

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 10 月 6 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288099

研究課題名(和文)分子集合体中における高分子トポロジー効果の研究

研究課題名(英文)Topology Effects of Polymers in Molecular Assemblies

研究代表者

山本 拓矢(Yamamoto, Takuya)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30525986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：多環状高分子は、環内に複数の分岐点をもったfused型、環同士が1点で繋がったspiro型、環同士が直鎖で繋がったbridged型の3つの基本構造に分類できる。これらの異なる種類のトポロジーを複数合わせ持つ構造の合成はほとんど報告されていない。そこで、本研究ではDouble-Eightと呼ばれるspiro, bridgedの2つの基本構造を合わせ持つ新規多環状高分子トポロジー等の構築を行った。また、新たな多環状高分子前駆体として等間隔の三箇所官能基を持つ環状高分子の合成プロセスを検討した。

研究成果の概要(英文)：Multicyclic polymers are categorized into three basic polymer topologies of fused, spiro and bridged shapes. A double-eight structure that is a novel multicyclic polymer topology with combined two basic structures of spiro and bridged shapes was synthesized. An 8-shaped telechelics having an ethynyl group was synthesized by using the ESA CF process. A click reaction between this telechelics and linear telechelics having azido end groups resulted in the formation of a double-eight polymer. Characterization was performed by ^1H NMR, SEC and MALDI TOF MS, The crude product was subjected to the fractionation by means of a preparative SEC technique.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成

1. 研究開始当初の背景

環状高分子は、末端が存在しないために特異な物性が発現することが知られている。例えば自然界では複雑な多環状構造を有する環状ペプチド(cyclotides)が存在し、高い熱安定性を獲得していることが知られている。合成高分子においても天然高分子を模倣することで高分子の「かたち」に起因する新たなトポロジー効果が期待されるが、多環状高分子の実用的な合成法は少なく、簡便な合成手法の確立が重要となっている。研究代表者らはでは、静電相互作用による自己組織化と加熱による共有結合への変換を用いる Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation process (ESA-CF 法)を用いて、多環状高分子の効率的合成を進めている。

2. 研究の目的

多環状高分子のトポロジーに由来する様々な物性が報告されており、複数の構造を合わせ持つ多環状高分子ではさらなる特異な物性の発現が期待される。そのため、多様な多環状高分子トポロジーの合成経路の確立は急務である。また、多環状高分子は、環内に複数の分岐点をもった fused 型、環同士が1点で繋がった spiro 型、環同士が直鎖で繋がった bridged 型の3つの基本構造に分けられる(図1、図2)。これらの異なる種類のトポロジーを複数合わせ持つ構造は、直感的にはシンプルでありながら選択的な合成はほとんど報告されていない。そこで、本研究では Double-Eight と呼ばれる spiro, bridged の2つの基本構造を合わせ持つ新規多環状高分子トポロジー等の構築を行った。

3. 研究の方法

Double-Eight の合成は図1に従って行った。また、新たな多環状高分子前駆体として等間隔の三箇所官能基を有する環状高分子の合成プロセスの検討を行った(図3)。まず、各末端にアルキン基とヒドロキシ基を有する直鎖状 PTHF (1) 及び片末端にアジド基、もう片末端に環状アンモニウム塩を有する同等の分子量の直鎖状 PTHF (2) を合成する。次に1と2のクリック反応により主鎖の2箇所にヒドロキシ基、両末端に環状アンモニウム塩を有する直鎖状 PTHF (3) を合成する。さらに官能基を有するジカルボキシレートを用いた ESA-CF 法により等間隔に3つの官能基を有する環状高分子(4)を合成する。この三官能性の環状高分子を前駆体とすると α -graph や prisman-graph といった多環状高分子が選択的に合成できると考えられる。

