T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	CD含有ロタキサン構造を架橋点に有する架橋高分子の合成と特性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	飯島圭祐
Author(English)	Keisuke Iijima
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10448号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,芹澤 武,大塚 英幸,中嶋 健,小坂田 耕太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10448号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 28 年度　博士論文

CD 含有ロタキサン構造を架橋点に有する
架橋高分子の合成と特性に関する研究

指導教員 高田　十志和　教授

東京工業大学大学院 理工学研究科
有機・高分子物質専攻

飯島　圭祐

目次

第１章　緒論

はじめに -2-

1. 架橋高分子 -2-

2. ロタキサン架橋高分子 -6-

3. シクロデキストリン含有ロタキサン架橋高分子 -14-

4. 本研究の目的と概要 -23-

参考文献 -26-

第 2 章　α-シクロデキストリン二量体および三量体を輪成分とするビニル型超分子架橋剤の構造とそれを用いて得られるロタキサン架橋高分子の特性

第１節　緒言 -30-

第２節　結果と考察

第１項　α-CD 二量体および三量体並びに PEG マクロモノマーの合成 -36-

第２項　DOSY NMR を用いる超分子架橋剤の構造解析 -39-

第３項　α-CD 二量体および三量体を輪成分として用いる RCP の合成と特性評価 -43-

第４項　架橋体中における構成成分の物性への効果 -51-

第５項　α-CD 二量体の連結長が架橋体の物性に及ぼす効果 -54-

第３節　結論 -60-

第４節　実験 -61-

参考文献 -73-

第 3 章　γ-シクロデキストリンとポリテトラヒドロフラン型マクロモノマーを用いる超分子架橋剤の創製およびそれを用いるロタキサン架橋高分子の合成と特性

第１節　緒言 -76-

第２節　PTHF マクロモノマーを用いる RCP の合成と特性

第１項　PTHF を幹ポリマーとするマクロモノマーの合成 -79-

第２項　PTHF マクロモノマーとγ-CD の水中での集合挙動 -81-

第 3 項　PTHF マクロモノマーとγ-CD からなる超分子架橋剤を用いる
RCP の合成 -84-
第 4 項　PTHF マクロモノマーとγ-CD からなる超分子架橋剤を用いて
得られる RCP の特性 -89-
第 5 項　PNIPAM を基盤とするPTHF マクロモノマー/γ-CD 系 RCP の特性
-97-
第 3 節　可動な架橋点が架橋高分子の特性に及ぼす効果
第 1 項　架橋点における幹ポリマーの可動性に効果を及ぼさない
ロタキサン構造の架橋点への導入 -100-
第 2 項　ハイブリッド架橋高分子の合成と特性 -104-
第 4 節　結論 -108-
第 5 節　実験 -110-
参考文献 -121-

第 4 章　CD 含有ロタキサン架橋高分子の機能化と動的特性評価：蛍光プローブ及びナノファイバーの導入とその効果
第 1 節　緒言 -124-
第 2 節　結果と考察
第 1 項　RCP のテトラフェニルエチレンによる修飾と
蛍光プローブを用いた RCP の動的特性評価 -129-
第 2 項　CNF 含有 RCP の合成と特性評価 -139-
第 3 節　結論 -145-
第 4 節　実験 -146-
参考文献 -152-

第 5 章　総括 -153-

Appendix　サイズ相補性[3]ロタキサンを架橋点に有する
ネットワークポリマーの解架橋及び再架橋
第 1 節　緒言 -159-
第 2 節　結果と考察
第 1 項　サイズ相補性[3]ロタキサン型架橋剤の合成と
デスリップ挙動の精査 -160-
第 2 項　サイズ相補性[3]ロタキサン型架橋剤を用いる
RCP の合成と解架橋および再架橋 -166-

第３節　結論 -172-
第４節　実験 -173-
参考文献 -175-

測定機器および試薬・溶媒 -177-

スペクトルチャートおよびその他の測定データ -181-

研究業績 -231-

謝辞

第 1 章

緒論

はじめに

19 世紀にゴムの加硫法が見出されて以来、輪ゴムやタイヤのようなゴム製品ばかりでなく、紙おむつや塗料などの身の回りの製品に架橋高分子は幅広く応用されている。しかし、一般的には架橋によって強度は上昇させられるが、延伸性は低下する。そのため、この 2 つの性質を両立させることは困難であるが、それが可能となれば優れた架橋高分子が生まれ、高分子材料化学は大きく発展すると期待できる。そのための手法として近年、トポロジカルな架橋(化学的な結合ではなく空間を介してなされる架橋)様式が注目されている。本研究では、こうしたトポロジカルな架橋を汎用性の高いビニルポリマー中へ簡便に導入し、得られる架橋体の特性を明らかとすることを架橋高分子の進展における重要な指標と捉え、インターロック分子であるロタキサンを構成する環状成分の代表格であるシクロデキストリンを用いる、ビニル型ロタキサン架橋高分子の合成と、その特性評価を行った。これらの研究に関する具体的な議論を展開するのに先立ち、本章では関連する架橋高分子、特にロタキサン架橋構造を有する高分子の合成と特性について概観し、本研究の位置付けについて述べる。

1. 架橋高分子

架橋高分子は高分子鎖間を架橋することにより三次元網目構造を形成し、事実上分子量が無限大となった高分子であり、不溶・不融であると定義されている。また、溶媒に膨潤した架橋高分子は高分子ゲルあるいは単純にゲルと呼ばれ、液相と固相の中間の物質形態を有している。ゲルは、その機能化により温度や pH、光照射といった刺激に応じて溶媒や低分子化合物などを可逆的に放出・吸収することが可能であり、刺激応答型 DDS や分離精製素材、センサーならびに形状記憶材料といったスマート材料への応用が期待されている。

1-1. 架橋高分子の種類

従来の架橋高分子はその架橋様式により 2 種類に大別されていた。すなわち化学架橋体と物理架橋体である。[1] 化学架橋はゴムの強靭化に代表される共有結合による架橋であり、重合と同時に架橋する方法(重縮合における三官能モノマーやラジカル重合におけるジビニルモノマーの使用、放射線重合、光重合など)、重合後に架橋する方法(加硫のような高分子－低分子間反応、放射線架橋、光架橋など)が主な架橋の手法として知られている。こうして得られる架橋体は未架橋のものと比較して十分な強度を有する一方、架橋－解架橋の可逆性を持たず、さらにミクロスケールでは架橋の不均一性が存在し、それが材料の脆弱性につながる等の問題がある(***Figure 1-1***)。具体的には、(a) 架橋点の分布に疎密が生まれる空間不均一性、(b) ダングリングやループ、物理的な絡み合いといったトポロジー的不均一

性、および(c) 形成されるクラスターの大きさが異なる結合不均一性などが挙げられる。

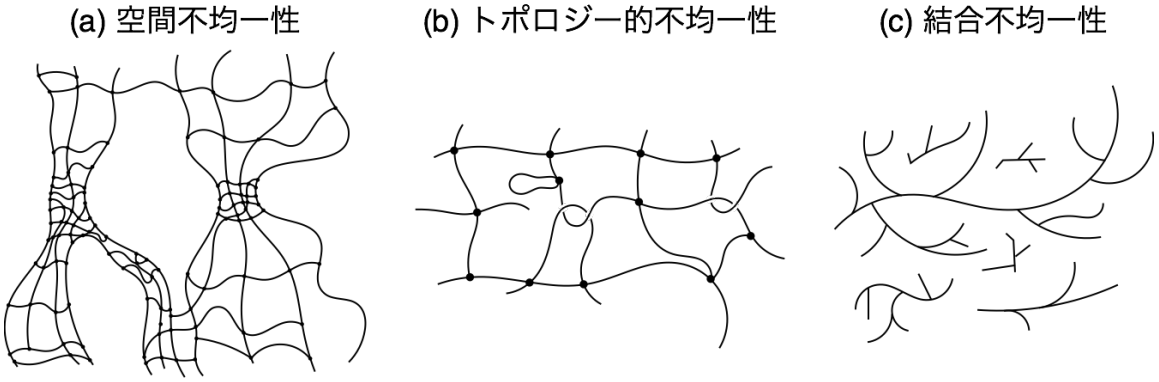
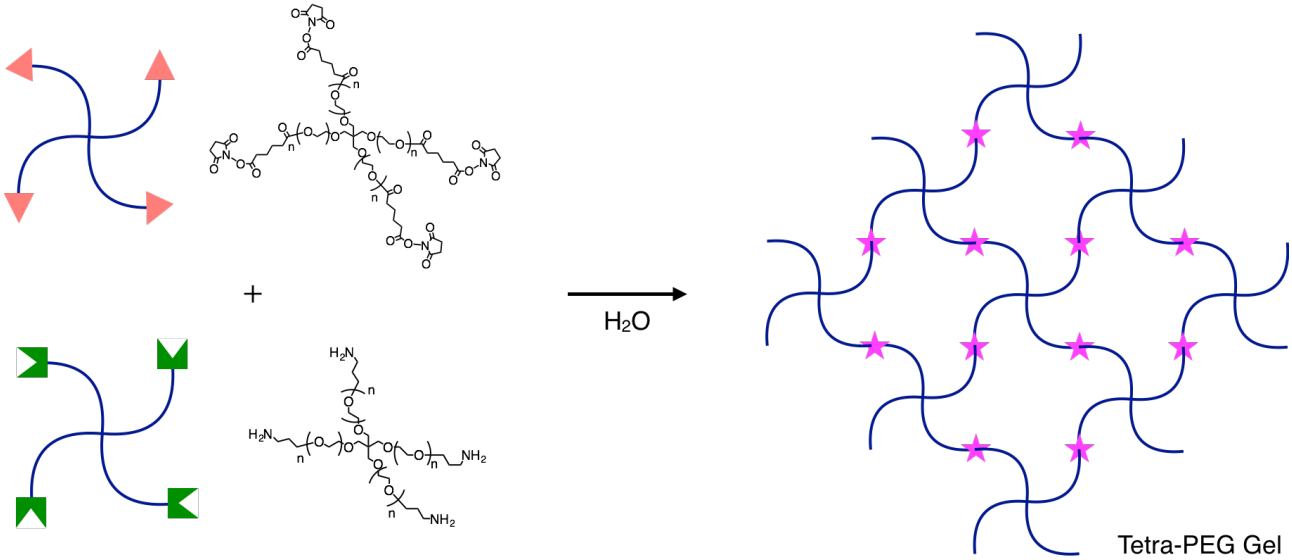


Figure 1-1. Inhomogeneity of cross-link in cross-linked polymers

ただし、近年になってこうした問題を克服する手法も見出されている。例えば酒井らは、4 本鎖型の PEG 末端にアミンを導入したものと活性エステルを導入したものをそれぞれ合成し、これらを水中で混合することでほぼ理想的な均一網目構造を有する”Tetra-PEG Gel”が得られることを報告している(***Scheme 1-1***)。[2]

Scheme 1-1. Synthesis of tetra-PEG gel.



