

超分子機能化学研究室

<スタッフ> 山口 浩靖 (教授) 小林 裕一郎 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 超分子錯体
- (2) 環状高分子
- (3) ロタキサン
- (4) 超分子ポリマー
- (5) 硫黄含有ポリマー

<令和5年度の主な研究活動概要>

当研究室ではさまざまな分子間相互作用を利用して分子を特異的に結合させることにより機能性触媒や材料を開発している。本年度は (1) 超分子構造体を反応場とする環状高分子の合成、(2) 硫黄含有ポリマーを金属ーリガンド相互作用で架橋した超分子ポリマーの合成、および (3) 水素結合を導入した硫黄含有ポリマーの合成に成功した。

(1) 擬ポリロタキサンを超分子反応場とする環状高分子の合成

環状高分子は線状高分子とは異なる物理化学的特性を示す。環状高分子を合成するには、同一線状高分子の末端間を結合させる必要がある。しかし、高濃度条件下では分子間結合が分子内結合より優先して起こるため、環状高分子を効率良く合成するには濃度を低く設定する必要がある。本研究では、複数の環状分子の空洞部を線状高分子が貫通した超分子構造体 (擬ポリロタキサン、pPRx) を利用して、高濃度のポリマー水溶液から環状高分子を得る新しい方法論を開発した (図 1)。pPRx 中の線状高分子の末端を連結することによって環状高分子を得る本手法は、従来の環状高分子合成では困難な濃度で環状高分子を合成することができた^{1,2}。

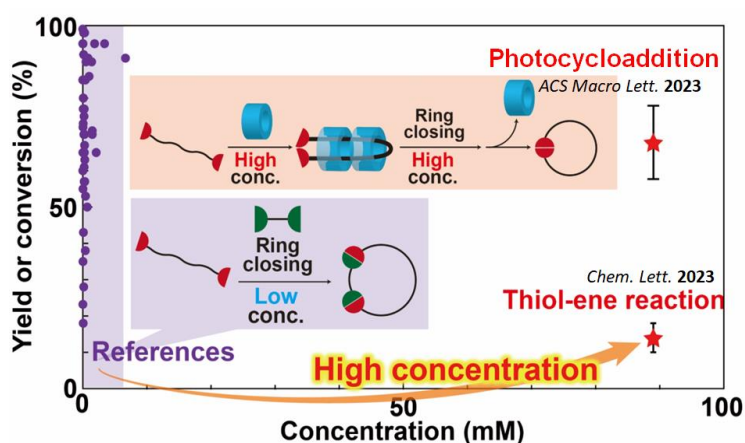


図 1. これまでの環状高分子合成法と本研究のポリマー法における反応基質濃度条件の比較

(2) 金属ーリガンド相互作用によって架橋された硫黄含有ポリマーの合成

超分子構造を硫黄含有ポリマーへ導入すれば硫黄含有ポリマーの諸問題 (低安定性、低分子量、低加工性など) が解決され、さらなる機能化が期待できる。本研究では、金属ーリガンド相互作用によって架橋された新たな超分子硫黄ポリマーを合成した。ビピリジンを導入した硫黄含有ポリマーに銅を添加することで、高分子鎖が金属配位結合にて架橋された超分子硫黄含有ポリマーが得られた (図 2)。その超

分子硫黄含有ポリマーにエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩 (EDTA-Na) を添加すると、分子量が初期の硫黄含有ポリマーまで減少した。その後、銅を除去すると再び分子量が増大し、超分子硫黄含有ポリマーが再形成された。これらの結果から、金属配位結合の形成-解離が可逆に起こることを利用することで硫黄含有ポリマーの刺激応答性分解・再構成を実現できた³。

