

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750148

研究課題名(和文) ロタキサンスイッチ駆動型フォルダマーの合成と機能

研究課題名(英文) Synthesis and structural control of foldamer possessing rotaxane switches

研究代表者

中園 和子 (Nakazono, Kazuko)

東京工業大学・男女共同参画推進センター・助教

研究者番号：30467021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：動的にランダムコイル構造とらせん構造の変換が可能なフォルダマー挙動をもつポリマーの構造制御は、分子認識や添加剤あるいは溶媒により制御されてきた。本研究では新たな制御方法として分子素子であるロタキサン分子スイッチを用いて可逆的に制御し、ポリマーの高次構造由来の物性を随意に制御しようとする目的で行った。ロタキサン分子スイッチを側鎖に有する構造明確なポリ(m-フェニレンジエチニレン)の合成法を確立し、ポリマーの側鎖においても酸・塩基応答性のロタキサン分子スイッチが良好な応答性を示すことを確かめた。さらにキラルなロタキサンを用いてらせんのキラリティー制御も達成した。

研究成果の概要(英文)：Helical polymers with a large cavity formed by the folding of linear polymers, foldamer, are an interesting class of helical molecules because one-handed helical foldamers have a characteristic asymmetric cavity and groove that can recognize and accommodate chiral/achiral guest molecules. Therefore, controlling the structure of these helical foldamers is of significance. In our studies on, we found that a rotaxane switch is useful in controlling the reversible helicity of polymers via through-space chirality transfer. Switchable pendant rotaxane-tethering poly(m-phenylene diethynylene) induced a one-handed coil-shape helix only when the optically active wheel approaches the main chain. Control of the distance between the optically active group and the main chain by the rotaxane switch is crucially important for the transfer of chiral information. We demonstrated the rotaxane switch protocol to the reversible control of a helix-random coil transition of poly(m-phenylenediethynylene).

研究分野：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：ロタキサン フォルダマー らせん 分子スイッチ 分子素子 キラリティー

1. 研究開始当初の背景

生体においてらせん構造はDNAやタンパク質にみられる構造であり、遺伝情報を司る素子やイオンチャネルの機能制御を担っており、人工系においてもこのような機能性素子としてらせん構造をもつ分子が様々な合成されてきた。特にらせんの持続長の長いらせん高分子は、光学分割材やキラル触媒などへ応用され、ライフサイエンスの発展に大きな貢献を果たしてきた(E. Yashima, *Chem. Rev.* 2009)。天然の高分子がらせん構造の動的な特性(らせん反転やピッチ変化、2重らせんの解離など)を利用して、遺伝情報処理やイオンチャネルの開閉制御を行うのに対し、人工らせん高分子材料は、静的ならせん構造を利用している。人工らせん高分子にも動的ならせん構造特性を有するものがあり、その特性を随意に制御できれば、天然のらせん高分子のようなキラルな素子としての応用が期待される。

本研究ではこのような動的ならせん構造制御を人工系で達成する上で、分子スイッチ素子を組み込み、分子スイッチによるらせん構造制御を計画した。分子素子を介してらせん構造を制御するメリットとして、従来のキラルな分子の認識による制御系や溶媒の特性により制御する系など、溶液化学を基盤とする制御法からの脱却も期待された。また分子スイッチを介することで、分子のもつ情報の増幅や伝達、変換を起こすことができれば、分子機械化の基礎技術にも成りうることを期待した。

