

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26886006

研究課題名(和文)空間結合を基盤とする動的応答材料の創成

研究課題名(英文)Development of dynamic response materials based on mechanical linkage

研究代表者

青木 大輔 (Aoki, Daisuke)

東京工業大学・理工学研究科・特任助教

研究者番号：80736950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：高分子鎖中に1つのみ輪成分を有する高分子[2]ロタキサン<sup>1</sup>の動的特性を明らかにし、高分子上で輪成分の局在位置を制御する新たなロタキサンスイッチを開発した。この高分子[2]ロタキサン<sup>1</sup>の輪成分にさらにポリマー鎖を導入することで動的なロタキサン構造を結合点に有する種々の空間連結型高分子を合成し、その輪成分の位置を制御することで高分子鎖のトポロジーが変化するトポロジー変換システムを構築した。すなわち、ロタキサンスイッチというナノスケールの動的挙動が高分子材料そのもののマクロな物性へと影響を与えるような動的応答材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Dynamic characteristics of macromolecular [2]rotaxanes (M2R) consisting of a polymer chain as an axle component and one crown ether as a wheel component were revealed to afford new rotaxane switch in which the wheel position in the M2R can be controlled. Furthermore, topology transformation of polymer chains which was connected by the rotaxane linkage have developed by the introduction of the polymer chain onto the wheel component of the M2R. Through the present study, dynamic response materials based on mechanical linkage, where microscopic change in rotaxane structure affects macroscopic polymer properties in response to the polymer topology, were established.

研究分野：高分子合成

キーワード：トポロジー ロタキサン 空間連結ポリマー 結晶性高分子 リビング開環重合

## 1. 研究開始当初の背景

高分子は同じ組成であっても、線状・分岐状・環状などその一次構造(トポロジー)の違いにより異なる構造や物性を示す。例えば、線状と分岐状の高分子の場合、溶液状態では広がりや粘度が異なり、固体状態では結晶性や絡まり合いが異なるために材料としての強度も異なる。ナノスケールオーダーで自己組織化構造を形成するブロック共重合体においてもそのトポロジーは大きく影響する。松下らによって報告された3成分からなるトリブロック共重合体におけるマイクロ相分離構造への影響を図1に示す。直鎖状トリブロック共重合体のマイクロ相分離構造を電子顕微鏡により観察すると、三層ラメラ構造が観察されるのに対し、3成分星型共重合体では六方シリンダー構造が観察される(図1)。<sup>1,2)</sup>

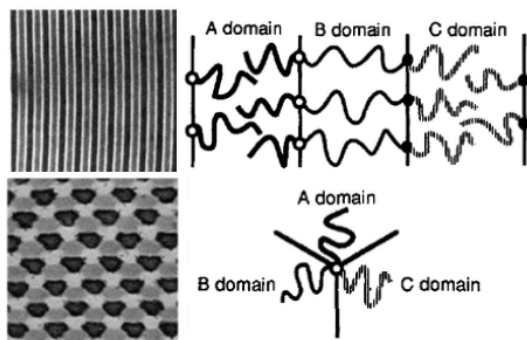


図1 トポロジーとマイクロ相分離構造

このように古くから高分子のトポロジーと物性は密接に関係していることは知られていた。もし、特定の刺激に応じてトポロジーが変化する高分子が生まれれば、トポロジーに依存した特性を示す新しい刺激応答材料となる。しかし、1つの分子で複数の構造を相互変換できるものは存在しない。なぜなら高分子の基本骨格は強固な共有結合で連結しているため、トポロジーを決定する上で重要な高分子の連結点や末端を切断、接続するには高度な高分子反応を必要とする。特に構造明確な低分子化物と異なり分子量分布を持つ高分子のトポロジーを、その分子量分布を維持したまま完全に異種のトポロジーへと変換することはほぼ不可能であった。

