

機関番号：13904

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750121

研究課題名（和文）高分子包接錯体形成に基づく分子認識に関する研究

研究課題名（英文）Study on Molecular Recognition through the Inclusion Complex Formation of Helical Polymers

研究代表者

河内 岳大 (KAWAUCHI TAKEHIRO)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70447853

研究成果の概要（和文）：汎用高分子であるポリメタクリル酸メチルのシンジオタクチック体（st-PMMA）は、トルエン中でらせん構造を形成し、その内孔に C_{60} や C_{70} などのフラレーン類を取り込み、結晶性の包接錯体を形成する。本研究では、この分子包接現象について詳細に検討し、st-PMMA のらせん構造がゲスト分子のサイズに応じて柔軟かつ協同的に変化することを明らかにした。このサイズ認識能を利用することで、フラレーン含有煤中から高次フラレーン ($> C_{76}$) を分離精製することが可能である。また、ピレンやフェナントレンなどの多環芳香族炭化水素も st-PMMA のらせんに包接されることを見出し、種々のゲスト分子をらせん内のナノ空間に配列制御できることを明らかにした。st-PMMA との包接錯体形成を利用することで、 C_{60} を極性溶媒に可溶化できることも示した。さらに、高分子反応による高立体規則性ポリメタクリル酸エステルの簡便な合成方法の確立にも成功した。

研究成果の概要（英文）：Syndiotactic poly(methyl methacrylate) (st-PMMA), a stereoregular commodity plastic, can encapsulate fullerenes such as C_{60} and C_{70} within its helical cavity to form a crystalline inclusion complex. We found that the st-PMMA helical cavity formed in toluene recognizes the encapsulated fullerene size and changes its helical structure flexibly depending of the size of guest molecules. On the basis of the preferential encapsulation of st-PMMA, higher fullerenes ($> C_{76}$) were selectively obtained from carbon soot. Moreover, it was found that polycyclic aromatic hydrocarbons such as pyrene and phenanthrene can be encapsulated in the st-PMMA helical cavity, leading to novel crystalline inclusion complexes with unique characteristics based on the arrayed guest species. We also found C_{60} to be soluble in polar solvents when st-PMMA was used as a solubilizing agent; C_{60} dissolves through inclusion complex formation. Furthermore, we developed a facile synthetic procedure of highly stereoregular polymethacrylates with various ester groups as pendants.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子科学

キーワード：機能性高分子、包接錯体、フラレーン、らせん、立体規則性、構造制御

1. 研究開始当初の背景

タンパク質や DNA に代表される生体分子の多くは、 α ヘリックスや二重らせんなどの一方向巻きのかん構造を形成し、その高度な機能の発現に深く関わっている。これら生体分子に倣い、らせん構造を人工的に構築する研究は古くからなされており、主に、右巻き、左巻きを制御することにより発生するキラリティを基盤とした光学活性材料として展開されてきた。一方、らせん高分子のもう一つの重要な機能として「ゲスト分子の包接」が挙げられる。多糖であるアミロースは、ヨウ素を包接し、ヨウ素-でんぷん反応として古くから知られた呈色反応を示す。しかし、合成高分子でこのような包接錯体が生成することは極めて稀である。我々は最近、汎用高分子であるポリメタクリル酸メチルのシジジオタクチック体 (st-PMMA) が、トルエン中で形成するらせん構造の内孔に C_{60} や C_{70} などのフラレン類を取り込み、結晶性の包接錯体を形成することを見出した。この st-PMMA らせんには分子識別能があり、サイズの大きなフラレンが包接されやすいということを既に明らかにしている。さらに、包接錯体形成を利用することで、 C_{60}/C_{70} 等量混合物中から、 C_{70} を純度 99.8% で分離することにも成功した。

2. 研究の目的

本研究は、らせん構造を形成した st-PMMA を新規ホスト分子として捉え、包接錯体形成に基づくゲスト分子のサイズ識別やナノ空間配列制御などの機能を発現する機能性高分子材料の開発を目指した。まず、st-PMMA の一次構造が包接錯体形成に及ぼす影響について検討した。次に、包接錯体形成による分子サイズの識別について、そのメカニズムを詳細に調べた。さらに、フラレン以外のゲスト分子の探索を行い、st-PMMA らせんのホスト分子としての汎用性について調査すると共に、ゲスト分子のナノ空間配列制御について検討した。

