

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02031

研究課題名(和文) 4分岐規則高分子網目の構造変換によるオリンピックポリマーの戦略的合成と物性評価

研究課題名(英文) Strategic synthesis of Olympic polymers by structural transformation of polymer network with four-fold branching and the investigation of the physical properties.

研究代表者

高野 敦志 (Takano, Atsushi)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00236241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：分岐点に開裂可能部位を持つ4分岐星型高分子を構成分子としてカップリング反応を行った後、さらに分岐点を開裂させる合成戦略を利用して、環状高分子同士が分子間でインターロックした高分子、すなわち、オリンピックポリマーの合成を目指した。希薄条件下でのカップリング反応では、かご型高分子が効率よく精密合成できることが明らかとなった。一方、濃厚条件下でカップリング反応を行ったが、十分なカップリング効率を達成することができず、ダイヤモンド型網目ゲルを合成することができなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複数の環状高分子が分子間でインターロックしたカテナン型高分子は、高分子同士のトポロジーによる拘束が物性へ与える影響を調べるためのモデルポリマーとして非常に興味深い。しかし、このような位相幾何学的構造を持つ高分子を効率良く合成することは極めて困難である。そこで新しい合成戦略として、一旦4分岐星型高分子同士の2分子間相補的末端カップリング反応によりかご型高分子を調製後、分岐点を開裂させる2段階の操作により、目的とする高分子を調製する方法を考案した。本研究ではこの合成戦略におけるカテナン型高分子の前駆体となる4分岐かご型高分子を高効率で合成できる方法を確立することができた。

研究成果の概要(英文)： New synthetic strategy for the synthesis of Olympic polymer was attempted, that is, firstly coupling reaction of end-functional four-arm star polymers was carried out to produce a caged polymer or a network with tetrafunctional cross-links (4f-network), secondly, the cross-linking point(X) is broken into two pieces (><). In the coupling reaction in diluted condition, the caged polymer was synthesized quantitatively. On the other hand in concentrated condition 4f-network was not formed efficiently, therefore the synthesis of catenated network was not carried out.

研究分野：高分子物性

キーワード：環状高分子 カテナン型高分子 かご型高分子

## 1. 研究開始当初の背景

環状高分子は末端を持たないモデル高分子として、理論的、実験的に非常に興味深い研究対象である。その閉環構造に起因して環状高分子では様々な位相幾何学的(トポロジー)異性体が存在する。その一つとして複数の環状高分子が分子間でインターロックした高分子、すなわち、オリンピックポリマーがある。低分子系で同様の構造を有する分子は「カテナン」であり、これは例えば金属イオンの錯形成能をうまく活用した鑄型合成という手法を利用することにより、効率良く(収率 90%以上)合成可能であることが報告されている。これら分子の実用的応用はあまり進展していないが、有機化学者にとっては非常に挑戦意欲をそそるターゲット分子としてこれまで数多くの研究報告がなされてきた。そしてこれらの研究成果「分子機械の設計と合成への貢献」に対して、2016年、Sauvage 先生、および Stoddart 先生らにノーベル化学賞が贈られている。

一方、高分子系のカテナンであるオリンピックポリマーの合成報告に目を向けてみると、ほとんど皆無である。これは、オリンピックポリマーの合成、分離、およびキャラクタリゼーションがいずれも極めて難しいことが原因と考えられる。例えば、鑄型合成のような分子鎖間に引力相互作用の働く条件を高分子系に適用し、環化反応を行っても、分子鎖の位相幾何学的関係から低分子系のように必ずしもインターロック分子だけが生成するわけではない。また、高分子量(分子量数万以上)テレケリック高分子から環状高分子を合成する際の収率は低分子系に比べて圧倒的に低い。したがって、鑄型合成法を利用してオリンピックポリマーの合成を試みても、その収率は極めて低いことになる。さらに、その生成物中からオリンピックポリマーを分離しようとしても、実際には副生する様々な大きさの環状高分子や線状高分子のために、既存の分離技術ではオリンピックポリマーの分離や生成証明は極めて困難であると予想される。