## 2. 研究の目的

高分子のトポロジーを制御することができればそのトポロジーに依存した機能・物性を発現する新しいシステムを創出することができる。本研究では、動的な特性を有するロタキサン構造に注目し、ロタキサン構造を高分子鎖の結合点に組み込み、輪成分の位置を制御することで高分子鎖のトポロジーが変化するような高分子システムを設計し、高分子鎖のトポロジー変化に由来するマクロな物性を可逆的に制御できるような材料の創成を目的とした。研究代表者は本研究開始までにその基盤となる高分子鎖中にたった1つのみ貫通した輪成分を有する高分子[2]ロタキサンの合成について、すでに先駆的な知見を得ていた。高分子[2]ロタキサンはロタキサン型重合開始剤から環状モノ

マーをリビング開環重合し、その重合末端を高高い置換基で封鎖することにより、高効率、高純度で合成することができる(図2)。<sup>3,4)</sup>

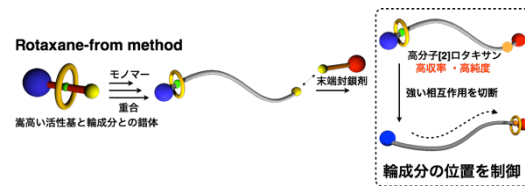


図2 高分子[2]ロタキサンの合成

この合成法の優れた点は、軸の長さや種類を任意に調節できる他に、軸成分と輪成分間の相互作用を制御することで輪成分を高分子鎖上の端から端へと移動させることもできる。本研究では、この高分子[2]ロタキサンのたった1つの輪成分に新たにポリマー鎖を導入することで高分子の動的な連結点とし、その位置を制御する事で高分子鎖全体の形状(トポロジー)を変換する。さらに高分子鎖のトポロジー変化に由来するマクロな物性を可逆的に制御できるような動的応答材料の創成を目指し研究を進めた。

## 3. 研究の方法

本研究ではロタキサン部位を可動な結合点とした高分子を合成し、その高分子鎖のトポロジー変換に伴いマクロな物性が変化する系に焦点を当てて研究を行った。

(1) 高分子[2]ロタキサンの運動性制御と物性変化  
軸末端に輪成分が相互作用する部位を有する高分子[2]ロタキサンにおいて、輪成分と軸成分の相互作用を制御することによって輪成分の局在位置や運動性に及ぼす影響について検討した。

(2) ロタキサン構造を可動な結合点に有する空間連結型高分子の合成とそのトポロジー変換

ロタキサン構造を連結点とした種々の空間連結型高分子を合成し、高分子の連結点である輪成分の位置を制御することで高分子のトポロジー変換システムを構築した。

(3) ロタキサンを可動な結合点とするトリブロックコポリマーの合成とそのトポロジー変換

(2)で達成したトポロジー変換システムをブロックコポリマーへと応用することでロタキサン構造を連結点としたトリブロックコポリマーを合成し、高分子の連結点である輪成分の位置を制御することでそのトポロジー変換とその物性変化について検討した。

