

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22750101

研究課題名（和文）汎用エラストマーの新架橋法：インターロック架橋法の開発

研究課題名（英文） New Cross-Linking Method for Common Elastomers: Development of Interlocked Cross-Linking Method

研究代表者

小山 靖人 (KOYAMA YASUHITO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：10456262

研究成果の概要（和文）：汎用エラストマー上に精密に合成された複雑な分子素子を自在に集積できるような「アンビデント反応剤」の合成と、それを用いる「インターロック架橋法」の開発を目的に研究を推進し、得られた素子・素材の特性評価を行った。その結果、(1)安定ニトリルオキシドと電子吸引性官能基を併せ持つアンビデント反応剤を各種合成し、フラグメント間のケミカルライゲーションに有用であることを実証した。また(2)高分子安定ニトリルオキシド反応剤の合成に成功した。ロタキサン連結点を持つポリマーの合成法についても検討し、(3)サイズ相補性末端封鎖基を有する[3]ロタキサン素子を利用するケミカルリサイクルシステムを見いだした。また(4)ロタキサン連結点を有する様々な超分子ポリマーの新規合成法の確立をそれぞれ達成した。さらに汎用ポリマーにインターロック架橋点を融合するツールとして、(5)新規[3]ロタキサン架橋剤を見いだした点も本研究の成果と言える。さらに本研究で得られた知見を総括することで、モデル系（ナノスケール）での分子挙動とマクロスケールに現れる現象をそれぞれ比較・評価し、相関関係を精査した。

研究成果の概要（英文）：For the purpose of development of molecular integration method of sophisticated molecular elements on common polymers, we investigated the development of interlocked cross-linking method by using an ambident agent and the evaluation of characteristic properties of the resulting cross-linked polymer. As a result, we developed ambident agents possessing both stable nitrile *N*-oxide and electrophilic site and demonstrated the usefulness of the ambident agent as a chemical ligation tool. In addition, we achieved the synthesis of polymeric stable nitrile *N*-oxide. We also investigated the synthetic method of supramolecular polymers with rotaxane connecting points. Through considerable efforts, we developed a chemical recycle system exploiting a size-complementary [3]rotaxane element. In addition, we constructed a new synthetic method of various supramolecular architectures with rotaxane connecting points. Moreover, we found an unprecedented [3]rotaxane-cross-linker as a ligation tool between common polymer and interlocked cross-linking point. The relationships between nano-scale dynamic behaviors of the elements and macroscopic phenomena of the resulting materials were also investigated in detail.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

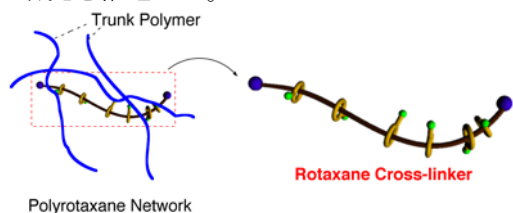
キーワード：ロタキサン・エラストマー・ニトリルオキシド・アンビデント反応剤・ポリロタキサンネットワーク・ロタキサン架橋剤

1. 研究開始当初の背景

幾何学的に拘束された分子から構成されているインターロック分子が最近高分子材料の分野で大きな注目を集めている。その典型的な例が、ポリロタキサンネットワークである。この架橋高分子は架橋点が自由に動く材料として 1999 年に de Gennes が sliding gel と名付けて理論的に考察したのが始まりであり、東京大学の伊藤や当研究室の高田によって近年合成が達成された。1839 年にグッドイヤーによる化学架橋の発見以来、架橋高分子材料については、架橋点が固定していることを前提としてこれまで実験・理論の両面で膨大な研究が行われてきたが、このようなポリロタキサンネットワークによって架橋高分子の常識が次々と塗り替えられつつある。しかし、既存のポリロタキサンネットワークはロタキサン素子の組み合わせだけによって合成されており、汎用性に乏しいものであった。

2. 研究の目的

こうした問題点に対し、申請者は汎用高分子に適用できる「ロタキサン架橋剤」の開発を目標とした。すなわち、幹ポリマーとして様々な線状高分子を用い、ロタキサン構造を架橋点として組み込む方法論の開発を目指し研究を推進した。



