

環状骨格ポリマーを基盤とする 機能性精密空孔材料の開発

所属：京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻

助成対象者：寺島 崇矢

共同研究者：

概要

本研究では、環状骨格ポリマーを「環状空孔が多数集積化した機能性高分子」と捉え、その精密合成と自己組織化を鍵として、選択的イオン認識やガス吸蔵・分離などに展開可能な機能性空孔材料の創出を指した。まず、モノマーの分子認識を利用したリビングラジカル環化重合により環状骨格ポリマーや共重合体を合成した。また、水素結合や分子認識などの相互作用により可逆的に環状骨格を形成できる動的環状骨格ポリマーを創出した。これらの環状骨格ポリマーは、溶液中または固体・フィルム状にて自己組織化し、空孔が集積化した機能性会合体や高分子材料を与えた（イオン性化合物を認識する会合体など）。また、直鎖状 PEG 鎖と疎水性アルキル基を側鎖に持つ両親媒性ランダム共重合体が、水中で精密に自己組織化し、サイズの小さなミセル会合体を形成することも見出した。

Abstract

In this work, we created in-chain ring polymers as functional porous materials toward selective ion recognition and gas adsorption/separation. The key is the precision synthesis and self-assembly of the cyclopolymers to accumulate multiple in-chain ring cavities in solid and solutions. For this, we synthesized large in-chain ring (co)polymers via molecular recognition-assisted cyclopolymerization of divinyl monomers bearing poly(ethylene glycol) spacers. The cyclopolymers induced self-assembly to form well-defined nanoaggregates and functional materials with multiple pores. Typically, the nanoaggregates efficiently recognized ionic molecules to serve as stimuli-responsive materials in solutions. Additionally, we found that amphiphilic random copolymers bearing hydrophilic PEG and hydrophobic alkyl pendants formed quite small, size-controlled micelles in water.

研究内容

【背景と着想】

環状骨格ポリマー（環化ポリマー）は、通常の直鎖側鎖型の高分子とは異なり、剛直性が高く、環状空孔によるイオン認識能が知られるなど、大変興味深い機能性高分子である。一般に、このような環状骨格ポリマーは、二官能性モノマー（ジビニル化合物）の環化重合により合成できるが、ゲル化することなく効率的に環化重合を進行させるには、「分子内環化反応」を促進させることが重要であり、その結果、ジビニルモノマーとしては5-6員環の小さな環状骨格を形成させることができる短いスペーサー長のものが大半であった。従って従来は、機能創出に有効な大環状骨格ポリマーの合成が困難であり、環状骨格やその空孔を生かした機能性高分子材料はほとんど創出されていなかった。一方我々は、比較的長く柔軟なポリエチレングリコール（PEG）スペーサーを持つ二官能性モノマーの「イオン認識」¹⁾や「分子内水素結合」²⁾を利用したリビングラジカル環化重合を独自に開発し、この環化重合により大環状骨格ポリマーを精密に合成できることを見出した。

そこで、「モノマーの分子認識」を利用したリビングラジカル環化重合を用いて環状骨格ポリマーや共重合体を合成し、これらを精密に自己組織化すると、空孔が精密に積層化した高分子材料を創出でき、その結果、その積層化空孔により選択的イオン認識やガス吸蔵・分離など特異な機能を発現できると着想した。このように、高選択的かつ高効率なイオン認識・移動やガス吸蔵・分離の実現できる機能性材料は、医療（高性能透析膜）・環境（ガス回収・再利用）・電子材料（高分子電解質）など幅広い分野に科学技術の飛躍的進歩をもたらし、新素材としても産業社会の発展に大いに貢献すると言え、その波及効果は極めて大きいと期待される。