得られるゲルは高い強度を有し、かつこの概念は PEG 以外のポリマーにも適用できるためとても有用であるが、4 本鎖ポリマーの合成が煩雑であり、また末端官能基と幹ポリマーが反応しないような分子設計が求められる。また、龔(グン)らはポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)のような硬く脆いポリマーからなる密に架橋されたゲルと、ポリ(*N*,*N*-ジメチルアクリルアミド)のような柔らかく延伸性を持つポリマーからなる疎に架橋されたゲルを組み合わせることで、超高強度ゲル(Double network gel, DN ゲル)が得られ

ることを報告している(***Figure 1-2***)。[3]

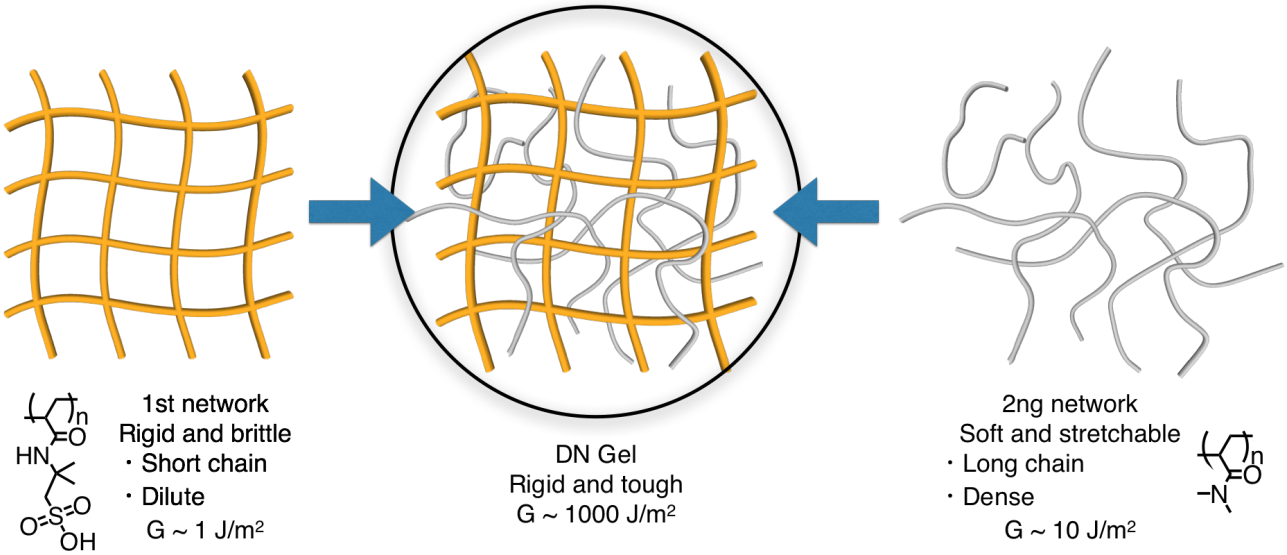


Figure 1-2. Structural image of DN Gel.

実際に得られるゲルは各コンポーネント単体の 10 倍以上も高い圧縮強度を誇ることが明らかとされているが、用いることのできるポリマーの組み合わせや架橋密度が限定されることや、そもそもこの高強度は犠牲結合(硬く脆い成分が破断しながら延伸性を持つ成分が伸びていく)に由来するために繰り返しの使用は困難であることなどが問題となっている。

一方、物理架橋はゼラチンなどの食品類にも見られる架橋様式で、水素結合やイオン結合、ヘリックス形成や疎水性相互作用といった非共有結合により架橋点を形成するものである。[1b] こうして得られる物理架橋体は作製が容易であり、かつ外部環境の変化(温度、さらに溶液種については濃度や pH など)に応じてゾルーゲル転移を起こすという特徴を有しているが、それゆえ安定性や強度に欠けることもある。こうした弱点を改善した物理ゲルの例として、原口らによるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)を無機クレイで架橋したナノコンポジットゲル(NC ゲル)が挙げられる(***Figure 1-3***)。[4] この NC ゲルはクレイ表面のシラノール基と NIPAM のアミド基との相互作用によって非共有結合的に架橋しているにも拘らず、PNIPAM の化学架橋ゲルよりも強度が格段に向上し、物理ゲルとしては特異的な強靭性を示す。それはクレイを架橋点とするエキスパンダー型の架橋システムにより説明されるが、一般にコンポジットマテリアルを作製する際はナノスケールでフィラーを分散させること自体が難しく、NC ゲルのように適切な相互作用はマトリックスとフィラーの組み合わせに応じて新たに設計が必要であり、こうした煩雑さゆえに汎用性に乏しい。この他にも化学架橋点を持たないにも拘らず強靭なゲル[5, 6]の報告はあるが、いずれも用いることのできるモノマーが限定されていたり、デンドリマーを基礎構造に持っていたりするため、合成そのものが困難である。

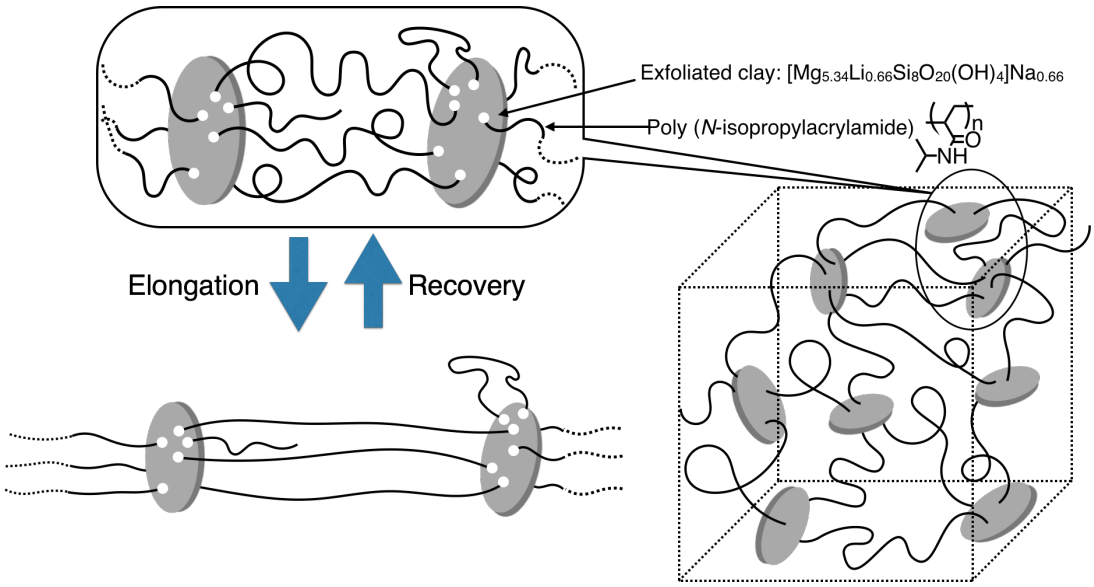


Figure 1-3. Structural image of nanocomposite gel (NC gel).

このように、従来の架橋法に基づく架橋高分子に関する研究は現在でも盛んに行われている。一方、ここ十数年で新たな架橋様式を持つ架橋高分子が誕生し、注目されている。それは、空間的な架橋構造を有する架橋高分子である。実際の合成例はこれ以前より報告されていたが、その概念が提唱されたのは 1999 年、de Gennes によってである。[7] ***Figure 1-4(a)***に示すように、de Gennes が”Sliding gels”と称した架橋体は、後述する動的なロタキサン構造を架橋点に有するものである。この構造中では高分子鎖全体は架橋によって束縛されているものの、個々の鎖はある程度自由に動き回ることができるため、高分子溶液と類似の挙動を示すことなどが期待されていた。さらに 2001 年には、伊藤らによって実際に”Slide-ring gel(環動ゲル)”と名付けられた、ロタキサン構造によって架橋されたゲルの簡便な合成法が報告され、実際に高分子鎖は特定の条件下では溶液中と類似した挙動を示すことも明らかとなってきた (***Figure 1-4(b)***)。[8]

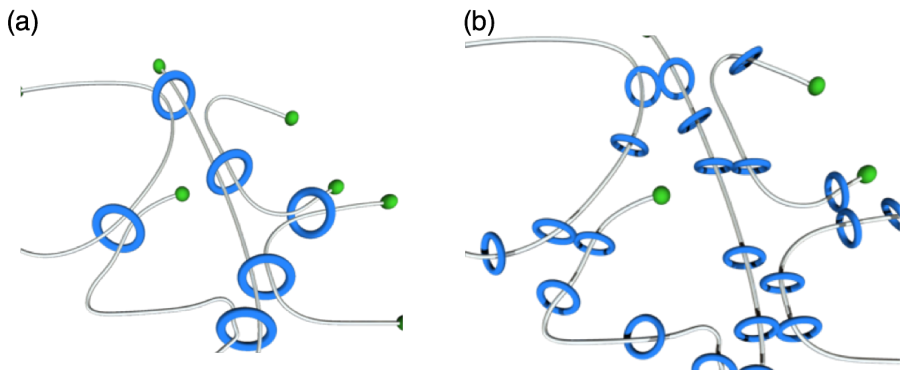


Figure 1-4. (a) Model structure of “sliding gel” proposed by de Gennes. (b) Structural image of “slide-ring gel” reported by Ito *et al.*

こうした架橋体は、架橋点で高分子鎖が可動であるために、化学架橋の際に生じる ***Figure 1-1*** に示したような不均一性を解消でき、犠牲結合のような破壊を伴わない強靭化が可能であると期待される。さらに、高分子鎖が溶液中と類似のダイナミクスを示すことは、元の高分子鎖の特徴を架橋体中でも最大限に発揮できる可能性を示唆するものである。