このような研究背景から、未だこの目的高分子の合成には成功しておらず、その明確な生成証明はなされていない。しかし、高分子科学者にとって挑戦意欲をそそるターゲット高分子であることは間違いない。学術的視点から見れば、特にオリンピックポリマーからなる高分子網目は化学的架橋を持たないが、環状高分子同士の永久的絡み合いのみから形成された、言わばゴムの理想モデルと考えることができる。そのため、高分子科学の未解決問題ともいえる「ゴム弾性における絡み合いの役割とは何か?」という問題に対する解答を与える鍵になると考えられる。

以上のような背景から、オリンピックポリマーは高分子科学分野において非常に興味深い研究対象ではあるが、既存の合成方法ではモデル試料は得られておらず、これまで全く手付かずの状況にある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、オリンピックポリマー試料の合成とキャラクタリゼーションを行うことである。

背景の項でも述べたとおり、低分子系のカテナン合成で利用される既存の合成方法を高分子系に適用しても、効率的に目的試料を得ることはできない。そこで、本提案では、まずは図1のように4分岐構造を持つ高分子である(1)かご型高分子、あるいは(2)ダイヤモンド型高分子網目構造

ゲルを前駆体として合成する。さらに、その分岐点部分を2本の分子鎖へ開裂させる操作により、互いに絡み合った環状高分子であるカテナン型高分子、あるいはカテナン型ゲルへと変換するという新しい合成戦略を利用する。ここで最も重要な点は、図2aに示すように4分岐部(連結した2つの玉で示す)を2本の分子鎖へ変換できる分子設計を組み込むことである。この合成戦略において前駆体となるかご型高分子やダイヤモンド型高分子網目ゲルにはもともと末端は存在しない。また、分岐点から2本の分子鎖への変換操作においても末端は生成しない。そのため、この変換操作後の生成物は、例えば図2b中で緑色の分子鎖で示すように環状高分子のみである。さらに、図2b中、矢印2カ所所示したように生成した環状高分子同士は、それらの位相幾何学的関係から確率的に分子間の絡み合いを持つものも生じる。(ただし、本分子設計では、生成する環状高分子の鎖長を制御することができないので、様々な大きさの環状高分子からなるポリ

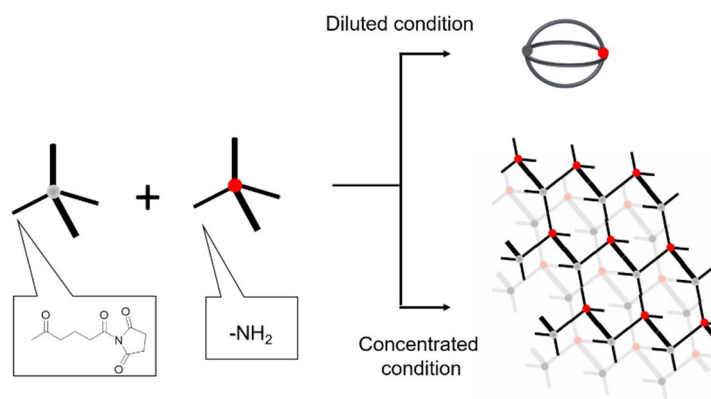


Figure 1. Synthetic scheme of caged polymer and catenated network polymer from two kinds of end-functional star polymers.

マーが生成する。)

具体的な分子設計として、前駆体となるかご型高分子、ならびにダイヤモンド型高分子網目構造は、Sakai らにより開発された 4 本腕星型ポリエチレンオキシドマクロモノマーを用いたカップリング法( *Macromolecules*, 2008 )を用いる。また、開裂可能な分岐点の中心となる分子としては、分岐点の中央に二重結合を有する 4 分岐結合剤を用い、オゾン処理により解離を制御する。

以上のように、本研究は 4 分岐かご型高分子、および網目構造ゲルの分岐部の構造変換という合成戦略を利用して、カテナン型高分子(およびカテナン型ゲル)の合成について検討した。

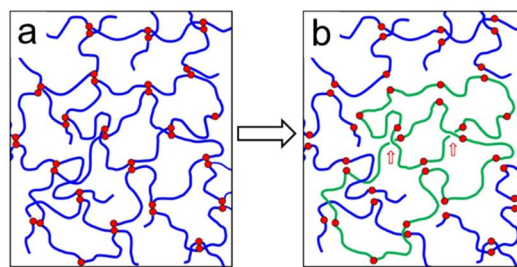


Figure 2. Schematic mechanism of transformation of polymer network with four-fold branching to catenated network.