2. 研究の目的

上述のように動的ならせん高分子の構造を、分子スイッチを使って随意に制御するシステムを構築することを目的として、本研究では分子スイッチとしてロタキサンを用いて上述のらせん構造制御の達成を目指した。環状分子に鎖状分子が貫通した構造をもつロタキサンは、コンポーネント間に働く相互作用を制御することにより、相対的な位置を制御することができるため、分子スイッチとなる。他の分子スイッチと比べると構造変化の度合いが大きく、低分子系においてはスイッチによって様々な物性が変化する素子が開発されている。本研究を開始するにあたり、すでに酸・塩基応答性のロタキサン分子スイッチを開発しており、これをポリアセチレンの側鎖に導入すると、ポリアセチレン主鎖近傍の立体環境を変化させて、主鎖の有効共役長(らせんピッチ)を制御できることを見出していた(*Polym. J.* 2009)。ロタキサン分子スイッチに不斉点を導入すれば、主鎖からの不斉点の位置や、主鎖への不斉場の影響を分子スイッチの挙動に応じて変化させることができた。そこでこの系をもっと発展させるために、本質的にらせん構造しかもたないポリアセチレンではなく、ランダムコイル構造のポリマーを側鎖のロタキサン分子スイ

チを用いて、キラリティーをきちんと制御しながららせん構造へと秩序変換する系を構築し、そのらせん内孔特性および主鎖の物性に与える影響を精査し、分子機械のような素子への展開を期待した。

具体的には以下の項目についての検討を行った。まず、本研究では、ロタキサン分子スイッチを側鎖に有し、フォルダマー特性を発現する共役系高分子を設計することが課題である。計画段階において、ベンゼン環のメタ位で連結したような剛直な屈曲骨格をもつ共役系高分子は、フォルダマー特性を示し、コイル型らせん構造を形成することが一般に知られていた。そこで、本研究では軸末端にメタ-2置換ベンゼン骨格を有するロタキサン分子スイッチをモノマーとして重合することとした。比較的温和な条件で重合が進行し、高分子量体を得る為に、一種類のモノマーから重合できる系としてフェニレンジエチニレンの酸化カップリング重合に着目した。ポリアセチレンにロタキサン分子スイッチを導入した系の検討から、かさ高いロタキサンモノマーであっても条件によっては重合可能であることが確認されていたので、本研究期間中にはつぎの3点に注力して研究を行った。①ロタキサン分子スイッチを側鎖に有するポリマーの高次構造制御、②光学活性な置換基を有するロタキサン分子スイッチからのらせんキラリティー誘起効果、③酸・塩基に対するロタキサンスイッチの応答挙動、④ロタキサンユニットの低減(共重合体でのらせん制御)

3. 研究の方法

①については、軸の末端に*m*-ジエチニルベンゼンユニットを導入したクラウンエーテル型ロタキサンモノマーを設計・合成し、重合条件の最適化を行った。また、ロタキサンのスイッチングは軸上の3級アミン部位へのプロトン化と脱プロトン化を起こすことにより達成される。そこで③に関して高分子中に導入した場合のスイッチング挙動について、低分子(モノマー)と比較しながら、高分子主鎖への影響について精査した。さらに軸成分の構造の異なるロタキサンスイッチモノマーについても合成し、効果的に高分子主鎖を高次構造制御できるロタキサン構造についても最適化を行った。

②については光学活性な軸不斉官能基であるビナフチル基を含むクラウンエーテルをもつロタキサンを重合して、そのスイッチングとらせんキラリティーの制御が連動して起こることを確かめた。また溶媒や温度に対するらせんキラリティーの安定性や、酸・塩基の滴定により、ロタキサンユニットのスイッチング挙動とらせんキラリティーへの影

響を詳細に調べた。

クラウンエーテル上へ不斉官能基を有するロタキサンスイッチに加え、分子不斉ロタキサンによるらせん構造制御についても検討した。

④については、アキラルなロタキサンと分子不斉ロタキサンを共重合し、様々な割合で光学活性なロタキサンユニットが導入されたポリマーを合成した。これらについて内孔をもつコイル型らせん構造を形成する溶媒中で高次構造を評価し不斉増幅効果が発現するかどうかについて検討を行った。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

