

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14279

研究課題名(和文)無触媒クリック反応を鍵とするロタキサン架橋高分子の高効率合成

研究課題名(英文)Efficient Synthesis of Rotaxane Cross-linked Polymer Based on the Catalyst-free Click Reaction

研究代表者

筒場 豊和 (Tsutauba, Toyokazu)

群馬大学・大学院理工学府・研究員

研究者番号：70807396

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：汎用高分子中の不飽和結合と高効率で反応可能なニトリルオキシド基を有するロタキサン架橋剤を首尾よく合成した。これを汎用高分子の架橋反応に用いることで、高収率でロタキサン架橋高分子を得た。得られたロタキサン架橋高分子は共有結合で架橋したものよりも優れた破断伸び、破断強度を示した。この結果は後修飾によって導入したロタキサン架橋構造が可動可能な架橋点として機能していることを表している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

架橋点が可動可能なロタキサン架橋高分子は次世代の高分子材料として注目を集めているが、高分子中にロタキサン構造を導入する手法は限定されていた。一方、本手法は不飽和結合を有する様々な汎用高分子へ後修飾によりロタキサン構造を付与することができる。これにより大きな合成法の変更なく様々な主鎖構造のロタキサン架橋高分子を得ることができ、その利用範囲は大きく広がると期待される。また無触媒反応による架橋は工業的プロセスや低環境負荷の観点からも優位であり、より実用的な手法であると言える。

研究成果の概要(英文)：A rotaxane cross-linking reagent containing two nitrile oxide groups that efficiently reacts with unsaturated-bonds was successfully synthesized. The rotaxane cross-linked polymer composed of common polymer was obtained in high yield via the catalyst-free click reaction of the rotaxane cross-linking reagent. The resulting polymer showed superior breaking elongation and strength to that of polymer cross-linked by covalent bond. These results demonstrated that the rotaxane moieties introduced by post modification acted as the movable cross-linking point.

研究分野：高分子化学

キーワード：ニトリルオキシド 架橋点 架橋高分子 無触媒クリック反応 後架橋反応 エラストマー 架橋高分子

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

架橋反応は高分子材料に力学特性や耐熱性、耐薬品性など多くの機能を付与する有用な手法である。近年、新たな高機能性材料の創成という観点から、分子の幾何学的拘束によってネットワークを形成する架橋高分子が報告されている。これらはロタキサン架橋高分子 (Rotaxane cross-linked polymer, RCP) と呼ばれ、従来の架橋高分子が架橋点への応力集中により容易に破断するのに対し、RCP は可動可能な架橋点が応力を分散することでこれまでにない優れた伸張性や応力緩和特性を示す (*Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485)。高田らはクラウンエーテルの輪分子と 3 級アミンの軸分子からなるロタキサン化合物にラジカル重合可能なメタクリレート基を導入し、ビニルモノマーと共重合することで RCP を合成している (図 1, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1878)。得られた RCP は共有結合型架橋高分子の数倍の伸張性や歪み応力を示し、破断歪みや強度が大きく向上した。この合成法は RCP に様々なビニルモノマーを適用できるため汎用性が高く、わずか 1 mol% というごく少量の架橋剤の導入でその特性を発揮することが見出されている。また低分子の架橋剤は高分子との相溶性が高く、均一な架橋構造を形成しやすいという利点もある。

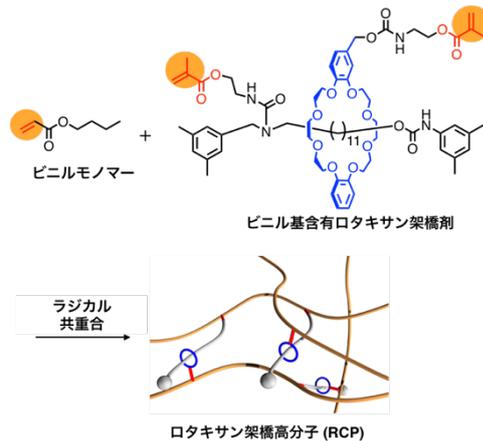


図 1. ビニル基含有ロタキサン架橋剤を用いる RCP の合成

RCP は優れた機械的特性から次世代の高分子材料として注目を集めている。普及における重要な課題の一つである RCP の構造の制限はビニルモノマーと共重合する手法により解消されつつある。しかしながら、エラストマー等の汎用高分子は合成法が既に確立されており、従来の合成法ではロタキサン構造を導入することは困難であった。