【目的】

本研究では、環状骨格ポリマーを「環状空孔が多数配列・集積化した機能性高分子」と捉え、その精密合成と自己組織化を鍵として、機能性精密空孔材料の創出を検討した。

これにより、選択的イオン認識やガス吸蔵・分離が可能な機能性材料の創出を目指した（図1）。

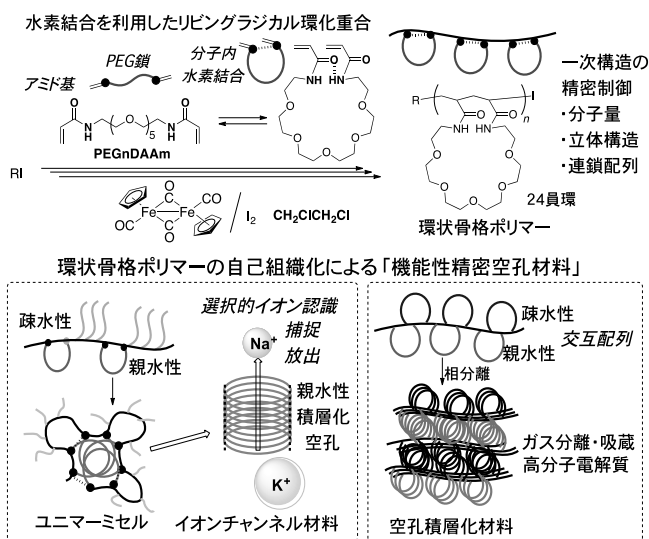


図1.環状骨格ポリマーの精密合成・自己組織化・機能

【結果】

(1) 環状骨格ポリマーの精密合成

ポリエーテルスペーサーを持つ二官能性アクリルアミド (PEG_nDAAm; n = 3-6) の分子内水素結合を利用したリビングラジカル環化重合により、環状 PEG 骨格を持つポリアクリルアミド (水素結合性アミド基で機能化されたポリクラウンエーテル) やランダム共重合体などを精密合成し、これら一連の環状骨格機能性ポリマーの精密合成法を確立した (*Polym Prep. Jpn.* **2017**, 66(1), 1Pb006)。

また、従来の環状骨格ポリマーとは異なり、水素結合や分子認識などの相互作用により「可逆的に環状骨格を形成」できる動的環状骨格ポリマーを創出した (図 2)。このポリマーは、外部環境に応じてより自由に環状骨格を形成できるため、固体、フィ

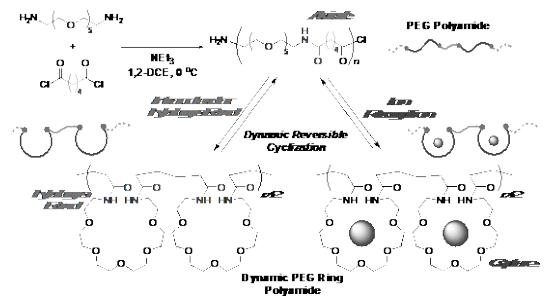


図 2. 動的環状骨格ポリマーの構築

ルム状にてより精密に環状骨格を積層化した機能性高分子材料を創出できると期待される。

(2) 環状骨格ポリマーの自己組織化とナノ構造評価、分子認識

溶液中または固体状 (バルク・フィルム) にて、環状骨格ポリマーを自己組織化させ、精密に空孔が集積化ないし積層化した機能性高分子材料の創出を検討した。

例えば、環状 PEG 骨格と疎水性アルキル基を側鎖に持つ両親媒性ランダム共重合体は、塩化メチレンなどハロゲン系溶媒中で水素結合を駆動力にナノサイズ (30 nm 程度)



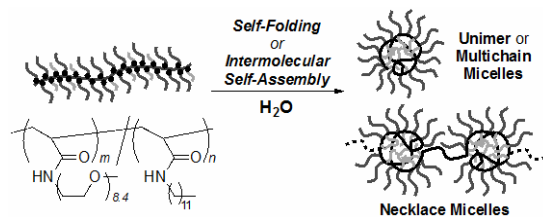
図 3. イオン認識可能な刺激応答性ナノ会合体

の会合体を形成した (図 3)。さらに、このナノ会合体は、イオン反発による膨潤を伴いながら、環状 PEG 骨格により 4 級アンモニウム塩などを捕捉できることがわかった。このように自己組織化によるナノ構造構築と分子認識を同時に実現する刺激応答性会合体の創出に成功した (*Polym Prep. Jpn.* **2017**, 66(1), 1Pb006)。

また、環状 PEG 骨格と結晶性アルキル基を持つ共重合体を合成し、バルクやフィルム中での結晶性やマイクロ相分離構造について、小角 X 線散乱などにより現在評価中である。これらのポリマーは、多孔質を利用した効率的・選択的なガス吸蔵・分離材料や、Li イオンが効率的に透過できる精密積層化空孔を持つ高分子電解質 (金属イオン移動材料) を創出できると期待され、ガス吸蔵・分離能についても現在評中である。