まず、図1に示すようなポリマーを合成し、フォルダマー構造の形成について精査した。内孔を有するコイル型らせん構造の形成は、らせんピッチ間での弱い π スタッキングをもたらすことから、吸収スペクトルによりその構造を評価することができた。まず図1に示すように輪成分が主鎖の近傍に存在するアミン型のポリマーでは、貧溶媒中において、吸収スペクトルから主鎖の吸収領域におけるレッドシフトと淡色効果が観察され、 π スタッキングするような、すなわち内孔をもつらせん構造を形成することが明らかとなった。同様な条件下、このポリマーを酸処理すると、NMR からモノマーと同様に明確に輪成分がアンモニウム塩部位に局在する、すなわち輪成分が主鎖から遠い位置に固定されたことがわかった。この時の吸収スペクトルにおいては、ランダムコイル構造をとる良溶媒中と同様なスペクトルを示したことから、ロタキサン分子スイッチの変化によりらせん-ランダムコイルの構造制御を達成したことがわかった。

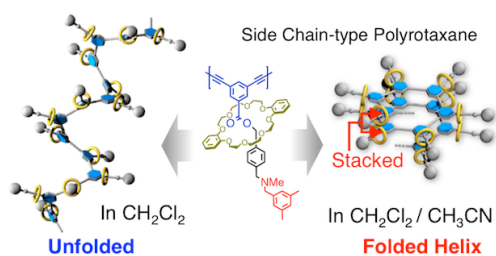


図 1

また効果的な不斉官能基について探索した結果、軸不斉置換基であるビナフチル基をもつ輪成分(図2)が有効である他、アミド結合を輪成分上に有する分子不斉ロタキサンを用いると、効果的ならせんキラリティーの制御が可能であることを見出した(図3)。これは、分子不斉の不斉場を利用した初めての成功例である。また、ロタキサンの輪成分と主鎖との距離を酸・塩基スイッチングにより

制御すると、スイッチングは高分子側鎖上においても速やかに動作し、一方方向巻きらせん構造とランダムコイルとを自在に制御することに成功した。さらに分子不斉ロタキサンの割合を減らして、ポリマーのらせん構造形成を検討したところ、不斉増幅によりキラルなロタキサンユニットを50%以下にしても、一方方向巻きらせん構造が誘起されることが分かった(図3)。

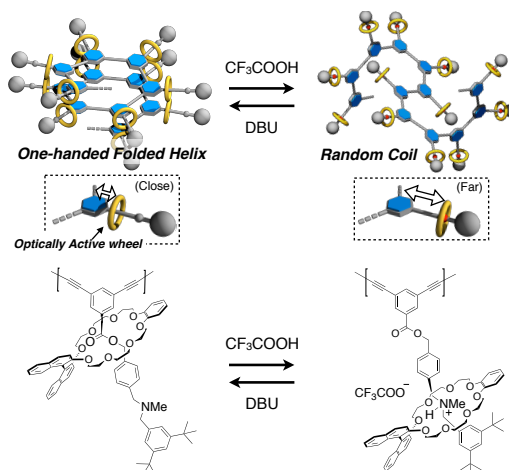


図 2

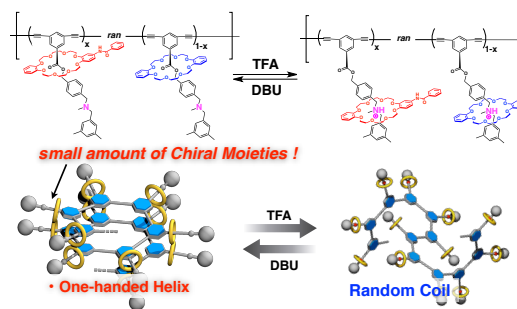


図 3

(2) 国内外における位置づけとインパクト
本研究で得た成果の特筆すべき点を以下にまとめる。

① 重合可能なロタキサン分子スイッチ

ロタキサンの研究グループはこの10年で世界的に増加傾向にあるものの、低分子から高分子まで横断的に研究しているグループは少なく、意外にも低分子の分子スイッチを高分子に応用した例はほとんど無い。高分子への応用を可能にした基盤技術として、当研究グループで報告した0n/0ffタイプのロタキサン分子スイッチがある。構造的に単純かつ高応答性であり、高分子への導入をあらかじめ志向して開発を行ったものであるため、従来のロタキサン分子スイッチの設計と比較してモノマー設計が容易であった。すなわち重合性官能基の導入が可能であること、重合後も高溶解性と十分な化学的・熱的安定性