次節以降ではこうしたロタキサン架橋構造を有する架橋高分子の合成およびその特異な機能について述べる。

2. ロタキサン架橋高分子

2-1. ロタキサンとロタキサン架橋

ロタキサンは環状分子と軸状分子からなるインターロック分子であり、構成成分の数を括弧付きで頭に添えることが慣例となっている。例えば、輪成分 1 つと軸成分 1 つから構成されるロタキサンは[2]ロタキサンと総称される。また、いくつもの輪成分を高分子鎖が貫通したものはポリロタキサンと呼ばれる。[9] なお、軸状分子の末端が封鎖されておらず輪成分が自由に出入りできるものは擬ロタキサンと呼ばれる。***Figure 1-5*** に幾つかのロタキサンの例を示す。先述のようにロタキサンは全体が 1 つの分子として振る舞うものの、各成分は高い自由度をもって運動するため、こうした構造を架橋点に導入することは物性の観点から非常に興味深い。すなわち、***Figure 1-6*** に示すように、共有結合で架橋されたポリマーは延伸すると架橋点間距離の短いところに応力が集中し、破断してしまうが、ロタキサン架橋されたものは架橋点における高分子鎖の可動性により応力を分散することができるため、高い延伸性を示すのである。

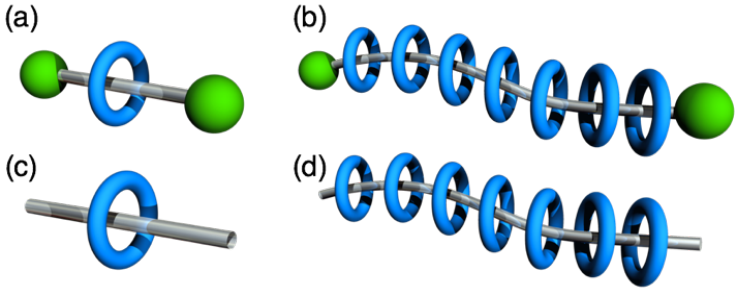


Figure 1-5. Illustrational structure of (a) [2]rotaxane, (b) polyrotaxane, (c) pseudo[2]rotaxane, and (d) pseudopolyrotaxane.

一方で、ロタキサン形成のための末端封鎖反応は (i) 擬ロタキサンを形成する条件下で (ii) 錯形成 (擬ロタキサン形成)を阻害せず (iii) 効率的に進行することが求められる上、単離精製(特に輪成分があまり入っていないポリロタキサンを合成する場合、複雑な実験操作を要する場合が多い)が必要なため、架橋高分子合成の際など、擬ロタキサンを用いることができる場合はその方が簡便で望ましいこともある。

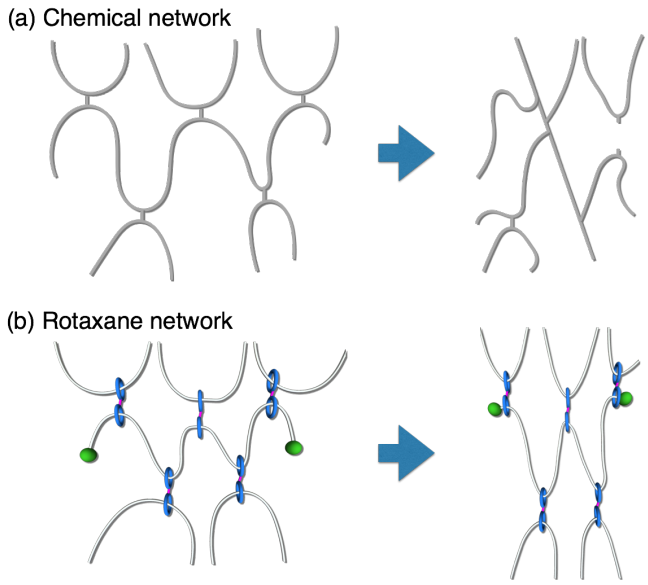
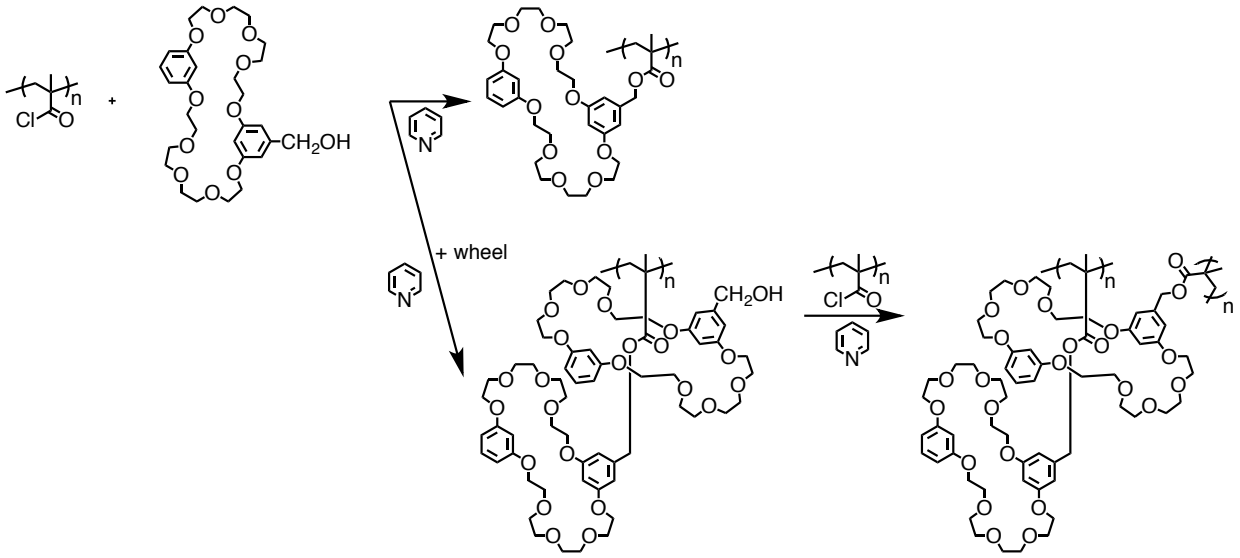


Figure 1-6. Schematic comparison of (a) chemical network with (b) rotaxane network. Rotaxane cross-link generates the mobility of the polymer chains at the cross-link points, resulting in dispersing the stress in the polymer chain on tensile deformation, while the tensile stress is concentrated on short chains in the chemical network.

2-2. ロタキサン架橋高分子の合成と機能

2-1 で紹介したロタキサン構造を架橋点に有する高分子を本論文ではロタキサン架橋高分子(Rotaxane Cross-linked Polymer, RCP)と定義し、以下 RCP と記す。本節ではこれまでに報告されている RCP の合成法とその特徴について紹介する。Gibson らは、環状分子を含むモノマーを重合する際[10]やビニルポリマーの後修飾の際[11]に、クラウンエーテル内孔と主鎖あるいは側鎖の置換基が相互作用することを利用した RCP の合成について報告している。その一例を ***Scheme1-2*** に示す。

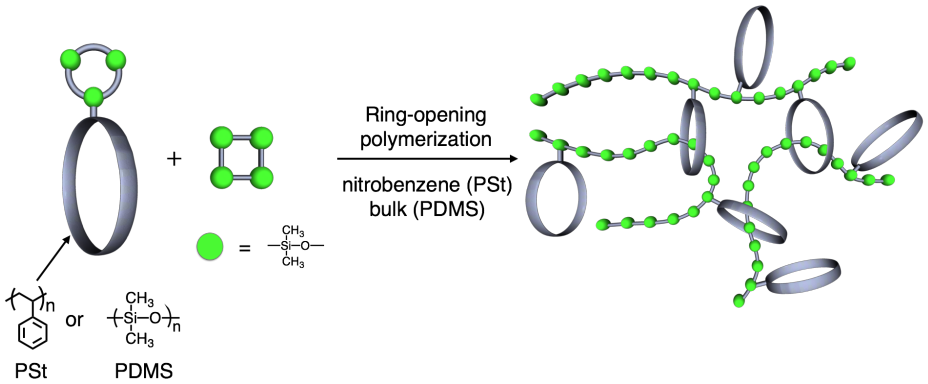
Scheme 1-2. Synthesis of RCP by esterification of poly(acryloyl chloride) with crown ether.



この系では、幹となるビニルポリマー側鎖へのクラウンエーテルの導入の際に低確率で貫通構造を形成することにより系の一部がゲル化する。この報告は先駆的ではあるが、ゲル化した成分の解析は行っておらず、かつ架橋点の数を制御することも困難であった。

また、久保らはポリジメチルシロキサン(PDMS)を合成する際に、大環状のポリスチレンないし PDMS を有するモノマーと 4 員環構造を持つ DMS モノマーとを共重合させることで偶然貫通による RCP の合成を報告している(***Scheme 1-3***)。[12]

Scheme 1-3. Synthesis of RCP by ring-opening polymerization of cyclic oligodimethylsiloxane monomer.



本手法では簡便に RCP が得られるものの、やはり構造制御が困難であり、かつ収率も最大で 59%にとどまっていた。

一方、生越らはエチレングリコール鎖で修飾し常温で液体状態を示す Pillar[5]arene を溶媒兼ホスト分子とし (Cyclic Host Liquid)、ジアジド型のポリテトラヒドロフラン(PTHF)をゲストポリマーとしたポリロタキサンの合成とその架橋による RCP の合成について報告している(***Figure 1-7***)。[13]

