

## 超分子ポリマーの機能化に関する研究

### Functionalization of Supramolecular Polymers

原田 明 (Harada Akira)

大阪大学・大学院理学研究科・教授



#### 研究の概要：

グルコースの環状オリゴマーであるシクロデキストリンをホスト分子として、ゲスト部分を結合させると、分子間での包接が起こり、環状、線状、らせん状など、様々な超分子ポリマーが生成する。これらの動的な性質を利用して、触媒やエネルギー変換、センサーや刺激応答材料への応用について検討した。

#### 研究分野／科研費の分科・細目／キーワード

超分子科学、高分子科学／複合化学・高分子化学／分子認識・包接・超分子・シクロデキストリン・自己組織化

#### 1. 研究開始当初の背景・動機

先に研究代表者らはシクロデキストリン (CD) が種々の高分子を取り込み、包接錯体を形成することを見だし、報告した。その動的な性質を利用して、分子素子や分子マシンとしての展開をはかると同時に CD にゲスト部分を結合させることにより、様々な超分子ポリマーを構築出来ることを見出した。超分子ポリマーを機能化することにより、幅広い応用をはかる。

#### 2. 研究の目的

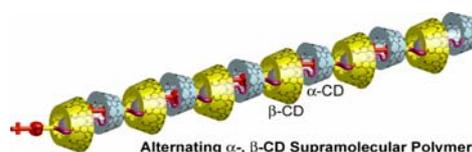
超分子ポリマーの様々な誘導体を構築することにより、触媒やエネルギー変換、センサーや分離材料、輸送や運動機関として利用することを目的とする。

#### 3. 研究の方法

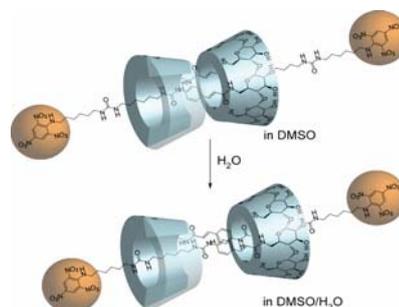
新たな機能性が期待される CD 誘導体を有機合成により得た後、その CD 誘導体の水溶液中における会合挙動を高分解能 NMR (600 MHz) による種々の二次元測定にて解明を行った。また従来の NMR 測定装置では解明できない部分については分子科学研究所の 920 MHz NMR を用いて測定し、超分子ポリマーのダイナミクスについて解明した。また円二色性分散計にて溶液中での会合挙動の形態の解明、蛍光寿命装置による機能解析、形成された超分子ポリマーについては蒸気圧浸透圧測定装置による分子量の算出を行った。形成された超分子ポリマーについては原子間力顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡にて直接観察を行うことに成功した。

#### 4. 研究の主な成果

CD にゲスト部分を結合させることにより、線状や環状、らせん状やロタキサンポリマーや交互共重合型などの、様々な超分子ポリマーが得られた。

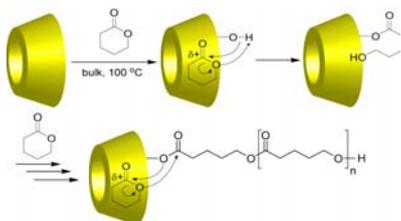


環状 2 量体のゲスト部分にメチレン鎖などの長いスペーサーを導入したところ、溶媒などの外部環境により、伸縮するポリマーが得られた。



CD とラクトン (環状エステル) とを混合し、水等の溶媒無しで加熱することにより、ポリエステルを得ることが出来た。生成物は CD の数多く有する水酸基の中でも 1つの水酸基にポリエステルが 1つ結合したユニークな構造をしたものであった。

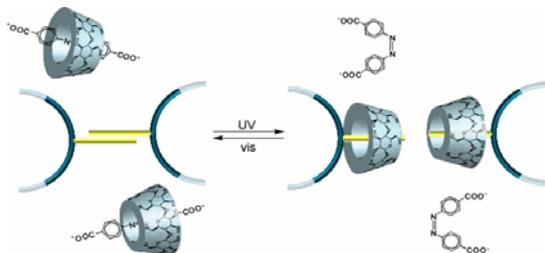
#### [ 4. 研究の主な成果 (続き) ]



ポリロタキサンの末端に 2-メチルピリジニウム基を結合すると、CD は 2 級水酸基側の広い口の方からのみ、ポリマー鎖に入り込むことを見いだした。またこのことを利用すると、CD がポリマー鎖上に整列したポリロタキサンを得た。