上図に示したロタキサンクロスリンカーが期待通り機能すれば、新素材が創製できるだけでなく、架橋構造であるロタキサン分子の構造-機能相関が精査できるため、高分子材料科学と超分子化学との間に新領域を創製できることも期待される。

3. 研究の方法

本申請研究では汎用エラストマーのインターロック架橋法の確立を目指し、研究を行った。またその中で(1)アンビデント反応剤の開発に加え、(2)ナノスケールにおける特性評価と(3)マクロスケールにおける特性評価に分類し、主として以下の点について検討した。

平成 22 年度

・様々なアンビデント反応剤の設計・合成、及び反応性・安定性の評価

平成 23 年度以降

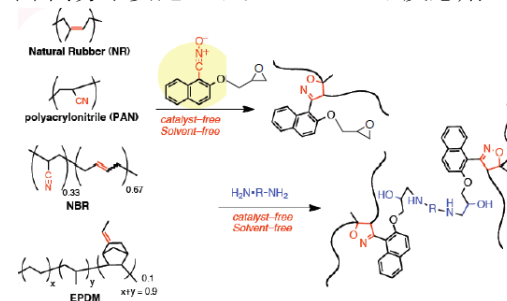
・ロタキサン架橋剤の合成と特性評価
・アンビデント反応剤とロタキサン架橋剤を用いた架橋法の確立、及びポリロタキサンネットワークの物理的性質の評価

4. 研究成果

(1)アンビデント反応剤を用いるケミカルライゲーション法の開発

無触媒・固相条件下での高分子修飾・架橋を可能にしたニトリルオキシドとエポキシドを併せ持つ反応剤（アンビデント反応剤）を開発した。ニトリルオキシドの付加反応を通して、高分子に反応活性な末端エポキシドを任意の付加率で導入できるようになり、エポキシドを足がかりとした有機分子の簡便な修飾や、架橋点間距離を自在に制御できるような架橋も可能となった。

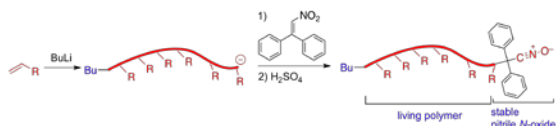
(2)高分子安定ニトリルオキシド反応剤の開発



発

リビングアニオン末端への安定ニトリルオキシドを接合する方法論を開発した。ビニルモノマーから得たリビングアニオンを one-pot でジフェニルニトロエテンを反応させ、直ちに硫酸で処理すると、末端に安定ニトリルオキシド構造を持つリビングポリマーが得られることを明らかとした。こうして得られた高分子ニトリルオキシドは無触媒・無溶媒下で汎用エラストマーと混合するだけで対応するグラフトポリマーを調製することが可能である。身の回りにある未修飾の汎用エラストマーに対し、無触媒・無溶媒且つ副生成物を伴わずにグラフト化反応が進行する方法論は従来までに無く、狙った部位のみを選択的にグラフト化できるため、新しい高分子合成の観点で非常に有用な反応

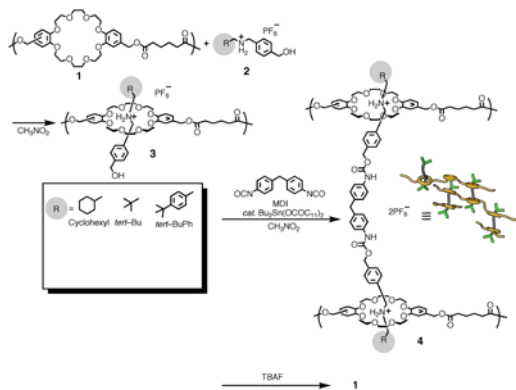
剤であるといえる。



(3) サイズ相補性末端封鎖基を有する[3]ロタキサン素子を利用するケミカルリサイクルシステムの開発

ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル (DB24C8) を主鎖骨格に含む **1** を輪成分、2 級アンモニウム塩 **2** を軸成分として用い、これらをニトロメタン中で混合して水素結合を形成させ、貫通型錯体 **3** を得た。これを MDI で架橋すると、対応するポリロタキサンネットワーク **4** が定量的に得られた。**4** では、DB24C8 とアンモニウム塩の間に分子内水素結合を形成し、貫通構造が安定化されている。そこで、水素結合を溶媒和により切断する DMSO に **4** を浸漬し、ロタキサン構造を解離させることで脱架橋が達成されるかを調べた。

