

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350059

研究課題名（和文） 高分子多重らせんをベースとする精密超分子の創製

研究課題名（英文） Creation of new supramolecules based on multi-stranded polymer chains

研究代表者

熊木 治郎 (KUMAKI JIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00500290

研究成果の概要（和文）：我々は、高倍原子間力顕微鏡観察(AFM)により、立体規則性ポリメチルメタクリレート(PMMA)が形成するステレオコンプレックスが、高分子鎖が多重らせんを形成した超分子構造であることを既に見出している。高分子鎖多重らせんを用いれば、今までと全く異なる新規な超分子が設計できる可能性がある。本研究では、分子量分布の無い均一PMMA ブロックからなるステレオジブロックを合成し、得られたステレオコンプレックスの構造を AFM を用いて検討し、1次構造がステレオコンプレックスの構造に与える影響について検討を行った。また多重らせんではなく、分子が交互にパッキングするポリ乳酸系のステレオコンプレックスについても AFM を用いて検討を行い、分子像の観察に成功するとともに、構造の形成機構について議論した。

研究成果の概要（英文）：We previously found that the stereocomplex formed from stereoregular poly(methyl methacrylate)s (PMMA) are a supramolecule composed of a multi-stranded helix of the polymer chains by direct observation with high-resolution atomic force microscopy. The multi-stranded helix can be a building block of new polymeric supramolecular structures. In this study, we synthesized stereoblock copolymers composed of uniform isotactic and syndiotactic PMMAs, and the resultant stereocomplexes were evaluated by AFM and the effect of the primary structures on the stereocomplexes was discussed. Stereocomplex of poly(lactic acid), which is not a multistranded helix but alternative packing of chiral PLAs, was also studied. The molecular image of the PLA stereocomplex was successfully observed by AFM and the mechanism of stereocomplex formation of PLAs was discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2010年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2011年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：非共有結合高分子、原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

複数の分子が金属配位結合や水素結合などの非共有結合で精密に組織化した「超分子」は、通常の方法では合成が難しい高度な

機能を有する分子を創出できることから、世界中で活発に研究が進められている。しかしながら、典型的な超分子は、金属配位結合や水素結合などを用いて高度に設計された低

分子化合物を構成単位として用いるのが一般的であり、純粋な高分子特有の相互作用を用いる超分子構造はほとんどない。

イソタクチックおよびシンジオタクチックポリメチルメタクリレート(it-, st-PMMA)は、極性溶媒、固体、あるいは水面上の単分子膜中でステレオコンプレックスを形成することが知られている。その構造は、X線構造解析を元に it-PMMA の回りを st-PMMA のらせんが緩く巻いた合成高分子で唯一の相補的な2重らせんの構造と推定され、高分子科学者の注目を集めてきたがX線の散乱スポット数も限られることからその構造は半世紀以上明確ではなかった。研究代表者らは、Langmuir-Blodgett (LB) 法で作成したステレオコンプレックスを原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、初めて分子構造を直接観察することに成功した(図1)。観察の結果、ステレオコンプレックスは確かに多重らせん構造であるが、従来考えられてきた2重らせんではなく it-PMMA の2重らせんが st-PMMA の1重らせんに包接された3重らせん構造であることを明確にした(Kumaki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5348 (2007))。

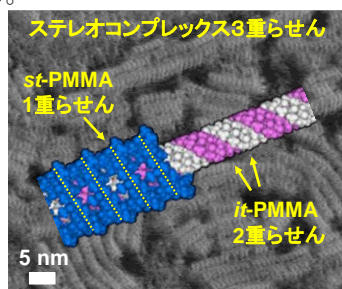


図1 水面上の it-, st-PMMA(1/2)混合単分子膜を圧縮して得た PMMA ステレオコンプレックスの高倍 AFM 位相像。マイカに一層積層。模式図は、3重らせん分子モデル。

