

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410130

研究課題名(和文) 一環一置換ポリロタキサン誘導体中の置換基の束縛融解挙動の解明

研究課題名(英文) Clarification of "arrested melting behavior" of side chains of one-ring-one-chain type polyrotaxane derivatives

研究代表者

荒木 潤 (ARAKI, Jun)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：10467201

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ポリロタキサンの環状分子部位に一本ずつ側鎖高分子が結合した超分子錯体「一環一置換ポリロタキサン誘導体」を調製する手法を確立した。一置換CDであるモノアジド化 α -CDを効率よく調製し逆相カラムを用いて精製した。得られたモノアジド化CDと末端アミノ化PEGとを用いて包接錯体を形成し、トリニトロベンゼンスルホン酸により末端を封鎖してポリロタキサンを得た。さらにクリック反応を用いて末端プロパルギル化mPEGを側鎖として結合し、全ての環に側鎖が結合した誘導体を調整できた。得られた誘導体は、バルクでは溶融していないが側鎖高分子の融点に近い温度で鋭い吸熱を示す特有な熱挙動「束縛融解挙動」を示した。

研究成果の概要(英文)：A synthetic procedure for a novel polyrotaxane derivative called "one-ring-one-chain type polyrotaxane" was established. Monoazido- α -CD was synthesized and purified utilizing reversed phase column chromatography in several gram scale. The obtained monoazido-CD was mixed with terminally aminated PEG to yield an inclusion complex, followed by terminal end-cap reaction with sodium 2,4,6-trinitrobenzene sulfonate to obtain a polyrotaxane with monoazido-CD rings. The obtained polyrotaxane was further subjected to click reactions with mPEG having terminal propargyl groups, obtaining a desired one-ring-one-chain type polyrotaxane. The obtained product indicated a so-called "arrested melting behavior", i.e. a sharp exotherm around the melting temperature of side chain polymers (mPEG2000 in this case) without melting of the whole bulk polymer.

研究分野：超分子科学、高分子化学

キーワード：ポリロタキサン スライディング・グラフトコポリマー シクロデキストリン 一環一置換誘導体 束縛融解挙動 一置換CD誘導体 クリックケミストリー 末端封鎖反応

1. 研究開始当初の背景

軸分子であるポリエチレングリコール (PEG) が環状オリゴ糖の一種であるシクロデキストリン (CD) を貫通したネックレス構造を持つ「ポリロタキサン」は、環状分子のスライドにより発揮される新規物性 (内部応力の緩和、高伸長性 etc.) のために、新規な材料科学分野を開拓するスマートな材料として注目を浴びてきている。なかでも、環状分子に高分子側鎖が結合した「スライディング・グラフトコポリマー (SGC)」は、側鎖が自由に回転・スライドする新規なグラフトコポリマーであり、側鎖末端架橋によってエラストマー様の超分子三次元網目構造を形成することが世界で初めて明らかにされた。

SGC の研究過程において、研究代表者らは短い PEG 鎖を CD 環に結合して調製した SGC が、1 個の環につき 1 本の側鎖が結合した「分子縄のれん」様の構造を有することを示唆し、この SGC 分子が側鎖 PEG の融点 (51) と同じ温度において顕著な吸熱を示すこと、さらに、51 以上において、メソゲン基を持たないにもかかわらずスメクチック A 相を形成するサーモトロピック高分子液晶であることを明らかにした。しかしながら、SGC の吸熱温度以上においても SGC 分子全体はバルクでは数時間固体状態を保っていた。これらの挙動は、CD 環に結合した側鎖 PEG が軸分子上を自由にスライドして移動できるため、あたかもフリーの分子であるかのように熱運動でき、融点を示すが、軸分子を含めた SGC は極めて高分子量であり、運動性に乏しく融解しないためであると推察された。

2. 研究の目的

SGC 分子内で側鎖結合環分子がフリー分子と同じ熱的挙動を示すためには、環 1 個につき側鎖 1 本の「縄のれん」構造が必須であると考えられる。環 1 個に 2 本 (以上) の側鎖が結合すると分子量が 2 倍 (以上) の分子と見なされ、融点が増加するためである。しかし、これまでのポリロタキサン誘導体調製の研究において、環 1 本に正確に側鎖 1 本ずつを結合した研究は我々の例以外に見当たらず、側鎖の種類や分子量を変化させてもこのような性質が現れるかは明らかでない。そこで本研究では、まず、CD 環 1 個につき種々の置換基が必ず 1 個ずつ結合した「一環一置換ポリロタキサン誘導体」を調製するための合成スキームを確立する。これらの誘導体の側鎖が、上述したように軸分子から離脱することなくフリー分子と同じ融点を示す「束縛融解挙動」を示すかどうか調べる。さらにこれらのポリロタキサン誘導体を架橋し、超分子三次元ネットワーク中で側鎖が自由に運動しながら融解し、バルクとしては固体状態を保ちながら融点を示す「溶融固体」の調製を試み、吸熱・蓄熱材料への検討を試みる。