(3) 両親媒性ランダム共重合体の水中精密自己組織化

環状 PEG 骨格と疎水性アルキル基を持つ共重合体の自己組織化を検討する研究過程で、「直鎖状」PEG 鎖と疎水性アルキル基を側鎖に持つアクリルアミド型両親媒性ランダム共重合体を設計し、その水中での自己組



織化挙動を調べたところ、組成に依存してサイズが極めて精密に決定される非常に小さなミセル (10 nm) やネックレス状ミセルを形成することが明らかとなった (図 4, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 218, 1700230, Frontispiece (内部表紙) に採択)。

この結果は、当初の計画・予想を超えたものであり、この発見を皮切りに、様々な両親媒性ランダム共重合体 (ポリメタクリレート、ポリアクリレート) においても水中での自己組織化挙動を調べたところ、上記のポリアクリルアミド型共重合体と同様に、精密に自己組織化してサイズの小さなミセル会合体を形成することがわかった。さらに、ポリマーの一次構造 (組成、側鎖の構造) により、そのサイズや温度応答性を自在に精密制御できることが明らかとなった。

【今後】

今後は、環状 PEG 骨格と結晶性アルキル基を持つ様々な共重合体の固体・フィルム状での自己組織化やマイクロ相分離挙動を明らかにし、精密積層化空孔を生かしたガス吸蔵・分離材料や高分子電解質の創出を目指す。

【引用文献】

- 1) Terashima, T.; Kawabe, M.; Miyabara, Y.; Yoda, H.; Sawamoto, M. *Nature Commun.* **2013**, 4, 2321.
- 2) Kimura, Y.; Miyabara, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 3294-3302.

【本助成に関わる成果物】

[論文発表]

- 1) Kimura, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M., Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolyacrylamides into Uniform and Necklace Micelles in Water, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 218, 1700230 (Frontispiece 掲載).

2) Hattori, G.; Hirai, Y.; Sawamoto, M.; Terashima, T., Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 7248-7259.

3) Imai, S.; Hirai, Y.; Nagao, C.; Sawamoto, M.; Terashima, T., Programmed Self-Assembly Systems of Amphiphilic Random Copolymers into Size-Controlled and Thermoresponsive Micelles in Water, *Macromolecules* **2018**, *51*, 398-409.

4) Ogura, Y.; Takenaka, M.; Sawamoto, M.; Terashima, T., Fluorous Gradient Copolymers via in-Situ Transesterification of a Perfluoromethacrylate in Tandem Living Radical Polymerization: Precision Synthesis and Physical Properties, *Macromolecules* **2018**, *51*, 894-871.

5) Shibata, M.; Matsumoto, M.; Hirai, Y.; Takenaka, M.; Sawamoto, M.; Terashima, T., Intramolecular Folding or Intermolecular Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers: On-Demand Control by Pendant Design, *Macromolecules* **2018**, *51*, 3738-3745.

[口頭発表]

1) Terashima, T. Self-Assembly and Functions of Amphiphilic Random Copolymers Controlled by Primary Structure, The 254th ACS National Meeting, ワシントン (米国)、2017年8月.

Terashima, T. Precision Self-Assembly and Self-Sorting of Amphiphilic Random Copolymers, 第66回高分子討論会、愛媛、2017年9月.

2) 寺島崇矢、服部剛樹、両親媒性ランダムコポリマーによるナノ構造材料：結晶性側鎖を利用した会合体構築とマイクロ相分離、第67回高分子学会年次大会、名古屋、2018年5月

3) 木村祥彦、大内誠、寺島崇矢、分岐型側鎖を持つ両親媒性ポリアクリルアミドの合成と自己組織化、第67回高分子学会年次大会、名古屋、2018年5月

4) 寺島崇矢、今井翔太、両親媒性ランダムコポリマーのセルフソーティング：ナノ会合体の選択的構築からゲルのマクロスケール認識へ、第67回高分子学会年次大会、名古屋、2018年5月

[ポスター発表]

1) 木村祥彦、寺島崇矢、澤本光男、アクリルアミド型両親媒性ランダムコポリマー：精密合成と自己組織化、第66回高分子学会年次大会、幕張、2017年5月

2) 木村祥彦、寺島崇矢、澤本光男、水素結合性アミド基を持つ両親媒性環状骨格ポリマー：刺激応答性会合体と動的環化システムの構築、第66回高分子討論会、愛媛、2017年9月

[その他] なし