### 3. 研究の方法

1) 2 種類の 4 分岐星型プレカーサからかご型高分子、ならびに網目構造ゲルの合成: 本研究では、末端にそれぞれ、末端に N-ヒドロキシコハク酸エステル基(NHS 基)、およびアミノ基(NH<sub>2</sub>基)を持つ 4 分岐星型ポリエチレンオキシド(PEO)を合成後、これらを(1)希薄条件下でカップリングすることにより、かご型高分子を、また、(2)濃厚条件下でカップリングすることにより、ダイヤモンド型高分子網目構造型ゲルを合成することを試みた。

2) 分岐点の開裂が可能な 4 分岐星型プレカーサの合成: スチルベンの 2 つのベンゼン環に対してそれぞれ 2 つずつの水酸基のついたオキシレスベラトロールを分岐点分子としてエチレンオキシドを重合させ、分岐点を解離可能な 4 分岐星型 PEO を合成した。さらに、末端を NHS 基、および NH<sub>2</sub>基に修飾してプレカーサ分子とした。

3) カテナン型高分子、ならびにカテナン型高分子ゲルの合成とキャラクターゼーション:(2)で合成した分岐点の開裂が可能な 2 種類の 4 分岐星型プレカーサのカップリングにより、かご型高分子、あるいは、ダイヤモンド型高分子網目構造型ゲルの合成を試みた。

### 4. 研究成果

1) ペンタエリスリトールを分岐点とし、末端に NHS 基、および NH<sub>2</sub>基を持つ 2 種類の 4 分岐星型 PEO は、いずれも分子量 12 k で分子量分布 Mw/Mn = 1.03 であることが確認された。末端官能基導入率はそれぞれ 92%、95%であることが確認された。まずこれらをリン酸緩衝水溶液中、希薄条件下でカップリングを行い、かご型高分子の合成を行った。反応性生成物は SEC 測定から非常に広い分子量分布を有し、どの溶出位置に目的とするかご型高分子が含まれているのかわからなかった。しかし、この生成物水溶液に対して  $\alpha$ -シクロデキストリン(CD)を添加して末端を有する PEO 成分の除去を試みた。その結果、線状 PEO をはじめ、末端を有する PEO 成分は包接錯体を形成して沈殿し、上澄み中にかご型高分子が残ることが確認された。しかし、かご型高分子の収率は 1%程度で非常に低収率であった。一方、リン酸緩衝水溶液の代わりに THF を溶媒として希薄条件下、カップリング反応を試みた。その結果、溶液濃度を 0.2%程度の超希薄条件下でカップリングさせると、およそ 50%程度の収率でかご型高分子が生成することが明らかとなった。この THF 中における反応では、上記と同じように CD による生成の結果、最終的な収率として約 20%程度でかご型高分子の合成が達成された。

一方、この反応をリン酸緩衝水溶液、濃厚溶液中で行い、ダイヤモンド型高分子網目構造型ゲルの合成を行った。ゲル形成は確認されたが、IR 測定などによる分析の結果、末端官能基の反応率はおよそ 70%程度で、4 本の腕鎖のうち少なくとも 1 本は連結していないことが明らかとなった。これは 4 分岐星型 PEO の末端官能基の導入率が 100%でないこと(92%、95%)や、カップリング反応の収率が 100%にならないことなどが原因と考えられる。

2) オキシレスベラトロールを分岐点分子としてエチレンオキシドを重合させ、分岐点を解離可能な 4 分岐星型 PEO の合成を試みたが、1~3 本腕 PEO が 30~50%程度生成し、目的とする 4 分岐星型 PEO を高純度で合成することができなかった。そのため、この分岐点部分を有するプレカーサを用いたカテナン型高分子、ならびにカテナン型高分子ゲルの合成まで進めることができなかった。

3) 目的とするカテナン型高分子類の合成は達成できなかったが、(1)のかご型高分子の合成反応は比較的収率よくできることが示されたので、この反応を利用して、末端 NHS 型 4 分岐星型 PEO とヘキサメチレンジアミンの等モル反応による 8 の字型高分子の合成、ならびに両末端 NHS 型線状 PEO とヘキサメチレンジアミンの等モル反応による環状高分子の合成を試みた。その結果、8 の字型高分子、環状高分子ともおよそ 60%程度の生成率を達成し、効率よく純度の高い生成物の合成に成功した。

