

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550120

研究課題名（和文） 交互ヘテロ環状ホスト高分子を基とした特異的反応場の創成

研究課題名（英文） Construction of Specific Reaction Media Using Alternating Polymer Consisting of Hetero-Macrocyclic Host Molecules

研究代表者

中本 義章 (NAKAMOTO YOSHIAKI)

金沢大学・自然科学研究科・特別研究員

研究者番号：20019772

研究成果の概要（和文）：

Calix[4]arene と Calix[6]arene が交互に連結した交互共重合体の合成を行った。得られた高分子は、ゲスト分子として Fluoranthene を包接することが分かった。また、CD のゲスト部位であるデシル基と Cucurbit[7]uril のゲスト部位であるビオロゲン基を側鎖に有する感温性ポリマーの合成を行った。 $\alpha$ -CD または CB7 を加えた場合、 $\alpha$ -CD、CB7 がポリマーの集合を阻害するため LCST が上昇した。一方 $\gamma$ -CD を加えると、 $\gamma$ -CD とデシル基との 1:2 包接錯体が架橋剤の役割を果たし、ポリマーの集合が誘発されるため LCST が下降した。

研究成果の概要（英文）：

We synthesized a novel alternating copolymer composed of calix[4]arene and calix[6]arene. Compared to the model compounds of calix[4]arene and calix[6]arene, the alternating copolymer strongly captured fluoranthene because of multipoint host-guest interactions between the calixarenes in the alternating copolymer and fluoranthene. We also synthesized novel thermo-sensitive polymer carrying two stations of decyl and viologen moieties at the side chain. The polymer was prepared by radical copolymerization of N-isopropylacrylamide and styrene derivative having decyl and viologen moieties. The decyl and viologen moieties of the polymer formed host-guest complex with  $\alpha$ -cyclodextrin and cucurbit[7]uril, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：高分子合成、超分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：環状ホスト分子、ホスト-ゲスト包接錯体、交互共重合、濁点、蛍光

## 1. 研究開始当初の背景

生体は、自己組織的にミセルやチューブ状などの、精微でソフトな分子・ナノレベルの超分子構造を形成し、それにより、生命活動に不可欠なエネルギーや情報の保存・伝播等、極めて高度な機能を発現している。このような機能を示す超分子は、分子間相互作用により多数の分子から構成されている。さらに、より高機能で精巧な超分子の形成には、「鍵と鍵穴」の関係にある特異的な水素結合や、1種ではなく多種の分子間相互作用が多点的に働く必要がある。(例えば、DNAは異なる鎖のアデニンとチミン、グアニンとシトシンがそれぞれ特異的な水素結合によって、相補的な塩基対を形成することで2重らせん構造を形成している。)

## 2. 研究の目的

本研究では、このように生体内で見られる「鍵と鍵穴」の関係にある特異的な水素結合」と似通った、「環状ホスト分子の空洞の大きさに応じた選択的なゲスト分子認識」に注目し、環サイズの異なる2種類の環状ホスト分子を規則的に配列した新規高分子の合成を行う。本研究で用いるシクロデキストリン(CD)、カリックスアレーンやクルビツリルなどの環状ホスト分子は、その空洞の大きさに適合したゲスト分子のみを選択的に空洞内部に取り込む。例えばCDは、空洞の大きさの順に $\alpha$ -CD(0.45 nm)、 $\beta$ -CD(0.7 nm)、 $\gamma$ -CD(0.85 nm)と呼ばれ、その空洞の大きさに合ったゲスト分子のみを選択的に取り込む。またカリックスアレーンは、4位に置換基をもつフェノールとホルムアルデヒドとの縮合反応により、容易に4、6、8員環の環状物を得ることができ、上述のCDと同様に、その空洞内部の大きさにあったゲスト分子や、種々の金属イオンを取り込むことができる。本研究では、環のサイズが異なる環状ホスト分子を主鎖上に交互に連結した、交互ヘテロ環状ホスト高分子及の合成を行う。さらに用いた2種の環状ホスト分子に対応した2種のゲスト分子を用い、交互ヘテロ環状ホスト高分子を特異的の反応場として利用する。例えばゲスト分子として、電子受容性分子と電子供与性分子を用いると、環状ホスト分子に包接された電子受容性分子の隣には必ず、異なる環状ホスト分子に包接された電子供与性分子が存在すると予想され、効率的な電子移動