さらに、本課題の研究分担者と伴に分子量分布のない、it-, st-PMMA の均一ポリマーを用いて検討を行い、①ステレオコンプレックスが分子量に応じた明確なサイズを持った熱力学的に安定な超分子構造として形成されていること、②そのサイズから、2本の it-PMMA が2重らせんを形成し、その回りを st-PMMA が巻いていることを明らかにした(Kumaki, et al. *JACS* **130**, 6373 (2008))。さらに驚くべき事に、it-PMMA として長さの異なるものを混合して用いた場合に、it-PMMA が同じ分子量の it-PMMA を認識して選択的に2重らせんを形成することがわかった。超分子化学の常識では、分子量認識 (Self Sorting) をして多重らせんを組む場合には、モノマー毎に金属配位結合 (Helicate) や水素結合 (ペプチド核酸) が必須と考えられており、弱い van der Waals 力で形成されるステレオコンプレックスで分子

量認識が起こることは、従来の常識を覆しており、この観察結果は多重らせんそのものに分子認識能があることを初めて明確に示したものである。

2. 研究の目的

本研究では、精密に合成した均一ステレオブロック共重合体等を用いて、ステレオコンプレックスを形成させ、超分子多重らせんの形成メカニズムの解明と新規高分子超分子構造の創製を実証する。併せて、多重らせん系以外の高分子相互作用を用いた、新しい高分子超分子構造の探索についても検討を進める。

3. 研究の方法

(1) ステレオブロック共重合体を用いた多重らせん構造の形成

高分子をベースとする超分子構造の場合には、低分子と異なる高分子特有のアプローチが可能である。その代表的なものがブロック共重合体である。ここでは、均一 it-, st-PMMA からなるステレオブロック共重合体を合成し、どのような超分子構造ができるか検討し、高分子をベースとする超分子構造の高分子特有の設計指針を得る。

(2) 高分子多重らせん構造以外の高分子超分子構築系の探索

ポリ乳酸(PLA)は、D体(PDLA)とL体(PLLA)を混合するとステレオコンプレックスを形成することが知られている。これは多重らせんとは異なり、分子鎖が交互にパッキングすることにより形成されると報告されている。多重らせんに寄らない構造形成として、PLAの結晶化、ステレオコンプレックス形成についてもLB法を用いて検討を行う。併せて、PLAとヘテロステレオコンプレックスを形成することが最近報告されたポリ(2-ヒドロキシブチレート)(P2HB)とのブレンドについても検討を行う。

4. 研究成果

(1) ステレオブロック共重合体を用いた多重らせん構造の形成

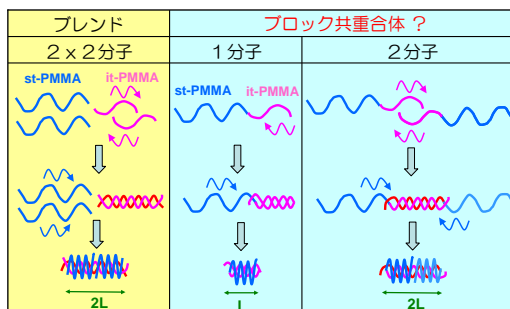


図2 ブロック共重合体から想定されるステレオコンプレックスの構造

図 2 に it-PMMA と 2 倍の長さを持つ st-PMMA 分子からステレオコンプレックスが形成されたと考えた場合に予想される構造を示した。なお、ステレオコンプレックスは it/st=1/2 のストイキオメトリーで形成されるため、この組み合わせで定量的にステレオコンプレックスが形成される。ブレンド系は、以前の結果から、it-PMMA 2 分子で 2 重らせんを形成し、さらに st-PMMA がその周囲に巻きつき、ステレオコンプレックスが形成される。ブロック共重合体の場合は、どうなるのだろうか。it-PMMA ブロック鎖 1 本から 2 重らせんを形成する場合と、2 本で形成される場合では、得られるステレオコンプレックスの長さが大きく異なる。また、2 分子から形成される場合は、it-PMMA 鎖が互いに逆から巻きつかないと、きれいに st-PMMA ブロックを巻きつけることができない。ブロック共重合体では、超分子的にステレオコンプレックスを形成せず、多分子の凝集体が形成される可能性もある。

