

高度に制御された可溶性ポリカプセルの合成と選択的な金属イオン 分離有機材料への応用

Synthesis and Property of Well-Defined Polycapsules That Can Remove Metal Ions Selectively

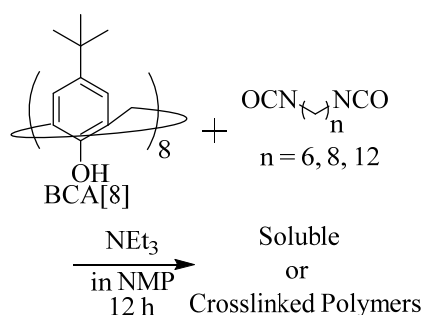
研究代表者 関西大学化学生命工学部 教授 工藤宏人

[研究の目的]

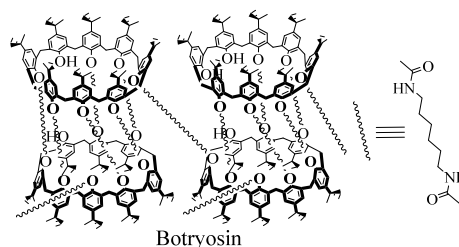
カリックスアレーン(CA)類は固定された分子内空孔を有し、その空孔内に有機化合物や金属イオンを包接する。さらに CA 類を出発原料とした三次元籠状化合物スフェランドやカルセランドは優れた包接能を有することが報告されている。これらの化合物は、選択的イオン透過膜や化学センサー、および高活性触媒などの応用が期待される。申請者はこれまで、*t*-ブチルカリックス[8]アレーン(BCA[8])とヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)との重付加反応によりブドウの房状ポリマー(Botryosin; Bunch of Grape in Greek)が選択的に合成されることを見出している。そこで本研究では *t*-ブチルカリックス[n]アレーン($n = 4, 8$)およびその誘導体を用いて、二官能性化合物類との重合反応により各種 Botryosin 類の合成を検討し、得られた Botryosin 類の金属イオン包接能について検討した。

[研究の内容、成果]

① BCA[n](8)を基盤とした Botryosin 型ポリウレタンの合成と性質(Scheme 1,2)



Scheme 1



Scheme 2

はじめに、BCA[8]と HDI との重付加反応により Botryosin が合成される最適な反応条件 (塩基・反応時間・温度)を検討した。仕込み比 BCA[8]/HDI=1/4 (官能基等量)、NMP 中、種々の塩基類 (Imidazole, NEt₃, DBU) (官能基当量、100mol%)存在下、60 °C、24 時間の条件で検討した。その結果、Imidazole を用いた場合、反応が全く進行しなかったが、DBU を用いた場合ではゲル化合物が定量的に得られた (Runs 1,3 in Table 1)。一方 NEt₃ を用いた場合、一般的な有機溶媒に可溶性ポリマーが $M_n = 5,900$ 、 $M_w/M_n = 6.54$ 、

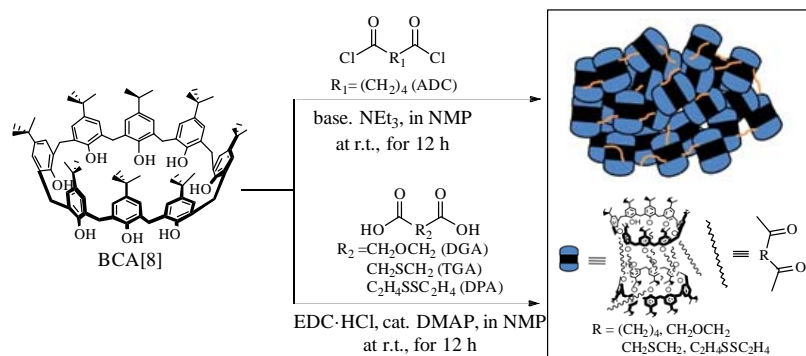
86 %の収率で得られた (Run 2 in Table 1)。得られたポリマーの構造確認を ^1H NMR および MALDI-TOF Mass スペクトルで行ったところ、2 当量の BCA[8]と 4~7 当量の HDI の繰り返し構造を有する BCA[8]と HDI の重付加反応生成物であることが判明した (Scheme 2)。このことは Botryosin 骨格を有していることが強く示唆され、反応に用いる塩基の種類により、得られるポリマーの構造が異なることが示された。次に、反応 48 時間の条件で 10mol% および 100mol% の NEt_3 を用いた場合について検討した。

