

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410125

研究課題名(和文) 可動な結合点を基盤とするナノ-マクロ構造変換材料の創成

研究課題名(英文) Synthesis of the structural transformational materials in the range of nano to macro scales based on the movable linking point

研究代表者

打田 聖 (Uchida, Satoshi)

東京工業大学・理工学研究科・講師

研究者番号：70343168

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ロタキサンの軸分子を高分子鎖とした高分子[2]ロタキサンの環状分子に高分子鎖を連結することで、ロタキサン構造が可動な分岐点として機能する新しい高分子の合成を行った。この高分子は環状分子の中に高分子鎖が貫通した構造であり、環状分子が高分子鎖に沿って運動できるため、動的な結合点として機能する。そのため、環状分子の位置によって直鎖状高分子から分岐高分子へと変換できるようなロタキサンというナノサイズの分子によって、高分子材料全体の物性が変化するような高分子を設計し合成した。このように高分子鎖のトポロジーを同一分子で変換できる高分子はこれまで報告されておらず、今後の進展が期待される。

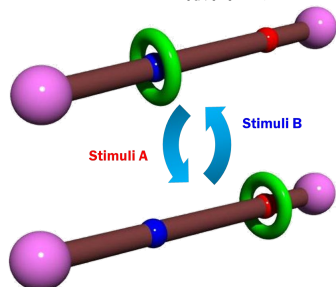
研究成果の概要(英文)：Rotaxane-linked shape-transformable polymer from star to linear structure by changing the interaction of crown ether with sec-ammonium to urethane moiety, was introduced. First, the rotaxane-linked star polymer based on the interaction between sec-ammonium and crown ether having a graft chain at the center of axle was designed. To ensure the synthesis of the well-defined rotaxane linked star polymer whose arm polymer chains had same length, a tri-functional initiator was designed. The ammonium moiety of the obtained 3-armed star polymer was then acetylated with acetic anhydride to release the wheel component having a graft chain from the axle by the elimination of the interaction between the crown ether and the ammonium moieties. The crown ether wheel was able to travel along the axle chain to find another stable position, which is the urethane moiety of the axle polymer end. As a result, the topologically transformation from star-shape to linear-shape was expected.

研究分野：高分子合成

キーワード：ロタキサン 空間連結 ブロック共重合体 分岐高分子

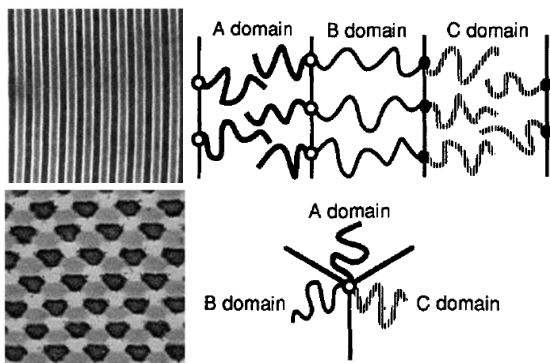
1. 研究開始当初の背景

ロタキサンとは環状分子に別の分子が貫通したものの総称であるが、下図のように環状分子と貫通分子との間に相互作用がある場合、その相互作用を ON/OFF できれば環状分子の位置を可逆的に制御することができる。このような系をロタキサンスイッチと呼び、高田ら¹⁾や Stoddard²⁾らの報告が知られている。



ロタキサンと高分子を組み合わせた研究としては、古くは原田³⁾らの inclusion complex として知られたポリロタキサンが有名である。これはシクロデキストリンが PEO を包接する挙動を利用した合成法であり、非常に簡便な合成法であるが、環状分子であるシクロデキストリンが多数導入されており、その導入数には分布があるため、精密な高分子合成（例えば環状分子に高分子鎖を導入した分岐高分子合成など）としては利用できない。

近年、高分子鎖のトポロジーの違い、例えば分岐構造や環状構造などの高分子鎖の連結様式の違い、による物性への影響が注目されているが、例として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下図に示す。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⁴⁾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⁵⁾ことが報告されている。このように高分子鎖トポロジーの違いによって物性が大きく変化することを利用した新しい高分子材料の創成が望まれている。

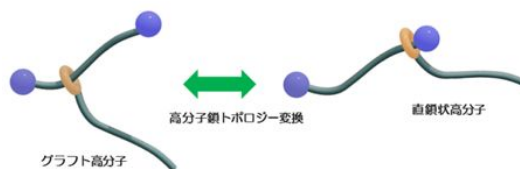


- 1) T. Takata, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6478; *ibid.*, **2011**, 47, 11739.
- 2) J. F. Stoddard, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 1581.
- 3) A. Harada, *et al.*, *Nature*, **1992**, 356, 325.
- 4) Y. Matsushita, *et al.*, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6755.
- 5) A. Takano, *et al.*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9941.