を有し、高分子中においても良好な応答を示すなどである。こうした新しい分子スイッチの開発と高分子などへの応用展開を平行して行ったことにより、独創的な研究が行えたと言える。また、合成法も確立しており、汎用性も高いため、有機合成化学の技術を持ち合わせている実験者であれば比較的簡便に様々な構造のロタキサンスイッチや複合体が合成可能である点においても十分に意義が有ると考える。

②らせん構造制御

これまでにもらせん構造を分子スイッチ性の官能基により制御する研究は為されてきたが、高効率なスイッチングや生成したらせんの安定性などには課題が残っていた。例えば光異性を駆動力とするアゾベンゼン基に不斉官能基を導入して、スイッチングしても、熱戻りが生じるために容易にラセミ化してしまう他、どのように不斉官能基がらせん不斉誘起に関与するのかといったことも、合理的に系統立てた説明が難しかった。これに対し、ロタキサンでは輪成分と主鎖との距離が重要であり、不斉点はロタキサン構造の中心-すなわち環状分子と鎖状分子の交点付近に導入することで、効果的に主鎖へ伝達されるということが本研究で明らかとなり、こうした現象は感覚的に非常に理解しやすく、分子設計に対して一定のガイドラインを与えられるものである。これまでのらせん制御法とは一線を画す新しい制御方法としても大変魅力的であるといえる。

また、共重合体においても不斉増幅効果が認められ、ロタキサンのスイッチングによりらせん構造を制御できることを確かめた。このときモノマーの構造とスイッチング応答性や不斉増幅効果が変化することから、ロタキサンユニット間の相互作用部位（今回はアミド基）を導入することの意義も示すことができた。

③ロタキサン分子不斉の利用

ロタキサンの分子不斉は、対称性の低い環状分子に、非対称なダンベル状分子が環のどちらの面から貫通するかによって生じる不斉である。こうした不斉はトポロジカルキラリティーと呼ばれているが、これを不斉反応や不斉源として利用した研究はこれまで報告されていなかった。この分子不斉は、不斉中心は環状分子と鎖状分子との交点付近にあると考えられるが、ロタキサン構造では、コンポーネント間の相対位置は変化しうるため、動的な不斉情報を潜在的に有している。このような不斉はロタキサン分子不斉に特有であり、基礎化学的な観点からも興味深い。今回初めて、らせんのキラリティーへと不斉転写を効果的に行うことが出来、スイッチングにより制御できたことは、動的な特性により不斉情報が変化することを示唆したという点で意義深い。

(3) 今後の展望

本研究の今後の展開として、様々な方向性を計画しているが、フィルムなどの固相あるいはゲル中での分子スイッチ挙動と高分子高次構造制御による物性変化系の探索を行う。固相での分子スイッチでは、現在用いている酸・塩基といった化学刺激より、熱や光といった刺激が有効な可能性もあるが、分子スイッチ素子についても様々な刺激に良好な応答を示すモチーフの探索を継続的に行っていく予定である。高分子の高次構造についても、らせん構造だけでなく、高分子の様々なトポロジーをロタキサン分子スイッチで変換するシステムは理論上可能である。例えば環状と非環状やブロックポリマーの配列制御などである。これらのポリマー系については合成法の開発から検討が必要であるが、現在検討を進めており、実現が十分に期待される。

5. 主な発表論文等

①雑誌論文（計2件）

(1) Sakiko Suzuki, Kazuki Matsuura, Kazuko Nakazono, Toshikazu Takata, Effect of a side chain rotaxane structure on the helix-folding of poly(*m*-phenylene diethynylene), *Polym. J.* ASAP (DOI: 10.1038/pj.2014.4) 査読有り

(2) Sakiko Suzuki, Fumitaka Ishiwari, Kazuko Nakazono, and Toshikazu Takata, Reversible helix-random coil transition of poly(*m*-phenylenediethynylene) by a rotaxane switch, *Chem. Commun.* 2012, 48, 6478-6480. (DOI: 10.1039/C2CC18116A) 査読有り

