

研究成果報告書

(国立情報学研究所民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

|  |         |   |          |        |               |
|--|---------|---|----------|--------|---------------|
| 研究テーマ<br>(和文) AB   |         | 合成高分子を用いた「らせん型」分子チューブの構築  |          |        |               |
| 研究テーマ<br>(欧文) AZ   |         | Synthesis of Helical molecular tube consisting of synthetic polymer |          |        |               |
| 研究氏<br>代<br>表<br>名<br>者  | カカナ CC  | 姓) カワウチ   | 名) タケヒロ  | 研究期間 B | 2008 ~ 2009 年 |
|  | 漢字 CB   | 河内  | 岳大       | 報告年度 Y | 2010          |
|  | ローマ字 CZ | Kawauchi  | Takehiro | 研究機関名  | 豊橋技術科学大学      |
| 研究代表者 CD<br>所属機関・職名  |         | 豊橋技術科学大学大学院環境・生命工学系・助教  |          |        |               |
| 概要 EA (600 字 ~ 800 字程度にまとめてください)   |         |   |          |        |               |
| <p>タンパクや DNA に代表される生体分子の多くは二重らせんや <math>\alpha</math> ヘリックスなどの一方向巻きに制御されたらせん構造を形成し、その高度な機能の発現に重要な役割を果たしている。これら生体分子に倣い、合成高分子でらせん構造を構築する研究は古くからなされており、主に、右巻き、左巻きを制御することにより発生するキラリティを基盤とした光学活性材料として展開されてきた。らせん高分子のもう一つの重要な機能として、「ゲスト分子の包接」が挙げられる。多糖であるアミロースは、ヨウ素を包接することがヨウ素-でんぷん反応として古くから知られている。合成高分子でこのような包接錯体を得ることは非常に稀であるが、申請者は、合成高分子であるシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル (st-PMMA) が、トルエン中で形成するらせん構造の内孔に、<math>C_{60}</math> や <math>C_{70}</math>、<math>C_{84}</math> といったフラーレン類を取り込み、結晶性の包接錯体を形成することを見出した。本研究では、この新規ホスト分子である st-PMMA の包接能について詳細に検討した。その結果、st-PMMA はゲスト分子であるフラーレンに「巻きつく」ことで、分子サイズを認識できることが明らかとなった。さらに、この包接錯体形成を利用することで、フラーレン混合物中から高次フラーレンを分離精製することに成功した。一方、フラーレン以外のゲスト分子の探索を行い、st-PMMA らせんは、ピレンやフェナントレンなどの多環式化合物も包接することを明らかにした。ピレン分子はらせん中に一次元に配列して包接されるため、ピレン濃度が低くても、st-PMMA/ピレン包接錯体ではエキシマー発光が観測された。また、極性溶媒中での包接錯体の形成についても検討した結果、st-PMMA が <math>C_{60}</math> の可溶化剤として働くことも見出した。</p> <p>PMMA 以外の合成高分子を用いたらせん型分子チューブの創製をめざし、ビニルリン酸エステルの立体特異性アニオン重合を試みた。得られたポリマーは、ラジカル重合により得られたものと比べ、イソタクチシチーに富み、耐溶剤性、耐熱性に優れていた。また、加水分解により得られたポリビニルリン酸はフィルム成形性を有していることがわかった。</p> |         |   |          |        |               |
| キーワード FA   | 包接錯体    | らせん   | フラーレン    |        |               |

(以下は記入しないでください)

|            |  |  |  |  |  |           |  |  |  |  |  |  |  |
|------------|--|--|--|--|--|-----------|--|--|--|--|--|--|--|
| 助成財団コード TA |  |  |  |  |  | 研究課題番号 AA |  |  |  |  |  |  |  |
| 研究機関番号 AC  |  |  |  |  |  | シート番号     |  |  |  |  |  |  |  |

