

平成 25 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	理工学研究科 有機・高分子物質専攻
研究者（ふりがな）	曾川 洋光（そがわ ひろみつ）
タイトル	被覆率を制御したシクロデキストリン含有ポリロタキサンおよびロタキサンネットワークの創成
助 成 名	新任助教研究助成
採択金額	1000 千円
研究の背景 空間結合で結ばれたロタキサン構造を有するポリマー(ポリロタキサン)は、共有結合にはない運動性を発現するため、これを利用した新たな分子素子やソフトマテリアルが開発されている。ポリロタキサンが有する性質はポリマー鎖に含まれる輪成分の割合（被覆率）によって、大きく変化することが知られている。環状オリゴ糖であるシクロデキストリン(CD)は、ポリエチレングリコールやポリエステル等と自己組織的にポリロタキサンを形成する。しかしながら、その輪成分の導入数を明確に制御することは困難な課題であった。そこで本研究では、輪成分の CD の数が明確かつ少数に制御されたポリロタキサンの簡便な合成法を確立し、高性能の新規機能性材料の創成を目的とした。	
結果と考察 1. サイズ相補性[3]ロタキサンを基盤としたポリロタキサンの合成 ポリマー鎖に明確に CD 輪成分を 2 つ有するポリロタキサンを合成するために、サイズ相補性軸末端基を持つ[3]ロタキサンを基盤とした高分子ロタキサンの合成を試みた。式 1 に従い、完全アセチル化α-CD 含有サイズ相補性[3]ロタキサン 1 の軸末端を開始点としたラクTONの開環重合によりサイズ相補性高分子[3]ロタキサン 2 ($M_n = 2,800\text{--}6500$)を得た。2 を DMSO 中で加熱するとサイズ相補性部位のデスリップ反応が進行し、各コンポーネントへと分解することを確認した(式 2)。NMR スペクトル測定によりデスリップ反応の動力学的解析を行ったところ、反応は末端封鎖剤の存在により大幅に遅くなることが分かった。しかしながら、その速度は高分子鎖長には依存しないことも確認された。このことから、輪成分は加熱により分子量に依存せず軸成分上を自由に運動できることが明らかとなり、明確に 式 1. 高分子[3]ロタキサンの合成 式 2. サイズ相補性[3]ロタキサンのデスリップ反応。	

2つの α -CD 輪成分を有するポリロタキサンの合成に成功した。

2. 種々のポリエステル共重合体の合成および被覆率の検討

これまでの研究により、ポリエステル的一种であるポリヘキサノラクトン(PHL)とポリカプロラクトン(PCL)では、PCL のみが α -CD とロタキサン構造を形成することが明らかとなっている。そこで、ポリロタキサンの被覆率の制御をモノマー骨格の違いにより達成するために、種々の共重合比の PCL-PHL 共重合体を合成し、その被覆率を精査した。PCL 成分の重合度を固定して PHL 成分の重合度が種々異なるブロックコポリマーを合成し、 α -CD と混合することでポリロタキサンを合成した。NMR スペクトルより、いずれのポリマーも同程度の被覆率を示すことを確認した(図 1)。また DSC 測定より、PCL 由来の結晶化のピークがいずれの場合も消失し、輪成分は共重合体においても PCL 上にのみ局在化していることが明らかとなった。PCL の重合度を小さくすることにより、被覆率を減少させることも可能であったことから、共重合比の変化による被覆率の制御が達成できることが示唆された。

CDの数 (個)	被覆率 (%)	N_{CD}/DP_{CL}
30	25	0.75
31	39	0.78
31	57	0.78
33	74	0.81
29	72	0.72

図 1. PCL-PVL コポリマーの被覆率制御

結論と今後の課題

これまでに 2つの異なるアプローチにより、 α -CD を輪製分とするポリロタキサンの被覆率の制御に成功した。CD 輪成分を架橋することにより得られるロタキサンネットワーク (PRN)ゲルは輪成分の個数が少ないほど軸上を自由に動けるため、高い性能を示すことが期待されている。今後は本手法により得られた低被覆率ポリロタキサンを用いて、ロタキサンの動的特性を最大限発揮する PRN ゲルおよびエラストマーの合成を展開していく。

使用内訳書		
費 目	内 訳	金 額
備品 1	ノートパソコン (Apple MacbookAir 13 インチ)	140,640 円
備品 2	ノートパソコン (DELL Latitude E5530 CTO)	111,149 円
消耗品	ガラス器具・試薬等	676,251 円
旅 費	国内学会参加旅費	71,960 円
その他		
合 計		1000,000 円

記入上の注意：
備品は、品名ごとに記入。
差額が生じた場合は、消耗品で調整。
消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。