3. 研究の方法

高分子量、高立体規則性 st-PMMA は、トルエン中、 95°C で $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ を開始剤とする立体特異性配位重合により合成した ($M_n = 322000$, $M_w/M_n = 1.22$, $rr = 94\%$)。分子量と立体規則性が異なる種々の st-PMMA は、t-BuLi とアルミニウムルイス酸を用いた MMA の立体特異性アニオン重合、または AIBN を用いた MMA のラジカル重合により合成した。包接錯体形成に使用した C_{60} (99.5%)、 C_{70} (99%)、ピレン、フェナントレン、トルエン等の試薬は、東京化成または Aldrich より購入したものをを用いた。吸収スペクトル及び蛍光スペクトルは日本分光製 V-550 分光計、FP-6500 蛍

光分光計によりそれぞれ測定した。NMR 測定は Varian 製 Mercury 300 分光計により行った。示差走査熱量計 (DSC) 測定はリガク製 Thermo Plus 2 DSC-8230 を用いて行った。X 線はリガク製 R-AXIS VII システムにより測定した。分子モデリング、分子力学計算及び動力学計算には Accelrys 製 MS Modeling ソフトウェアを用いた。

4. 研究成果

(1) st-PMMA の一次構造が包接錯体形成におよぼす影響：様々な分子量 ($M_n = 5,000 \sim 390,000$) および立体規則性 ($rr = 58 \sim 96\%$) を有する st-PMMA を合成し、高分子鎖の一次構造がフラレン包接量に及ぼす影響について検討した。その結果、トルエン中、ポリマー濃度 $2 \sim 10 \text{ mg/mL}$ において、 $M_n = 5,400$, $rr = 89\%$ 及び $M_n = 350,000$, $rr = 58\%$ の st-PMMA では C_{60} との包接錯体の形成は見られなかったのに対し、 $M_n = 39,000$, $rr = 89\%$ 及び $M_n = 6,000$, $rr = 94\%$ のポリマーでは包接錯体の形成が確認され、分子量、立体規則性共に錯体形成に大きく影響することがわかった。

(2) st-PMMA らせんの分子識別能：st-PMMA のらせん構造は、様々なサイズのフラレン (C_{60} , C_{70} , C_{84}) を包接するだけでなく、異なるサイズのフラレンが共存する場合にはサイズ識別能を発現する (C_{60}/C_{70} 混合物では C_{70} が優先)。このサイズ識別のメカニズムについて検討した。st-PMMA/ C_{60} 包接錯体ゲルに少量の C_{70} を添加する滴定実験を行ったところ、包接された C_{60} 量に対して僅か 1 wt% の C_{70} を滴下するだけで、ほぼ全ての C_{60} (99.7%) が放出されることがわかった (図1)。これは、st-PMMA らせんが協同的に構造を変化させていることを示しており、酵素などにみられる induced-fit 機構により分子識別能が発現していることを示唆する結果である。

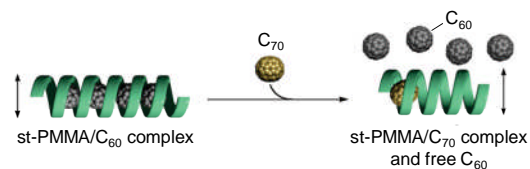


図1. C_{70} の添加による st-PMMA/ C_{60} 包接錯体からの C_{60} の放出。

(3) 包接錯体形成によるゲスト分子のナノ空間配列制御：st-PMMA と包接錯体を形成するゲスト分子は、フラレン以外には報告されていない。そこで、フラレン以外のゲスト分子を探索し、st-PMMA らせんのホスト分子としての汎用性について検討した。その結果

、ピレンやフェナントレンなどの多環芳香族炭化水素がst-PMMAらせんに包接されることを見出し、種々のゲスト分子をらせん内のナノ空間に配列制御できることを明らかにした。配列制御によるゲスト分子の光学特性の変化も観測され、分子配列制御を基盤とした機能性高分子材料としての展開が期待できる。