| 発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい） |         |  |        |  |   |   |   |         |     |
|---------------------------------|---------|--|--------|--|---|---|---|---------|-----|
| 雑誌                              | 論文標題 GB | Solubilization of [60]Fullerene Owing to Inclusion Complex Formation between Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) and the Fullerenes in Polar Solvents |        |  |   |   |   |         |     |
|                                 | 著者名 GA  | M. Kawauchi, T. Kawauchi, Tsutomu Takeichi   | 雑誌名 GC | Macromolecules                                       |   |   |   |         |     |
|                                 | ページ GF  | 6136~6140  | 発行年 GE | 2  | 0 | 0 | 9 | 巻号 GD   | 42  |
| 雑誌                              | 論文標題 GB | Preparation of Isotactic-rich Poly(dimethyl vinylphosphonate) and Poly(vinylphosphonic acid) via the Anionic Polymerization of Dimethyl Vinylphosphonate |        |  |   |   |   |         |     |
|                                 | 著者名 GA  | T. Kawauchi, et al.  | 雑誌名 GC | Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry |   |   |   |         |     |
|                                 | ページ GF  | 1677~1682  | 発行年 GE | 2  | 0 | 1 | 0 | 巻号 GD   | 48  |
| 雑誌                              | 論文標題 GB | Separation of C70 over C60 and Selective Extraction and Resolution of Higher Fullerenes by Syndiotactic Helical Poly(methyl methacrylate)                |        |  |   |   |   |         |     |
|                                 | 著者名 GA  | T. Kawauchi, et al.  | 雑誌名 GC | Journal of the American Chemical Society             |   |   |   |         |     |
|                                 | ページ GF  | 12191~12193  | 発行年 GE | 2  | 0 | 1 | 0 | 巻号 GD   | 132 |
| 図書                              | 著者名 HA  |  |        |  |   |   |   |         |     |
|                                 | 書名 HC   |  |        |  |   |   |   |         |     |
|                                 | 出版者 HB  |  | 発行年 HD |  |   |   |   | 総ページ HE |     |
| 図書                              | 著者名 HA  |  |        |  |   |   |   |         |     |
|                                 | 書名 HC   |  |        |  |   |   |   |         |     |
|                                 | 出版者 HB  |  | 発行年 HD |  |   |   |   | 総ページ HE |     |

欧文概要EZ

**[Size recognition of the st-PMMA helical molecular tube]** A one-handed helical polymer, syndiotactic poly(methyl methacrylate) (st-PMMA), recognizes the size and chirality of higher fullerenes through an induced-fit mechanism and can selectively extract enantiomers of the higher fullerenes, such as C76, C80, C84, C86, C88, C90, C92, C94, and C96. This discovery will generate a practical and valuable method for selectively extracting the elusive higher fullerenes and their enantiomers and opens the way to developing novel carbon cage materials with optical activities.

**[Solubilization of C60 owing to inclusion complex formation between st-PMMA helical tube and C60]** We found [60]fullerene (C60) to be soluble in polar solvents such as acetonitrile and acetone in the presence of syndiotactic poly(methyl methacrylate) (st-PMMA). The solubility of C60 in acetonitrile drastically increased from 0.00 to 0.27 mg/mL upon the addition of st-PMMA at the polymer concentration of 4 mg/mL. Furthermore, the solubility increased with the concentration of st-PMMA. Transparent st-PMMA films containing C60 were prepared by casting an acetonitrile solution of C60 with st-PMMA. X-ray diffraction analysis of the films revealed the formation of st-PMMA/C60 inclusion complex in which the C60 molecules were encapsulated within a helical st-PMMA cavity. The st-PMMA films containing C60 showed high heat resistance, which resulted from the crystalline structure of the inclusion complex, and absorbed light in the UV-vis region because of the presence of chromophoric C60 molecules.

**[Stereospecific anionic polymerization of dimethyl vinylphosphonate]** A vinylphosphonate monomer, dimethyl vinylphosphonate (DMVP), has been polymerized by anionic initiators. Anionic polymerization of DMVP with t-BuLi/n-Bu3Al in toluene proceeded smoothly to give an isotactic-rich poly(dimethyl vinylphosphonate) (PDMVP) with relatively narrow molecular weight distribution. Although all the PDMVPs were soluble in water, the isotactic-rich PDMVP was insoluble in acetone and in chloroform which are good solvents for an atactic PDMVP prepared by radical polymerization. The isotactic-rich PDMVP showed higher thermal property than that of the atactic PDMVP. Moreover, we successfully prepared poly(vinylphosphonic acid) (PVPA) through the hydrolysis of the isotactic-rich PDMVP, which formed a highly transparent, self-standing film.