

重合反応場でのナノ構造制御を基盤とする超分子の合成と機能発現

鹿児島大学大学院理工学研究科

門川淳一

1. はじめに

低分子化合物にはない高分子化合物の持つ特徴の 1 つにナノ構造を有することがあり、酵素、DNA や糖鎖をはじめとする生体内の高分子の情報伝達や分子認識において分子のナノ構造は重要な意味をもっている。このような、ある機能を有するナノ構造は、高分子鎖の高次構造が制御されることによって発現するものである。近年、過去に展開されてきた高分子の一次構造の制御に加えて空間形態に特色を有するナノ構造の制御は、次世代の科学技術の発展において、基礎と応用の両面からきわめて重要になっている。このため、分子の高次構造の構築、すなわち分子間の非共有結合を制御することを目的とした化学が新しい学問領域“超分子化学”として発展している。

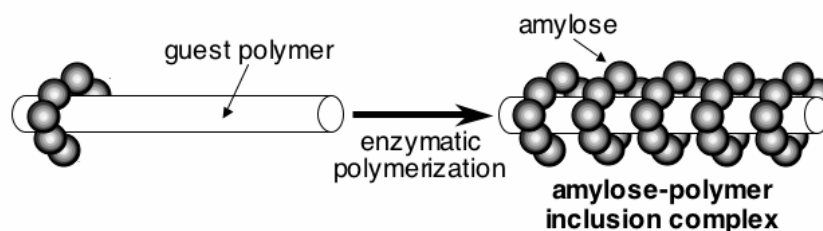
ところで、生体内では、高分子の生成（重合反応）と同時にナノ構造も制御されて機能を発現している。そこで、重合反応場で人工的にナノ構造を制御することができれば、より高度な機能を有する新しい高分子材料の創出につながると考えられる。しかし、従来の高分子のナノ構造制御は、既に存在する高分子に対して外から電場や圧力を与えたり、高分子鎖間の水素結合や疎水性相互作用を利用することにより行われており、重合場においてナノ構造の制御を達成した例は少ない。

本講演では、演者が近年展開してきた、重合場での高分子のナノ構造を制御を利用した超分子化合物創製手法の開発について紹介する。この手法は、らせん状ホスト化合物であるアミロースを生成する重合場を利用したものであり、高分子間での包接錯体を得る新規な手法として提唱している。

2. 本研究の着想

超分子化合物のなかで特に広く研究されているのが、ホスト分子とゲスト分子から得られる包接錯体である。一般に包接錯体は、適当なホスト化合物とゲスト化合物を溶液中で混合することによって得られ、水素結合や配位結合などの非共有結合型相互作用が錯体形成の駆動力である。たとえばクラウンエーテルやシクロデキストリンなどの環状化合物が、小分子を取り込んで包接錯体を形成することはよく知られている。

また、アミロースはらせん構造を有する多糖であるため、様々な小分子を取り込み包接錯体を形成する。しかしアミロースが線状高分子を包接した例は少ない。これは、アミロースとゲスト高分子の間の非共有結合的な弱い相互作用

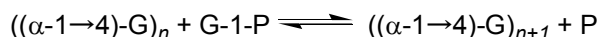


スキーム 1 つる巻き重合の概念

して不十分であるためと考えられる。そこで、高分子-高分子包接錯体を得る新規な手法として重合反応と結びつけた方法を考えた。この手法のコンセプトは、アミロースを生成する重合反応を適当なゲスト高分子存在下で行うことで、生長反応がゲスト高分子鎖に巻き付くように進行し、重合の進行に伴って包接錯体が得られるというものである。この手法は、その重合のイメージから“つる巻き重合”と名付け、高分子間で形成させる包接錯体を得る新規な手法として提唱している（スキーム 1）¹⁻⁵⁾。