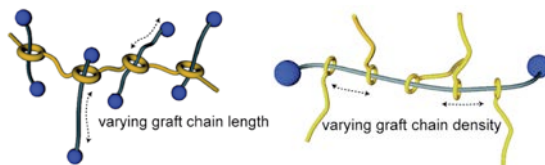
その結果、軸末端にシクロヘキシル基を持つ **4a** は DMSO 中で完全に分解し均一な溶液を



与え、架橋構造が流動的で不安定であることが分かった。これに対し、より大きな置換基を持つ **4b**, **4c** ではロタキサン構造が安定に維持され、膨潤したゲルを得た。次に、ロタキサン素子間の水素結合を効果的に切断する TBAF を用いる対アニオン交換反応を行うと、**4a-c** の全てにおいて迅速な解架橋が達成された。さらに、脱架橋により得た均一な溶液をメタノールへと再沈殿させると、ほぼ定量的に無傷の原料ポリマー **3** が回収された。以上のことからロタキサン構造を架橋点として利用することで、高分子の架橋・解架橋のプロセスで化学構造を傷つけずに、リアルリサイクルが達成できることが示された。

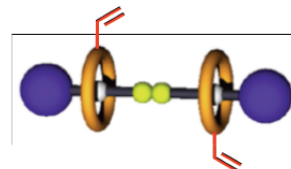
(4) ロタキサン連結点を有する様々な超分子ポリマーの新規合成法の確立

ロタキサン連結点が物性に及ぼす効果を調べるため、新規超分子ポリマーであるグラフトポリロタキサンを合成し、スライディングに伴う物性変化 (慣性半径、熱物性等) を明らかとした。こうして得られたグラフトポリロタキサンは従来までのグラフトポリマーとポリマーブレンドの間の物性を示すと期待され、合目的な機能発現に向けた応用展開について現在も検討を推進している。



(5) 新規[3]ロタキサン架橋剤の開発

ビニルポリマーの架橋点として任意のロタキサン構造を自在に導入することを可能にする[3]ロタキサン架橋剤を開発した。この分子



を用いることで任意のスライディング物性や分解特性等を示すロタキサン構造を架橋高分子の架橋点に導入することが可能となり、モデル分子の動的挙動を精査した後、得られた各種ポリマーの物性を評価することで、構造特性相関を精査した。

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 11 件)

① Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrile *N*-Oxide Accompanied by Dearomatization, Morio Yonekawa, Yasuhito Koyama, Shigeki Kuwata, Toshikazu Takata, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1164-1167. (査読有り)

② Polymer Architectures Assisted by Dynamic Covalent Bonds: Synthesis and Properties of Boronate-Functionalized Polyrotaxane and Graft Polyrotaxane, Yasuhito Koyama, Yudai Suzuki, Tomonori Asakawa, Nobuhiro Kihara, Kazuko Nakazono, Toshikazu Takata, *Polym. J.* **2012**, *44*, 30-37. (査読有り)

③ Rational Control of Polyacetylene Helix by Pendant Rotaxane Switch, Fumitaka Ishiwari, Kazuko Nakazono, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11739-11741. (査読有り)

④ Rational Design for Directed Helicity Change of Polyacetylene using Dynamic Rotaxane Mobility via Through-Space Chirality Transfer, Fumitaka Ishiwari, Kei-ichiro Fukasawa, Takashi Sato, Kazuko Nakazono, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12067-12075. (査読有り)

⑤ Size-complementary Rotaxane Cross-link for Stabilization and Degradation of Supramolecular Network, Yasuhiro Kohsaka, Kazuko Nakazono, Yasuhito Koyama, Shigeo Asai, Toshikazu Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4872-4875. (査読有り)

⑥ Graft Polyrotaxane: A New Class of Graft Copolymers with Movable Graft Chains, Yasuhiro Kohsaka, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10417-10420. (査読有り)

⑦ Synthesis and Properties of Metal-Templated Polyrotaxane, Norihito Miyagawa, Ayumi Kawasaki, Masahiro Watanabe, Masahiro Ogawa, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, *Kobunshi Ronbunshu*, **2011**, *68*, 702-709. (査読有り)

⑧ Synthesis and Properties of Polyrotaxane Network Prepared from Pd-Templated Bis-macrocycle as a Topological Cross-Linker, Masahiro Ogawa, Ayumi Kawasaki, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, *Polym. J.* **2011**, *43*, 909-915. (査読有り)

