

平成 26 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	有機・高分子物質専攻（男女共同参画推進センター）
研究者（ふりがな）	中薗 和子（なかぞの かずこ）
タイトル	ロタキサンの動的特性を利用した高分子のトポロジー変換
助成名	工学系若手奨励賞
採択金額	120 万円

研究の背景・目的・概要

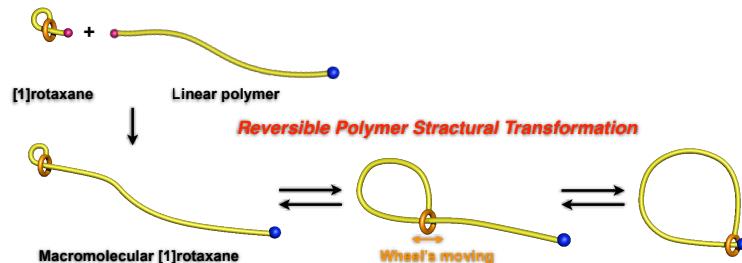
高分子のトポロジー(形)はその物性を左右する重要な因子であり、同じ化学組成であっても異なるトポロジーをもつ高分子はその物性も異なる。そこで本研究では新しい刺激応答性の高分子変換テクノロジーとして、高分子のトポロジーを外部刺激などにより可逆的に変換可能な技術を確立し、広く材料分野へ応用することを目的として研究を行った。本研究期間では「[1]ロタキサン構造」をもつ線状高分子の合成とロタキサンのシャトリング特性を利用した線状-環状の高分子トポロジー変換について検討した。環状高分子は高分子末端を持たないことから特別な高分子トポロジーの一つであり、その物性に興味が持たれてい る。しかし一般に合成が難しいために非常に限られた報告しか為されておらず、革新的な合成法の開発が望まれている高分子トポロジーである。

結果と考察

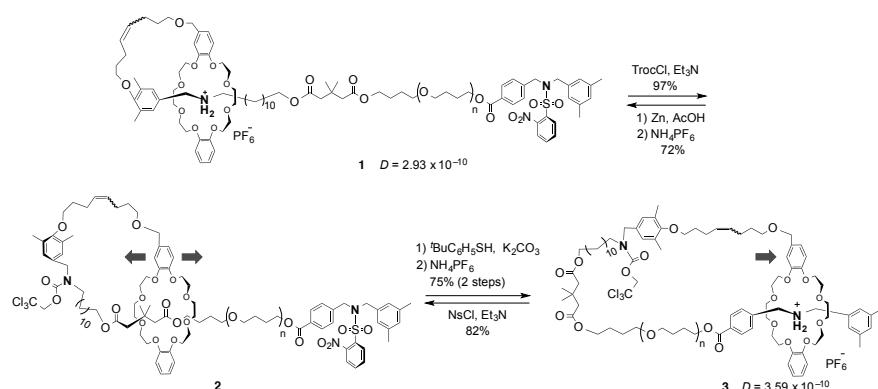
線状高分子の末端に[1]ロタキサン構造を導入した高分子[1]ロタキサンの合成法として、(1) Rotaxane end-cap 法、(2) Rotaxane from 法の 2 つの方法を確立した。また、線状-環状トポロジー変換は、高分子[1]ロタキサンにおける環状部分と高分子末端の水素結合性官能基との相互作用をチューニングすることにより達成した。これらのトポロジー変換は主な溶液物性および結晶化挙動から評価した。

(1) Rotaxane-end cap 法¹⁾

右図に合成戦略を示す。線状高分子の末端に[1]ロタキサン構造を導入し、[1]ロタキサン構造の輪成分を反対の高分子末端まで移動させ、環状高分子へと変換した。実際の構

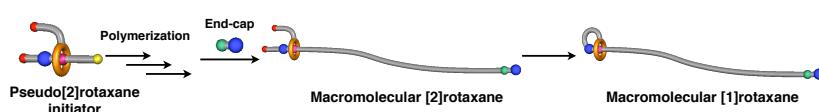


造を以下に示す。クラウンエーテルとジアルキルアンモニウム塩が選択的に水素結合する特性を利用して、末端に[1]ロタキサン構造をもつポリテトラヒドロフラン(PTHF)**1**を合成した。次に、アンモニウム塩をアシル化し、反対の末端のアンモニウム塩前駆体をアンモニウム塩へ変換すると、クラウンエーテルが移動した**3**のような PTHF を得た。**1**と**3**の拡散係数 *D* の比から、**3**が環状高分子であることを確かめた。

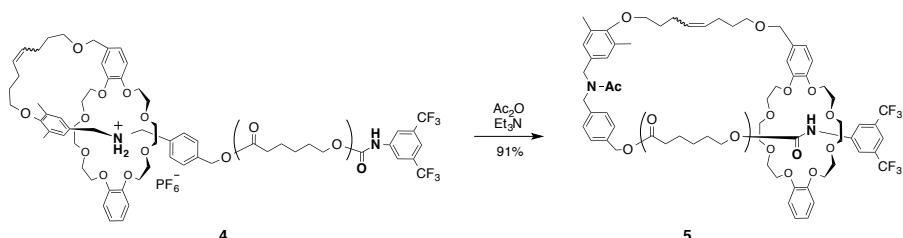


(2) Rotaxane-from 法²⁾

右図に示すように、ロタキサン型の開始剤から重合



した高分子を合成し、末端を[1]ロタキサン化して高分子[1]ロタキサンを合成する方法を確立した。具体的な構造を以下に示す。クラウンエーテル型擬[2]ロタキサン開始剤から ϵ -カプロラクトンを開環重合し、続いて生長末端をかさ高いイソシアネートと反応させて、クラウンエーテルと相互作用するウレタン結合を末端に導入した。[1]ロタキサン化した後に、アンモニウム塩をアセチル化すると、クラウンエーテルはウレタン結合まで移動して、環状高分子へとトポロジー変換したことをNMRおよび溶液物性から確認した。また、トポロジー変換前後でポリカプロラクトンの結晶化速度が変化することも見出し、固体状態においても、線状-環状のトポロジーの違いによる物性の変化が認められた。



1) T. Ogawa, N. Usuki, K. Nakazono, Y. Koyama, T. Takata, *Chem Commun.* **2015**, 51, 5606-5609.

2) T. Ogawa, K. Nakazono, D. Aoki, S. Uchida, T. Takata, *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 343-347.

結論と今後の課題

先に述べたように、線状高分子の末端に[1]ロタキサン構造を導入することで、ロタキサンのシャトリーング特性を用いた線状-環状トポロジー変換を達成した。本手法は、グラムスケールで環状高分子を合成できる新たな合成法として期待でき、現在ビニルポリマーやブロックコポリマーのトポロジー変換についても検討を進めている。また、バルクにおいてトポロジー変換を外部刺激により簡便かつ可逆的に制御する方法についても現在検討中である。様々なポリマーに導入可能なロタキサン構造の新たな分子設計が今後の課題である。

使用内訳書

費　目	内　訳	金　額
備品 1		0 円
備品 2		0 円
消耗品	試薬・ガラス器具・実験用消耗品等	959, 780 円
旅　費		0 円
その他	国内学会参加登録費および学内共通測定装置利用料	240, 220 円
合　計		1, 200, 000 円