(4) 腕鎖本数可変式星型高分子の合成とそのトポロジー変換

空間結合を連結点に有するスターポリマーを合成し、輪成分の位置を制御することで腕鎖の本数と長さ変換(トポロジー変換)が物性に及ぼす影響について検討した。

## 4. 研究成果

(1) 高分子[2]ロタキサンの運動性制御と物性変化  
構造明確なポリロタキサンの1つである高分子

[2]ロタキサンの軸成分の自己組織化（結晶性）をプローブとし、輪成分の運動性が軸成分の特性に与える影響を解析することでポリロタキサンの特異な物性発現メカニズムを解明した。クラウンエーテル/アンモニウム塩間の引力的相互作用で輪成分が軸末端に強く固定されている **M2R-F** と、クラウンエーテル/ウレタン結合で緩やかに束縛されている **M2R-M** をそれぞれ合成し、その溶液物性と個体物性について評価したところ、クロロホルムやジクロロメタンのような低極性溶液中では **M2R-F**、**M2R-M** はいずれも水素結合を介して軸末端に局在化していることが示された。一方、示差走査熱量測定（DSC）から軸成分の結晶化挙動を評価したところ、**M2R-M** では貫通した輪成分の運動が結晶性軸成分であるポリ（ $\delta$ -パレロラクトン）（PVL）の結晶化を阻害していることがわかった。興味深いことに PVL の重合度が 17 程度の軸成分を用いた場合、軸成分と輪成分の相互作用を変えることで結晶性（**M2R-F**）から非晶性（**M2R-M**）へと転移することがわかった（図 3）。また、PVL の重合度が大きい（ $n = 50$ ）場合、**M2R-F** と **M2R-M** の等温結晶化挙動からも、輪成分の運動性の上昇が軸成分の結晶化を大きく阻害することが明らかとなった [Angew. Chem. Int. Ed., 2015]。このように、構造明確な高分子 [2]ロタキサンを用いて軸成分の結晶化挙動を検証することでポリロタキサンの特異な物性発現メカニズムを明らかにし、従来困難であったポリロタキサンの動的特性の制御に対する指針を得た。本研究は輪成分の運動性という分子の微視的变化を相転移や結晶化といったマクロな自己組織化挙動の変化に結びつけたもので、その動的な特性制御による機能発現に関する重要な知見が得られたものと言える。

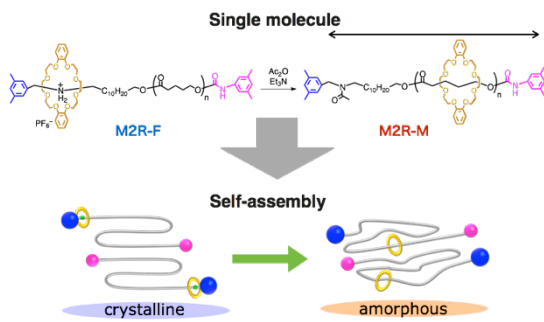


図 3 高分子 [2]ロタキサンの相転移

(2) ロタキサン構造を可動な結合点に有する空間連結型高分子の合成とそのトポロジー変換

高分子 [2]ロタキサンの輪成分と軸成分にそれぞれ軸成分と同一なポリマー鎖を導入することでロタキサン構造を連結点とする空間連結型星形高分子を合成した。星形高分子の連結部位であるクラウンエーテルは軸上のアンモニウム塩と強い引力的相互作用で軸中央部に強く固定されている。このアンモニウム塩部位をアセチル化すると、アセチル化により相互作用する場所を失った輪成分は、次に相互作用しやすいウレタン末端上へ移動し、星形高分子から直鎖状高分子へとトポロジー変換された。

モデルポリマーとして合成した分岐状、線状の

共有結合型高分子とトポロジー変換前後の溶液物性がよく一致することも高分子鎖のトポロジー変換を裏づけている [Angew. Chem. Int. Ed., 2015]。また、高分子 [2]ロタキサンの輪成分と軸末端を連結し、同様の手法で直線上から環状へのトポロジー変換も達成した（図 4） [ACS Macro Lett., 2015]。本研究は、ロタキサン構造の動的特性を高分子と結びつけることにより、ミクロな分子構造変換を、マクロな物性変換に結びつけたもので、高分子のトポロジー変換を利用した刺激応答材料の初めての例であるとともに、動的な秩序制御による機能発現に関する重要な知見を与えるものと期待される。