その結果、 NEt_3 が触媒量 (10 mol%)を用いた場合、ゲル化合物のみが 61 %の収率で得られた (Run 4 in Table 1)。しかし、官能基当量の NEt_3 を用いた場合では、一般的有機溶媒に可溶性ポリマーが $M_n = 4,700$ 、 $M_w/M_n = 9.89$ 、40 %の収率で得られることが分かった (Run 5 in Table 1)。得られた可溶性ポリマーを用いてアルカリ金属イオン類の包接能評価を、各種アルカリ金属ピクリン酸水溶液を用いて行った。その結果、ゲル化合物は包接能を有しないが、可溶性ポリマーは様々なアルカリ金属イオンの包接能を有することが判明した。このことは、可溶性ポリマー類は Botryosin 骨格に起因した固定

された空孔を有するためと考えられる。

②BCA[n](n = 4, 8)を基盤とした Botryosin 型ポリエステルの合成と性質(Scheme 3)

BCA[8]とアジポイルジクロリド(ADC)との反応を、NMP 中、塩基として NEt_3 存在下、室温下、12 時間の条件で行った結果、ゲル化合物は一切得られず、 $M_n = 3,720$



Scheme 3. Reaction of BCA[8] with ADC, DGA, TGA, and DPA.

($M_w/M_n = 2.39$)の対応する可溶性ポリマー poly(BCA[8]-co-ADC)が収率 93 %で得られた(Scheme 3, Run1 in Table 2)。IR および ^1H NMR スペクトルから poly(BCA[8]-co-ADC)は BCA[8]と ADC の共重合体であり、BCA[8]の水酸基の反応率は 97 %であることが確認された。さらに MALDI-TOF Mass スペクトルより、2 当量の BCA[8]と 6 ~ 8 当量の ADC の縮合体であることが判明した。このことより、poly(BCA[8]-co-ADC)は、ブドウの房状ポリマー Botryosin の構造であることが判明した。さらに、同様にして BCA[8]とジグリコール酸(DGA)、2,2'-チオジグリコール酸(TGA)、および 3,3'-ジチオジプロピオン酸(DPA)との反応を検討したところ、 $M_n = 4,480 \sim 6,290$ ($M_w/M_n = 3.56 \sim 6.22$)の対応する Botryosin 型ポリエステル poly(BCA[8]-co-DGA)、poly(BCA[8]-co-TGA)、および poly(BCA[8]-co-DPA)が高収率で得ら

Table 1. Effect of difference of Base on the polymerization of BCA[8] and HDI.

Run	Temp. (°C)	Time (h)	Base (mol%)	M_n^a (M_w/M_n^a)	Yield (%)	D.I. (%) ^{b)}
1	60	24	Imidazole	100	c)	c)
2	60	24	NEt_3	100	5,900 (6.54)	86
3	60	24	DBU	100	Gel	>99
4	60	48	NEt_3	10	Gel	61
5	60	48	NEt_3	100	4,700(9.89)	40

a) Estimated by SEC. b) Calculated by ^1H NMR. c) Not determind.

