poly-**1** は熱や競合ゲスト分子を加えることで, 可逆的に形状を変化させることが明らかになった。

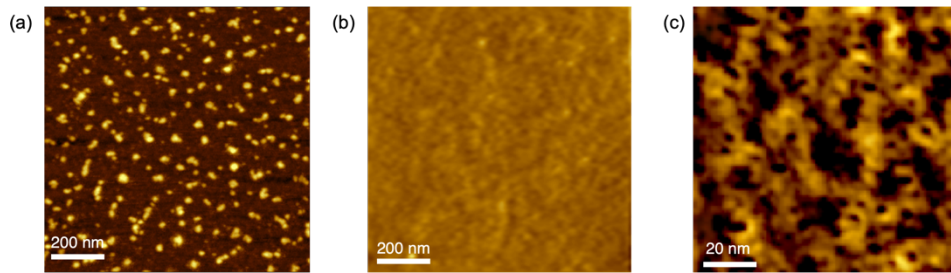


図5. poly-1, (poly-1)₂·2, (poly-1)₃·3 の AFM 像

最後に、これらのポリマーの固体状態での形態を詳細に調べるため、AFMを用いた直接観察を行った(図5)。poly-1のAFM画像には凝集像が観測された。これは、フラーレンの凝集性によるものと考えられる。一方、poly-1とホスト分子2の混合物のAFM画像は均質な高さの無い形態が観測された。この形態はポリメタクリル酸メチルによく見られるAFM像であり、ホスト分子2によって、フラーレン部位が包接されたことで、凝集が解け、このような形態を形成したのではないかと考えた。また、poly-1とホスト分子3の混合物のAFM画像はハニカム様の形態が観測された。これは、剛直な分子骨格をもつホスト分子3の分枝構造によるものだと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takehiro Hirao, Kazushi Fukuta, Takeharu Haino	4. 巻 53
2. 論文標題 Supramolecular Approach to Polymer-Shape Transformation via Calixarene-Fullerene Complexation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3563 ~ 3570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00621	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 Haino Takeharu, Hirao Takehiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Supramolecular Polymerization and Functions of Isoxazole Ring Monomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 574 ~ 584
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1246/cl.200031	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 Hirao Takehiro, Tsukamoto Hidemi, Ikeda Toshiaki, Haino Takeharu	4. 巻 56
2. 論文標題 AIE-active micelles formed by self-assembly of an amphiphilic platinum complex possessing isoxazole moieties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1137 ~ 1140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC07819C	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 Hirao Takehiro, Hisano Naoyuki, Akine Shigehisa, Kihara Shin-ichi, Haino Takeharu	4. 巻 52
2. 論文標題 Ring-Chain Competition in Supramolecular Polymerization Directed by Molecular Recognition of the Bisporphyrin Cleft	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6160 ~ 6168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01012	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 Hirano Kyohei, Ikeda Toshiaki, Fujii Naoka, Hirao Takehiro, Nakamura Masashi, Adachi Yohei, Ohshita Joji, Haino Takeharu	4. 巻 55
2. 論文標題 Helical assembly of a dithienogermole exhibiting switchable circularly polarized luminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10607 ~ 10610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC05253D	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 平尾岳大、灰野岳晴	4. 巻 74
2. 論文標題 分子スイッチの合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学	6. 最初と最後の頁 72-73
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 岩部佳樹, 平尾岳大、灰野岳晴
2. 発表標題 キラルなテトラキスカリックス[5]アレーンホスト分子とダンベルフラレン分子の会合により生じる重合構造
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩部佳樹, 平尾岳大、灰野岳晴
2. 発表標題 ダンベル型フラレンとキラルなテトラキスカリックス[5]アレーンの会合により生じる重合構造
3. 学会等名 第33回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takehiro Hirao, Hiroaki Kudo, Tomoko Amimoto, Takeharu Haino
2. 発表標題 Self-Sorting-Directed Supramolecular Terpolymerization
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平尾岳大・久野尚之・木原伸一・秋根茂久・灰野岳晴
2. 発表標題 トリニトロフルオレノン部位とビスポルフィリンクレフトをアルキル鎖で連結したヘテロジトピック分子の超分子重合
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田和志・平尾岳大・灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[5]アレーンの分子認識によるフラレーンをもつポリマーの構造制御
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takehiro Hirao, Naoyuki Hisano, Shin-ichi Kihara, Shigehisa Akine, Takeharu Haino
2. 発表標題 Mechanistic consideration on supramolecular polymerization of heteroditopic monomers possessing bisporphyrin cleft and trinitrofluorenone
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takehiro Hirao
2. 発表標題 Supramolecular Polymers Formed by Molecular Association of Bisporphyrin and Trinitrofluorene
3. 学会等名 15th IUPAC International Conference on Novel Materials and Their Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田真也・平野喬平・塚本英視・池田俊明・平尾岳大・灰野岳晴
2. 発表標題 ビス(フェニルイソオキサゾリル)ベンゼン誘導体を配位子にもつプラチナ()の合成と機能
3. 学会等名 第36回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平尾岳大・久野尚之・木原伸一・秋根茂久・灰野岳晴
2. 発表標題 ホスト部位とゲスト部位を様々な長さのアルキル基で連結したHead-to-Tail型分子の超分子重合
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 新田菜摘・平尾岳大・角田優太・灰野岳晴
2. 発表標題 自己集合カプセルの特異な分子認識を利用した超分子グラフト共重合体
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 藤本陽菜, 下山大輔, 平尾岳大, 灰野岳晴
2. 発表標題 四本のアルキル鎖で連結されたビスキャピタンド分子の合成と分子認識
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Hisano, T. Hirao, S. Akine, S.-i. Kihara, T. Haino
2. 発表標題 Ring-chain mechanism in supramolecular polymerization through molecular recognition of bisporphyrin cleft and trinitrofluorenone
3. 学会等名 The 16th Nano Bio Info Chemistry Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田和志・平尾岳大・灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[5]アレーンとフラレーンの分子認識により制御されるPMMAの構造制御
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井直香・灰野岳晴・平尾岳大
2. 発表標題 キラルなテトラキスポルフィリンの自己集合により形成されるらせん超分子ポリマー
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福田和志・平尾岳大・灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[5]アレーンとフラレーンの分子認識により制御されるPMMAの構造制御
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. HISANO, L. N. Duy, T. HIRAO, T. HAINO
2. 発表標題 Development of supramolecular network polymer through molecular recognition of bisporphyrin cleft
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takehiro Hirao, Hidemi Tsukamoto, Toshiaki Ikeda, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Self-Assembly of a Platinum Complex with Phenylisoxazole Moieties Possessing TEG Chains
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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