2. 研究の目的

これまで当研究室ではクラウンエーテルとアンモニウム塩との錯形成によるロタキサンの合成法を確立している。このロタキサンの軸分子を高分子鎖とすることで環状分子がただ1つだけ存在するような高分子(高分子[2]ロタキサン)の合成をまず最初の目的とする。合成経路としてはロタキサン型重合開始剤からモノマーを重合することにより高分子[2]ロタキサンを得る Rotaxane-from 法で行う。

さらにこの高分子[2]ロタキサンの環状分子に高分子鎖を連結することで下図に示すような新たな高分子の合成を目指す。本研究のキーマテリアルである高分子[2]ロタキサンは環状分子の中に高分子鎖が貫通した構造であり、環状分子が貫通する高分子鎖に沿って運動できるため、動的な結合点として機能する。例えば下図のような2本の高分子鎖をロタキサン構造で結合した単純な高分子は環状分子の位置によって直鎖状高分子からグラフト高分子へと変換できる。このように高分子鎖のトポロジーを同一分子で変換できる高分子はこれまで報告されておらず、非常に興味深い。



本研究ではこのようなトポロジーの違いをロタキサンスイッチにより制御し、ロタキサンスイッチというナノスケールの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新規材料の開発を目的とする。

3. 研究の方法

先に述べたように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、その高分子鎖トポロジーの変換に伴うマクロな物性変化を目的とする。そのためには基盤となる高分子[2]ロタキサンの再現性のある合成法の確立は必須である。そしてこの高分子[2]ロタキサンの環状分子や貫通高分子鎖末端などの位置に別の高分子鎖や官能基を結合し、いろいろなトポロジー変換可能な高分子を合成する。そしてロタキサンスイッチによる高分子鎖のトポロジー変化を誘導し、マクロスケールでの物性変化を観察する。

高分子鎖とロタキサンとの組み合わせは様々なものが考えられるが、本研究ではロタキサンにはアンモニウム塩とクラウンエーテルによるロタキサンを用いる。これはアンモニウム塩の対カチオンとしてソフトな PF_6^- を使うことで適度な錯形成を維持できること、そしてアンモニウム塩を中和したり、 PF_6^- の代わりにハードな塩基 (Cl^- や F^- など) へと対カチオンを交換することで容易にこの錯形成を破壊し、クラウンエーテルを自由に移動させるというスイッチング機能が活用できるため

である。

一方、高分子鎖としてはこのようなクラウンエーテルに貫通するような高分子鎖が要求されるため、嵩高い置換基をもつポリスチレンやポリメタクリル酸メチルのようなビニルポリマーは使用できない。そこで本研究ではラクトンの開環重合によって得られるポリ(ε-カプロラクトン)(PCL)やポリ(δ-バレロラクトン)(PVL)をクラウンエーテルに貫通する高分子鎖として用いる。そしてロタキサンのスイッチング機能を利用しトポロジー変換可能な高分子を合成する。