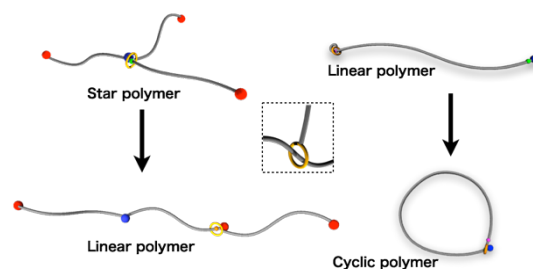


図 4 高分子のトポロジー変換

(3) ロタキサンを可動な結合点とするトリブロックコポリマーの合成とそのトポロジー変換

(2) で達成したトポロジー変換システムをブロックコポリマーへと応用した。空間連結型の 3 官能開始剤を用いて、高分子 [2]ロタキサンの輪成分と軸成分にそれぞれ軸成分と異なるポリマー鎖を導入することでロタキサン構造を連結点とする ABC 星形トリブロック高分子を合成した。さらに高分子の連結点である輪成分の位置を制御することで ABC 星形高分子から ABC 直鎖状高分子へとそのトポロジーを変換することに成功した（図 5）。本系ではポリマーの組成や分子量を適切に調整することで大きな物性変化を引き起こすミクロ相分離構造の制御が期待出来る [ACS Macro Lett., 2016]。

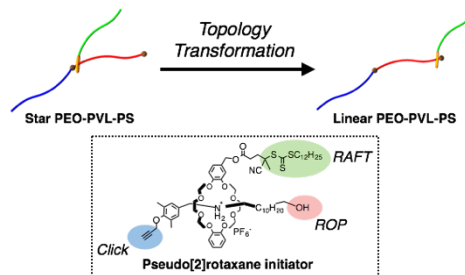


図 5 ブロックコポリマーのトポロジー変換

(4) 腕鎖本数可変式星形高分子の合成とそのトポロジー変換

空間結合を連結点に有する 6 本鎖のスターポリマーを合成し、コア周辺に局在化する輪成分の位置を軸末端へと移動させることで腕鎖の本数が 3 本で 1 本の腕鎖が異なるスターポリマーへとトポロジー変換することに成功した（図 6）。

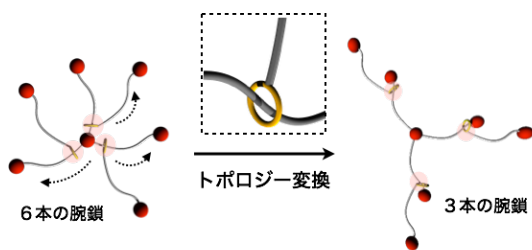


図6 腕鎖本数可変式星型高分子

<引用文献>

- 1) Y. Matsushita, *et al.*, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6755.
- 2) A. Takano, *et al.*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9941.
- 3) D. Aoki, *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2, 461-465.
- 4) D. Aoki, *et al.*, *Polym. J.*, **2014**, 46, 546-552.

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 6 件) 全て査読あり

- ① Z. Chen, D. Aoki, S. Uchida, H. Marubayashi, S. Nojima, T. Takata, Effect of Component Mobility on the properties of Macromolecular [2]Rotaxanes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, 2778-2781. DOI: 10.1002/ange.201510953
- ② S. Valentina, T. Ogawa, K. Nakazono, D. Aoki, T. Takata, Efficient Synthesis of Cyclic Block Copolymer by Rotaxane Protocol via Linear-Cyclic Topology Transformation, *Chem. Eur. J.*, **2016**, in press. DOI: 10.1002/chem.201601266
- ③ K. Iijima, D. Aoki, Hiromitsu Sogawa, Shigeo Asai, and Toshikazu Takata, Synthesis and Characterization of Supramolecular Cross-linkers Containing Cyclodextrin Dimer and Trimer, *Polymer Chemistry*, **2016**, in press. DOI: 10.1039/x0xx00000x
- ④ H. Sato D. Aoki, T. Takata, Synthesis and Star/Linear Topology Transformation of a Mechanically Linked ABC Terpolymer, *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5, 699-703. DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00320
- ⑤ T. Ogawa, K. Nakazono, D. Aoki, S. Uchida, T. Takata, Effective Approach to Cyclic Polymer from Linear Polymer: Synthesis and Transformation of Macromolecular [1]rotaxane, *Acs Macro Lett.*, **2015**, 4, 343-347. DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00067
- ⑥ D. Aoki, S. Uchida, T. Takata, Star/Linear Polymer Topology Transformation Facilitated by Mechanical Linking of Polymer chains, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, 6770-6774. DOI: 10.1002/anie.201500578.