れた(Scheme 1, Runs 2 ~ 4 in Table 2)。合成した poly(BCA[8]-*co*-ADC)、poly(BCA[8]-*co*-DGA)、poly(BCA[8]-*co*-TGA)、および poly(BCA[8]-*co*-DPA)は、いずれも一般的な有機溶媒に可溶であり、高い耐熱性($T_d^{5\%} = 238.7 \sim 274.1 \text{ }^\circ\text{C}$)を有することが判明した。

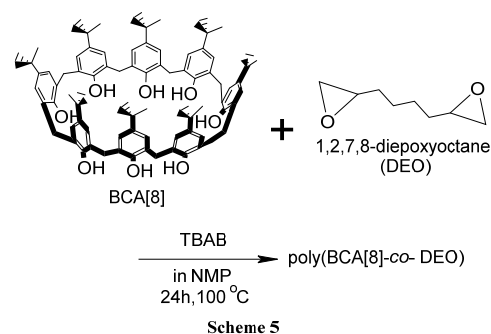
次に、合成した Botryosin 類のアルカリ金属イオンに対する包接能評価を、種々のアルカリ金属(Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)ピクリン酸塩水溶液とポリマーの CHCl_3 溶液を攪拌し、水溶液中に存在するピクリン酸のピーク強度($\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ nm}$)の減少率から包接率を算出して検討した。その結果、poly(BCA[8]-*co*-ADC)は全く包接能を有していなかったが、poly(BCA[8]-*co*-DGA)、poly(BCA[8]-*co*-TGA)、および poly(BCA[8]-*co*-DPA)は様々な金属イオン包接能を有することが判明した(Table 2)。このことは、固定された分子内空孔中に酸素原子や硫黄原子が導入され、金属イオンの包接を可能にしたと考えられる。

③BCA[n](8)を基盤とした Botryosin 型ポリエーテルの合成と性質(Scheme 5)

BCA[8]と 1,2,7,8-diepoxyoctane(DEO)との反応を、仕込み比 BCA[8]/DEO=1/1.5、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)存在下、NMP 中、 100°C 、24 時間の条件で行

った(Scheme 5)。

得られた固体の分子量を SEC により測定した結果、 $M_n = 3,120$, $M_w/M_n = 3.89$ のポリ



マーであることが分かった(Run 9 in Table 3)。得られたポリマーの構造解析を $^1\text{H NMR}$ と IR スペクトルを用いて行った結果、BCA[8]由来の OH 基ピークの減少と付加反応により生じたエーテル結合に起因するピーク、エポキシ開環による新たに生成された OH 基に起因するピークが観察されたことから BCA[8]と DEO の重付加反応生成物 poly(BCA[8]-*co*-DEO)であることが判明し、72%の収率で合成されたことが分かった。また同様に BCA[8]と DEO の重合を様々な仕込み比 BCA[8]/DEO=1/0.5~1/1.4 で検討を行ったところ、 $M_n = 1,600 \sim 1,700$, $M_w/M_n = 1.02 \sim 1.03$ に対応する可溶性のポリマーが 92 ~ >99%の収率で得られた(Runs 1 ~ 8 in Table 3)。さらに、同様にして BCA[8]と epicatechin を用いて種々の仕込み比で検討を行い、対応する可溶性ポリマー poly(BCA[8]-*co*-Epicatechin)が $M_n = 4,560$,

$M_w/M_n = 2.91$ 、98%の収率で得られることも分かった。同様の反応条件を用いて種々のビスエポキシ化合物と BCA[8]を官能基当量で反応させることで目的化合物を合成した。

Table 2. Reaction of BCA[8] with ADC, DGA, TGA, and DPA

Run	Sample	D. R. (%) ^a	Yield (%)	M_n (M_w/M_n) ^b	$T_d^{5\%}$ ^c	Complexation ratio (%) ^d			
						Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
1	poly(BCA[8]- <i>co</i> -ADC)	97	93	3,720 (2.39)	253.2	0	0	0	0
2	poly(BCA[8]- <i>co</i> -DGA)	98	87	6,290 (6.22)	238.7	17	7	9	5
3	poly(BCA[8]- <i>co</i> -TGA)	95	95	4,680 (3.56)	274.1	55	25	55	53
4	poly(BCA[8]- <i>co</i> -DPA)	90	91	4,480 (4.89)	260.0	82	84	74	76

^aDegree of reaction ratio of BCA[8] with AdC, DGA, TGA, and DPA was calculated by $^1\text{H NMR}$.