合成した均一ステレオジブロック共重合体の構造を図 3 に示した。it-, st-PMMA はそれぞれ立体選択的アニオンリビング重合で重合した後、超臨界クロマトグラフで分取し、片末端に水酸基を持つ均一ポリマーを得た。その後、1,3,5-tricarbonyl trichloride でカップリングし、反応混合物を再び超臨界クロマトグラフで分離し、重合度、32 と 35 の表題ステレオジブロック共重合体を得た (Nishiura, et al. *Polym. J.* **42**, 868 (2010))。

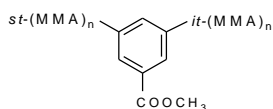


図 3 ステレオジブロック共重合体 (n=32,35)

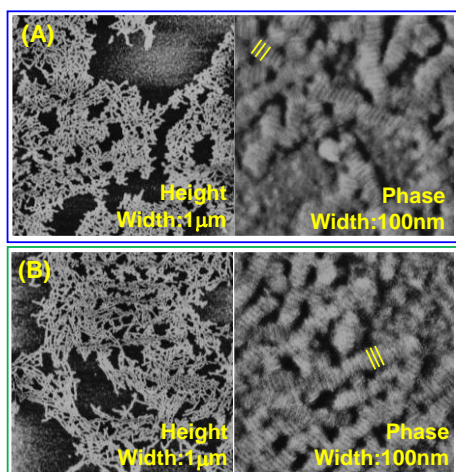


図 4 (A)it-(MMA)₃₅-b-st-(PMMA)₃₅ 単体、および (B)st-(MMA)₃₂ との 1/1 混合物、のステレオコンプレックス高倍 AFM 位相像。黄線がステレオコンプレックス分子。

図 4 には、(A)it-(MMA)₃₅-b-st-(PMMA)₃₅ 単体、および(B)it-(MMA)₃₂ との 1/1 混合物、から LB 法で作成したステレオコンプレックスの AFM 像を示した。ここで用いているステレオジブロック共重合体は、it/st=1/1 でストイキオメトリーが本来のステレオコンプレックスからずれるため、(B)では st-PMMA ホモポリマーをブレンドして、ストイキオメトリーを合わせている。黄線で示したように特定の長さを持ったステレオコンプレックスが生成し、不規則ながらラメラ状に凝集していることがわかる。

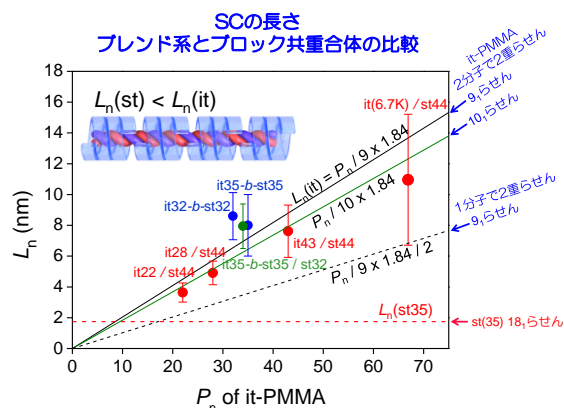


図 5 ステレオコンプレックスの長さの it-PMMA 重合度依存性

以前の検討から、ステレオコンプレックスの長さは、it-PMMA、st-PMMA のらせんの長さの長い方に支配されて決まることがわかっている。詳細は省略するが、st-PMMA のらせんは大きな管を形成するため it-PMMA より短く、本実験条件では、it-PMMA がステレオコンプレックスの長さを決定する領域にある。図 5 には、以前の均一ホモポリマーのブレンド系の結果を赤丸で示した。it-PMMA が 2 本で 2 重らせんを形成して長さを決め、その周りを短い st-PMMA のらせんが巻いていると考えられる (模式図)。今回測定したステレオブロックのデータを青丸で、ステレオブロック/st-PMMA ブレンド系の結果を緑丸で示した。ややホモポリマー系に比べて長さが長いものの、ほぼホモポリマー系と同程度の長さを有しており、ステレオブロック共重合体の場合も基本的に it-PMMA ブロックが 2 分子でらせんを巻き、その周りを st-PMMA が巻いていると考えてよい。