ピレンのトルエン溶液にst-PMMAを加え、加熱により均一溶液とした後、室温まで徐冷することでゲル化させた。このゲルを室温で12時間、さらに160°Cで1時間減圧乾燥することでst-PMMA/ピレン包接錯体(ピレン濃度19 wt%) フィルムを得た。得られたフィルムのX線回折(XRD)結果を図2に示す。st-PMMA単独フィルムでは、アモルファスハローしか観測されなかった(a)。st-PMMAは溶媒が存在している状態では結晶化するものの、溶媒を取り除くと非晶になることが知られており、その挙動と同様である。一方、st-PMMA/ピレンフィルムでは錯体構造に由来する反射が明瞭に観測された(b)。得られた散乱パターンはst-PMMA及びピレン単体とは大きく異なっており、st-PMMA/ピレン錯体が形成していることを示している。また、st-PMMA/ピレン錯体フィルムの示差走査熱量計(DSC)測定では、錯体結晶構造の融解による吸熱ピークが184°Cに見られた。

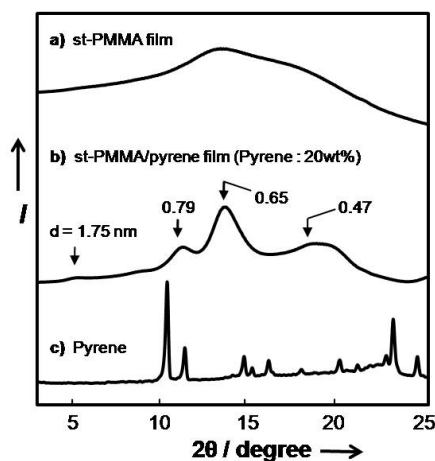


図2. st-PMMAフィルム (a), st-PMMA/ピレン包接錯体フィルム (b), ピレン (c) のXRD.

ピレン含量の異なるst-PMMA/ピレン包接錯体のDSCにより、ピレン含量は19 wt%で飽和することがわかった。この結果をもとにした包接錯体の分子モデリングでは、ピレン分子はst-PMMAらせん中に一次元に配列していることが強く示唆された(図3)。そこで、st-PMMA/ピレン包接錯体フィルムの蛍光測定(励起波長337 nm)を行ったところ、475 nm

にエキシマー発光が観測された。これは、st-PMMAらせん中にピレンがスタックして包接され、隣接したピレン分子同士でエキシマーを形成したためと思われる。対照的に、同濃度のイソタクチックPMMA(it-PMMA)/ピレンフィルムではこのような包接錯体を形成しないため、分散したピレン分子由来の蛍光が主に観測された。

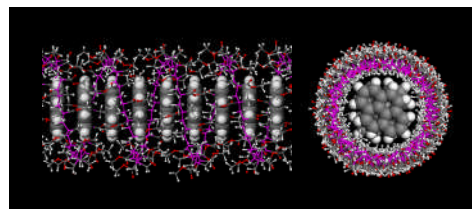


図3. st-PMMA/ピレン包接錯体(ピレン含量19 wt%)の分子モデル.

(4) 包接錯体形成を利用したフラーレンの極性溶媒への可溶化: C_{60} はその特異的な物理的・化学的性質から、ナノマテリアルの中心材料として期待されており、医学及び電子材料をはじめ、数多くの分野で研究開発がなされている。しかしながら、 C_{60} の溶媒への溶解性は低く、材料としての展開を妨げる要因となっている。特にアセトニトリル、アセトン等の極性溶媒中では会合体を形成し、全く溶解しない。st-PMMAはアセトニトリル及びアセトンには溶解し、ゲル化しないが、溶解した状態でも、そのコンフォメーションは部分的にらせん構造を形成し易いことが報告されている。そこで我々は、アセトニトリル溶液中で形成する部分的ならせん構造中に C_{60} が包接されれば、 C_{60} をアセトニトリルに溶解させることができるのではないかと考え、実験を行った。

アセトニトリル(1 mL)に C_{60} (10 mg)とst-PMMA(2 mg)を加え、室温で24時間攪拌した後、遠心分離と濾過により不溶 C_{60} を除去した。得られた溶液の写真およびUV-visスペクトルを図4に示す。st-PMMA無添加の場合には C_{60} が全く溶解せず無色透明のままだったのに対して、st-PMMAを添加すると透明な黄色溶液が得られた。この溶液の吸収スペクトルでは、333nmに C_{60} 由来の吸収がみられ、 C_{60} がアセトニトリルに溶解していることが示唆された。 C_{60} のトルエン溶液を基準として算出した溶解量は0.11 mg/mLであった。またst-PMMA濃度を4 mg/mLに増加させると C_{60} の溶解量は0.27 mg/mLに増加した。一方、it-PMMA($M_n = 489,000$, $mm = 98\%$)およびrr含量の低いアタクチックPMMA($M_n = 97,500$, $rr = 60\%$)を用いた際には C_{60} は全く溶解しな