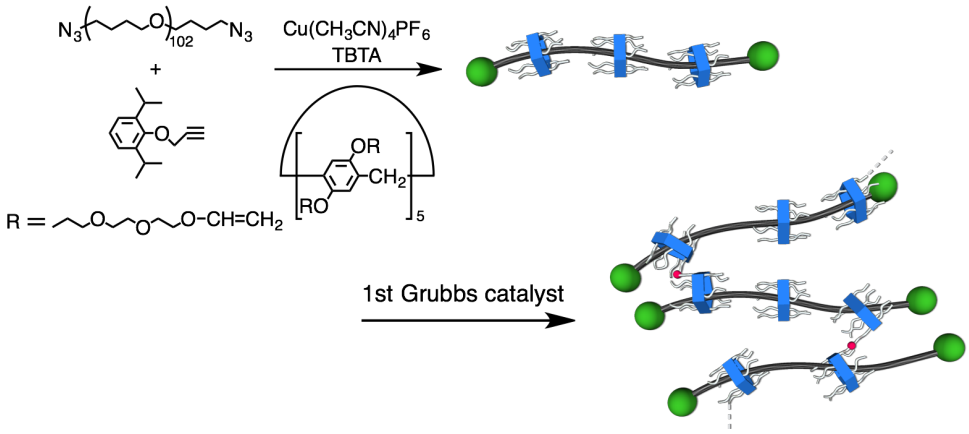
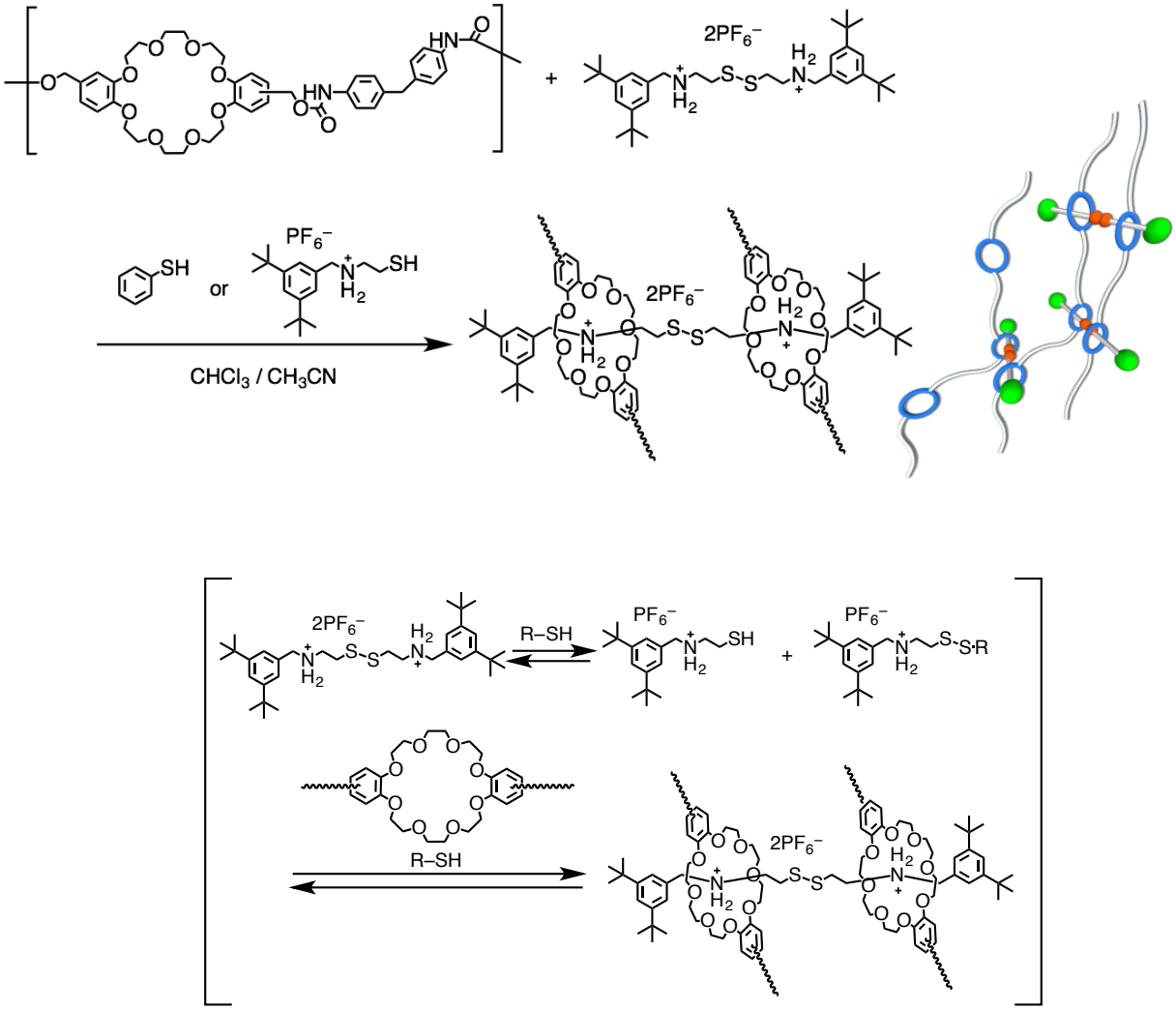


Figure 1-7. Synthesis of polyrotaxane and topological gel prepared form pillar[5]arene-based cyclic host liquid.

この手法は、クロロホルム中で Pillar[5]arene と PTHF からポリロタキサンを形成し(収率22%)、その後架橋反応を行うよりも 2 倍ほど高い収率(ポリロタキサン形成時で 44%)で RCP を合成できるものの、輪成分の合成や修飾が煩雑であるため、輪成分と軸成分との間に働く引力的な相互作用を利用した系でポリロタキサンを合成する方が、手法としては高効率であると考えられる。

これまでに紹介した手法はいずれも軸成分と輪成分の間の相互作用がないか、あってもわずかであることから、そもそもロタキサン形成の効率があまり良くないことが問題点として挙げられる。一方高田らは、ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルと 2 級アンモニウム塩が非極性溶媒中で擬ロタキサン構造を効率的に形成することを利用し、可逆的なジスルフィド形成反応[14]による RCP の合成とその解架橋について報告している(***Scheme 1-4***)。[15]

Scheme 1-4. Synthesis and degradation of RCP via disulfide bond formation reaction.



この手法は、ほぼ明確に狙った架橋密度を有する RCP を得ることが可能であり、かつ動的共有結合化学に基づいて架橋点のみを選択的に分解し幹ポリマーを回収できるという点で

優れている。しかし、主鎖中に輪成分を導入する必要があり、用いることができるポリマーの構造が制限されてしまう。この問題を解決すべく、ジスルフィド結合を有する低分子のロタキサンを「架橋剤」とし、ラジカル重合系へ添加した RCP の合成とその解架橋についても報告がなされている (***Figure 1-8***)。[16] なお、共有結合型の架橋高分子との物性比較などはなされていないが、こうした架橋体が有する特性には興味が持たれる。

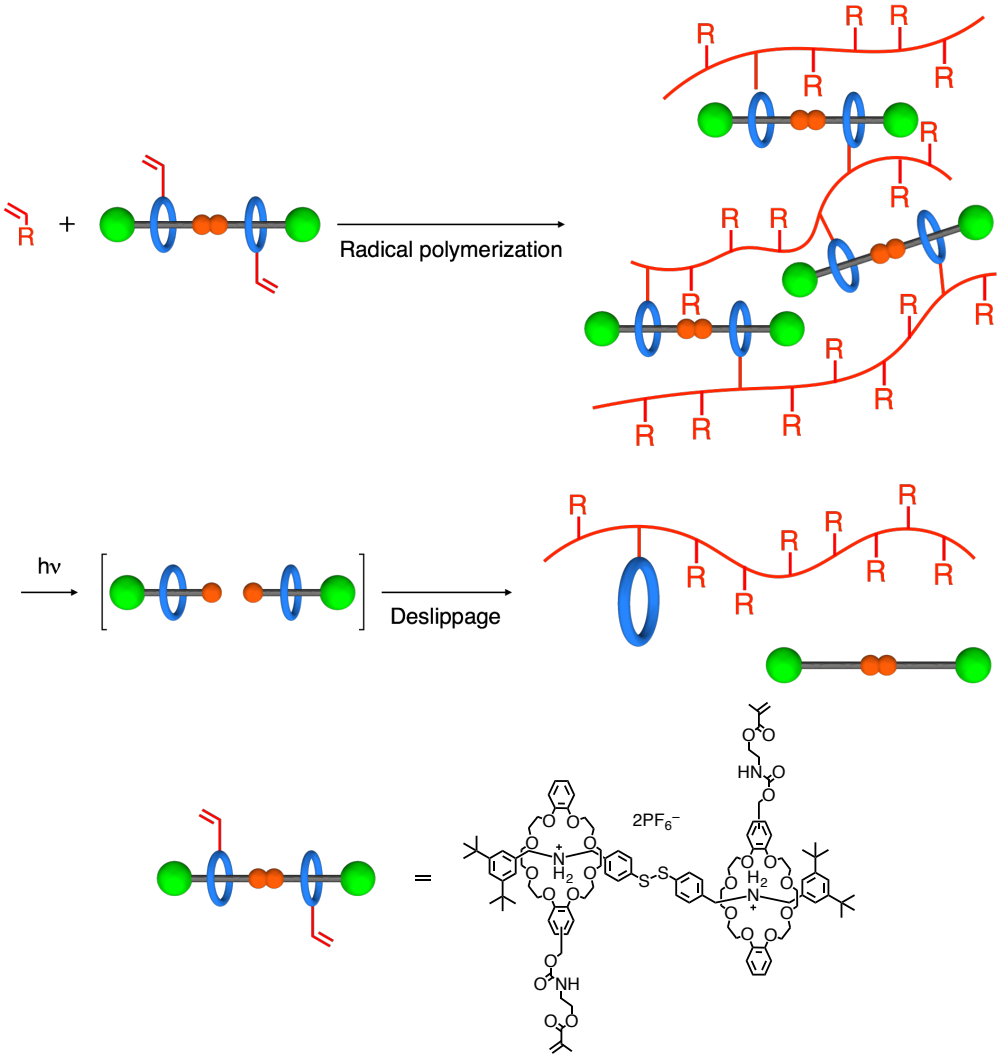


Figure 1-8. Synthesis of cross-linked polymer having rotaxane cross-links using [3]rotaxane cross-linker and photodegradation of the cross-linked polymer by photoirradiation through the decomposition of rotaxane-cross-links via the photocleavage of disulfide linkages.