4. 研究成果

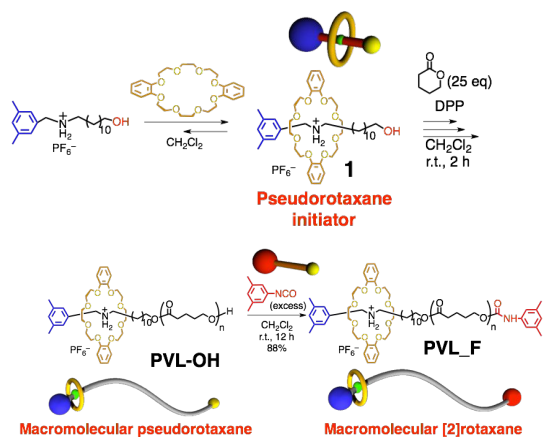
(1)高分子[2]ロタキサンの合成法の確立

1つの環状分子を貫通するような高分子を合成するために、ロタキサン構造をもつ開始剤からモノマーを重合する合成法を設計した。まず開始剤の設計としては、重合後に環状分子が高分子鎖側まで移動する必要があるため、使用する開始剤は高分子鎖へと連結する部分には嵩高い置換基が存在しない擬ロタキサン構造である必要がある。次に重合系について考えると、本研究で用いたクラウンエーテルとソフトなアンモニウムカチオンとの包接錯体は、溶媒の極性だけでなく、イオンの交換によっても錯形成が不安定化されるため、重合時に擬ロタキサン開始剤から環状分子が抜け出さないような強酸・強塩基を用いない温和な条件が必要となる。最後に使用するモノマーの選択では、ポリスチレンのような嵩高い置換基をもつ高分子鎖はクラウンエーテルを貫通できないため、嵩高い置換基をもたないモノマーとして開環重合によって合成可能なPVLを選択した。これら3つの条件を満たす重合系として、覚知らによって近年報告された弱酸であるジフェニルリン酸を触媒としたラクトンの開環重合を適用した。

具体的には、まずクラウンエーテルとヒドロキシル基を有するアンモニウム塩から、擬[2]ロタキサンを合成した。この擬[2]ロタキサンのヒドロキシル基を開始点としてジフェニルリン酸存在化、ジクロロメタン中、室温にてVLのリビング開環重合を行い、高分子を軸分子とする擬[2]ロタキサンを合成した。この条件下では開始剤となる擬[2]ロタキサンのクラウンエーテルとアンモニウム塩との錯体構造は維持されるため、VLの重合中でもクラウンエーテルが抜け出ることがない。そのため、重合反応後に成長末端を嵩高いイソシアナートで封鎖することにより、開始末端にロタキサン構造を有した高分子[2]ロタキサンを合成した。この生成は¹H NMR や GPC、MALDI-TOF-MS によって確認した。

この合成した高分子[2]ロタキサンのクラウンエーテルはアンモニウム塩との相互作用によってその近傍に局在している。そこでこのアンモニウムを無水酢酸によってアセチル化することで非イオン化し、高分子[2]ロタキサンを得た。この高分子[2]ロタキサンは、ク

ラウンエーテルとアンモニウム塩との相互作用が存在しないため、安定な場所を失ったクラウンエーテルは高分子鎖に沿って移動すると期待される。この移動を確認するために、高分子[2]ロタキサンの前駆体である高分子擬[2]ロタキサンを無水酢酸で処理し、アンモニウムをアセチル化した。反応後の生成物をHPLCで分析すると2峰性のピークが得られ、それぞれを単離し¹H NMRで解析したところ、軸分子であるPVLとクラウンエーテルであった。つまり、クラウンエーテルは重合開始末端のアンモニウム近傍から反対側の末端まで移動し、2つの分子へと分解したことがわかり、アンモニウムとの相互作用がなくなると、PVL鎖上を自由に移動できることが明らかとなった。



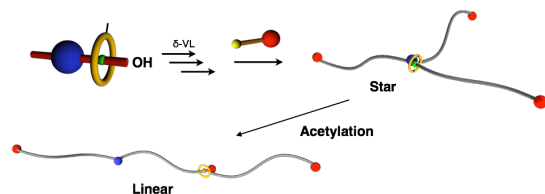
(2)ロタキサンを分岐点とする高分子の合成

ロタキサン構造によって2本の高分子鎖が機械的に連結するような高分子を合成するため、水酸基をもつクラウンエーテルと、嵩高い末端封鎖基と水酸基をもつ軸分子から形成する擬[2]ロタキサン型開始剤からVLを重合することで、軸分子と環状分子の両方から高分子鎖が伸長したロタキサン構造を介して空間的に連結した高分子を合成した。

この高分子はアンモニウム塩とクラウンエーテルとで錯体を形成しているときは2つの高分子鎖が末端で連結した直鎖状の高分子として振る舞う。一方、この錯形成を破壊すると、クラウンエーテルは自由に高分子鎖に沿って移動できるため、擬似的な分岐高分子として振る舞うと予想された。しかしGPC測定による溶液中での広がりを見積もったところ、擬似的な分岐構造ではなく、反対側の末端付近にクラウンエーテルが局在し、全体としては直鎖の高分子として振る舞うことが示された。これは末端封鎖基として導入した嵩高いイソシアナートとの反応によって形成されたウレタン結合に由来するN-H水素とクラウンエーテルの酸素原子との水素結合による安定化のためと考えられる。



