

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15620

研究課題名(和文) シクロデキストリン含有高分子ロタキサンの動的特性を基盤とした機能材料の創成

研究課題名(英文) Development of Functional Material Based on The Dynamic Nature of Macromolecular Rotaxane Containing Cyclodextrin

研究代表者

赤江 要祐 (Akae, Yosuke)

信州大学・繊維学部・日本学術振興会特別研究員

研究者番号：40837415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、研究代表者が開発したロタキサン合成法「ウレアエンドキャップ法」を、高分子に応用することで、シクロデキストリン含有高分子ロタキサンの開発を検討した。合成に必要な末端にイソシアネート基を有するポリマーは、アシルアジド基を有するポリマーをリビング重合により調製し、続いて加熱によるCurtius転位反応を行うことで簡便に得られることが分かった。また、両末端にイソシアネート基を有するポリマーと擬ロタキサンの反応が、簡便に高収率で被覆率の小さいポリロタキサンを与えることを明らかにした。これらの検討に加え、低分子モデルロタキサンの合成と構造解析についても検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子ロタキサンは、そのユニークな構造に由来する物性に興味を持たれるものの、合成が容易ではないために研究例は限られている。本研究の成果は、この課題に対して新たな方法論を提供するものであり、高分子ロタキサンの合成、物性評価、および素材としての応用に寄与するものと位置づけられる。また、本研究で取り扱ったロタキサン構造がポリマーの物性向上に寄与したことが分かったため、更なる検討により素材としての実用化も視野に入る。本研究の成果は上記の学術的、社会的意義を有する。

研究成果の概要(英文)：In this work, development of macromolecular rotaxane containing cyclodextrin was studied through applying urea end-cap method, which was developed by the author as a synthetic method of rotaxane, to polymer system. The polymer having isocyanate group on the polymer end was necessary for the synthesis. It was prepared by the synthesis of the polymer containing acylazide group on the polymer end by living polymerization, and successive Curtius rearrangement via heating. Moreover, it was clarified that the reaction between the polymer containing isocyanate groups on the both polymer ends and pseudorotaxane afforded polyrotaxane having low coverage ratio in high yield and facile manner. In addition to above studies, the synthesis and analysis of model rotaxane having low molecular weight were also evaluated.

研究分野：超分子化学、高分子化学

キーワード：高分子ロタキサン シクロデキストリン ウレアエンドキャップ ロタキサン架橋剤 ポリロタキサン
ポリウレタン

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

ポリマー主鎖中に 1 つだけ環状分子が貫通した高分子ロタキサンは、近年ようやく数例が報告された、新しいポリマーである。ポリマー主鎖全体を移動可能な、環状分子の大きな運動性が、その特徴である。この高分子ロタキサンを用いると、通常は不可能な高分子の一次構造変換、すなわち、分岐—線状、線状—環状といった構造変換が可能となる。こうしたユニークな特徴から、高分子ロタキサンは将来的には素材としての応用も期待され、学術的にも興味深い研究対象である。しかしながら、今までの研究ではクラウンエーテルを環状分子とした分子設計が多く、合成には多段階で煩雑な精製操作が必要であるため、より簡便で安価な系が望まれていた。

この課題の解決策として、研究代表者はシクロデキストリン(CD)含有高分子ロタキサンの開発に注目した。研究代表者は構造明確な CD 型ロタキサンの簡便な合成法として、水中の不均一反応であるウレアエンドキャップ法を開発し、その応用について精力的に研究してきた。この簡便なロタキサン合成法を高分子系に応用することで、従来よりも簡便で安価な方法による高分子ロタキサンの合成が可能になると期待した。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、「CD 型高分子ロタキサンの簡便な合成法の開発、およびその物性評価」を目的とした。クラウンエーテルの系との比較や、素材としての物性のポテンシャルを明らかにすることで、高分子化学におけるロタキサン、CD の可能性を拡張し、より本質的な知見の獲得を目指した。

3. 研究の方法

上記の目的達成のため、具体的には以下の 3 項目の検討を通じて研究を進めた。

- (1)末端にイソシアナート基を有するポリマーの合成
- (2)末端にイソシアナート基を有するポリマーと擬[3]ロタキサンを用いたロタキサン合成
- (3)低分子ロタキサンの修飾による架橋剤の開発と物性評価

4. 研究成果

(1)末端にイソシアナート基を有するポリマーの合成

高分子ロタキサン合成に使用する、末端にイソシアナート基を有する高分子を合成した。アシルアジド基と水酸基を有する重合開始剤の水酸基から、 δ -バレロラク톤のリビング開環重合を行い、水酸基末端をイソシアナートと One-pot で反応させて末端にアシルアジド基を有するポリエステルを得た。次いで得られたポリエステルを加熱すると、アシルアジド基が Curtius 転位反応を起こし、定量的にイソシアナート基に変換され、末端にイソシアナート基を有するポリエステルを与えた。本合成法に用いる重合開始剤は市販試薬から容易に調製され、各反応は簡便な操作で精製が可能のため、本手法は末端に反応性基を有するポリマーの簡便な合成法の 1 つに位置づけることができる。このポリマーはロタキサン合成のみでなく、多様な高分子構造体のビルディングブロックとして用いることが可能である。