3. 研究の方法

研究代表者らが以前の研究で調製した SGC 分子は環 1 個に側鎖高分子 1 本ずつが結合していると推定されているが、あくまで分子量増加からの推定であり、また、ある調製条件下において偶然調製されたものである。このため、以下(1)・(2)に示す合成化学のアプローチを用いて条件によらず確実に一環一置換誘導体を調製し、さらに(3)~(5)の熱特性を調査する。

(1) モノアジド置換 CD をもつポリロタキサン誘導体の調製

(2) (1)の誘導体と種々の側鎖分子 (アミノ基と反応する) との反応

(3) DSC による熱特性の測定、特に吸熱温度・吸熱量の測定

4. 研究成果

末端に一級アミノ基を導入した修飾 PEG とモノアジド置換 CD を用いて調製した包接錯体から、末端封鎖反応によりポリロタキサンを調製することに成功した。末端封鎖分子に 2,4,16-トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを用い、末端封鎖反応時の溶媒として水/γ-ピコリン混合溶媒のピコリン含量を徐々に高めながら反応を行うという新規な手法を探索して見出し、高収率でモノ置換 CD 含有ポリロタキサンを調製することに成功した。さらに、分子量 2000 の mPEG の片末端に導入したプロパルギル基と CD のアジド基の間でのクリック反応により mPEG をグラフトした一環一置換型ポリロタキサンを調製し、すべての生成物に残存アジド基がないことを FT-IR により示した。これはすべての条件において全ての環に mPEG が結合し、目的とする一環一置換ポリロタキサンが得られたことを意味する。

さらに、側鎖分子量 2000 の生成物の DSC 測定を行ったところ、吸熱のピークが出現した。吸熱量が予想よりも小さく、吸熱温度も mPEG2000 の融点よりも僅かに低いなどの点はみられたが、これは主鎖として用いたポリロタキサンの包接率が高く、mPEG を結合した CD の移動距離が短いためと考えて説明できた。

以上の結果より、側鎖長の異なる一環一置換ポリロタキサンを調製し精製・回収する手法を確立した。またその一環一置換ポリロタキサンが、溶融することなく側鎖分子の融点に対応する「束縛融解挙動」を確かに示すことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

(1) Araki, J.; Moriguchi, Y. Facile Preparation of Chitin Nanowhiskers-Gold Nanocluster Hybrids: Effect of Feeding Ratio and Surface Amino Group Contents on Gold Absorption Amount. *Poly. Adv. Tech.* 2017, 28, 1616-72.

DOI: 10.1002/pat.38160 (査読有)

(2) Araki, J.; Iida, M. Surface carboxylation of cellulose nanowhiskers using mPEG-TEMPO: its recovery and recycling. *Polym. J.* 2016, 48, 1029-1033.

DOI:10.1038/pj.2016.165 (査読有)

(3) Araki, J.; Sainou, N. Amino Acid-derivatized Slide-ring Gels: Chemical Crosslinking of Polyrotaxane Conjugates with Different Amino Acid Pendant Groups. *Polymer* 2015, 74, 133-143.

DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.060 (査読有)

(4) Araki, J.; Kurihara, M. Preparation of Sterically Stabilized Chitin Nanowhisker Dispersions by Grafting of Poly(ethylene glycol) and Evaluation of Their Dispersion Stability. *Biomacromolecules* 2015, 16, 379-388.

DOI: 10.1021/bm5016078 (査読有)

(5) Araki, J.; Mishima, S. Steric Stabilization of "Charge-Free" Cellulose Nanowhiskers by Grafting of Poly(ethylene glycol). *Molecules* 2015, 20, 169-184.

DOI:10.3390/molecules20010169 (査読有)

(6) Araki, J.; Yamanaka, Y. Anionic and Cationic Nanocomposite Hydrogels Reinforced with Cellulose and Chitin Nanowhiskers: Effect of Electrolyte Concentration on Mechanical Properties and Swelling Behaviors. *Poly. Adv. Tech.* 2014, 25, 1108-1115.