②学会発表（計20件）

(1) ○中藪和子, 鈴木咲子, 松浦一生, 高田十志和, 分子不斉型ロタキサンスイッチを用いるぼり(メターフェニレンジエチニレン)フォルダマーの構造制御、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日~30日、名古屋大学、愛知（口頭発表）

(2) ○鈴木咲子, 松浦一生, 中藪和子, 高田十志和, 側鎖の光学活性ロタキサンスイッチによるらせん構造制御、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日~30日、名古屋大学、愛知（口頭発表、学生講演賞）

(3) ○鈴木咲子, 松浦一生, 中藪和子, 高田十志和, 側鎖に導入したロタキサンスイッチによるらせんフォルダマーの構造とその

制御, 第14回リング・チューブ超分子研究会, 2014年3月19日~20日, 九州大学、福岡 (ポスター発表)

(3)○鈴木咲子, 松浦一生, 中藪和子, 高田十志和, 分子不斉型ロタキサンスイッチによるポリ(*m*-フェニレンジエチニレン)の構造特性, 第24回基礎有機化学討論会, 2013年9月5日~7日, 学習院大学、東京 (口頭発表)

(4)○Sakiko Suzuki, Fumitaka Ishiwari, Kazuko Nakazono, Toshikazu Takata, Control of Helical Conformation of Poly(*m*-diethynylbenzene) Using a Rotaxane Switch with Molecular Chirality, 5th Gratama Workshop, 2013年5月29~6月1日, 東京工業大学, 東京 (ポスター発表)

(5)○松浦一生, 鈴木咲子, 中藪和子, 高田十志和, 分子不斉なロタキサン構造を側鎖に持つポリ(*m*-フェニレンジエチニレン)の構造特性, 第62回高分子学会年次大会, 2013年5月29日~31日, 京都国際会館、京都 (ポスター発表)

(6)○鈴木咲子, 石割文崇, 中藪和子, 高田十志和, 側鎖に導入した分子不斉ロタキサンスイッチによるポリマーの高次構造制御, モレキュラー・キラリティー2013, 2013年5月10日~11日, 京都大学、京都 (ポスター発表)

(7)○松浦一生, 鈴木咲子, 中藪和子, 高田十志和, 側鎖に分子不斉型ロタキサン構造を持つ高分子のらせん構造制御, モレキュラー・キラリティー2013, 2013年5月10日~11日, 京都大学、京都 (ポスター発表)

(8)○中藪和子, 石割文崇, 鈴木咲子, 高田十志和, 側鎖ロタキサンの構造変化がもたらすポリマー主鎖の高次構造, 配位プログラミング第1回若手フォーラム, 2012年5月21日, 東京 (招待講演)

他、2012年度4件 (国際学会2件含む)
2011年度7件

③ 図書 (計1件)

“Supramolecular Chemistry: from Molecules to Nanomaterials, Volume 5: Self-Assembly and Supramolecular Devices, Self-Assembly of Macromolecular Threaded Systems” Y. Tachibana, K. Nakazono, T. Takata, John Wiley & Sons 2207-2223, (2012)

④ 産業財産権 なし

⑤ その他

1) アウトリーチ活動

毎年、年1回のオープンキャンパス (10月~11月開催) にて、研究成果の一般市民向けの公開と、身近な材料を用いた架橋高分子の合成の演示実験を行い、高分子化学や超分子化学がどのような所に活かされているかを理解してもらう活動を行っている。

また、研究で得られた成果は研究室のホームページにて随時公開している。

研究室 URL

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/takata/index.html>

(6) 研究組織

①研究代表者

中藪 和子 (Nakazono Kazuko)

東京工業大学男女共同参画推進センター
助教

研究者番号: 30467021

②連携研究者

高田 十志和 (Takata Toshikazu)

東京工業大学大学院理工学研究科 教授

研究者番号: 40179445