4) 4 種類のモデル高分子を利用した希薄溶液物性の測定: 上記の合成法により、分子量が等しく、かつ分子量分布が狭い線状高分子、環状高分子、8 の字型高分子、およびかご型高分子試料を調製した。その SEC-MALS 測定結果を Figure 3 に示す。さらに静的光散乱、動的光散乱、小角

X線散乱 (SAXS) 固有粘度測定を行い、希薄溶液中におけるコンフォメーションの比較を行った。SAXS より得られた散乱曲線 (Kratky Plot) を Figure 4a に示す。シミュレーションにより求められた散乱曲線 (Figure 4b) と比較すると、定性的に良く一致していることが確認された。

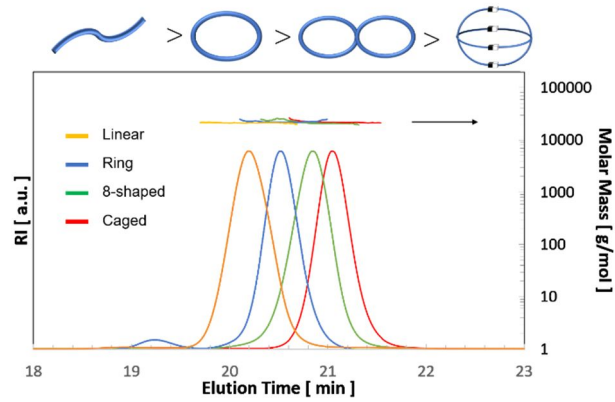


Figure 3. SEC-MALS chromatograms of linear, ring, figure eight shaped, and cage shaped polymers.

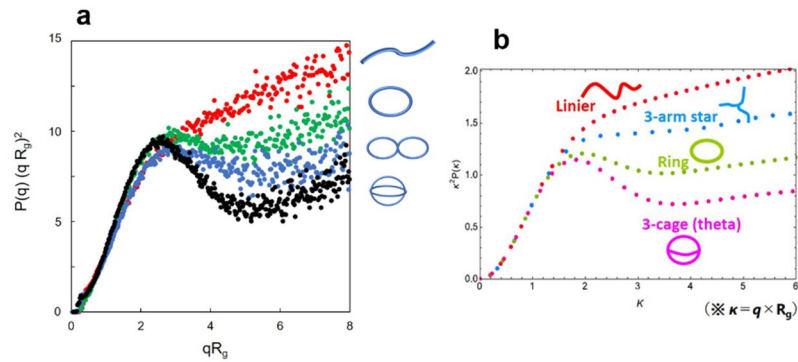


Figure 4. Kratky plots for linear, ring, figure eight shaped, and cage shaped polymers, (a) experimental data, (b) Simulation result.



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takashi Noda, Yuya Doi <sup>2</sup> , Yutaka Ohta, Shin-ichi Takata, Atsushi Takano, Yushu Matsushita	4. 巻 58
2. 論文標題 Preparation, characterization, and dilute solution properties of four-branched cage-shaped poly(ethylene oxide)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J Polym Sci.	6. 最初と最後の頁 2098-2107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20200286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Doi Yuya, Takano Atsushi, Takahashi Yoshiaki, Matsushita Yushu	4. 巻 16
2. 論文標題 Melt rheology of tadpole-shaped polystyrenes with different ring sizes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 8720 ~ 8724
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0sm01098g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 野田 昂志, 土肥 侑也, 上原 恵理香, 出口 哲生, Jason Cantarella, Clayton Shonkwiler, 高田 慎一, 太田 豊, 高野 敦志, 松下 裕秀
2. 発表標題 4分岐かご型高分子の合成とキャラクタリゼーション
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中崎康太, 高野敦志, 高橋良彰, 松下裕秀
2. 発表標題 様々な一次構造を有するポリエチレンオキシドの精密合成とその溶液物性
3. 学会等名 第 67 回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中崎康太,野田 昂志,高野 敦志,松下 裕秀
2. 発表標題 かご型高分子の精密合成、キャラクターゼーションと粘弾性
3. 学会等名 2019年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会 合同討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野田 昂志、土肥 侑也、高野 敦志、松下 裕秀
2. 発表標題 カテナン型高分子の精密合成とキャラクターゼーション
3. 学会等名 2018年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Takano
2. 発表標題 Preparation and Characterization of Caged Polymers
3. 学会等名 International Symposium: Polymers Meet Topology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------