DOI: 10.1002/pat.33161 (査読有)

(7) Araki, J.; Sato, H.; Takagi, Y.; Ohta, H. "Molecular Rope Curtain" Type of Liquid Crystals based on a Sliding Graft Copolymer Having Mobile PEG Side Chains. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2014, 592, 99-105.

DOI: 10.1080/07315171.2013.840758 (査読有)

[学会発表] (計 48 件)

(1) 浦田貴音、荒木 潤、立体安定化セルロース/銀ナノ粒子複合体の結合鎖長および表面電荷量が物性に及ぼす影響、平成 28 年度繊維学会秋季研究発表会、2016 年 9 月 20 日～2016 年 9 月 21 日、山形大学工学部 (山形県米沢市)

(2) 山田香菜子、荒木 潤、Tr 基および TBTr 基を用いたポリロタキサン一級水酸基の保護および脱保護、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日～2016 年 9 月 16 日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県横浜市)

(3) 大坪千紘、高坂泰弘、荒木 潤、一環一置換ポリロタキサン誘導体の調製、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日～2016 年 9 月 16 日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県横浜市)

(4) 野口敬仁、荒木 潤、フタロイル基を保護基として導入したポリロタキサン-アミノ酸誘導体の調整および脱保護、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 14 日～2016 年 9 月 16 日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県横浜市)

(5) Takane Urata and Jun Araki, Cellulose nanowhiskers/silver hybrids sterically stabilized by poly(ethylene glycol) grafting, 9th International Conference on Fiber and Polymer Biotechnology, September 7-9th, 2016, Osaka Seikei University (Osaka city, Osaka prefecture).

(6) Chihiro Ohtsubo, Yasuhiro Kohsaka and Jun Araki, Preparation of a "One-by-one Chain-Tethered" type sliding graft copolymer, 9th International Conference on Fiber and Polymer Biotechnology, September 7-9th, 2016, Osaka Seikei University (Osaka city, Osaka prefecture).

(7) Kanako Yamada and Jun Araki, Selective carboxymethylation of secondary hydroxyl groups in a PEG/CD polyrotaxane using different protecting groups for primary hydroxyl groups, 9th International Conference on Fiber and Polymer Biotechnology, September 7-9th, 2016, Osaka Seikei University (Osaka city, Osaka prefecture).

(8) 中西杏奈、荒木 潤、PVA-TEMPO を用いたセルロースナノウィスカーの表面カルボキシル化、セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 14 日～2016 年 7 月 15 日、つくばカピオ (茨城県つくば市)

(9) 別所佑希子、荒木 潤、末端イソシアネート化 mPEG の表面結合によるセルロースナノウィスカーの立体安定化、セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 14 日～2016 年 7 月 15 日、つくばカピオ (茨城県つくば市)

(10) 山口剛、荒木 潤、キチンナノウィス

カー/金クラスター複合体の立体安定化、セルロース学会第 23 回年次大会、2016 年 7 月 14 日～2016 年 7 月 15 日、つくばカピオ（茨城県つくば市）

(11) 高見沢大和、荒木 潤、カチオン性環動ゲルの電解質依存膨潤挙動および抗菌能、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016 年 6 月 8 日～2016 年 6 月 10 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

(12) 寺脇裕美奈、荒木 潤、架橋点密度の異なるスルホエチル化環動ゲルの膨潤度変化および電場応答性、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016 年 6 月 8 日～2016 年 6 月 10 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

(13) 別所佑希子、荒木 潤、末端イソシアネート化 PEG の結合によるセルロースナノウイスカーの立体安定化、平成 28 年度繊維学会年次大会、2016 年 6 月 8 日～2016 年 6 月 10 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

(14) 高見沢大和、荒木 潤、カチオン性環動ゲルの電解質依存膨潤挙動および抗菌能、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 25 日～2016 年 5 月 27 日、神戸国際会議場・展示場（兵庫県神戸市）

(15) 寺脇裕美奈、荒木 潤、架橋点密度の異なるスルホエチル化環動ゲルの膨潤度変化および電場応答性、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 25 日～2016 年 5 月 27 日、神戸国際会議場・展示場（兵庫県神戸市）

(16) Jun Araki, Cellulose/Chitin Nanowhiskers Stabilized Sterically by Grafted Polymer Brushes, PACIFICHEM2015, December 15-20th, 2015, Hawaii Convention Center (Honolulu city, Hawaii, USA).