さらに高田ら [17] や Huang ら [18] は、特定の条件下でのみ輪成分が軸成分の末端を乗り越え、ロタキサン構造が分解する「サイズ相補性ロタキサン」を架橋点に有する RCP についても報告しており、ロタキサンの特徴を生かして、共有結合を切断することなく幹ポリマーを回収している(***Figure 1-9***)。

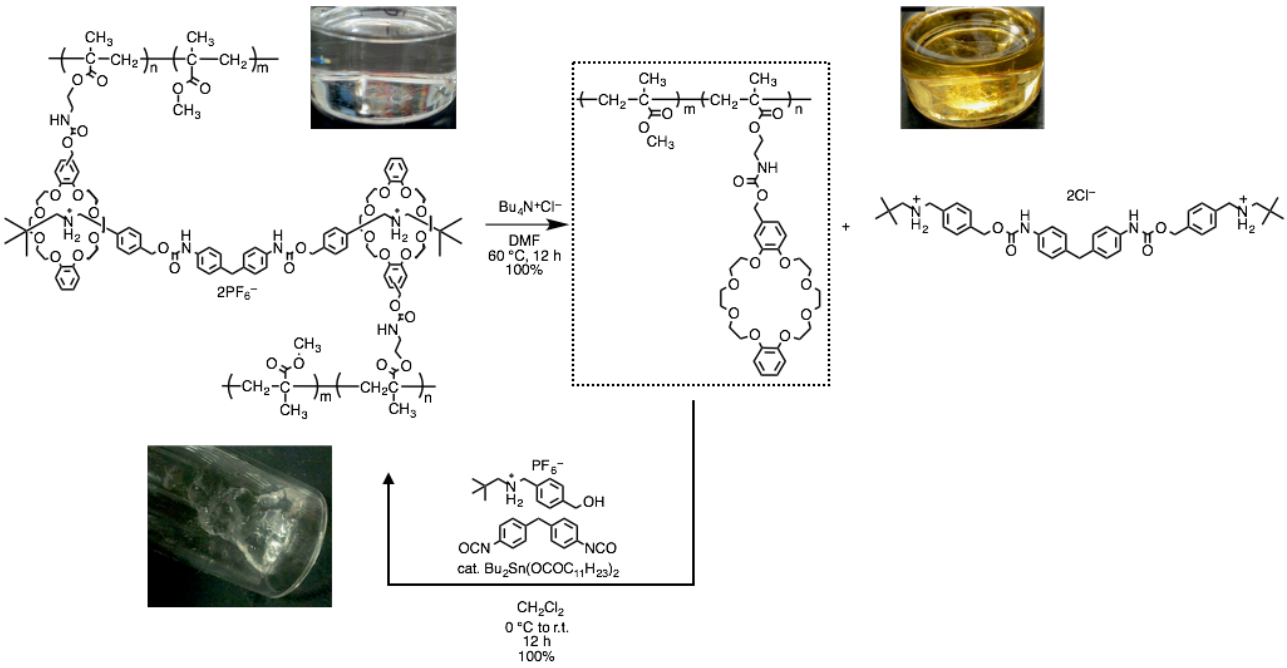


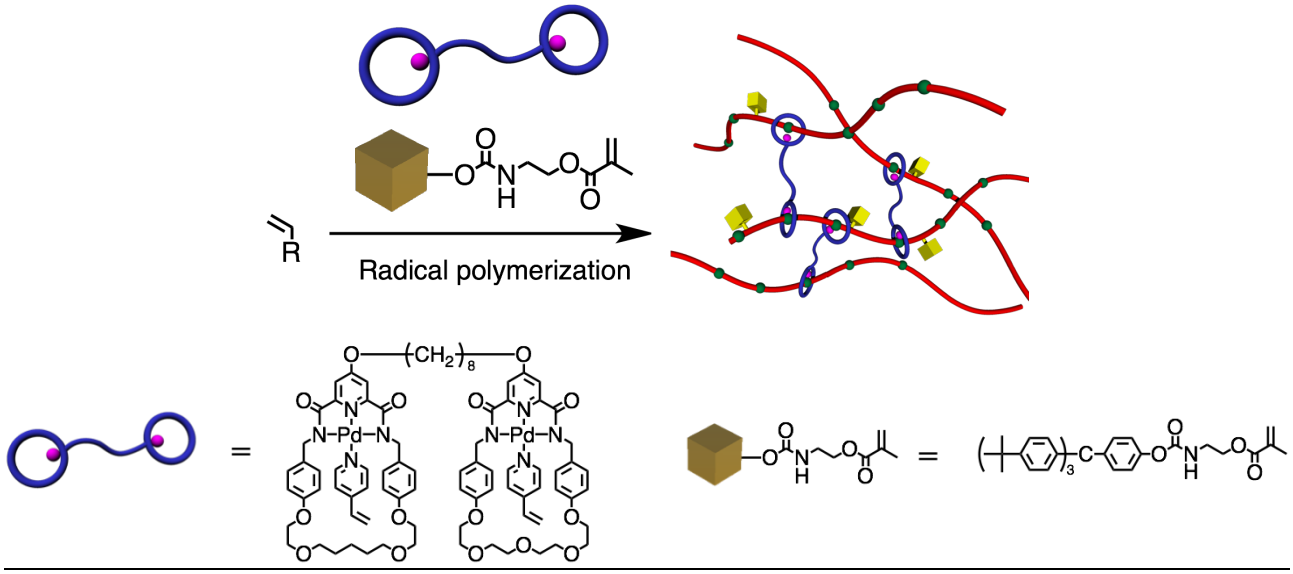
Figure 1-9. Stimuli-degradable cross-linked polymer prepared by radical polymerization of a vinyl monomer in the presence of a [3]rotaxane cross-linker and its degradation via deslippage of the size-complementary [3]rotaxane moiety by chemical stimuli. [17b]

特にロタキサン架橋剤を用いる手法は、温和な刺激で分解可能な架橋点を様々なビニルポリマー中に導入したという点で優れているが、膨潤度や力学特性などに焦点を当てた化学架橋との比較はなされていない。

また、2011 年に高田らは、内孔にピリジンの配位点となる Pd を含有したビスマクロサイクルを架橋点とする RCP の合成について報告している(***Scheme 1-5***)。[19] この報告によると、非環状のビスパラジウム型化合物を用いた場合ゲルは得られないため、環状構造によって架橋が起こっていることがわかる。さらにその後の報告で、環状分子の抜け止めとなるかさ高いビニルモノマーの共重合比を小さくすることで架橋体の膨潤度が大きくなることが判明しており、[20] これは RCP に特有の、架橋点における高分子鎖の可動性と物性との相関を観測した貴重な例である(***Figure 1-10***)。しかしながら、架橋構造を形成するためには Pd に配位できるモノマーを必ず少量は用いる必要があり、かつ用いることのできるコモノマーは、輪成分の内孔よりも小さなものでなければならないという制限がある。

さらに高田らは、高分子鎖上に一つだけ輪成分を導入した高分子[2]ロタキサンを構造明確なロタキサン架橋剤とするビニル系 RCP の合成について報告している(***Scheme 1-6***)。[21]

Scheme 1-5. Synthesis of cross-linked polymer having mobile rotaxane cross-link points introduced with dynamic Pd-containing macrocycle cross-linker.



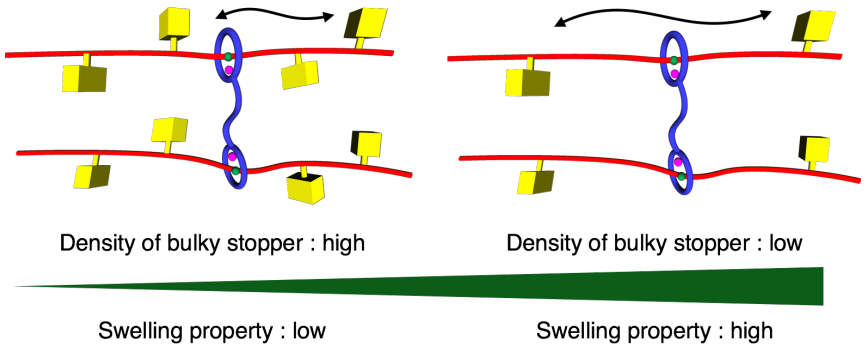
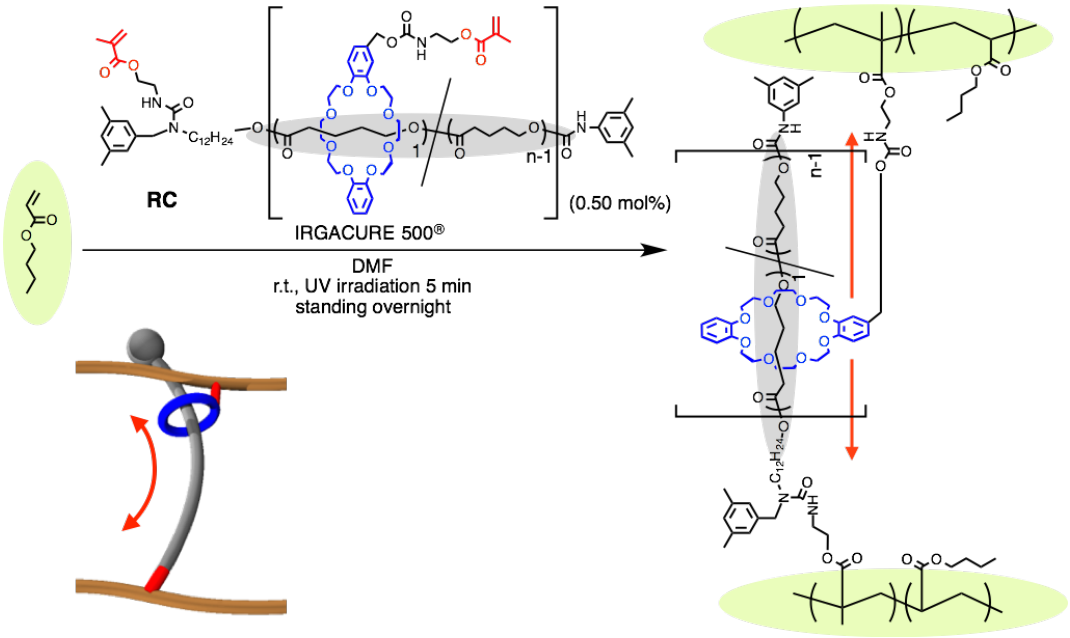


Figure 1-10. The effect of the movable region of macrocycle on the swelling property of RCP.

Scheme 1-6. Synthesis of RCP using macromolecular [2]rotaxane-type cross-linker.