4. 研究成果

Double-Eight の合成では、まず、エチニル

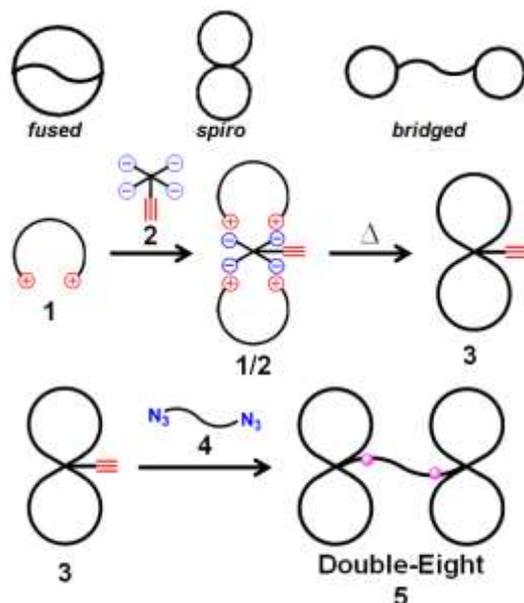


図1. 多環状高分子の合成スキーム。

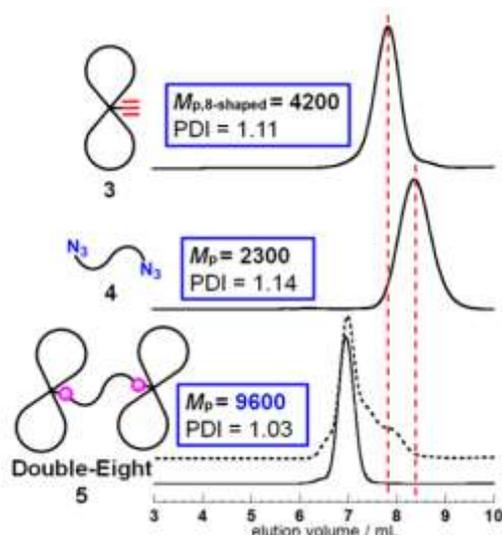


図2. 多環状高分子の NMR スペクトル。

基を有するテトラカルボキシレート 2 を合成した。次に両末端に環状アンモニウム塩を有する直鎖状 poly(THF) 1 を THF のリビングカチオン重合により合成し、2 とのイオン交換によりイオン性集合体 1/2 を得た。これを希釈条件下で加熱還流することで共有結合化し、エチニル基を有する 8 の字型 poly(THF) 3 を合成した(図1)。次に、両末端にアジド基を有する直鎖状 poly(THF) 4 を合成し、過剰量のエチニル基を有する 8 の字型 poly(THF) 3 とクリックケミストリーを用いた連結反応によって本研究の目的物である Double-Eight Poly(THF) 5 を得た(図1)。

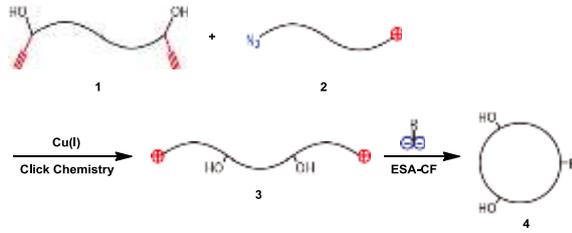


図 3. 三官能性環状高分子の合成スキーム。

一方、三官能性環状高分子の合成では無水トリフルオロメタンスルホン酸を用いた THF のリビングカチオン重合を、エチニル基を持ったアルコキシドで停止し、各末端にエチニル基及びヒドロキシ基を有する直鎖状 PTHF (1) を合成した。また、4-アジド安息香酸クロリドと六フッ化アンチモン酸銀を開始剤とする THF の重合反応を開始し、N-フェニルピロリジンで停止することでアジド基及び N-フェニルピロリジニウム塩末端を有する直鎖状 PTHF (2) を合成した(図 3)。さらに、SEC, MALDI-TOF MS 測定のため、テトラブチルアンモニウムベンゾエートを用いて 2 の共有結合化を行い 2' とした。PTHF 1、2 および 2' の合成は ^1H NMR, SEC, MALDI-TOF MS より確認した(図 4、図 5)。1 の ^1H NMR では停止剤由来のピーク a~g が確認され、数平均分子量 (M_n) は 2000 であった。また、2 では、開始剤由来のピーク a~c 及び停止部位由来のピーク f~k が確認され、 M_n は 3700 となった。次に、1 と共有結合化後の 2' の SEC を測定したところ、両者共に単峰性を示した。さらに、MALDI-TOF MS 測定からは PTHF の繰り返し単位に相当する 72 mass unit のピーク間隔が観測され、計算分子量と実測分子量がほぼ一致した。得られた結果を踏まえて 1 と 2 の高分子間クリック反応及び ESA-CF 法による環化反応の検討を進めている。