2. 研究の目的

申請者は汎用高分子中へ効率的にロタキサン架橋部位を導入する手法として、クリック反応剤であるニトリルオキシドに着目した (*Nippon Gomu Kyokaiishi* **2011**, *84*, 111)。ニトリルオキシドは汎用高分子中に含まれる不飽和結合 (C=C 基、C≡N 基) と無触媒で加熱するだけで高効率に反応

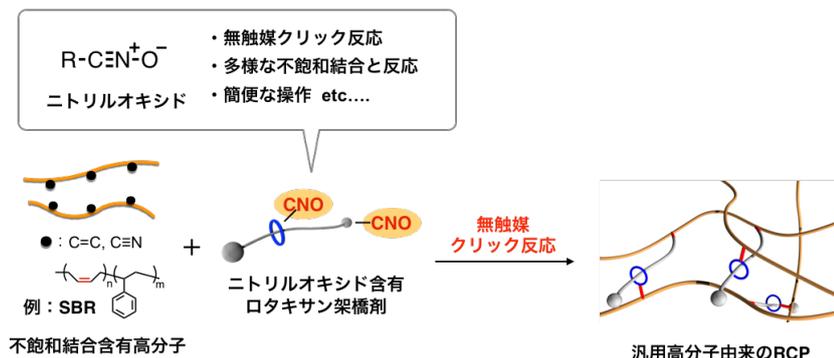


図 2. ニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤を用いる RCP の合成

が進行するため、高分子の後修飾に非常に有用である。本研究課題ではニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤と不飽和結合を有する汎用高分子の無触媒クリック反応による RCP の高効率合成法の確立を目的とする (図 2)。この手法は既に合成法が確立されているスチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等の汎用高分子に対して、後修飾により自在にロタキサン構造を導入することが可能である。これにより大きな合成法の変更なく様々な主鎖構造の RCP を得ることができ、その利用範囲は大きく広がると期待される。

3. 研究の方法

(1) ニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤の合成

二つのニトリルオキシド基を有するロタキサン架橋剤 (RC) は脂肪族ニトリルオキシドの合成法 (*Chem. Lett.* **2017**, *46*, 315) を参考に、ニトロアルカン前駆体を経由して合成した。

(2) ニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤を用いた RCP の合成

RCP はニトリルオキシド化合物を用いた天然ゴムの架橋反応 (*Polym. Chem.* **2018**, *9*, 4382) を参考に、架橋剤を添加したポリマーの濃厚溶液をキャストし空気下で加熱することで合成した。さらにロタキサン構造の効果を確かめるために、共有結合を持つ架橋剤 (CC) により架橋された高分子 (CCP) を合成した。RCP の物性は引張試験及び膨潤度測定により評価した。

(3) ニトリルオキシド化合物の合成法の確立と無触媒高分子反応

ニトロアルカンを経由することで、高分子連結のためのニトリルオキシド化合物を合成した。また不飽和結合を持つ化合物に対する無触媒・無溶媒クリック反応を実施し、反応性を評価した。

4. 研究成果

(1)ニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤の合成

RC はロタキサン構造にニトリルオキシドの前駆体であるニトロアルカンを導入し、これを変換することで合成した (*Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000639)。まず、ニトロアルカン含有クラウンエーテルとアンモニウム塩を混合することで擬ロタキサンを調製し、続いてカルボキシル基を有するニトロアルカンとの縮合反応により、二つのニトロアルカンを含むロタキサンを得た。さらにトリエチルアミン存在下、フェニルイソシアネートを用いた脱水反応により、**RC** を得た。**RC** はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離できる程度に安定であり、室温以下で長期保存が可能であった。

(2)ニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤を用いた **RCP** の合成

RC、及び **CC** を用いて側鎖にアルケンを含むエチレンプロピレンジエンゴムの無触媒架橋反応を行った (*Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000639)。**RCP** の合成の前に、エチレンプロピレンジエンゴム中のアルケンがニトリルオキシドと効率的に反応するかを確認するために、**CC** を用いた架橋反応を行なった。その結果、100 °C 程度で加熱することで良好な収率で **CCP** が得られ、ニトリルオキシドがアルケンと効率的に反応していることが示された。続いて、エチレンプロピレンジエンゴムと架橋剤をトルエン中で混合し、加熱しながらトルエンを除去することで、**RCP**、**CCP** 共に良好な収率でフィルムを得た (図 3)。膨潤度測定を行なったところ、**RCP** の方が高い膨潤度を示した。また、引張試験において **RCP** は **CCP** よりも明らかに大きな破断歪みと破断強度を示し、**RC** の架橋によりエチレンプロピレンジエンゴムが強硬化されたことがわかった。この結果はこれまでの **RCP** の報告と一致しており、後修飾によるロタキサン架橋部位の効率的な導入が可能であることが示された。本手法により、様々な構造、用途を持つ **RCP** が簡便且つ効率的に合成できるようになると期待される。

