

研究助成研究成果報告書

令和 2 年 8 月 9 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

赤江 要祐 印

記

1. 研究課題名

和 文 シクロデキストリン含有ロタキサン架橋剤の簡便な合成とエラストマーへの応用
英 文 The Facile Synthetic Method of Cyclodextrin-Based Rotaxane Crosslinker and Its Application to The Elastomers

2. 申請者名(代表研究者)

氏 名 赤江 要祐	ローマ字表記 Akae Yosuke
所属大学・機関名 信州大学	英訳表記 Shinshu University
学部・部課名 繊維学部	英訳表記 Faculty of Textile Science and Technology
役職名 研究員	英訳表記 Researcher

3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

Rotaxane crosslinked polymer (RCP) showed unique physical properties derived from rotaxane crosslinking structure. For clarifying this unique character, crown ether-based rotaxane crosslinker has been developed by Takata group to estimate the structural contribution of the rotaxane effect. However, this crown ether based crosslinker demands multiple synthetic steps, induces a difficulty in applying this system to the material region. On the other side, Cyclodextrin (CD) based polyrotaxane has been widely used as RCP precursor. In this CD polyrotaxane system, structural ambiguity is inevitable and it brings the limitation of the trunk polymer as thin enough to thread in the CD cavity.

Meanwhile, the applicant developed the facile synthesis of CD-based [3]rotaxane and its application to the polymer system. In this work, CD-based [3]rotaxane was applied to be used as a crosslinker to solve the above problems. As a result, novel facile synthesis of RCP has been successfully developed, and its property was evaluated. To estimate the further structural variations of the crosslinking point and that of trunk polymer, the potential of RCP for material application would be clarified.

5.研究目的

ロタキサンは輪成分と軸成分が共有結合を介さずに、機械的に連結した化合物の総称である。この構造に由来し、ロタキサンを構成する各構成要素は、従来の分子よりも高い自由度・運動性を持つ。この大きな自由度・運動性は高分子構造中でも発現する。例えば、架橋点にロタキサン構造を有するロタキサン架橋高分子(RCP)は、可動な架橋点に由来した高い力学特性を示すことが多数報告されている。これらの系に用いられるロタキサンの大半は、多数の輪成分が高分子軸成分に導入されたポリロタキサン構造をベースにしており、シクロデキストリン(CD)が輪成分として用いられている。CDは安価なため、このポリロタキサン型 RCP は工業化した例もある。しかしながら、高分子鎖に導入される CD の数や向きには分布が生じるために、ポリロタキサンの構造には不明確さ残り、また適用可能な高分子主鎖構造は CD が包接可能な高分子に限られるという制限があった。これらの制限を打破するべく、高田らは構造明確なクラウンエーテル含有ロタキサン架橋剤を開発し、これをビニル重合系に用いて得られるビニルポリマー型 RCP においても、ロタキサン架橋効果が発現することを報告している。このクラウンエーテル型架橋剤は RCP の適用範囲を広げたものの、その合成には多段階が必要となり、大量合成には不向きである。

一方で申請者らは、2 ユニットの CD を輪成分、アルキルジアミンを軸成分に用いた、One-pot で簡便な[3]ロタキサン合成法を開発し、その応用研究を進めてきた。この合成法では市販試薬から 1 step で[3]ロタキサンが簡便に合成出来、また中間体である擬[3]ロタキサンは 1 L ナスフラスコ中の実験で一度に 100 g 合成可能である。この構造明確な CD 型[3]ロタキサンを架橋剤に用いることが出来れば、CD 型ポリロタキサン架橋剤およびクラウンエーテル型架橋剤の両者が有する課題を同時に克服可能であると考えられる。

以上の背景を踏まえ、本研究では構造明確な CD 型ロタキサン架橋剤の簡便な合成法確立と、それを用いた RCP の開発を目的とする。まず鍵となる CD 型ロタキサン架橋剤の合成を検討する。次にそれをビニルポリマー重合系に用い、得られる RCP の物性評価するところまでを目標とする。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

CD型[3]ロタキサンのビニル化により、簡便に[3]ロタキサン架橋剤の合成が可能であることを、本研究で明らかにした。また、このビニル化反応時の条件とビニル基の導入率の関係は、シクロデキストリンやロタキサンの合成化学の観点からも興味深い結果であった。また、ビニルモノマーの重合系中に、得られた[3]ロタキサンを架橋剤として添加することで、RCPフィルムの作成に成功した。ビニルモノマーの種類、および[3]ロタキサン架橋剤のビニル化率と、RCPフィルムの物性について、今後詳細な検討を行う予定である。本研究で開発した架橋剤は大量合成も容易であるため、材料への配合検討や、工業スケールでの実用化も視野に入ると考えられる。

一方で、[3]ロタキサン架橋剤の前駆体となる擬[3]ロタキサンを用いることで、ロタキサン部位で架橋可能なポリウレアを合成し、続く架橋反応によってRCPを得るという合成ルートも見いだした。本手法を用いれば、ビニルポリマー以外の、重付加、重縮合系ポリマーにも簡便にロタキサン架橋構造の導入が可能となる。

本研究では、ロタキサン架橋構造を簡便に導入したRCPの合成ルートの確立、が達成された。架橋構造と幹ポリマーの構造を種々検討することで、RCPの素材としてのポテンシャルが、今後さらに明らかになると考えられる。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

(1) Y. Akae, H. Sogawa, and T. Takata, 'Effective Synthesis and Modification of α -Cyclodextrin-Based [3]Rotaxanes Enabling Versatile Molecular Design', *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3605–3613.

(2) Y. Akae, H. Sogawa, and T. Takata, 'Evaluation of Induced Circular Dichroism via Through-Space Chirality Transfer in α -Cyclodextrin-Based Rotaxanes Directed Toward Fine Tuning', *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1413–1418.

(3) Y. Akae, K. Iijima, M. Tanaka, T. Tarao, and T. Takata, 'Main Chain-Type Polyrotaxanes Derived from Cyclodextrin-Based Pseudo[3]rotaxane Diamine and Macromolecular Diisocyanate: Synthesis, Modification, and Characterization', *Macromolecules* **2020**, *53*, 2169–2176.

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。<E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com>

[注3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

貴財団のご支援により、研究を大きく推進することが出来ました。また、研究員の身分では、他財団の制度を含めても応募可能な研究助成に制限があるため、そうした状況の下で本助成に採択頂いたことは大変助かりました。厚く御礼申し上げます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上