

令和元年6月21日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19158

研究課題名（和文）オリンピックゲル材料の創出

研究課題名（英文）Development of Olympic Gel Materials

研究代表者

大内 誠（Ouchi, Makoto）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90394874

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：これまでカチオン重合の触媒として報告例の無い臭化マグネシウム（ $MgBr_2$ ）が、独自に見出した環拡大カチオン重合のルイス酸触媒として有効に働き、効率良く環状高分子を合成できることを見出した。臭化マグネシウムの高い酸素親和性に着目し、酸素系環状分子としてクラウンエーテル存在下での環拡大カチオン重合を検討したが、ゲル化には至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、様々な特性を有する高分子ゲルが開発され、特性に応じて材料として使われ始めている。特に安全で環境に優しいモビリティ社会の実現に対し、高分子ゲル材料への期待は大きい。オリンピックゲルは、多くの高分子ゲル研究者が関心を抱きながら、これまで世界中で誰も合成したことが無いゲルである。今回オリンピックゲルの合成には至らなかったが、強力な環拡大重合系が見つかった意義は大きく、今後この環拡大重合系を用いて合成に至ることが期待される。

研究成果の概要（英文）：We have found that magnesium bromide ($MgBr_2$), which has never been reported as a catalyst for cationic polymerization, is useful as a Lewis acid catalyst for ring expansion cationic polymerization giving cyclic polymers effectively. We focused on the high oxophilicity of magnesium bromide and studied ring-expanding cationic polymerization in the presence of crown ether as an oxygen-based cyclic molecule, but no gelation happened.

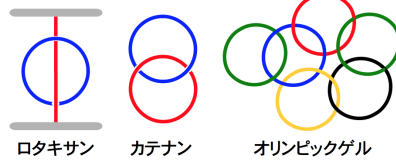
研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 環状高分子 カテナン ゲル カチオン重合 架橋 超分子 マグネシウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来の高分子ゲルのほとんどは高分子鎖を化学架橋したもの(鎖と鎖が共有結合)か、物理架橋したもの(鎖と鎖が相互作用)に分類される。一方、最近になって、環状骨格に線状(棒状)骨格が通貫したロタキサン構造で架橋した「環動ゲル(ポリロタキサンゲル)」が開発され、トポロジカルゲルとして注目されている。このようなゲルは、応力の不均一性が分散されるために、従来のゲルにない柔軟性と修復性を示すことが分かっている。一方、環状骨格同士が共有結合を介せず結び目で架橋したゲル、すなわちカテナン構造で架橋したゲルは「オリンピックゲル」とも呼ばれ、環動ゲルとは異なるタイプのトポロジカルゲルと言える。オリンピックゲルはこれまでノーベル物理学賞受賞者をはじめ、多くの高分子物理学者の関心を集めてきたが、今日までその合成例は皆無であった。



2. 研究の目的

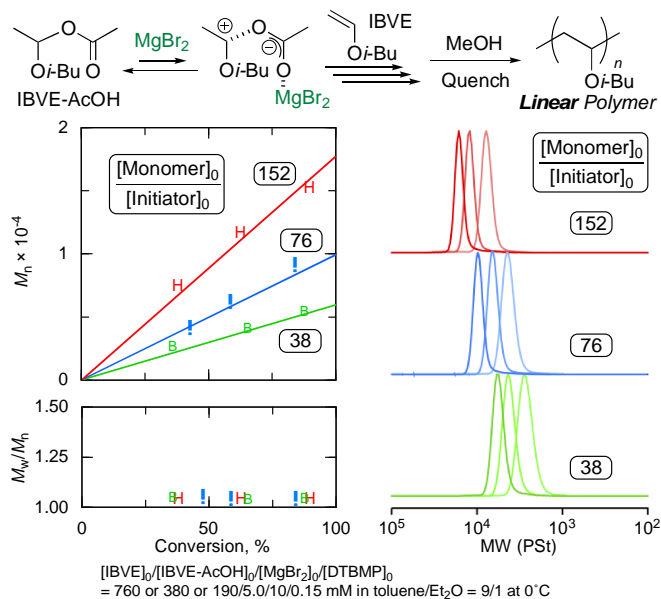
本研究では、開環不活性な環状分子存在下で、独自に見出したビニルエーテルの環拡大リビングカチオン重合を行うことでこれまで合成が不可能とされてきた「オリンピックゲル」の合成に挑んだ。