側鎖に疎水基を有するポリアクリル酸に CD を加えると、ポリマーは可溶化したり、ゲルからゾルに転移する。アゾベンゼンなどと組み合わせることにより、光によってゾルゲル転移を示すポリマーシステムを開発することが出来た。



#### 5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

本研究課題において取り組んできた研究成果については 86 報の論文として発表しており、これまでに無い超分子ポリマーを発表しており、成果は内外共に絶大であったと確信する。

#### 6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1. "Contraction of Supramolecular Double-Threaded Dimer Formed by  $\alpha$ -Cyclodextrin with a Long Alkyl Chain," Tsukagoshi, S.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; **Harada, A.** *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1053-1055.
2. "Preparation and Properties of Rotaxanes Formed by Dimethyl- $\beta$ -Cyclodextrin and Oligo(thiophene)s with  $\beta$ -Cyclodextrin Stoppers," Sakamoto, K.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; **Harada, A.** *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 459-465.

3. "Polymers Involving Cyclodextrin Moieties," **Harada, A.**; Hashidzume, A.; Miyauchi, M. In *Cyclodextrins and Their Complexes: Chemistry, Analytical Methods, Applications*, Dodziuk H. Ed. Wiley, **2006**.
4. "Rotaxanes with Unidirectional Cyclodextrin Arrays," Yamaguchi, H.; Oshikiri, T.; **Harada, A.** *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, S1809-S1816.
5. "Self-Threading of a Poly(ethylene glycol) Chain in a Cyclodextrin-Ring: Control of the Exchange Dynamics by Chain Length," Inoue, Y.; Miyauchi, M.; Nakajima, H.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; **Harada, A.** *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8994-8995.
6. "Cyclodextrin-Based Side Chain Polyrotaxane with Unidirectional Inclusion in Aqueous Media," Tomatsu, I.; Hashidzume, A.; **Harada, A.** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4605-4608.
7. "Cyclodextrin-Based Supramolecular Polymers," **Harada, A.**; Hashidzume, A.; Takashima, Y. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *201*, 1-43.
8. "Selection between Pinching-Type and Supramolecular Polymer-Type Complexes by  $\alpha$ -Cyclodextrin- $\beta$ -Cyclodextrin Hetero-Dimer and Hetero-Cinnamide Guest Dimers," Takahashi, H.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; **Harada, A.** *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4878-4883.
9. "Novel Switchable Hydrogels via Supramolecular Cross-Linking of Adamantyl Containing LCST-Copolymers with Cyclodextrin Dimers," Kretschmann, O.; Choi, S.-W.; Miyauchi, M.; Tomatsu, I.; **Harada, A.**; Ritter, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4361-4365.
10. "Contrast Viscosity Changes upon Photoirradiation for Mixtures of Poly(acrylic acid)-Based  $\alpha$ -Cyclodextrin and Azobenzene Polymers," Tomatsu, I.; Hashidzume, A.; **Harada, A.** *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2226-2227.
11. "Kinetic Control of Threading of Cyclodextrins onto Axle Molecules," Oshikiri, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; **Harada, A.** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12186-12187.
12. "Chiral Supramolecular Polymers Formed by Host-Guest Interactions," Miyauchi, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; **Harada, A.** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2984-2989.
13. "A [2]Rotaxane Capped by a Cyclodextrin and a Guest: Formation of Supramolecular [2]Rotaxane Polymer," Miyauchi, M.; Hoshino, T.; Yamaguchi, H.; Kamitori, S.; **Harada, A.** *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2034-2035.
14. "Construction of Supramolecular Polymers with Alternating  $\alpha$ -,  $\beta$ -Cyclodextrin Units Using Conformational Change Induced by Competitive Guests," Miyauchi, M.; **Harada, A.** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11418-11419.
15. "Cyclodextrin-Initiated Polymerization of Cyclic Esters in Bulk: Formation of Polyester-Tethered Cyclodextrins," Takashima, Y.; Osaki, M.; **Harada, A.** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13588-13589.
16. "Peroxidase Activity of Cationic Metalloporphyrin-Antibody Complexes," Yamaguchi, H.; Tsubouchi, K.; Kawaguchi, K.; Horita, E.; **Harada, A.** *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6179-6186.
17. "Preparation of  $\beta$ -Cyclodextrin Polyrotaxane: Photodimerization of *pseudo*-Polyrotaxane with 2-Anthryl and Triphenylmethyl Groups at the Ends of Poly(propylene glycol)," Okada, M.; **Harada, A.** *Org. Lett.* **2004**, *6*, 361-364.

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/harada/>