そこで、軸分子に2つの水酸基をもち、環状分子にも水酸基を有する3官能性の開始剤からVLを重合し、ロタキサン部位が分岐点となる3本鎖星型高分子を合成した。この高分子のロタキサンの錯体を破壊すると、クラウンエーテルは高分子鎖に沿って移動し、反対側の末端へ移動する。その結果、高分子鎖全体としては直鎖構造となることがGPCや粘度測定による高分子鎖の広がりより確認された。



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8件)

- 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/anie.201510953. (査読有)
- 2) 打田聖, 澤田隼, 飯島圭祐, 青木大輔, 中園和子, 高田十志和, 「新しい架橋剤: 空間連結型架橋剤の合成とビニル重合系への展開」 *高分子論文集*, **2015**, *72*, 93-103. DOI: 10.1295/koron.2014-0075. (査読有)
- 3) J. Sawada, D. Aoki, S. Uchida, H. Otsuka, T. Takata, "Synthesis of Vinylic Macromolecular Rotaxane Cross-Linkers Endowing Network Polymers with Toughness" *ACS Macro Lett.*, **2015**, *4*, 598-601. DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00242. (査読有)
- 4) 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. (査読有)
- 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. (査読有)
- 6) D. Aoki, S. Uchida, T. Takata, "Synthesis and characterization of a mechanically linked transformable polymer" *Polym. J.*, **2014**, *46*, 546-552. DOI: 10.1038/pj.2014.22. (査読有)
- 7) D. Aoki, S. Uchida, T. Takata, "Mechanically Linked Block/Graft Copolymers: Effective Synthesis via

Functional Macromolecular [2]Rotaxanes" *ACS Macro Lett.*, **2014**, *3*, 324-328. DOI: 10.1021/mz5001306. (査読有)

8) D. Aoki, S. Uchida, K. Nakazono, Y. Koyama, T. Takata, "Macromolecular [2]Rotaxanes: Effective Synthesis and Characterization" *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 461-465. DOI: 10.1021/mz400197d. (査読有)

〔学会発表〕(計32件)

- 1) 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "刺激応答性材料を志向した A2B-ABA ポリマーポロジーマ変換とその特性評価" 第64回高分子学会討論会, 2015/9/30, 仙台
- 2) Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, "Synthesis and Property of Topology-transformable Polymer from A2B-ABA Facilitated by Rotaxane Linkage" 第64回高分子学会年次大会, 2015/5/29, 札幌
- 3) Zhen Chen, Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, "Property Change of Rotaxane-Linked Block Copolymer Based on Mobility Switch of the Components" 第64回高分子学会年次大会, 2015/5/29, 札幌
- 4) Daisuke AOKI, Satoshi UCHIDA, Toshikazu TAKATA, "Synthesis and property of block copolymers linked by rotaxane structure" 日本化学会第95春季年会, 2015/3/26, 千葉
- 5) Zhen Chen, Daisuke AOKI, Satoshi UCHIDA, Toshikazu TAKATA, "Effect of Component Mobility of Macromolecular [2]Rotaxanes on the Crystallization" 日本化学会第95春季年会, 2015/3/26, 千葉
- 6) Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, "Mechanically Linked Block/Graft Copolymers Derived from Functionalized Macromolecular [2]Rotaxanes" 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), 2014/12/4, Tsukuba (Japan)
- 7) Zhen Chen, Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, "Synthesis of macromolecular [2]rotaxanes and their properties dependent on the component mobility" 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), 2014/12/4, Tsukuba (Japan)
- 8) Stephanie Valentina, Takahiro Ogawa, Kazuko Nakazono, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, "Synthesis of cyclic block copolymer via end-rotaxanation of linear polymer directed towards linear-cyclic polymer topology conversion" 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), 2014/12/4, Tsukuba (Japan)
- 9) Satoshi Uchida, Daisuke Aoki, Toshikazu Takata, "Synthesis of Transformable Polymers from Star to Linear Shape Connected by a Rotaxane Linkage" 2014 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium,

2014/11/25, Tainan (Taiwan)