以上の結果からブロック共重合体からのステレオコンプレックス形成のメカニズムをまとめると、図 6 のようになる。ブロック共重合体、ブロック共重合体/st-PMMA ブレンド、いずれの場合も、it-PMMA ブロック 2 本で 2 重らせんを形成し、それを埋め合わせるように st-PMMA ブロック、もしくは

それと st-PMMA ホモポリマーが巻きつき、ステレオコンプレックスを形成している。ストイキオメトリーのずれているブロック共重合体単体の場合でも、巧みにステレオコンプレックスが形成されていることがわかる。また、ブレンド系の場合など、it-PMMA が同一の方向から2重らせんを形成すると、st-PMMA をうまく巻くことが難しいため、it-PMMA は絵に描いたように、2本の分子が逆方向から2重らせんを形成していると想像される。

ステレオブロック共重合体からのSC形成

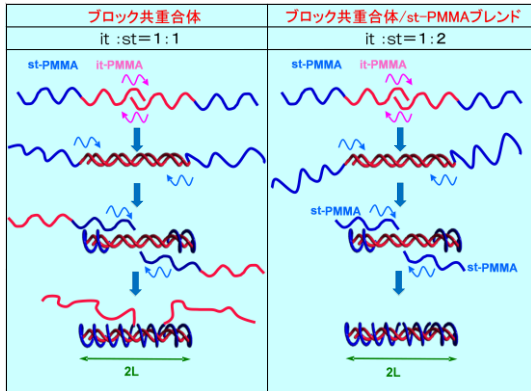


図6 ステレオブロック共重合体からのステレオコンプレックス形成 (推定図)

以上、ステレオジブロック共重合体からのステレオコンプレックス形成を検討し、PMMA ステレオコンプレックスが、ストイキオメトリーのずれや、ブロック共重合体という1次構造の制約にも関わらず、極めて巧みに多重らせんを形成することが確認された。多重らせん構造そのものが、熱力学的に有効な超分子構造の形成ユニットとなりうるということが確認できたものと考えられる。

(2) 高分子多重らせん構造以外の高分子超分子構築系の探索

①ポリ乳酸 (PLA) 系

PLA は、単分子膜中で伸び切り鎖結晶を形成すること (Suolong, et al., *Langmuir*, **22**, 5969 (2006))、PLLA/PDLA 混合膜でステレオコンプレックスを形成することが報告されているが、分子量が異なるものが、どのように自己組織化するか等、構造形成に不明な点が多い。ここでは、多重らせんではない自己組織化の例として PLA 系の検討を行った。

図7にPDLAを9mN/mに圧縮して結晶化させ、マイカに一層移し取ったAFM像を示した。分子量に応じた幅を持ったラメラを形成していることがわかる。図8にはラメラの幅、ラメラ間の間隔をPLAの分子量に対してプロットした。非晶部分を含めたラメラの

間隔は、PLAが伸び切り鎖を形成しているとする0.29nm/monomerのラインとよく一致しており、PLAが伸び切り鎖のラメラ結晶を形成していることが確認された。

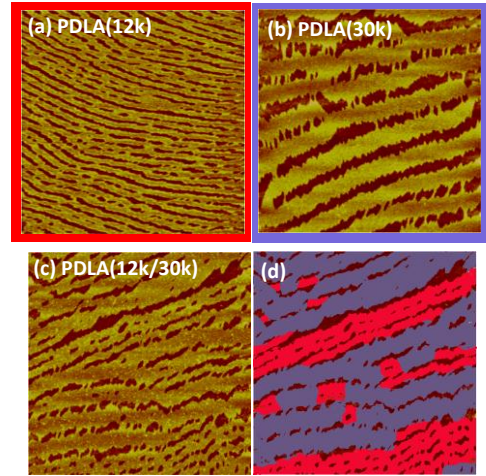


図7 (A)PDLA(12k), (b)PDLA(30k), (c,d) PDLA (12k/30k=1/1 mol/mol) LB膜のAFM高さ像. 9mN/m.