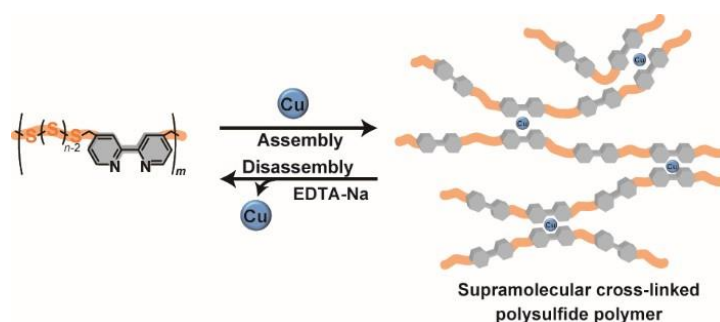


図 2. 金属-リガンド相互作用によって架橋された超分子硫黄含有ポリマーの合成と分解と再形成

(3) 水素結合を用いた超分子硫黄含有ポリマーの合成

上記とは異なる相互作用ユニットとして水素結合部位を硫黄含有ポリマーの架橋に利用した超分子ポリマーを合成した。水素結合可能なureidopyrimidinone (UPy)を直鎖硫黄の両端に導入して硫黄モノマーを合成し、そのUPy間を水素結合で連結することで主鎖型超分子硫黄含有ポリマーを得た(図 3)。IRスペクトルと固体 ¹H NMRスペクトルにおいて、生成したポリマーのUPy間の水素結合を示すピークが観測された。得られた超分子硫黄含有ポリマーに対してUPy間水素結合を阻害するトリフルオロ酢酸 (TFA) を添加すると、超分子構造が崩壊し、モノマーユニットまで分解することがわかった。その後、TFAを留去すると、再び超分子硫黄含有ポリマーが形成した。超分子硫黄含有ポリマーは金属-リガンド相互作用のみならず、水素結合導入系においてもポリマーの鎖長を化学物質に応答して制御できることがわかった⁴。

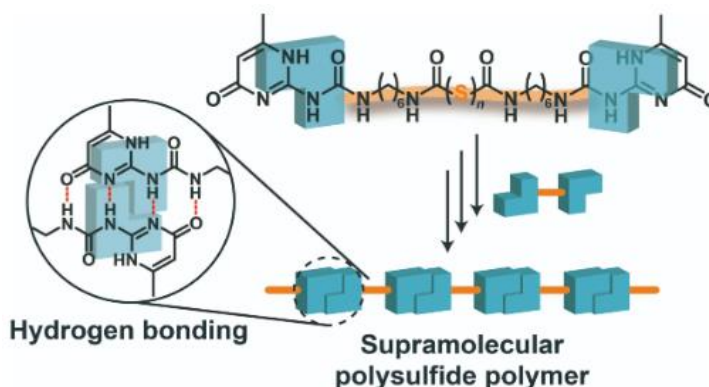


図 3. UPy 間の水素結合を用いた主鎖型超分子硫黄含有ポリマー

<参考文献>

- [1] Tsuji, Y.; Kobayashi, Y.; Xiao, C.-L.; Harada, A.; Yamaguchi, H. Efficient cyclization of linear polymer with pseudopolyrotaxane assistance, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 1-4.
- [2] Xiao, C.-L.; Kobayashi, Y.; Tsuji, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. Efficient Synthesis of Cyclic poly(ethylene glycol)s under high concentration conditions by the assistance of pseudopolyrotaxane with cyclodextrin derivatives, *ACS Macro Lett.* **2023**, 12, 1498-1502.
- [3] Kobayashi, Y.; Kitano, D.; Nishimura, R.; Yamagishi, Y.; Horiguchi, A.; Yamaguchi, H. Supramolecular polysulfide polymers cross-linked by metal-ligand interactions, *Polym. Chem.* **2023**, 14, 2577-2580.
- [4] Kobayashi, Y.; Yamagishi, Y.; Nishimura, R.; Xiao, C. L.; Kitano, D.; Horiguchi, A.; Hashimoto, S.; Yamaguchi, H. Supramolecular sulfur-containing polymers with hydrogen bonding, *J. Sulfur Chem.* **2023**, 44, 406-415.