- 10) Satoshi Uchida, Daisuke Aoki, Toshikazu Takata, "Shape-Transformable Polymer from Star to Linear Shape Facilitated by Mechanical Linking of Polymer Chains" Korea-Japan Joint Polymer Symposium 2014, 2014/11/1, Daejeon (Korea)
- 11) 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, 2014/9/24, 長崎
- 12) 陳震, 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "高分子[2]ロタキサンの合成と結晶化挙動" 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014/10/14, 東京
- 13) 小川貴裕, 中園和子, 打田聖, 高田十志和, "ロタキサンの空間結合を活用した高分子トポロジー変換による環状ブロックコポリマーの合成" 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014/10/14, 東京
- 14) Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, "Polymer Structure Transformation from Star to Linear Using Mechanically Linkage" IUPAC MACRO2014, 2014/7/15, Chiang Mai (Thailand)
- 15) Zhen Chen, Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, "Synthesis and Thermal Properties of Macromolecular [2]Rotaxanes with Different Degree of Polymerization" IUPAC MACRO2014, 2014/7/15, Chiang Mai (Thailand)
- 16) 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "2 つの高分子[2]ロタキサン構造から成るポリマーの合成と線状-環状トポロジー変換" 第 63 回高分子学会年次大会, 2014/5/28, 名古屋
- 17) Valentina Stephanie, 小川貴裕, 中園和子, 打田聖, 高田十志和, "コポリマーを軸成分とする高分子[2]ロタキサンの合成と特性評価" 第 63 回高分子学会年次大会, 2014/5/28, 名古屋
- 18) 小川貴裕, 中園和子, 打田聖, 高田十志和, "高分子トポロジー変換による両親媒性環状ブロックコポリマーの合成" 第 63 回高分子学会年次大会, 2014/5/28, 名古屋
- 19) 陳震, 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "重合度の異なる高分子[2]ロタキサンの合成と性質" 第 63 回高分子学会年次大会, 2014/5/28, 名古屋
- 20) 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "高分子[2]ロタキサンを基盤としたトポロジー変換システムの構築" 日本化学会第 94 春季年会, 2014/3/30, 名古屋
- 21) 小川貴裕, 中園和子, 打田聖, 高田十志和, "[1]ロタキサン構造を軸末端に有する両親媒性ブロックコポリマーの合成とトポロジー変換" 日本化学会第 94 春季年会, 2014/3/30, 名古屋
- 22) Stephanie Valentina, 小川貴裕, 中園和子, 打田聖, 高田十志和, "コポリマーを軸

成分とする高分子[2]ロタキサンの合成と特性評価" 日本化学会第 94 春季年会, 2014/3/30, 名古屋

- 23) 小川貴裕, 中園和子, 打田聖, 高田十志和, "高分子[1]ロタキサンのトポロジー変換を利用した両親媒性環状ブロックコポリマーの合成" 第 14 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2014/3/21, 福岡
- 24) 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "2 つの高分子[2]ロタキサン構造から成るポリマーの合成と線状-環状トポロジー変換" 第 14 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2014/3/21, 福岡
- 25) 陳震, 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "重合度の異なる高分子[2]ロタキサンの合成と熱物性評価" 第 14 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2014/3/21, 福岡
- 26) 打田聖, "ロタキサンを連結点とする高分子の合成とそのトポロジー変換" 第 14 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2014/3/21, 福岡
- 27) Daisuke Aoki, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata, "Synthesis and Characterization of Rotaxane-Linked Graft Polymers" The 13th Pacific Polymer Conference, 2013/11/20, Kaohsiung (Taiwan)
- 28) 小川貴裕, 青木大輔, 中園和子, 打田聖, 高田十志和, "[1]ロタキサン構造を活用した可逆的線状-環状高分子トポロジー変換" 第 62 回高分子学会討論会, 2013/9/11, 金沢
- 29) 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反応性高分子[2]ロタキサンの合成と応用" 第 62 回高分子学会討論会, 2013/9/11, 金沢
- 30) 松尾知明, 青木大輔, 小山靖人, 打田聖, 高田十志和, "ロタキサン連結点含有ブロックマクロモノマーを用いたスターポリマーの合成" 第 62 回高分子学会年次大会, 2013/5/29, 京都
- 31) 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "直鎖状-星型高分子トポロジー変換可能なブロックコポリマーの合成と特性評価" 第 62 回高分子学会年次大会, 2013/5/29, 京都
- 32) 青木大輔, 打田聖, 高田十志和, "直鎖状-星型高分子トポロジー変換可能なブロックコポリマーの合成と特性制御" 日本ゴム協会 2013 年年次大会, 2013/5/23, 名古屋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

打田 聖 (SATOSHI UCHIDA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・講師

研究者番号: 70343168