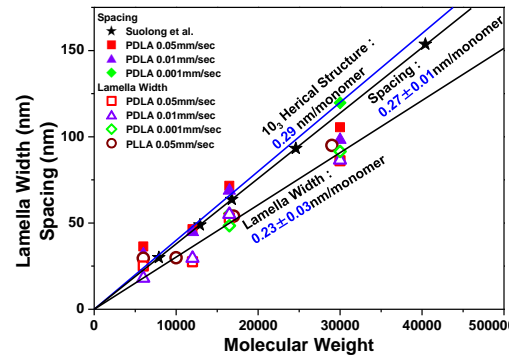


図8 ラメラ幅、ラメラ間隔のPLA分子量依存性.

それでは、分子量の異なるPLAをブレンドした場合、どのような結晶が形成されるのだろうか。図7(c)には、PDLA(12k)/PDLA(30k)を等モル量混合した結果を示した。(d)に色分けしたように、分子量の異なるポリマーがそれぞれ独立に結晶を形成しており、分子量を認識して結晶化することがわかった。PLAの表面圧-面積曲線では結晶化転移の分子量依存性はわずかであるにも関わらず、分子量分別が行なわれることが自己組織化のメカニズムを考える上で興味深い。

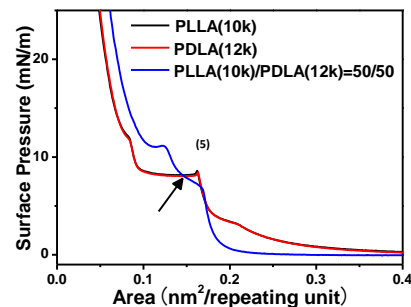


図9 PLLA(10k), PDLA(12k)及びその等量ブレンドの表面圧-面積曲線

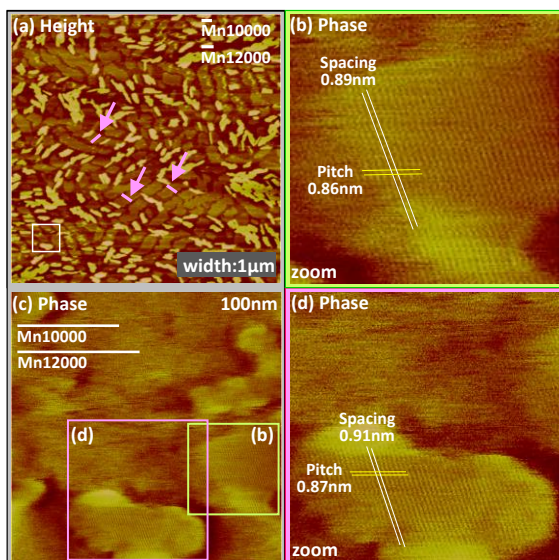


図 10 図 9 矢印の位置で積層した PLLA(10k)/PDLA(12k)等量混合膜の AFM 像

図 9 には、PLLA, PDLA 及び、その等量混合膜の表面圧-面積曲線を示した。ブレンド物は単体と明らかに異なっており、ステレオコンプレックスが形成されていることを示唆している。混合膜は圧縮前から微結晶を示し、圧縮に従いラメラ状になり、さらにその上にラメラが積層を始める (図 10(a))。ラメラの幅は、PDLA(12k)の 3₁らせんの伸び切り鎖の幅 (図 10a, ピンク線 (矢印)) とよく一致している。下層 (図 10b)、上層 (図 10d) の結晶とも分子像の観察が可能であり、PLA ステレオコンプレックスの結晶パラメータ (分子間距離: 0.92nm、らせんピッチ: 0.87nm) と良く一致している。この結果は、PLA ステレオコンプレックスの分子像を初めて AFM 観察することに成功したものである。