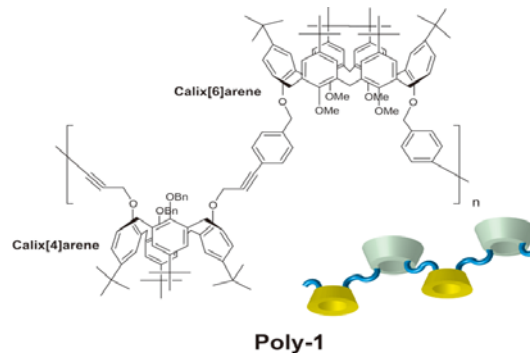
が起こると期待できる。これまでに様々な環状ホスト分子を含む高分子が合成されてきたが、1種の環状ホスト分子を構成単位とする研究がほとんどであった。一方、本研究で合成する高分子は、環サイズの異なるヘテロな環状ホスト分子が交互に配列している、非常に特殊な構造を有しており、従来にない分子認識機能を示すと考えられる。DNAは、相補的な水素結合を形成する4種の核酸塩基とリン酸が交互に連結した高分子である。一方、本研究で合成する高分子は、環サイズにより特異的な分子認識を示す、2種のヘテロ環状分子が交互に連結した高分子であり、相補的な認識部位を交互に連結したDNAを人工的に模倣した構造であるともいえ、非常に興味深い。

また、ヘテロなゲスト分子を側鎖に導入した感温性高分子の合成を行い、対応するホスト分子を加えた際の曇点の変化を測定する。環状ホスト分子とゲスト分子の組み合わせにより、自在に曇点を制御することのできると期待される。

## 3. 研究の方法

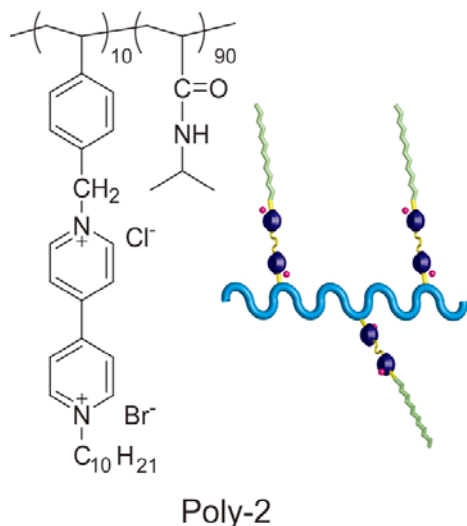
①交互にヘテロ環状ホスト分子を主鎖に有した共重合体の合成

Calix[4]arene にアセチル基を2個導入した Calix[4]arene monomer と、Calix[6]arene にブromoベンジル基を2個導入した Calix[6]arene monomer を合成した。得られたモノマーを1:1で混合し、萩原一園頭反応により、Calix[4]arene と Calix[6]arene が交互に連結した交互共重合体 Poly-1 を合成した。



## ②側鎖に2つのステーションを有する感温性高分子の合成

シクロデキストリンのゲスト部位であるデシル基と、ククルビツリルのゲスト部位であるピオロゲン基を側鎖に導入したモノマーを合成した。得られたモノマーとイソプロピルアクリルアミドとの共重合により、2つのゲスト部位を側鎖に導入した感温性高分子 Poly-2 を得た。