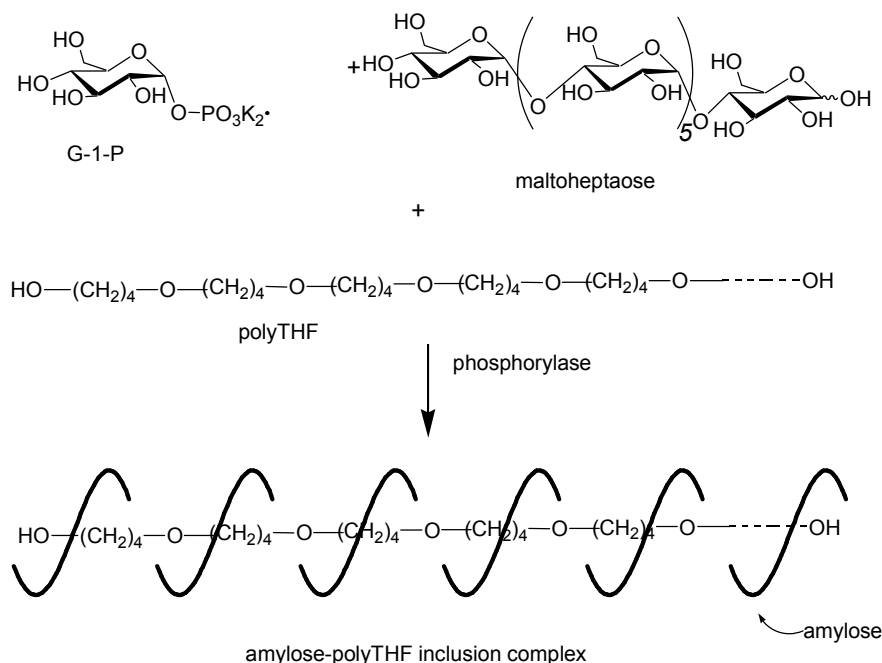
3. アミロース-高分子包接錯体の合成（つる巻き重合）

アミロースは、下式のようにグルコース 1-リン酸モノマー（G-1-P）のホスホリラーゼ酵素触媒重合によって合成できる。



そこで、この重合反応に着目しアミロース-高分子包接錯体の合成を試みた。例えば、この重合を疎水性のポリエーテルであるポリ THF 存在下行ったところアミロース-ポリ THF 包接錯体が見出された（スキーム 2）⁶⁾。生成物の XRD および NMR 測定から、生成物が包接錯体であることを確認した。

包接錯体の形成と重合反応の関わり合いについて、より詳細に検討するために、ホスホリラーゼによる G-1-P の重合をある一定時間行った後、ポリ THF を反応系に加え、更に重合を進行させて



スキーム 2 アミロース-ポリ THF 包接錯体の合成

ポリ THF を加える実験を行ったところ、得られる生成物中のポリ THF の割合は大きく減少した。つまり、より重合度の大きなオリゴ糖が存在しそこから重合が進行する系中ではポリ THF との包接錯体形成が困難であることが分かる。以上のことから、包接錯体は重合の進行とともに生成するのであって、単独で生成したアミロースとポリ THF の相互作用によって得られているのではないことが明らかとなった。

メチレン鎖が 3 の疎水性ポリエーテルを用いた場合はポリ THF の場合と同様に包接錯体の形成が確認された。このことから、疎水性の性質を有するゲスト高分子が包接錯体を形成することが分かった⁷⁾。また疎水性のポリエステルからも包接錯体が見出された⁸⁻⁹⁾。しかしゲスト高分子の疎水性が非常に大きくなると反応溶媒中で凝集し、包接錯体が見出されないことも確認された。

4. 並列重合場での包接錯体の合成

疎水性の非常に大きな高分子からも包接錯体を得るために、アミロース生成のための酵素触媒重合と疎水性ゲスト高分子を生成するための重合を同時に行い、低分子量のモノマーからそれぞれ生長させる

ことを試みた。ゲスト高分子を得る重合として、水中で進行するリパーゼ触媒によるセバシン酸と 1,8-オクタンジオール脱水重縮合を用いた。ホスホリラーゼとリパーゼを用いる酵素触媒重合を同一系内で同時に行ったところ包接錯体が得られることが分かった¹⁾。アミロースあるいはポリエステル存在下、もう一方の高分子を生成する酵素触媒重合を行った場合は包接錯体が得られないことから、並列重合によってのみ包接錯体の生成が可能であることが判明した。

5. アミロース生成重合場を利用した高分子混合物からの選択的包接

つる巻き重合におけるわずかな包接能の違いを利用して、構造が似通った二種類の高分子混合物から選択的に一種類の高分子のみ包接する手法の開拓を行った。例えば二種類のポリエステルあるいはポリエーテル混合物を用いてつる巻き重合を行ったところ、ほぼ選択的に一種類の高分子が包接されることが分かった。

参考文献

- 1) Y. Kaneko and J. Kadokawa, *Chem. Rec.*, **5**, 36 (2005).
- 2) Y. Kaneko and J. Kadokawa, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **17**, 1269 (2006).
- 3) 門川淳一, 正田晋一郎, *繊維学会誌*, **59**, 74 (2003).
- 4) 門川淳一, 正田晋一郎, *有機合成化学協会誌*, **61**, 1207 (2003).
- 5) 門川淳一, *高分子*, **53**, 591 (2004).
- 6) J. Kadokawa et al., *Chem. Commun.*, 449 (2001).
- 7) J. Kadokawa et al., *Chem. Eur. J.*, **8**, 3321 (2002).
- 8) J. Kadokawa et al., *Macromolecules*, **34**, 6536 (2001).
- 9) J. Kadokawa et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1451 (2003).