以上、PLA 系は、多重らせんを形成せず、伸び切り鎖が凝集する系であるが、分子量分別を行い結晶化すること、ステレオコンプレックスが水面に展開した直後に形成されていること、伸び切り鎖でラメラ状に形成されること、分子像の観察が可能であることがわかった。今後は、本系を活用した新たな自己組織化構造の設計を検討したいと考えている。

② PLA/P(2HB)ステレオコンプレックス系

最近、辻らは、P(2HB)は P(S-2HB)と P(R-2HB)のブレンドキャスト膜においてホモステレオコンプレックスを形成すること、また、P(2HB)/PLA のブレンドでは異なるキラリティーを持つ P(S-2HB)と PDLA (poly[(R)-lactide])に相当をブレンドするとヘテロステレオコンプレックスを形成することを DSC や X 線回折から、明らかにした (図 11) (Tsuji, et al. *Macromolecules* **42**,

7263 (2009); *Biomacromolecules*, **11**, 252 (2010))。

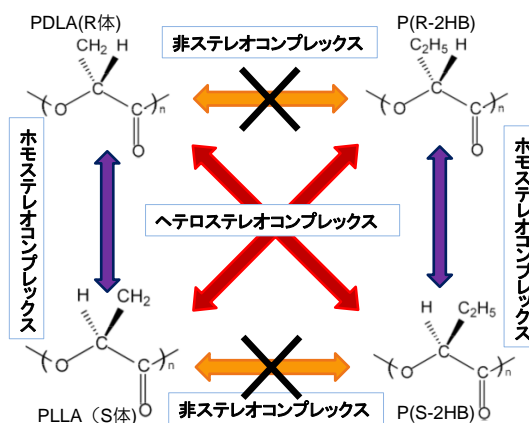


図 11 P(2HB)のホモステレオコンプレックス、PLA/P(2HB)ヘテロステレオコンプレックスの模式図。

P(2HB)が良好な単分子膜を形成すると期待されることから、同様に LB 膜を用いてホモ、ヘテロステレオコンプレックスの形成を検討し、表面圧-面積曲線、AFM 観察からそれぞれホモステレオコンプレックス、立体規則性の異なる PLA/P(2HB)の組み合わせでヘテロステレオコンプレックスが形成されることを確認した。また、PLA 系と同様、ステレオコンプレックスの分子像を初めて観察することに成功した (*Polym. Prepr., Jpn.*, **60**, 3304 (2011))。

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 5 件)

- ① Kouki Sugihara, Jiro Kumaki, Visualization of Two-Dimensional Single Chain Conformations Solubilized in Miscible Polymer Blend Monolayer by Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 6561-6568 (2012). [査読有]
- ② 熊木 治郎, 合成高分子の高分解能原子間力顕微鏡観察, *ネットワークポリマー*, **33**, 42-49 (2012) [査読無]
- ③ Naoyuki Aiba, Yuhtaro Sasaki, Jiro Kumaki, Strong Compression Rate Dependence of Phase Separation and Stereo-complexation between Isotactic and Syndiotactic Poly(methyl methacrylate)s in a Langmuir Monolayer Observed by Atomic Force Microscopy, *Langmuir* **26**, 12703-12708 (2010). [査読有]
- ④ Yuhtaro Sasaki, Naoyuki Aiba, Hiroshi

Hashimoto, Jiro Kumaki, Reversible Hierarchical Phase Separation of a Poly(methyl methacrylate) and Poly(*n*-nonyl acrylate) Blend in a Langmuir Monolayer, *Macromolecules* **43**, 9077-9086 (2010). [査読有]

- ⑤ Takafumi Nishiura, Yoshinori Abe, Tatsuki Kitayama, Uniform poly(methyl methacrylate) stereostars: synthesis, separation and stereocomplex formation, *Polym. J.* **42**, 868-874 (2010). [査読有]

[学会発表] (計 16 件)