[学会発表] (計 16 件)

- ① 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, Star/Linear Polymer Topology Transformation Facilitated by Rotaxane-Linkage, CEMS International symposium on supramolecular chemistry and functional materials 2016 (CEMSupra 2016), 2016 年 1 月 13~14 日, The University of Tokyo
- ② 廣瀬拓真, 青木大輔, 高田十志和, Synthesis and characterization of a star polymer having changeable arm chain, The International chemical congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015 年 12 月 15~20 日, Honolulu
- ③ 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, Synthesis and Property of Mechanically Linked Block Copolymers Derived from Functionalized Macromonomer [2]Rotaxane, The International chemical congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015 年 12 月 15~20 日, Honolulu
- ④ 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, Star/Linear Polymer Topology Transformation Facilitated by Mechanical Linking of Polymer Chains, The International chemical congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015 年 12 月 15~20 日, Honolulu
- ⑤ 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, Mechanically Linked Block/Graft Copolymers Derived from Functionalized Macromonomer [2]rotaxane, The 10<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), 2015 年 12 月 2~5 日, 筑波
- ⑥ 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, Synthesis and Application of Mechanically Linked Block Copolymers Derived from Functionalized Macromonomer [2]Rotaxane, IUPAC 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 2015 年 10 月 18~22 日, Yokohama
- ⑦ 陳震, 青木大輔, 高田十志和, Bulkyness of Wheel Component Changes the Crystallization Behavior of Macromolecular [2]rotaxanes, IUPAC 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 2015 年 10 月 18~22 日, Yokohama
- ⑧ 佐藤弘樹, 青木大輔, 高田十志和, Synthesis and Topology Transformation of Rotaxane-linked ABC Star to Linear Polymer, IUPAC 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 2015 年 10 月 18~22 日, Yokohama
- ⑨ 廣瀬拓真, 青木大輔, 高田十志和, ロタキサン連結スターポリマーの合成とトポロジー変換, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015 年 10 月 13~15 日, タワーホール船堀
- ⑩ 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, Synthesis and Property of Topology-Transformable Polymer from A<sub>2</sub>B-ABA Facilitated by Rotaxane Linkage, 第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月 15~17 日, 東北大学
- ⑪ 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, 刺激応答材料

を志向した A2B-ABA ポリマートポロジー変換とその特性評価、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15～17 日、東北大学

- ⑫ 廣瀬拓真、青木大輔、高田十志和、腕鎖本数可変なスターポリマーの合成と特性評価、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 27～30 日、札幌コンベンションセンター
- ⑬ 佐藤弘樹、青木大輔、高田十志和、ロタキサン構造を連結点としたトリブロックポリマー共重合体の合成とそのトポロジー変換、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 27～30 日、札幌コンベンションセンター
- ⑭ 青木大輔、打田聖、高田十志和、ロタキサン構造を連結点に有するブロックポリマーの合成とその性質、日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 3 月 26～29 日、日本大学
- ⑮ 青木大輔、高分子[2]ロタキサンを基盤とした新世代エラストマーの創製、第 44 回新世代エラストマー技術研究文科会、2015 年 3 月 11 日、日本ゴム協会
- ⑯ 青木大輔、打田聖、高田十志和、有機触媒を用いたリビング開環重合による高分子[2]ロタキサンの合成とトポロジー変換システムの構築、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24～26 日、長崎大

〔その他〕

ホームページ等

研究室ホームページ

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/takata/japanese/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青木 大輔 (AOKI, Daisuke)

東京工業大学・大学院理工学研究科・特任助教

研究者番号：80736950

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

高田 十志和 (TAKATA, Toshikazu)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40179445