得られた RCP は、ロタキサンの軸成分と同様の長さを有する共有結合型の架橋剤を用いて得られる架橋体 (covalently cross-linked polymer, CCP)よりも高い膨潤度や引張強度を示す。また、架橋剤として用いているポリマーの長さは膨潤度にほとんど影響しないものの、引張試験においては、架橋剤に長いポリマーを用いる(**RCP_{25}→RCP_{50}**)ほど破断伸び、破断強度ともに増加する (***Figure 1-11***)。

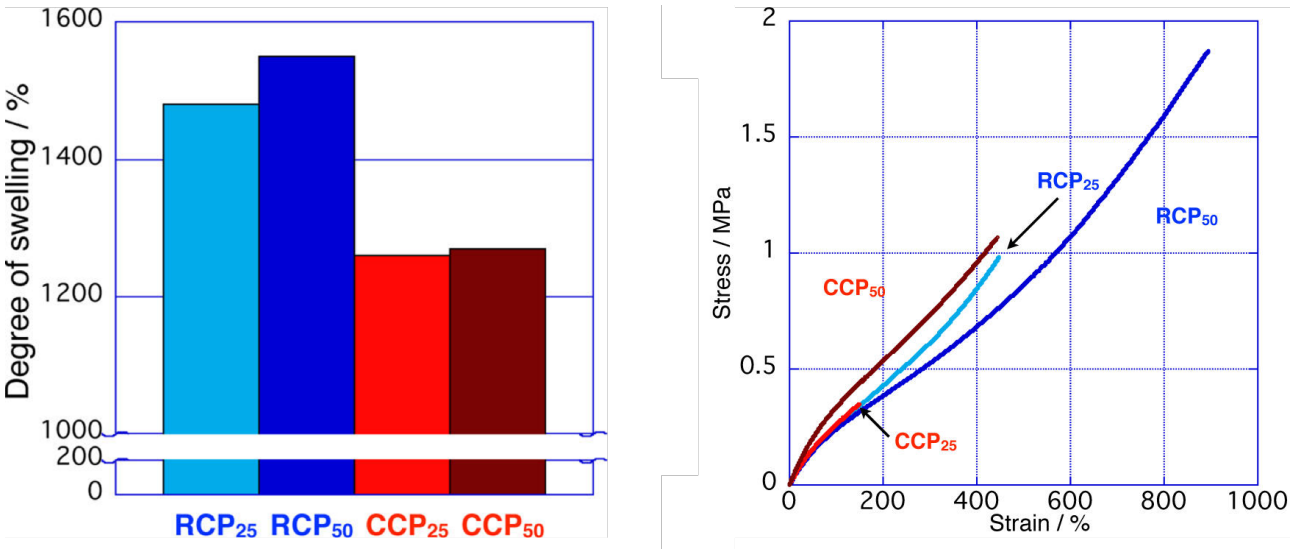


Figure 1-11. (Left) Degree of swelling of RCPs and CCPs with $CHCl_3$. (Right) S-S curves RCPs and CCPs. Longer cross-linkers afford tougher network polymers.

これらの結果は、可動なロタキサン架橋点が主鎖上に存在 (***Figure 1-4***)しなくとも、その効果を発揮することを示した非常に重要な知見であると言える。また、***Scheme 1-6*** に示すように、軸成分上に重合性ビニル基を導入することの重要性も示唆している。さらに[2]ロタキサンという最大限にシンプルな系を用いているため、ロタキサン架橋構造が架橋体の物性に与える効果を精査するのに適している。

ここまで、いくつかの環状分子を用いた RCP の合成とその特性について述べてきた。特に、クラウンエーテルは 2 級アンモニウムとの明確な相互作用を持つため、これらを組み合わせたロタキサンを用いる、構造明確な架橋剤の合成とそれを用いる架橋高分子の機能化が達成されている。[22] しかしながら、コンポーネントの数をかなり厳密に制御できる利点はあるものの、輪成分そのものの合成や官能基の導入が煩雑であるため、得られる架橋体の詳細な特性評価まで行うのは困難であるのが現状である。かといって偶然貫通を用いる手法では収率が上がりにくいため、より簡便かつ高効率でロタキサン構造を架橋点に導入する設計・合成法が望まれる。一方、ロタキサンの輪成分の代表格であるシクロデキストリンは、明確な相互作用点を導入せずとも特定の高分子鎖と(擬)ポリロタキサン構造を形成することが知られているため、ロタキサン構造の架橋点への簡便な導入に適している。そこで次節では、ロタキサンの輪成分としてシクロデキストリンを用いた RCP の合成とそ

の特性について述べる。

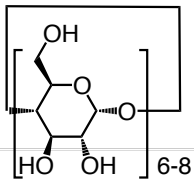
3. シクロデキストリン含有ロタキサン架橋高分子

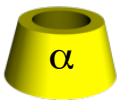
3-1. シクロデキストリン

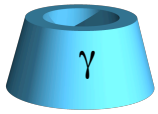
上述のように、ロタキサンの輪成分の代表としてシクロデキストリン(CD)が挙げられる。CD はグルコピラノース単位がα-1,4 結合で環状につながったオリゴ糖であり、単位分子中に含まれるグルコースユニット数(6~8)によって空孔内径が異なるα-CD、β-CD、γ-CD がある(***Table 1-1***)。CD の全ての水酸基は外側を向いているため外部は親水性が強く、水や高極性の有機溶媒に対し優れた溶解性を示す。一方で空孔内部は疎水的であるため、疎水性相互作用を駆動力として内孔サイズに応じたゲスト分子を包接することが知られている。[23]

3-2. シクロデキストリン含有ポリロタキサン

Table 1-1. Cyclodextrins and their properties.



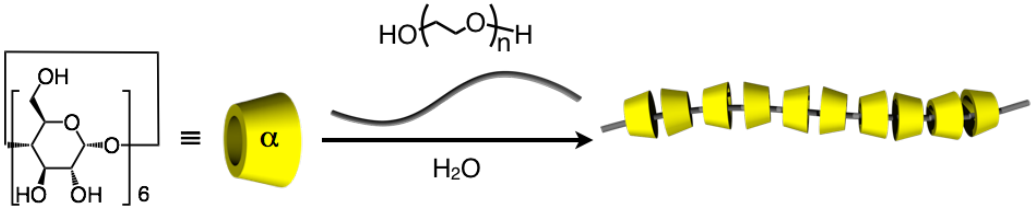




	α-CD	β-CD	γ-CD
Molecular weight	972.85	1134.99	1297.13
Number of glucose unit	6	7	8
Width of the cavity (Å)	4.7	6.0	7.5
Height of the cavity (Å)	7.9	7.9	7.9

CD の包接能力は古くから知られていたが、ポリマーを包接することが発見されたのはここ 30 年ほどのことである。1990 年に原田らは、ポリエチレングリコール(PEG)をα-CD の飽和水溶液中に添加することで CD 内孔に PEG を包接した擬ポリロタキサンが形成されることを報告している (***Scheme 1-7***)。[24]

Scheme 1-7. Formation of pseudopolyrotaxane composed of α-CD and polyethylene glycol.



これは CD の内孔が疎水的であることと、PEG が水溶性ではあるものの元来疎水的なポリマーであることによる疎水性相互作用が駆動力となっており、CD が PEG 鎖を覆う割合

が大きくなると、不溶性の擬ポリロタキサンが結晶として得られるという、興味深い現象が起こる。なお、この報告の 2 年後に原田らは先述した擬ポリロタキサンの末端封鎖について報告しており、CD-高分子系ロタキサンの先駆けとなる研究として位置付けられている(***Scheme 1-8***)。[25] この報告を皮切りに、CD を輪成分とする(擬)ポリロタキサンの合成が次々と報告されるようになった。[26] その中でも本研究と特に関連の深いものを ***Table 1-2*** に示す。[25, 27–38]

Scheme 1-8. Synthesis of pseudopolyrotaxane and its end-cap reaction.

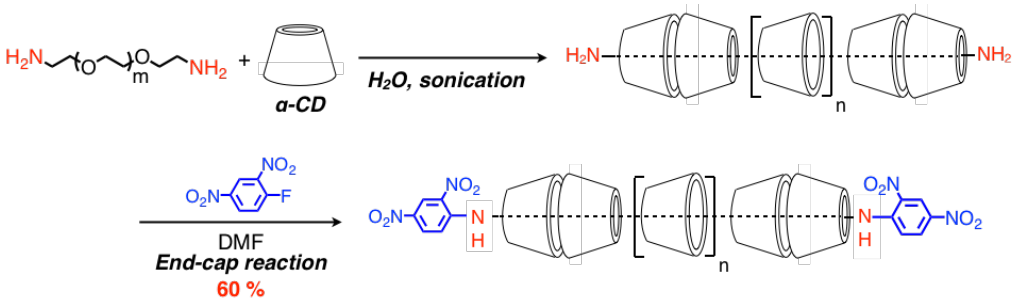


Table 1-2. Formation of CD-tethering (pseudo)polyrotaxanes with various polymers.

Polymer	CD	MW of included polymer	ratio of CD to polymer repeating unit	Ref.
Poly(ethylene glycol)	α	1000-35000	1:2	25, 27-29
	β	Not described	1:3	30
	γ	~2300	1:4 (double threaded)	31
Poly(propylene glycol)	β, γ	1000	1:2	32
Poly(tetrahydrofuran)	α	~10000	1:1.5	33
	γ	1400-7800	1:4	33
	PMe- α	1400	1:2	34
Poly(butadiene)	α, β, γ	1000	Not determined	35
	γ	1000-5000	Not determined	
PEG-PPG-PEG block copolymer	α	1100-13300	Not determined	36
	β	10650	Not determined	
PEG-PPG-PEG random copolymer	α	2500	1:2 (with PEG unit)	37
polyisoprene	Me-β	7000-12000	1:2(theoretical)	38

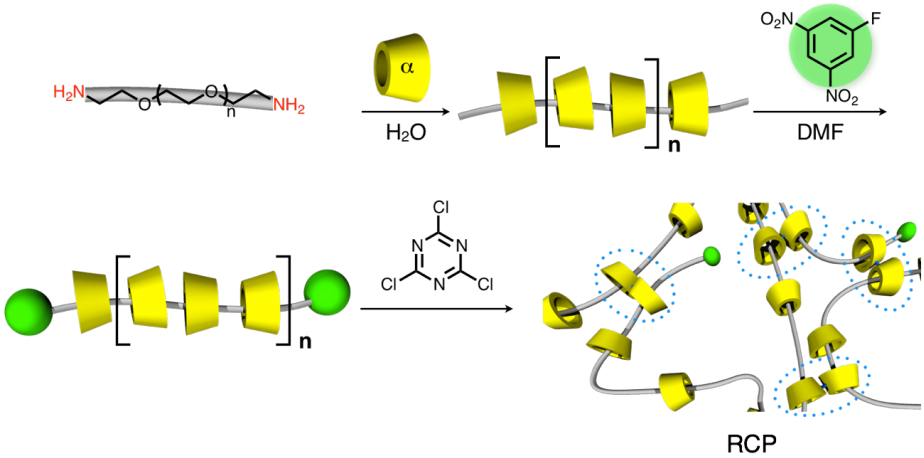
Table 1-2 から、CD はその内孔サイズに応じて種々のポリマーを包接することがわかる。このように CD は明確な相互作用点を導入せずとも高分子とロタキサン構造を形成するため、RCP 作製の足がかりとして非常に利便性が高い。さらに、CD 含有ポリロタキサンは高分子鎖上に存在する CD の割合が少ない場合、すなわち被覆率が低い場合には CD が高分子鎖上をスライディングすることが知られており、[39] このような可動性は架橋体の特性にも大きな効果を及ぼすと考えられる。

次項では実際にこうしたポリロタキサン構造を基盤とする RCP の合成と得られる架橋体の機能とその特性について述べる。

3-3. シクロデキストリン型ロタキサン架橋高分子の合成と機能

1-1 で述べたように、RCP の簡便な合成は 2001 年、伊藤らによって初めて達成された。伊藤らはα-CD と PEG からなるポリロタキサン中の CD どうしを連結することで、環動ゲルと呼ばれる RCP を合成している(***Scheme 1-9***)。[8]

Scheme 1-9. Synthesis of slide-ring gel.