^bEstimated by SEC. ^c5 % weight loss temperature. ^dPercentage cation extraction from an aqueous solution into corresponding polythioester at 25°C .

Table 3

Condensation of BCA[8] and 1,2,7,8-diepoxyoctane
[Synthesis of poly(BCA[8]-co-DEO)]

Run	Feed ratio BCA:DEO	Yield(%)	$M_n(M_w/M_n)^a$	D.R.(%) ^b
1	1:2.0	99	1720(1.02)	67
2	1:2.8	99	1520(1.01)	73
3	1:3.6	92	1760(1.02)	63
4	1:4.0	97	1740(1.02)	67
5	1:4.4	99	1710(1.03)	95
6	1:4.8	93	1690(1.02)	69
7	1:5.2	90	1720(1.02)	68
8	1:5.6	88	1720(1.03)	92
9	1:6.0	72	3120(3.89)	>99

^aEstimated by SEC (eluted of LiBr in DMF)

^bCalculated by ¹H NMR

次に、合成した BCA[n](n=4,6,8)誘導体、Noria 誘導体、ポリエーテル類のアルカリ金属イオン包接性能の検討を行った(Table 4)。

合成した化合物の塩化メチレン溶液(0.06mmol/mL)と、各種アルカリ金属イオンのピクリン酸塩水溶液(0.06mmol/mL)を用いて液-液抽出法により行った。その結果、合成した種々の誘導体類において環状オリゴマーの構造と官能基の骨格により包接性能が異なることが分かった。また、BCA[8]-PO は包接能をほとんど示さなかったのに対し、poly(BCA[8]-co-DEO)では全てのアルカリ金属において 99%前後の包接性能を示すことが判明した。このことは、

Table. 4 Extraction rate of BCA[8] derivative (concentration rate Host:Guest=1:1)

Run	Host compound (Feed ratio BCA:Epoxide)	Concentration rate Host:Guest	Alkyl metal extraction rate (%) ^{a)}			
			Na	K	Rb	Cs
1	poly(BCA[8]-co-DEO)(1:6.0)	1:1	>99	>99	>99	>99
2	poly(BCA[8]-co-DEO)(1:4.0)	1:1	>99	>99	97	96
3	poly(BCA[8]-co-Epicote)(1:6.0)	1:1	96	>99	96	95
4	poly(BCA[8]-co-Epicote)(1:4.0)	1:1	98	>99	>99	>99

a) Percentage cation extraction from an aqueous solution into dichloromethane by hosts cyclic oligomers at 25° C.

poly(BCA[8]-co-DEO)が分子内にチューブ状の固定された特殊な分子内空孔を有することを示唆した。また、poly(BCA[8]-co-Epicote)においても全てのアルカリ金属に対して 99%前後の包接能を示すことが判明した。

[今後の研究の方向・課題]

各種 Botryosin 類の合成と金属イオン包接性能を明らかにすることができ、Botryosin 類は優れた金増イオン吸着材料として応用可能であることを明らかにした。今後は、実用化を志向した研究として、様々な金属イオンを用いて選択的吸着率の解明を行う必要があると考えられる。

[成果の発表、論文等]

1) Kudo, H. Shizuma, M. Kubo, K. Hayashi, T. "Calixarene-polymers via Simple Polymerization of t-Butylcalix[8]arenes (A8-type Monomer) with Hexamethylene Diisocyanate (B2-type Monomer); Molecular Bunch of Grapes (Botryosin)" *Chemistry Letters* **44**, 1765 - 1766 (2015).

2) Kudo, H. Yamamoto, S. Yamamoto, H. Kozawa, T. "Synthesis of hyperbranched polyacetals via A_n + B₂-type polyaddition (n = 3, 8, 18, and 21): Candidate resists for extreme ultraviolet lithography" *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **53**, 2343 - 2350 (2015).

3) 工藤 宏人、「固定された分子内空孔を有する有機化合物の合成と性質および機能性材料への応用」第84回高分子若手研究会[関西]招待講演、六甲山YMCA (兵庫県) (2015年7月25日)