⑨ 安定ニトリルオキシドを用いた高分子修飾法の開発, Yasuhito Koyama, Akishige Seo, Toshikazu Takata, *Nippon Gomu Kyokaiishi*, **2011**, *84*, 111-116. (査読有り)

⑩ ニトリルオキシドを用いる高分子合成, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, *Kobunshi Ronbunshu*, **2011**, *68*, 147-159. (査読有り)

⑪ Regioselective Remote Functionalization of Biaryl Framework via Tethered *ortho*-Quinol Intermediate,

Yasuhito Koyama, Hiroko Kataoka, Keisuke Suzuki, Takashi Matsumoto, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 355-358. (査読有り)

[学会発表] (計11件)

① Stable Nitrile *N*-Oxide Chemistry: A Powerful Tool for Modification of Polymer with Unsaturated Bonds, Yasuhito Koyama, 14th Asian Chemical Congress, 2011/09/08, Thailand.

② Modification and Cross-linking Reaction of Polymer with Unsaturated Linkages Exploiting Stable Nitrile *N*-Oxide, Yasuhito Koyama, Morio Yonekawa, Young-Gi Lee, Toshikazu Takata, Macro2010 43rd IUPAC World Polymer Congress, 2010/07/13, UK.

[図書] (計3件)

① 高分子の架橋と分解 III, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata, (Eds. Masahiro Kadooka, Masamitsu Shirai), 株式会社シーエムシー出版, 2012, 268.

② Supramolecular Polymer Chemistry, Toshikazu Takata, Takayuki Arai, Yasuhiro Kohsaka, Masahiro Shioya, Yasuhito Koyama, (Ed. Akira Harada) WILEY-VCH, 2011, 390.

③ 天然物合成で活躍した反応-実験のコツとポイント, Keisuke Suzuki, Yasuhito Koyama, (Ed. 有機合成化学協会), 化学同人, 2011, 209.

[産業財産権]

○出願状況 (計7件)

① 名称: ニトリルオキシド化合物、変性高分子材料並びにその製造方法及び成形体
発明者: 瀬尾明繁、今井英幸、岩瀬直生、近藤秀明、高田十志和、小山靖人、王 晨綱、米川盛生

権利者: 豊田合成株式会社、国立大学法人東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-260135

出願年月日: 23年11月29日

国内外の別: 国内

② 名称: Crosslinker, Crosslinked Polymer Material, and Production Method of The Crosslinked Polymer Material

発明者: Akishige Seo, Hideyuki Imai, Naoki Iwase, Yusuke Katono, Toshikazu Takata,

Yasuhito Koyama, and Morio Yonekawa
権利者：豊田合成株式会社、国立大学法人東京工業大学
種類：特許
番号：US20110224380
出願年月日：23年9月15日
国内外の別：米国

③ 名称：高分子架橋前駆体、刺激応答性高分子架橋体およびそれらの製造方法
発明者：荒井隆行、小澤裕樹、所司悟、高田十志和、小山靖人、張琴姫
権利者：
種類：特許
番号：特願 2011-052472
出願年月日：23年3月10日
国内外の別：国内

④ 名称：高分子架橋体および高分子架橋体の製造方法
発明者：荒井隆行、小澤裕樹、所司悟、高田十志和、小山靖人、張琴姫
権利者：リンテック株式会社、国立大学法人東京工業大学
種類：特許
番号：特願 2011-052473
出願年月日：23年3月10日
国内外の別：国内

⑤ 名称：調光パネル
発明者：荒井隆行、小澤裕樹、所司悟、高田十志和、小山靖人、張琴姫
権利者：リンテック株式会社、国立大学法人東京工業大学
種類：特許
番号：特願 2011-052474
出願年月日：23年3月10日
国内外の別：国内

⑥ 名称：架橋可能な高分子材料及び架橋高分子材料並びにこれらの製造方法
発明者：瀬尾明繁，今井英幸，岩瀬直生，上遠野雄介，高田十志和，小山靖人，三浦香織
権利者：豊田合成株式会社、国立大学法人東京工業大学
種類：特許
番号：特願 2010-183879
出願年月日：22年8月19日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 靖人 (KOYAMA YASUHITO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：10456262

(2) 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