合成の確認は ^1H NMR, SEC および MALDI-TOF MS 測定によって行った。クリック反応後に、SEC 測定では過剰量加えた 8 の字型 poly(THF) に由来するピークがわずかに観察されたが、ピークトップ分子量は各プレポリマーのピークトップ分子量の和 ($4200 \cdot 2 + 2300 = 10700$) に近い値 (9600) となり、Double-Eight 構造の形成が確認された。 ^1H NMR ではエチニル基由来のシグナル g の消失に加え、クリック反応によって新たに形成されるトリアゾール環由来のシグナルが出現したことから反応の進行を確認した。MALDI-TOF MS では poly(THF) の繰り返し単位である 72 mass units の間隔を持った一連のピークが観測され、実測分子量と計算分子量が良い一致を示した。以上より、本研究の目的物である Double-Eight Poly(THF) 5 の生成を確認した。

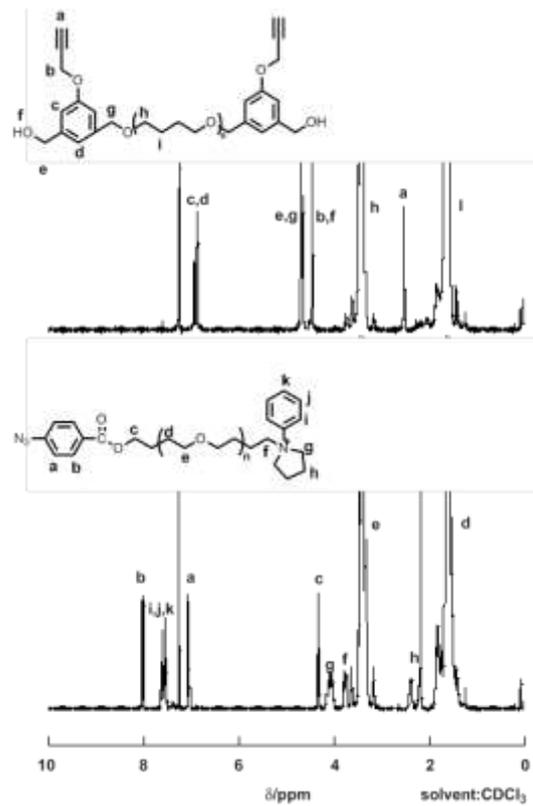


図 4. テレケリクス of NMR スペクトル。

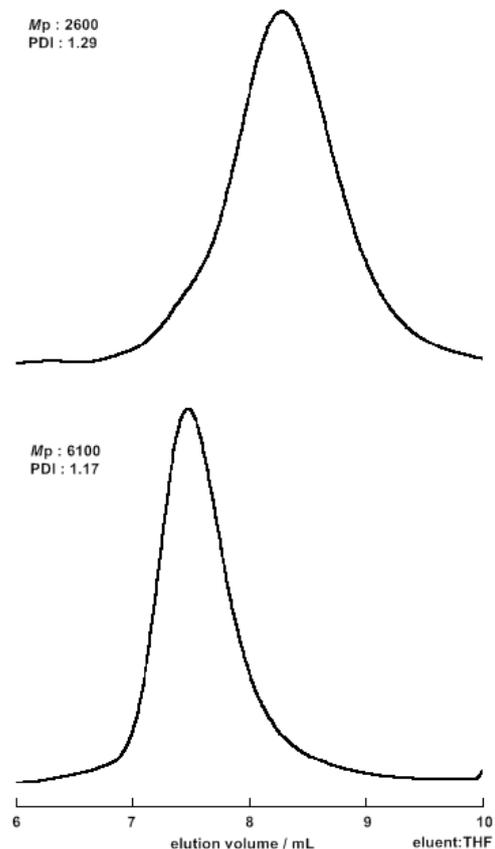


図 5. テレケリクス of SEC トレース。

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 6 件)