(17) 高見沢大和、荒木 潤、第 4 級アンモニウム基含量に伴う環動ゲルの膨潤度変化、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日～2015 年 9 月 17 日、東北大学川内キャンパス（宮城県仙台市）

(18) 山田香菜子、荒木 潤、ポリロタキサン中の一級水酸基の選択的保護および脱保護、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日～2015 年 9 月 17 日、東北大学川内キャンパス（宮城県仙台市）

(19) 大坪千紘、荒木 潤、一置換シクロデキストリン誘導体を含むポリロタキサンの調製、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日～2015 年 9 月 17 日、東北大学川内キャンパス（宮城県仙台市）

(20) 岩本憲司、荒木 潤、磁性粒子担持

TEMPO を用いた弱酸性条件下におけるセルロース表面酸化、セルロース学会第 22 回年次大会、2015 年 7 月 9 日～2015 年 7 月 10 日、北海道大学学術交流会館（北海道札幌市）

(21) 飛田泰宏、荒木 潤、セルロースナノウイスカー/銀ナノ粒子複合体における銀ナノ粒子の定量、セルロース学会第 22 回年次大会、2015 年 7 月 9 日～2015 年 7 月 10 日、北海道大学学術交流会館（北海道札幌市）

(22) 飯田真衣子、荒木 潤、回収可能な PEG-TEMPO を用いたセルロースナノウイスカーの表面酸化、セルロース学会第 22 回年次大会、2015 年 7 月 9 日～2015 年 7 月 10 日、北海道大学学術交流会館（北海道札幌市）

(23) 浦田貴音、荒木 潤、立体安定化セルロースナノウイスカー/銀ナノ粒子複合体の調製、セルロース学会第 22 回年次大会、2015 年 7 月 9 日～2015 年 7 月 10 日、北海道大学学術交流会館（北海道札幌市）

(24) 荒木 潤、有田稔彦、高性能フィラー創製に向けた結晶性セルロース微粉末の新規調製法、セルロース学会第 22 回年次大会、2015 年 7 月 9 日～2015 年 7 月 10 日、北海道大学学術交流会館（北海道札幌市）

(25) 荒木 潤、セルロース学会奨励賞受賞講演、セルロース学会第 22 回年次大会、2015 年 7 月 9 日～2015 年 7 月 10 日、北海道大学学術交流会館（北海道札幌市）

(26) 本多勇太、荒木 潤、酸または光の外部的刺激に反応して解体されるポリロタキサンの調製、平成 27 年度繊維学会年次大会、2015 年 6 月 10 日～2015 年 6 月 12 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

(27) 五十嵐健悟、荒木 潤、スルホエチル化環動ゲルの置換度増加に伴う膨潤度の変化、平成 27 年度繊維学会年次大会、2015 年 6 月 10 日～2015 年 6 月 12 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

(28) 飯田真衣子、荒木 潤、PEG-TEMPO を用いたセルロースナノウイスカーの表面カルボキシル化、平成 27 年度繊維学会年次大会、2015 年 6 月 10 日～2015 年 6 月 12 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

(29) 荒木 潤、有田稔彦、結晶性セルロースの高性能フィラー化に向けた微粉体結晶性セルロース製造、平成 27 年度繊維学会年次大会、2015 年 6 月 10 日～2015 年 6 月 12 日、タワーホール船堀（東京都江戸川区）

(30) 五十嵐健悟、荒木 潤、置換基導入量および電解質濃度に伴うスルホエチル化環

動ゲルの膨潤度の変化、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 27 日～2015 年 5 月 29 日、札幌コンベンションセンター（北海道札幌市）

(31) 本多勇太、荒木 潤、酸または光刺激によるポリロタキサン構造の解体、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 27 日～2015 年 5 月 29 日、札幌コンベンションセンター（北海道札幌市）

(32) Kousaku Ohkawa, Yasuhiro Kawashia, Masakazu Hachisu and Jun Araki, Synthesis of poly[N-4,4'-dimethoxybenzhydryl-glutamine] and poly[N-4,4'-dimethoxybenzhydryl-asparagine] and computations of chain conformations for possible polycondensation mechanisms, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014, September 28th-October 1st, 2014, Tokyo Fashion Town Building (Koto-ku, Tokyo).

(33) Kengo Igarashi and Jun Araki, Swelling behaviors of sulfoethylated slide-ring gels, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014, September 28th-October 1st, 2014, Tokyo Fashion Town Building (Koto-ku, Tokyo).