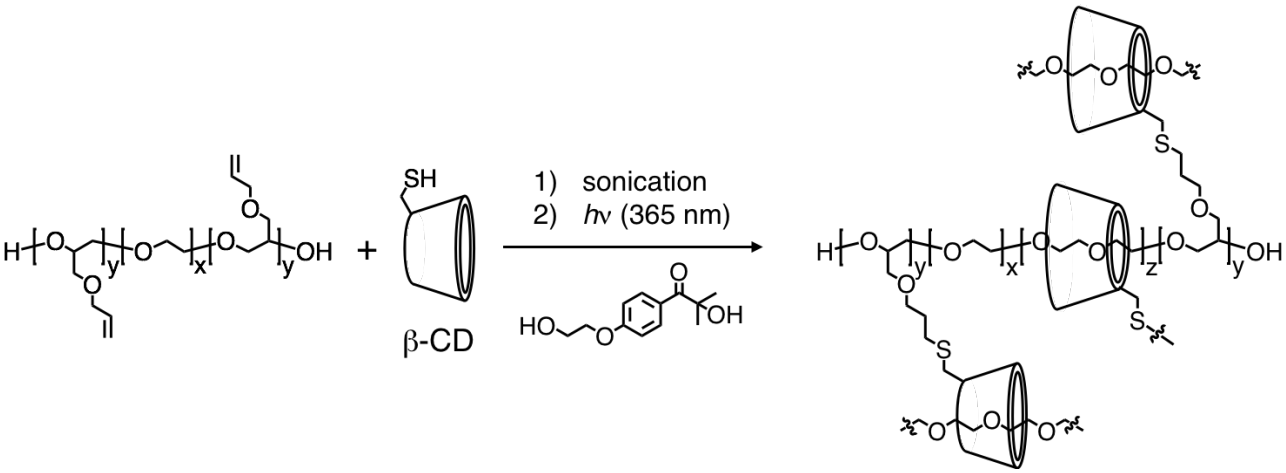


得られる環動ゲルは、ポリロタキサン中と同様に CD が高分子鎖上をスライディングすることに起因する、架橋点における滑車効果を有し、[39] その結果自身の 400 倍の重量の水を吸って安定に膨潤することが報告されている。なお、分子量や被覆率、末端構造などを変化させた類似の例も Hadziioannou ら [40] や由井ら [41] によって報告されている。こうして得られる環動ゲルは、共有結合型のゲルと同等かそれ以上の強度を有しながらも、膨潤溶媒や架橋密度に応じて引張試験に対する滑車効果の大きさが変化し、[42–44] 特定の条件下では物理架橋体と類似した J 字型の立ち上がりを示す、ヒステリシスを示さないなどの特徴を有している。[45] また、通常の架橋体の動的粘弾性測定では見られないような、ゴム状領域からさらに一段低い領域であるスライディング領域への転移も観測されており、[46] こうした特徴は従来のゲルには見られないものである。特に、環動ゲルの前駆体となるポリロタキサンの被覆率を低下させると、それを用いて得られる環動ゲルは理想的な環動架橋モデル

に近い物性を示すことも明らかとなっており、[47] このような知見は材料科学的な観点から非常に重要である。

また、環動ゲルの合成とは異なる手法を用いて、CD 含有ロタキサン架橋構造を高分子鎖中に簡便に導入した例もいくつか見受けられる。Hawker らはチオール基を導入したβ-CD と、ポリ(アリルグリシジルエーテル)-ポリ(エチレングリコール)-ポリ(アリルグリシジルエーテル)からなる ABA 型のトリブロックコポリマーを水中で混合し擬ポリロタキサンを形成させた状態でチオール-エン反応を行うことで、末端封鎖反応と架橋反応を同時に進行させる"slide-ring gel"の合成を達成している (***Scheme 1-10***)。[48] 本手法により得られたゲルは共有結合架橋のものよりも優れた強靭性を示していることから、この報告はポリロタキサン合成における煩雑なプロセスである末端封鎖反応を、架橋体の物性を損なわずに簡便に達成した興味深い事例である。

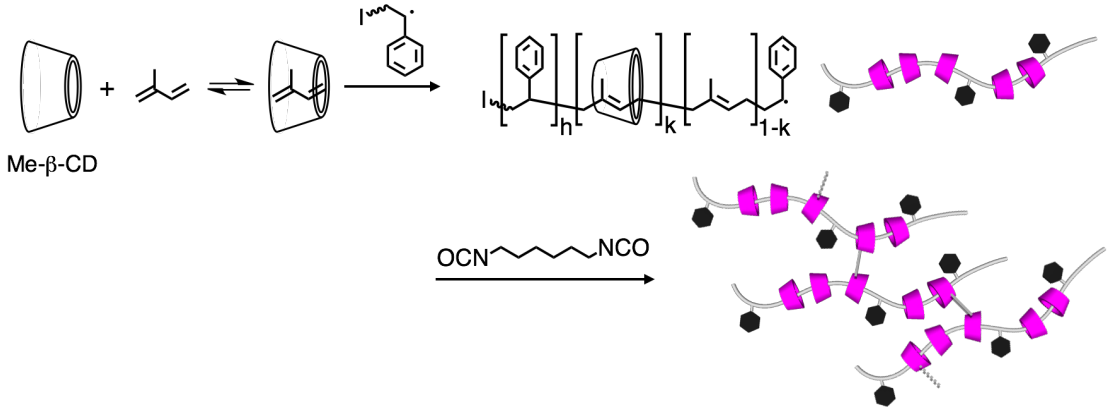
Scheme 1-10. Synthesis of RCP via thiol-ene reaction of β-CD with axle polymer.



また、Wenz らはメチルβ-CD 存在下、イソプレンとスチレンをランダム共重合させることでスチレンが CD の抜け止めとして機能するポリロタキサンの合成と、それに続く CD 間の架橋反応について報告している (***Scheme 1-11***)。[38] 本手法では、抜け止めとなるスチレンユニットがランダムに導入されるため CD のスライディング領域が制御できないという難点があるものの、ポリイソプレンを幹ポリマーとして用いているため、エラスティックな環動材料を制作するという観点からは非常に興味深い。

このように、CD が水中で選択的に高分子鎖あるいはモノマーを包接する挙動を利用することで RCP が簡便に得られるため、CD を用いる RCP の合成研究は盛んに行われている。

Scheme 1-11. Synthesis of polyrotaxane via random copolymerization of isoprene and polystyrene and sequential RCP synthesis by cross-linking reaction of CDs with diisocyanate.



先述のように、CD はロタキサン構造をとっている場合には高分子鎖上をスライディングし、それは架橋体中でも同様に発現する。こうした挙動を応用した興味深い報告として、原田らはアゾベンゼンをステーション、α-CD を輪成分とする[c2]デイジーチェーン型のロタキサン構造を Tetra-PEG の架橋点に導入し、光刺激によって収縮する人工筋肉を実現している(***Figure 1-12***)[49]。この系では CD との相互作用部位であるアゾベンゼンこそ導入しなければならないものの、UV 照射によってゲルが収縮することを明らかとしており、CD のスライディング特性が材料の特性に直結している重要な例だと言える。