1. Satoh, Y.; Matsuno, H.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; *Isono, T.; *Satoh, T. Synthesis of Well-Defined Three- and Four-armed Cage-shaped Polymers via “Topological Conversion” from Trefoil- and Quatrefoil-shaped Polymers, *Macromolecules* 2017, 50, 97-106. (peer reviewed) 10.1021/acs.macromol.6b02316
2. Baba, E.; Yatsunami, T.; Tezuka, Y.; *Yamamoto, T. Formation and Properties of Vesicles from Cyclic Amphiphilic PS-PEO Block Copolymers, *Langmuir* 2016, 32, 10344-10349. (peer reviewed) 10.1021/acs.langmuir.6b03148
3. *Habuchi, S.; Yamamoto, T.; *Tezuka, Y. Synthesis of Cyclic Polymers and Characterization of Their Diffusive Motion in the Melt State at the Single Molecule Level, *J. Vis. Exp.* 2016, 115, e54503. (peer reviewed) 10.3791/54503
4. Kimura, A.; Hasegawa, T.; Yamamoto, T.; Matsumoto, H.; *Tezuka Y. ESA-CF Synthesis of Linear and Cyclic Polymers Having Densely Appended Perylene Units and Topology Effects on Their Thin-Film Electron Mobility. *Macromolecules* 2016, 49, 5831-5840. (peer reviewed) 10.1021/acs.macromol.6b01225
5. Tomikawa, Y.; Yamamoto, T.; *Tezuka, Y. Construction of Hybrid-Multicyclic Polymer Topologies Comprised of Dicyclic Structure Units by Means of An ESA-CF/Click-Linking Protocol, *Macromolecules* 2016, 49, 4076-4087. (peer reviewed) 10.1021/acs.macromol.6b00637
6. *Yamamoto, T.; Inoue, K.; Tezuka, Y. Hydrogel Formation by the ‘Topological Conversion’ of Cyclic PLA-PEO Block Copolymers, *Polym. J.* 2016, 48, 391-398. (peer reviewed) 10.1038/pj.2015.134

[学会発表] (計 10 件)

1. Yamamoto, T. Self-Assembly and Topological Conversion of Cyclic Polymers, Invited Lecture, Donghua University, Shanghai, China, October 25, 2016. (invited lecture)
2. Yamamoto, T. Reversible Linear-Cyclic Topological Conversion of

Telechelic Polymers by Photo- and Thermal Reactions, Symposium of Cyclic Polymer, Soochow University, Suzhou, China, October 23, 2016. (invited lecture)

3. Yamamoto, T. Reversible Topological Transformation to Form Cyclic Polymers by Heat- and Light-Triggered Reactions, Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium 2016, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, September 9, 2016. (invited lecture)
4. 山本拓矢, 環状高分子の合成と機能の創出, 31st Summer University in Hokkaido, 定山溪ビューホテル、札幌、2016年9月2日 (招待講演)
5. 山本拓矢, 環状高分子の集積に基づいた機能材料開発、伸長プロセス専門委員会、JSW、室蘭、2016年8月30日 (招待講演)
6. Yamamoto, T. Self-assembly and Topological Transformation of Cyclic Polymers, International Workshop on Topology and Graphs in Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, August 7, 2016. (invited lecture)
7. Yamamoto, T. Functional Materials by Self-Assembly of Cyclic Polymers, HU-NTU-CERMAV Joint Symposium on Functional Materials, Hokkaido University, Sapporo, Japan, August 5, 2016. (invited lecture)
8. 山本拓矢, 環状両親媒性高分子によるベシクル構築とゲスト包摂による物性変化、生物規範工学 公開講演会、北海道大学、札幌、2016年8月4日 (招待講演)
9. 山本拓矢, 環状両親媒性ブロック共重合体によるベシクルの構築、精密ネットワークポリマー研究会、東京工業大学、東京、2016年7月8日 (招待講演)
10. 山本拓矢, 環状高分子の自己組織化と機能発現、第 65 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場・展示場、神戸、2016年5月25日 (招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 拓矢 (YAMAMOTO, Takuya)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：30525986

(2) 研究分担者

手塚 育志 (TEZUKA, Yasuyuki)
東京工業大学・物質理工学院材料系・教授
研究者番号：80155457

(平成28年度より研究分担者)

(3) 連携研究者

井上 浄 (INOUE, Joe)
慶應義塾大学・先端生命科学研究所・特任
准教授
研究者番号：00433714

(4) 研究協力者

()