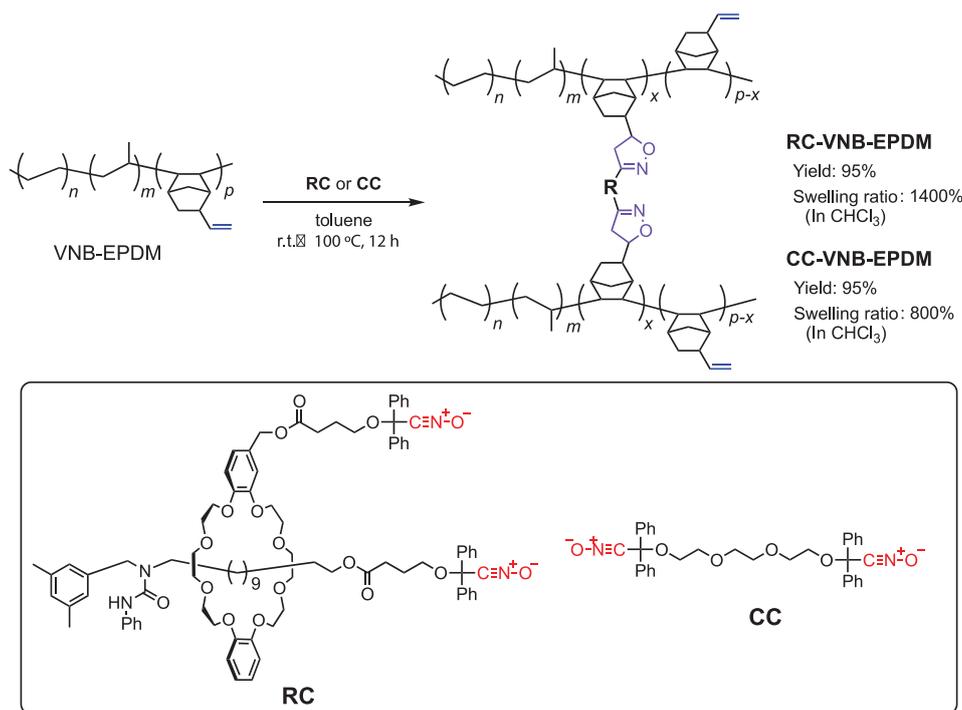


図 3. **RC** および **CC** を用いたエチレンプロピレンジエンゴムの架橋

(3)ニトリルオキシド化合物の合成法の確立と無触媒高分子反応

ニトリルオキシドの無触媒クリック反応を高分子反応へと展開するため、高分子末端へのニトリルオキシド基の導入を検討した (高分子ニトリルオキシド)。本研究ではニトリルオキシドへと容易に変換できるニトロアルカンに重合開始剤構造を導入しリビング重合を行った後、開始末端に存在するニトロアルカンの脱水反応を行うことで高分子ニトリルオキシドを合成した。この方法はリビング開環重合 (ROP) や原子移動ラジカル重合 (ATRP) で重合可能なあらゆるモノマーが適用可能であった。その結果、ポリラクチドやポリペプチド、ポリスチレン等の主鎖構造を持つ様々な高分子ニトリルオキシドに波及することができ、ニトリルオキシド化合物の合成におけるニトロアルカンの有用性が示された。この手法を用いれば高分子に限らず様々な化合物へニトリルオキシドが導入可能になると期待される。

またアルケンのような不飽和結合を有する多官能コア分子と高分子ニトリルオキシドの無触

媒・無溶媒クリック反応では、対応するスターポリマーが高転化率で得られた (図 4A, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 3115)。特に 6 本の腕鎖を有するスターポリマーが定量的に得られたことは、高分子ニトリルオキシドのクリック反応剤としての高反応性を示すものである。また特筆すべきなのが、無溶媒条件では溶液中よりも反応が速く完結し、ポリマーのみを加熱混合するだけで目的の高分子が得られる点である。一方、ニトリルオキシド含有ポリペプチドもまた合成ゴムとのグラフト化反応が高効率で進行した (図 4B, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1165)。これらの結果から、ニトリルオキシドが複雑な構造の高分子においても高効率で反応し、高分子連結に有用であることが示された。ニトリルオキシドが持つ高反応性は **RCP** の合成においても非常に有利に働くと期待される。