3. 研究の方法

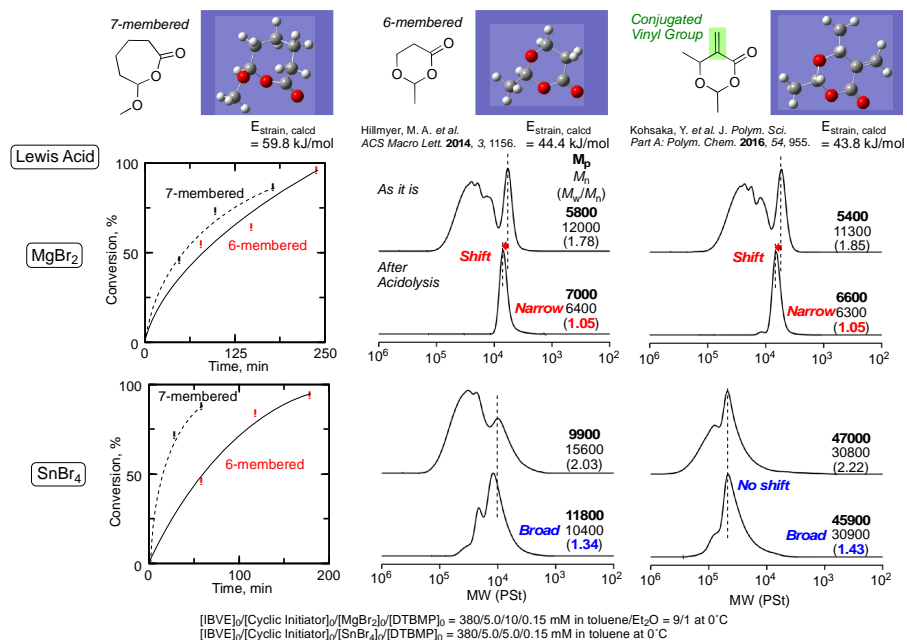
開環不活性な環状分子としてクラウンエーテルを考えた。エーテルは成長炭素カチオンと相互作用し、カチオン成長種を安定化することが知られており、環拡大成長の近傍にクラウンエーテルが存在する確率が高くなり、カテナン形成が起こりやすくなると考えた。また、このような相互作用を高めるような環拡大カチオン重合系の開発についても検討した。

4. 研究成果

これまでの研究で、環拡大重合の制御にはルイス酸触媒として臭化スズ (SnBr_4) が有効であることがわかってきたが、このルイス酸は比較的敏感で、環状分子存在下での重合に向かないと考えた。そこでよりロバストな環拡大重合系を開発するために SnBr_4 に代わるルイス酸触媒を検討した。その結果、これまでカチオン重合の触媒として報告例の無い臭化マグネシウム (MgBr_2) がルイス酸触媒として有効であることがわかった。なお、これまでカチオン重合の制御で MgBr_2 が使われたことはなかったが、通常開始剤と組み合わせると、非常に狭い分子量分布 ($M_w/M_n < 1.05$) を与えたことから、成長反応は非常に制御されていることがわかった。