(34) Kenji Iwamoto and Jun Araki, Surface carboxylation of cellulose nanowhiskers using TEMPO supported by magnetite nanoparticles: The effect of co-oxidant amounts on degree of oxidation, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014, September 28th-October 1st, 2014, Tokyo Fashion Town Building (Koto-ku, Tokyo).

(35) Yamato Takamizawa and Jun Araki, Control of degree of substitution of polyrotaxane derivatives having quaternary ammonium groups, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014, September 28th-October 1st, 2014, Tokyo Fashion Town Building (Koto-ku, Tokyo).

(36) Yukiko Bessho and Jun Araki, Cellulose nanowhiskers stabilized sterically by grafting of terminally-isocyanated monomethoxypoly(ethylene glycol), International Symposium on Fiber Science and Technology 2014, September 28th-October 1st, 2014, Tokyo Fashion Town Building (Koto-ku, Tokyo).

(37) Yasuhiro Hida and Jun Araki, Prep-

aration of cellulose nanowhiskers / silver nanoparticles hybrids by different reduction methods, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014, September 28th-October 1st, 2014, Tokyo Fashion Town Building (Koto-ku, Tokyo).

(38) Yuta Honda and Jun Araki, Design and synthesis of a polyrotaxane having terminal end-capping groups capable of selective decomposition, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014, September 28th-October 1st, 2014, Tokyo Fashion Town Building (Koto-ku, Tokyo).

(39) 大川浩作、増田祐樹、八須匡和、荒木 潤、L-Asp および L-Orn を用いるセルロース微細繊維の化学修飾および金属イオン吸着特性、セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日～2014 年 7 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）

(40) 飛田泰宏、荒木 潤、セルロースナノウィスカー上への銀ナノ粒子析出量の制御および定量、セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日～2014 年 7 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）

(41) 森口裕樹、荒木 潤、キチンナノウィスカー表面への金クラスター吸着とその量の制御、セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日～2014 年 7 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）

(42) 別所佑希子、荒木 潤、セルロースナノウィスカー表面水酸基に対する末端イソシアネート化 PEG のグラフト、セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日～2014 年 7 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）

(43) 岩本憲司、塚原麻衣、荒木 潤、固体担持 TEMPO の低 pH 酸化への応用、セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日～2014 年 7 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）

(44) 栗原真理、別所佑希子、荒木 潤、末端イソシアネート化ポリカプロラク톤のキチンナノウィスカー表面へのグラフト、セルロース学会第 21 回年次大会、2014 年 7 月 17 日～2014 年 7 月 18 日、鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）

(45) 高見沢大和、荒木 潤、第 4 級アンモニウム基導入ポリロタキサンの置換度制御、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月 11 日～2014 年 6 月 13 日、タワーホール船堀

(東京都江戸川区)

(46) 笹谷創紀、荒木 潤、Curtius 転位反応によるアミノ酸のイソシアネート化およびポリロタキサンへの付加、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月 11 日～2014 年 6 月 13 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

(47) 五十嵐健悟、荒木 潤、置換度の異なるスルホエチル化環動ゲルの膨潤挙動、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月 11 日～2014 年 6 月 13 日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

(48) 荒木 潤、佐藤寛之、高木泰史、太田和親、「分子縄のれん」型スライディング・グラフトコポリマーの液晶形成、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 28 日～2014 年 5 月 30 日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

〔図書〕(計 4 件)

(1) 荒木 潤、第 3 章第 1 節 セルロースの表面修飾による分散安定化とナノコンポジット材料の創製、『セルロースナノファイバーの実用化技術』S&T 出版、2016、p. 77-89。

(2) 荒木 潤、第 III 編 第 8 章 アニオン性ないし中性高分子を用いたセルロースナノクリスタル虹色固体フィルムの柔軟性および色彩モニタリング、『ナノセルロースの製造技術と応用展開』磯貝明監修、ナノセルロースフォーラム編集、シーエムシー・リサーチ、2016、p. 218-220。

(3) 荒木 潤、PEG 結合によるセルロース・キチンナノウィスカーの立体安定化、『図解よくわかるナノセルロース』ナノセルロースフォーラム編、日刊工業新聞社、2015、p.1316-137。

(4) 荒木 潤、セルロース・キチンナノウィスカー懸濁液への表面修飾、『セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用』技術情報協会、2015、p.2116-229。

16. 研究組織

(1) 研究代表者

荒木 潤 (ARAKI, Jun)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：10467201