## 4. 研究成果

### ①交互にヘテロ環状ホスト分子を主鎖に有した共重合体の合成

萩原-園頭反応により重合を行ったところ、重量平均分子量 7,100、分散度 1.62 の Poly-1 を得ることができた。

ゲスト分子として Fluoranthene を使い、Poly-1 のホスト機能を調べた。一定量の Fluoranthene に Poly-1 を添加していったところ、Fluoranthene 由来の蛍光が大きく減少した。この会合を 1:1 として会合定数を算出したところ、 $2,700 \text{ M}^{-1}$  であることが分かった。一方、Poly-1 の構成単位であるユニットモデルを用いた場合、Fluoranthene の蛍光はほとんど変化しなかった。ユニットモデルでは Fluoranthene を包接することができないためだと考えられる。これらより、Poly-1 は多点的に、Fluoranthene と相互作用を形成していると考えられる。

### ②側鎖に2つのステーションを有する感温性高分子の合成

Poly-2 に  $\alpha$ -CD を加えた際には、デシル基由来のピークが、CB7 を加えたときはピオロゲン由来のピークがシフトした。これにより、Poly-2 のデシル基と  $\alpha$ -CD、ピオロゲン基と CB7 がそれぞれ相互作用していることが分かった。温度上昇による Poly-2 溶液の透過率変化を測定したところ、LCST は  $36.4^\circ\text{C}$  に存

在していることが分かった。また、 $\alpha$ -CD、CB7 を加えた場合、 $\alpha$ -CD、CB7 が Poly-2 の集合を阻害するため LCST が上昇した。一方  $\gamma$ -CD を加えると、 $\gamma$ -CD とデシル基との 1:2 包接錯体が架橋剤の役割を果たし、Poly-2 の集合が誘発されるため LCST が下降した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

1. Synthesis and Host-Guest Property of Alternating Copolymer Constituted of Calix[4]arene and Calix[6]arene in Main-Chain

Ogoshi, T.; Nishida, Y.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.

*Polym. Chem.* **2010**, *1*, 203-206.

2. Chemically-Responsive Supramolecular Assemblies of Pyrene- $\beta$ -Cyclodextrin Dimer

Ogoshi, T.; Hashizume, M.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.

*Langmuir* **2010**, *26*, 3169-3173.

3. Side-Chain Polypseudorotaxanes with Hetero-Macrocyclic Receptors of Cyclodextrins (CDs) and Cucurbit[7]uril (CB7): Their Contrast Lower Critical Solution Temperature Behavior with  $\alpha$ -,  $\gamma$ -CDs and CB7

Ogoshi, T.; Masuda, K.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.

*Macromolecules* **2009**, *42*, 8003-8005.

〔学会発表〕 (計 3 件)

1. 側鎖型 2 ステーションポリマーを基にした超分子構造の構築、増田和幸、生越友樹、山岸忠明、2010年9月6日、金沢市文化ホール

2. Side-Chain Polypseudorotaxanes with Hetero-Macrocyclic Receptors of Cyclodextrins (CDs) and Cucurbit[7]uril (CB7): Their Contrast Lower Critical Solution Temperature Behavior with  $\alpha$ -,  $\gamma$ -CDs and CB7. Ogoshi, T.; Masuda, K.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y., The 15<sup>th</sup> International Cyclodextrin Symposium, 2010年5月10日、オーストリア、ウィーン

3. 2つのステーションを導入した新規感温性高分子の合成とその特性、増田和幸、生越友樹、山岸忠明、中本義章、2009年8月27日、新潟大学工学部

〔その他〕

ホームページ等

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab3/lab3.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中本 義章 (NAKAMOTO YOSHIAKI)  
金沢大学・自然科学研究科・特別研究員  
研究者番号：20019772

### (2) 研究分担者

山岸 忠明 (YAMAGISHI TADA-AKI)  
金沢大学・物質化学系・教授  
研究者番号：90220251

生越 友樹 (OGOSHI TOMOKI)  
金沢大学・物質化学系・准教授  
研究者番号：00447682