(2)末端にイソシアナート基を有するポリマーと擬[3]ロタキサンを用いたロタキサン合成

(1)で合成される末端にイソシアナート基を有するポリエステルと CD 含有擬[3]ロタキサンジアミンとのウレア形成反応により、高分子ロタキサンの合成を検討したところ、生成物は複数の化合物の混合物となり、精製と同定は難航した。一方で、両末端にイソシアナート基を有する市販のポリプロピレングリコール、CD 含有擬[3]ロタキサンジアミン、および嵩高い置換基を有するジイソシアナートモノマーを共重合することで、対応するポリロタキサンポリウレアが 50~60%程度の収率で簡便に得られた。ジイソシアナートモノマー構造中の嵩高い置換基が、ロタキサン構造のストッパーの役割を果たしていると考えられる。このポリロタキサンにおける CD の被覆率は 3%前後となり、一般的な PEG を主鎖とするポリロタキサン(10~90%)よりも低くなった。また、モノマーにジアニリンを用いても同様にポリロタキサンが得られ、モノマーの構造や仕込み比を変化させることで各種物性のチューニングが可能であった。さらに、ポリロタキサン形成後にジイソシアナートと触媒を添加することによって、CD 上の水酸基を介した架橋反応も進行することが分かった。得られるポリロタキサンの力学特性の評価では、擬[3]ロタキサンモノマーの割合が 80, 90, 95%と高くなるにつれ、破断エネルギーが 0.83, 6.9, 17 (MJ/m³)と増加する傾向が見られ、ロタキサン構造による靱性増加が示唆された。また、本手法では安価な原料を用いており、100 g スケールでの合成も容易であることから、素材としての応用も期待できる。

(3)低分子ロタキサンの修飾による架橋剤の開発と物性評価

CD 含有擬[3]ロタキサンジアミンを置換フェニルイソシアナートで末端封鎖して得られる[3]ロタキサンは、CD のアシル化により容易に修飾出来、またアシル化後の生成物は各種有機溶媒に溶解可能となることが分かった。また、ロタキサンの軸末端は遷移金属を用いたクロスカップリング反応によって修飾可能であり、これにより軸末端の構造を幅広く変換可能であることを明らかにした。このロタキサンの修飾反応時に重合性の置換基を導入することで、簡便なロタキサン架橋剤の合成にも成功した。

また、UV 吸収を示す置換基が CD と近接すると、CD のキラリティーが空間を介して伝達され、円二色性を示すようになることが知られている。この挙動を利用し、上記の修飾反応により合成した各種ロタキサンの円二色性スペクトルを測定することで、ロタキサン構造中における UV 吸収団と CD の相対的な位置関係を評価可能であることを明らかにした。円二色性スペクトルは μM レベルの低濃度でも十分に検出可能であるため、本手法は高分子構造中における CD の位置の評価にも有効であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Sawada Jun, Sogawa Hiromitsu, Marubayashi Hironori, Nojima Shuichi, Otsuka Hideyuki, Nakajima Ken, Akae Yosuke, Takata Toshikazu	4. 巻 193
2. 論文標題 Segmented polyurethanes containing movable rotaxane units on the main chain: Synthesis, structure, and mechanical properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122358 ~ 122358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.122358	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 Akai Yosuke, Sogawa Hiromitsu, Takata Toshikazu	4. 巻 2019
2. 論文標題 Effective Synthesis and Modification of α -Cyclodextrin-Based [3]Rotaxanes Enabling Versatile Molecular Design	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3605 ~ 3613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.201900362	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 Akai Yosuke, Sogawa Hiromitsu, Takata Toshikazu	4. 巻 92
2. 論文標題 Evaluation of Induced Circular Dichroism via Through-Space Chirality Transfer in α -Cyclodextrin-Based Rotaxanes Directed toward Fine Tuning	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1413 ~ 1418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190107	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 Akai Yosuke, Iijima Keisuke, Tanaka Mami, Tarao Toshiyuki, Takata Toshikazu	4. 巻 53
2. 論文標題 Main Chain-Type Polyrotaxanes Derived from Cyclodextrin-Based Pseudo[3]rotaxane Diamine and Macromolecular Diisocyanate: Synthesis, Modification, and Characterization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2169 ~ 2176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00215	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 赤江要祐、高田十志和
2. 発表標題 シクロデキストリン含有[3]ロタキサンを用いたロタキサン架橋高分子の合成と特性評価
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 ROTAXANE, CROSSLINKED PRODUCT OF ROTAXANE, AND METHODS FOR PRODUCING THE SAME	発明者 多羅尾 俊之、田中 真実、高田 十志 和、赤江 要祐	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、17/133004	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 ロタキサンポリウレア、ロタキサンポリウレア・ウレタン、およびこれらの製造方法	発明者 多羅尾 俊之、田中 真実、高田 十志 和、赤江 要祐	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-236370	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ロタキサンポリウレア架橋体、ロタキサンポリウレア・ウレタン架橋体、およびこれらの製造方法	発明者 多羅尾 俊之、田中 真実、高田 十志 和、赤江 要祐	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-236371	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔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