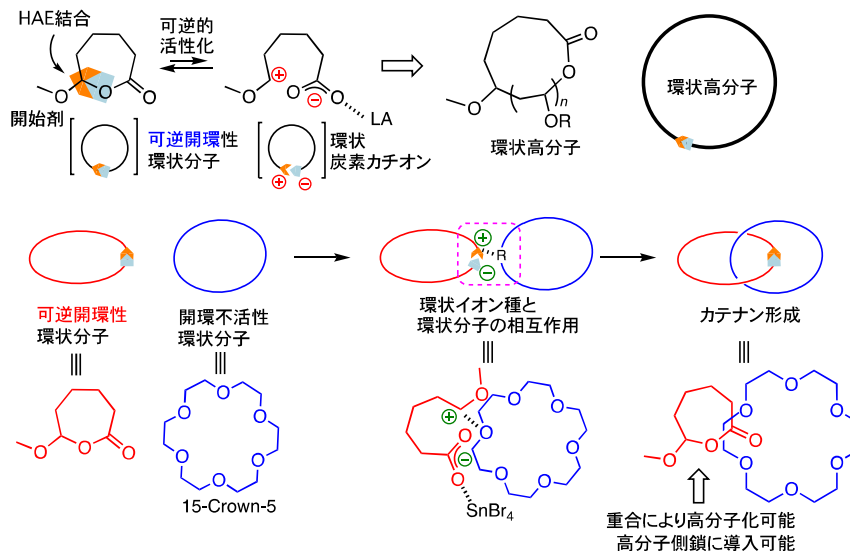


また、 MgBr_2 は環拡大カチオン重合のルイス酸触媒としても有効であった。特に、従来用いられてきた SnBr_4 に比べて、開始剤種の適用範囲が広く、様々な環状開始剤を用いて、環拡大重合の制御が可能になり、オリンピックゲル構築の基盤系を構築できた。また、 MgBr_2 はジエチルエーテルに比較的良好に溶解することがわかり、



この性質も重合中に成長カチオン種とクラウンエーテルを近接させるのに有利に働くと考えられた。

そこで、クラウンエーテル存在下、 $MgBr_2$ を用いて環拡大カチオン重合を検討した。開始剤濃度、溶媒、温度など重合条件を変えて検討したが、ゲル化は起こらなかった。これは、ポリマー鎖が通貫するには環状分子であるクラウンエーテルのサイズが小さすぎるためと考えられる。クラウンエーテルを、別途合成した環状高分子に代えて研究を引き続き行っている。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 9件)

大東侑司, 小島麗奈, 寺島崇矢, 大内誠「 $MgBr_2$ をルイス酸触媒とする環拡大リビングカチオン重合」, 第67回 高分子学会年次大会, 名古屋, 2018年5月

大東侑司, 寺島崇矢, 大内誠「 $MgBr_2$ を用いる精密カチオン重合: リビング重合と環拡大重合の制御」, 第64回 高分子研究発表会(神戸), 神戸, 2018年7月

大東侑司, 寺島崇矢, 大内誠「 $MgBr_2$ を用いた環拡大カチオン重合: 酸素親和性触媒が環拡大成長に与える影響」, 第67回 高分子学会討論会, 北海道, 2018年5月

大東侑司, 寺島崇矢, 大内誠「 $MgBr_2$ による環拡大カチオン重合: 新規開始剤系の開発」, 日本化学会第8回 CSJ化学フェスタ2018, 東京, 2018年10月

大東侑司, 大内誠「 $MgBr_2$ を用いた精密カチオン重合: 対アニオン設計による環状トポロジー鎖構築と立体規則性制御」, 第68回 高分子学会年次大会, 大阪, 2019年5月

Makoto Ouchi, Hemiacetal Ester Bond in Precision Polymerization: Ring-Expansion Cationic Polymerization and Sequence-Controlled Polymer, International Symposium on Ionic Polymerization - IP 2017, Durham, September 2017

Makoto Ouchi, Controlled Ring-Expansion Cationic Polymerization: Precise Construction of Ring-Based Architectures, "Cyclic & Topologically Complex Polymers" 255th ACS National Meeting, New Orleans, March 2018

大内誠「合理的分子設計によるモノマー配列と環拡大重合の精密制御」高分子学会学術賞受賞講演 第67回高分子年次大会 名古屋, 2018年5月

Makoto Ouchi, A Ring-Expansion Cationic Polymerization Meeting Precise Construction of Ring-Based Architectures, "Polymers meet Topology" Tokyo, February 2019

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。