かった (図4B)。この結果は、st-PMMAのrr連鎖が形成するコンフォメーションがC₆₀の可溶化に重要な役割を果たしていることを示唆している。興味深いことに、得られた溶液は可逆的な温度応答性を示した (図5)。透明なst-PMMA/C₆₀のアセトニトリル溶液を80 °Cで10分加熱すると溶液は不透明となったが、これを室温に戻すと溶液は再び透明になった。高温ではC₆₀がst-PMMAのらせん内孔から放出されてしまうが、室温に戻すことで再びst-PMMAとC₆₀の包接錯体が形成するものと考えられる。

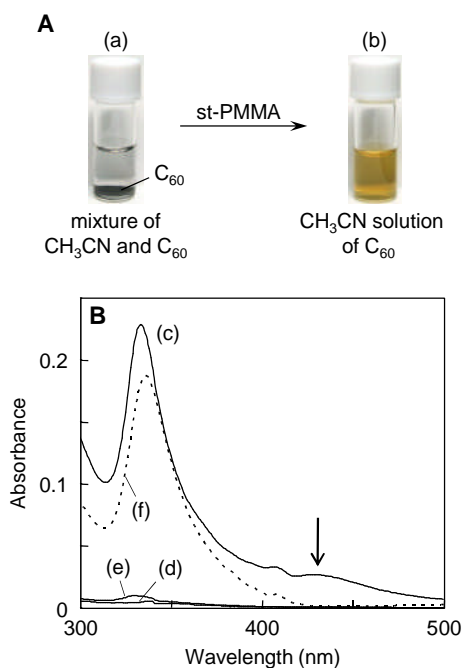


図 4. (A) アセトニトリルとフラレンの混合物の写真 (a)。フラレンは全く溶解しないため、沈殿している。これに st-PMMA を添加した写真 (b)。st-PMMA 添加後、12 時間攪拌し、遠心分離とろ別により不溶の C₆₀ を除去した。(B) 同様の手法により得られたアセトニトリル溶液の UV-vis スペクトル; (c) st-, (d) it-, および (e) at-PMMA を用いた場合。比較のため、C₆₀ のトルエン溶液のスペクトルを (f) に示している。

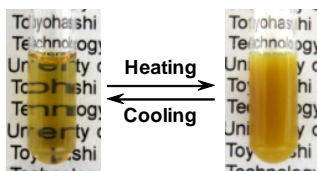


図 5. st-PMMA を添加することで得られた C₆₀ のアセトニトリル溶液の温度応答性; 25 °C (左) および 80 °C (右)。

一般的に、フラレンは非常に自己会合しやすく、化学修飾なしでは高分子材料中に均一

に分散させることは難しい。しかし本系では st-PMMA/C₆₀ のアセトニトリル溶液を室温でキャストするだけで均一な st-PMMA/C₆₀ フィルムを容易に得ることができた。これは st-PMMA の部分的ならせん構造中に C₆₀ が包接され、分子レベルで分散しているためと考えられる。C₆₀ を 5.8 wt% 含有しているフィルムの X 線測定では、包接錯体の結晶構造由来の反射が観測され、CH₃CN 中においても包接錯体を形成していることが明らかとなった。得られたフィルムは、クロモフォア分子である C₆₀ のために UV-vis 領域に吸収を有し、包接錯体の結晶構造のため、200 °C 以上の高い耐熱性を示した。

(5) 高分子反応による高立体規則性 PMMA の合成：立体規則性 PMMA は、包接錯体形成や分子識別能など、らせん構造に起因する高度な機能を発現する。しかしながら、側鎖が異なる他のポリメタクリル酸エステルのらせん構造については、その合成も含め、ほとんど報告されていない。我々は、立体特異性アニオン重合により合成した立体規則性ポリメタクリル酸 (PMAA) の側鎖を高分子反応によりエステル化する手法について検討した。ジメチルホルムアミド中、ジアザビシクロウンデセン存在下における PMAA の一級及び二級ハロゲン化アルキルによるエステル化反応は室温で定量的に進行し、プロパルギル基などの官能基を容易に導入できた (図6)。また、エステル化反応を2段階で行うことで、立体規則性ポリメタクリル酸エステル共重合体の合成にも成功した。