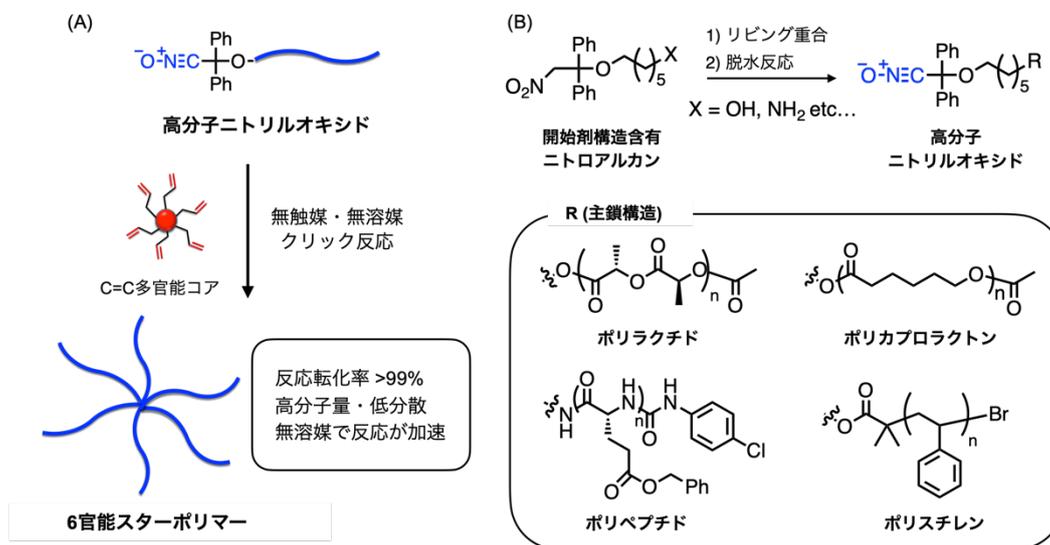


図 4. (A) 高分子ニトリルオキシドによるスターポリマーの高効率合成 (B) ニトロアルカンを前駆体とする高分子ニトリルオキシドの合成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Tsutsuba Toyokazu, Sogawa Hiromitsu, Takata Toshikazu	4. 巻 11
2. 論文標題 Polyester nitrile N-oxides for click reactions synthesized with nitroalkane precursors as the initiator	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 3115 ~ 3119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py00278j	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 Sogawa Hiromitsu, Takamatsu Shohei, Tsutsuba Toyokazu, Takata Toshikazu	4. 巻 52
2. 論文標題 Nitrile N-oxide-terminated poly(-benzyl l-glutamate) (PBLG): synthesis and catalyst-free grafting onto polybutadiene (PBD) and natural rubber (NR)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1165 ~ 1171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0370-5	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 Sogawa Hiromitsu, Tsutsuba Toyokazu, Sakiyama Naoto, Ikeda Tatsuhito, Takata Toshikazu	4. 巻 42
2. 論文標題 Rotaxane Based Difunctional Nitrile N Oxide Crosslinker: Synthesis and Direct Introduction of Movable Crosslinking Points into Ethylene Propylene Butadiene Monomer (EPDM) Rubber	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2000639 ~ 2000639
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000639	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9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 筒場豊和、高田十志和
2. 発表標題 安定ニトリル N-オキドを用いたポリシロキサンの無触媒修飾及び架橋
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田立人、筒場豊和、曾川洋光、高田十志和
2. 発表標題 二官能性安定脂肪族ニトリルN-オキシドを用いる無触媒架橋
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井歩、筒場豊和、高田十志和
2. 発表標題 オルソゴナルクリック反応剤の合成と高分子連結への応用
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 筒場豊和、高田十志和
2. 発表標題 無触媒クリック反応による高密度グラフトポリマーの効率合成
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井歩、筒場豊和、高田十志和
2. 発表標題 オルソゴナルクリック反応剤を用いたジブロックコポリマーの高効率合成
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toyokazu Tsutsuba, Toshikazu Takata
2. 発表標題 Catalyst- and Solvent-free Modification of Polysiloxane using Stable Nitrile N-Oxide: Grafting and Cross-linking
3. 学会等名 IPC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井歩、筒場豊和、高田十志和
2. 発表標題 Catalyst-Free Sequential Click Reaction using Bifunctional Nitrile N-Oxide
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会 (2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 筒場豊和、高田十志和
2. 発表標題 ニトリル N-オキシドの無触媒クリック反応による高密度グラフトポリマーの合成
3. 学会等名 第一回高分子学会関東支部北関東地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 筒場豊和、高田十志和
2. 発表標題 ニトリル N-オキシドの逐次的無触媒クリック反応によるジブロックコポリマーの合成
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Rotaxane compound	発明者 NAKAHATA SHOKO	権利者 SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES
産業財産権の種類、番号 特許、W02019208723	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------