- ① 渡邊謙次、熊木治郎, 単分子膜中でのポリ乳酸の結晶化およびステレオコンプレックス形成の AFM 観察, 第 60 回高分子討論会, 2011. 9. 28-30, 岡山大学(岡山県岡山市).
- ② 泉妻孝迪, 熊木治郎, ポリヒドロキシアルカノエート類単分子膜の結晶、ホモ／ヘテロステレオコンプレックス形成 AFM 観察, 第 60 回高分子討論会, 2011. 9. 28-30, 岡山大学(岡山県岡山市).
- ③ Tatsuki Kitayama, Takehiro Kitaura, Masateru Yamazaki, Takafumi Nishiura, Stereochemically Assisted Macromolecular Assembly of Stereostars, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, July 10-15, 2011, Akron, Ohio, USA.
- ④ 増子直也、熊木治郎, ポリペプチド LB 膜の特性と原子間力顕微鏡観察, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011. 5. 25-27, 大阪国際会議場(大阪府大阪市).
- ⑤ 熊木治郎, 高分子の原子間力顕微鏡観察, 高分子学会 10-5 ポリマーフロンティア 21, 2011. 1. 28, 東京工業大学(東京都目黒区). [招待講演]
- ⑥ Takehiro Kitaura, Tatsuki Kitayama, Stereoblock and triblock (co)polymers of (meth)acrylates, Pacificchem 2010, December 15-21, 2010, Hawaii, USA.
- ⑦ Takehiro Kitaura, Tatsuki Kitayama, Specific sequence formation in partial click modification of poly(propargyl methacrylate), Pacificchem 2010, December 15-21, 2010, Hawaii, USA.
- ⑧ 増子直也, 熊木治郎, ポリペプチド LB 膜の特性と原子間力顕微鏡観察, 2010 高分子学会東北支部研究発表会, 2010. 11. 18-19, 山形大学(山形県米沢市).
- ⑨ 熊木治郎, 高分子 LB 膜の高分解能原子間力顕微鏡観察, 高分子学会 10-1 高分子表面研究会, 2010. 10. 22, 東京理科大

(東京都新宿区). [招待講演]

- ⑩ 渡邊謙次、熊木治郎, 単分子膜中でのポリ乳酸の結晶化およびステレオコンプレックス形成挙動, 第 59 回高分子討論会, 2010. 9. 15-17, 北海道大学(北海道札幌市).
- ⑪ 高梨ゆま、西浦崇文、北山辰樹、熊木治郎, 均一ステレオブロック PMMA の単分子膜中におけるステレオコンプレックス形成, 第 59 回高分子討論会, 2010. 9. 15-17, 北海道大学(北海道札幌市).
- ⑫ Jiro Kumaki, High-Resolution Atomic Force Microscopy of Polymer Langmuir-Blodgett Films, 19th MRS-J Symposium, 2009.12.8, Yokohama Media & Communication Center(神奈川県横浜市). [招待講演]
- ⑬ Jiro Kumaki, Supramolecular Helical Structure of Poly(methyl methacrylate) Stereocomplex, The 1st Federation of Asian Polymer Societies (FAPS), Polymer Congress, 2009.10.23, Nagoya Congress Center(愛知県名古屋市). [招待講演]
- ⑭ Tatsuki Kitayama, Synthesis, isolation, and characterization of stereoregular uniform block, star, and cyclic polymethacrylates, 42nd IUPAC Congress, 2009.8.4, Glasgow, UK. [招待講演]
- ⑮ Tatsuki Kitayama, Click reaction on isotactic poly(propargyl methacrylate)—Anchimeric assistance on sequence regulation, Europolymer Conference, 2009.6.1, Gargnano, Italy. [招待講演]
- ⑯ 熊木治郎, 合成高分子の高分解能原子間力顕微鏡観察, 高分子学会 09-1 ナノテクノロジー研究会, 2009 年 6 月 25 日, 東京工業大学(東京都目黒区). [招待講演]

[その他]

ホームページ等

<http://kumaki-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊木 治郎 (KUMAKI JIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00500290

(2) 研究分担者

北山 辰樹 (KITAYAMA TATSUKI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：60135671