

# 高分子精密科学研究室

<スタッフ> 橋爪 章仁 (教授) 中畑 雅樹 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加 (2) 高密度トリアゾールポリマー  
(3) 立体規則性 (4) 感熱応答性 (5) 多価相互作用 (6) 分子集合体

<令和6年度の主な研究活動概要>

当研究室では、精密に合成した高分子を用いて、高分子の本質の理解と利用を目指して研究を行っている。令和6年度は、(1) 高密度トリアゾール骨格を有する交互共重合体の合成と機能、(2) 高級水性ポリマーマイクロ粒子が形成する巨視的集積体の形状制御、および (3) 生物着想型重金属イオン除去システムの開発について研究を行った。

## (1) 高密度トリアゾール骨格を有する交互共重合体の合成と機能

モノマー配列が制御された高分子の合成は、高分子化学における近年の重要課題である。配列制御高分子の合成法を確立するために、当研究室では、銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加 (CuAAC) を用いた段階重合に着目している。本研究では、4-アジド-5-ヘキシン酸 (AH) 誘導体のヘテロ二量体を CuAAC 重合することで、単純な配列制御高分子である交互共重合体を合成し (図1)、それらの機能を調査した。

t-ブチルエステル基とニトリル基を持つ交互共重合体 (poly(tBu-N)) は、ジメチルスルホキシド-d<sub>6</sub> 中で PdCl<sub>2</sub> と錯体を形成し、コンパクトな形態をとることがわかった。また、カチオン性交互共重合体 (poly(HE-AE)) は、ポリアクリル酸ナトリウムとポリイオンコンプレックスを形成することにより相分離することが示された。さらに、炭素数が異なるアルキル基を有する両親媒性交互共重合体 (polyC<sub>n</sub>AH, n = 4, 8, 12) のうち、polyC<sub>8</sub>AH と polyC<sub>12</sub>AH は水溶液中でミセルを形成し、polyC<sub>4</sub>AH は α-シクロデキストリン (αCD) と、polyC<sub>8</sub>AH は αCD、βCD と、polyC<sub>12</sub>AH は αCD、βCD、γCD と相互作用することがわかった (図2)。

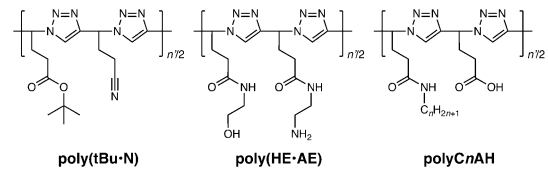


図1. 高密度トリアゾール骨格を有する交互共重合体

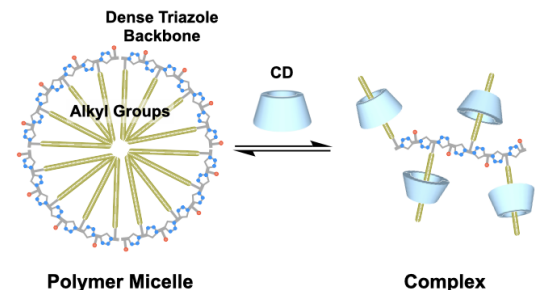


図2. pC<sub>12</sub>AH と CD との相互作用の概念図

## (2) 高吸水性ポリマーマイクロ粒子が形成する巨視的集合体の形状制御

生体は、非共有結合を介して形成された巨視的超分子集合体で、様々な形状を有

する。巨視的超分子集合体の形状制御は重要な課題であるが、十分に研究されていないのが現状である。本研究では、 $\beta$ CD およびアダマンタン (Ad) 残基を修飾した高吸水性ポリマー (SAP) マイクロ粒子 ( $\beta$ CD( $x$ )-SAP, Ad( $y$ )-SAP :  $x$  と  $y$  はそれぞれ  $\beta$ CD と Ad の含量) を用い、巨視的集合体の形成とその形状について調査した。その結果、1-アダマンタンアミン塩酸塩 (AdNH<sub>3</sub>Cl) の添加によって、 $\beta$ CD( $x$ )-SAP と Ad( $y$ )-SAP マイクロ粒子の巨視的集合体形成が促進されることがわかった (図 3)。  
 $\beta$ CD(26.7)-SAP マイクロ粒子と未修飾 SAP マイクロ粒子は、約 0.05 mM 以上の AdNH<sub>3</sub>Cl 濃度において巨視的集合体を形成し、0.10 mM 付近の AdNH<sub>3</sub>Cl 濃度で、集合体は最も長細い形状となった。この結果は、AdNH<sub>3</sub>Cl の添加という化学的刺激によって巨視的集合体の形状が制御できることを示している。

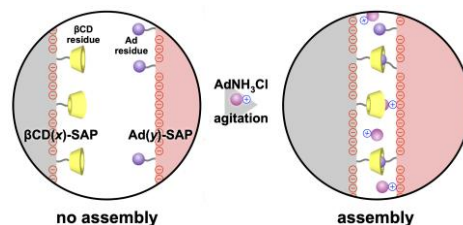


図 3. 巨視的集合体形成促進の概念

### (3) 生物着想型重金属イオン除去システムの開発

重金属イオンは、わが国でも過去に公害病の原因となった水汚染物質の代表格である。環境中の有害物質を植物によって除去する「ファイトレメディエーション」は、植物のファイトケラチンというタンパク質が Cd<sup>2+</sup>などの重金属イオンを捕捉し無害化する仕組みを活用したものである。本研究では、ファイトケラチンの分子構造 (( $\gamma$ Glu-Cys) <sub>$n$</sub> -Gly) に着想を得て、アクリル酸 (AA) と  $N$ -アクリロイル-L-システイン (Cys) のコポリマー pAA-Cys $x$  ( $x$  は Cys ユニットのモル%) を設計した。等温滴定カロリーメトリー・比色定量法などにより、コポリマーの Cd<sup>2+</sup>イオンの捕捉には COOH と SH の共存が重要であることが示された。さらに、シリカ微粒子やセルロース膜に pAA-Cys5 を修飾し、Cd 汚染水のモデルから 0.3 L/h の流速で Cd<sup>2+</sup>イオンを飲料水の基準以下 ([Cd<sup>2+</sup>] < 0.03  $\mu$ M) まで除去する水浄化システムを構築した (図 4)。



図 4. 生物着想型高分子 pAA-Cys5 による水浄化システムの概念図

#### <参考文献>

1. Xu, L.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *J. Polym. Sci.* **2024**, *62*, 937-945.
2. Omae, T.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Synlett* **2024**, *35*, 1301-1305.
3. Yamamoto, T.; Taguchi, R.; Yan, Z.; Ejima, R.; Xu, L.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Hashidzume, A. *Langmuir* **2024**, *40*, 7178-7191.
4. Hashidzume, A.; Itami, T.; Nakahata, M.; Kamon, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 20676.
5. Nakahata, M.; Sumiya, A.; Ikemoto, Y.; Nakamura, T.; Dudin, A.; Schwieger, J.; Yamamoto, A.; Sakai, S.; Kaufmann, S.; Tanaka, M. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 5824.