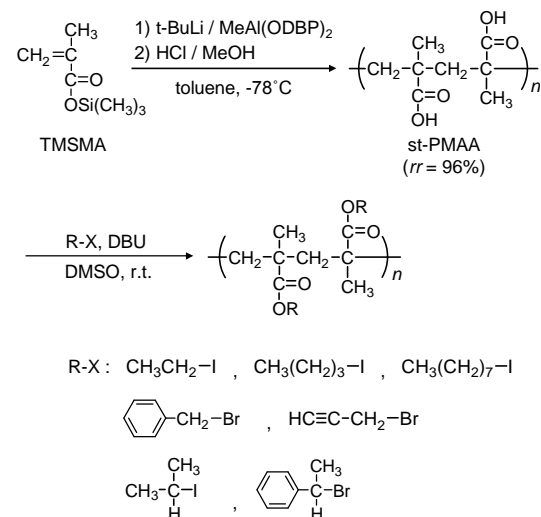


図 6. 高シジジオタクチックポリメタクリル酸エステルの合成経路。

(5) 高イソタクチックポリビニルリル酸エステルの合成：新規ならせん高分子の開発を目

指し、ビニルリン酸エステルの立体特異性アニオン重合を試みた。トルエン中、低温での有機リチウムとトリブチルアルミニウムを組み合わせた開始剤を用いたビニルリン酸ジメチルの重合は定量的に進行し、耐熱性及び耐溶剤性が向上したイソタクチック含量の高いポリマーが得られた。得られたポリマーの側鎖を加水分解することで、成膜性に優れた立体規則性ポリビニルリン酸を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件、いずれも査読有)

[1] Takehiro Kawauchi, Mariko Kawauchi, Tsutomu Takeichi “Facile Synthesis of Highly Syndiotactic and Isotactic Polymethacrylates via Esterification of Stereoregular Poly(methacrylic acid)s” *Macromolecules* **2011**, *44*, 1066–1071.

[2] Takehiro Kawauchi, Atsushi Kitaura, Mariko Kawauchi, Tsutomu Takeichi, Jiro Kumaki, Hiroki Iida, Eiji Yashima “Separation of C₇₀ over C₆₀ and Selective Extraction and Resolution of Higher Fullerenes by Syndiotactic Helical Poly(methyl methacrylate)” *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 12191–12193.

[3] Takehiro Kawauchi, Minori Ohara, Masaru Udo, Mariko Kawauchi, Tsutomu Takeichi “Preparation of Isotactic-rich Poly(dimethyl vinylphosphonate) and Poly(vinylphosphonic acid) via the Anionic Polymerization of Dimethyl Vinylphosphonate” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1677–1682.

[4] Mariko Kawauchi, Takehiro Kawauchi, Tsutomu Takeichi “Solubilization of [60]Fullerene Owing to Inclusion Complex Formation between Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) and the Fullerenes in Polar Solvents” *Macromolecules* **2009**, *42*, 6136–6140.

〔学会発表〕(計6件)

[1] 河内岳大, 河内麻理子, 大西啓太, 竹市力 “末端に C₆₀ を導入したポリジメチルシロキサンとシンジオタクチック PMMA の包接錯体形成” 第 91 日本化学会春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 東日本震災のため要旨のみ.

[2] 河内麻理子, 河内岳大, 竹市力 “st-PMMA 包接錯体形成による[60]フラーレンの極性溶媒への可溶化” 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15 日, 北海道大学.

[3] 河内岳大 “立体規則性 PMMA が形成するらせん構造とその応用” 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 27 日, パシフィコ横浜.

[4] Mariko Kawauchi, Takehiro Kawauchi, Tsutomu Takeichi “Solubilization of C₆₀ into polar solvents by using syndiotactic PMMA as a solubilizing agent” *239th American Chemical Society National Meeting* 2010 年 3 月 24 日, Hilton San Francisco Union Square.

[5] Takehiro Kawauchi, Atsushi Kitaura, Jiro Kumaki, Eiji Yashima “Inclusion complex formation of the helical syndiotactic PMMA and fullerenes” *239th American Chemical Society National Meeting*, 2010 年 3 月 24 日, Hilton San Francisco Union Square.

[6] 河内麻理子, 河内岳大, 竹市力, 北浦敦志, 八島栄次 “シンジオタクチック PMMA のらせん構造によるフラーレンの分離精製” 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 28 日, 新型インフルエンザのため要旨のみ.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河内 岳大 (KAWAUCHI TAKEHIRO)
豊橋技術科学大学大学院工学研究科・助教
研究者番号：70447853