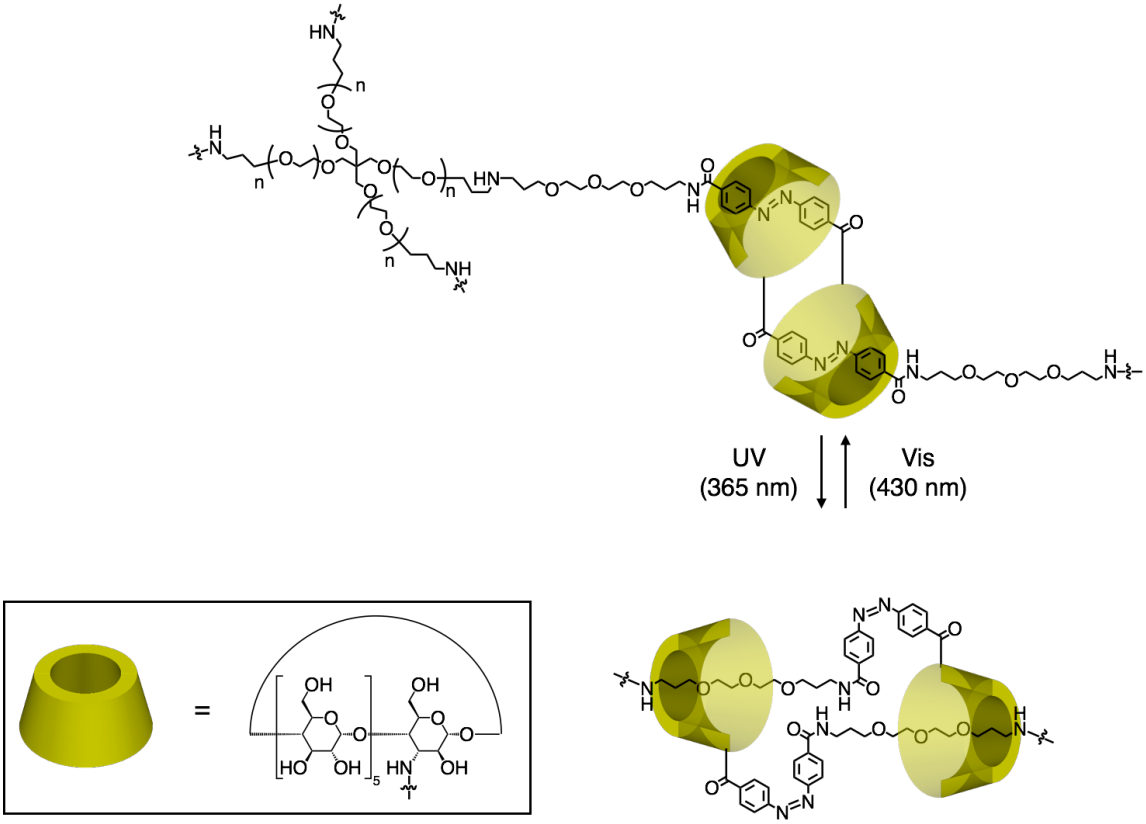
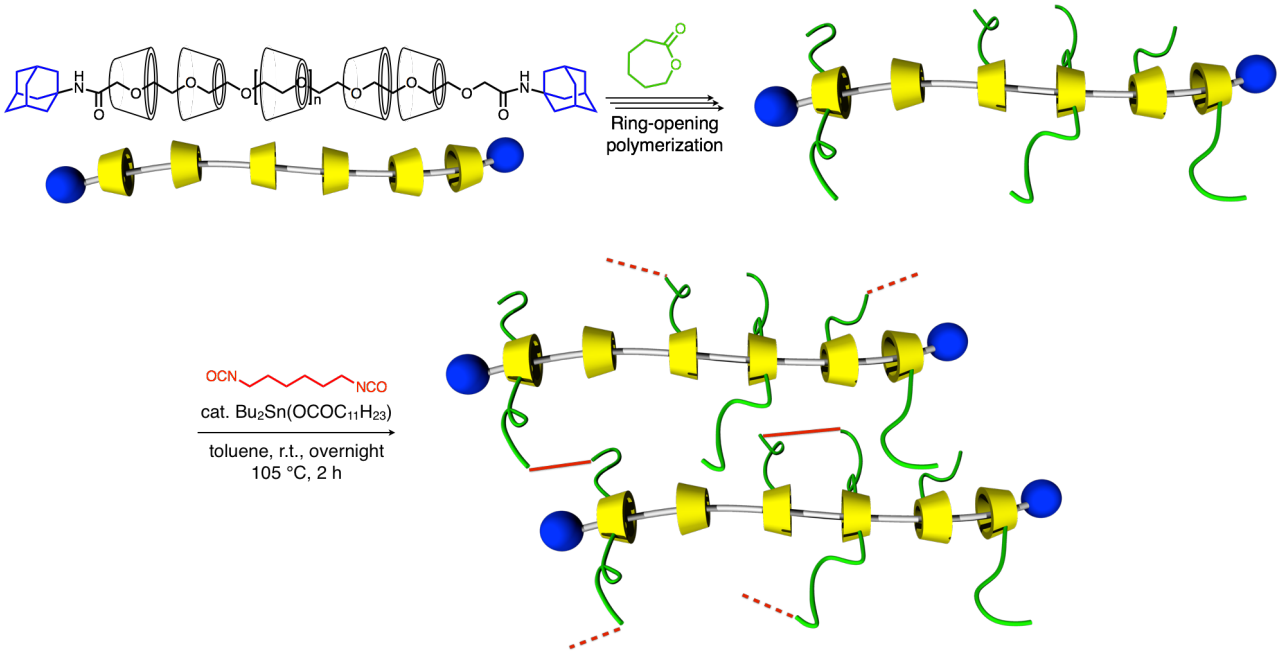


Figure 1-12. Chemical structure and photoisomerization scheme of an α-CD-based [c2]daisy chain with an azobenzene moiety in the axle.

このように CD を輪成分とする(ポリ)ロタキサンを架橋した RCP 合成の報告は数多く存在しており、学術的・産業的両面から重要である。しかしながら、これまでに紹介した手法はすべて、CD とポリロタキサン構造を形成する PEG 等のポリマーや、あるいは CD の内孔を貫通することができるサイズのポリマーにしか適用することができないため、汎用性に欠けるという問題点を抱えている。これを解決する手法として、CD 上の水酸基を修飾し、そこを異種ポリマーとの連結点とすることが挙げられる。伊藤らはα-CD と PEG からなるポリロタキサンの CD 上の水酸基を開始点としてε-カプロラクトンの開環重合を行い、その生長末端を利用したジイソシアネートによる架橋により”環動”エラストマーを合成している(***Scheme 1-12***)。[50] この系では既存の環動ゲルのような特性(J 字の S-S 曲線など)は見られなかったものの、無溶媒でも柔軟な RCP が得られたという点、そしてポリロタキサン構造をとっている CD 上の水酸基を起点として、ポリロタキサンの幹とは異なるポリマーを RCP の骨格として導入した点は非常に重要である。なお、後の報告で先の環動エラストマーと PLA を組み合わせることで PLA の強度を落とすことなく延伸性を付与することに成功している。[51] このほかにも近年、荒木らがアミノ酸修飾された環動ゲルの合成と、得られたゲルの膨潤度(pH 依存性や温度依存性が発現している)について報告している。[52]

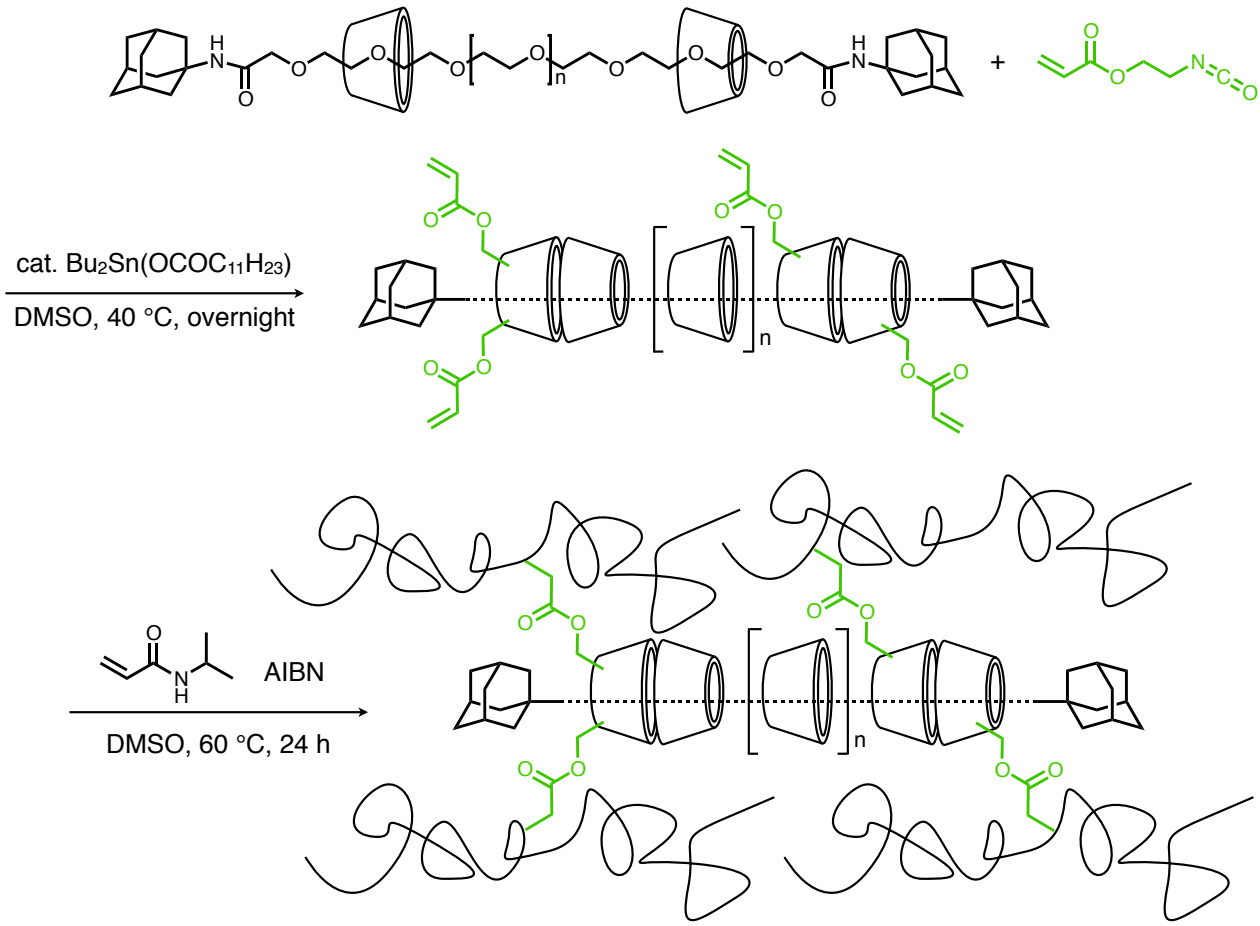
Scheme 1-12. Synthesis of slide-ring elastomer.



一方、ポリロタキサン及び環動ゲルを母体としてそれを修飾するばかりではなく、ポリロタキサンを「架橋剤」として用いる研究もなされている。竹岡らはポリロタキサン中の CD をランダムビニル化し、それを NIPAM の重合系中に添加することで「9 の字」型の架橋構造を有する RCP の合成を報告している(***Scheme 1-13***)。[53] こうして得られる RCP は通常の

化学架橋された NIPAM ゲルよりも柔軟で力学的な強度もあり、かつ急激な温度ジャンプに対して形状を破壊することなく収縮することが報告されている。これは幹ポリマー中ではなく側鎖に CD 含有ロタキサン架橋部位を導入することによっても RCP が特異な物性を発現することを示す結果であり、また汎用ビニルポリマーに対してもロタキサン架橋構造を導入できることを明らかとしたものである。さらに近年、竹岡らはイオン性の官能基をビニルポリマーないしポリロタキサンに導入することで RCP に最大 1500%程度の高延伸性を付与できることを明らかとしている。[54]

Scheme 1-13. Synthesis of PNIPAM-based RCP having “figure-of-nine” rotaxane cross-links.



このようにポリロタキサンを架橋剤としたその他の例としては、セルロースとのハイブリッド化を行ったもの、[55] BZ 反応を利用した自励振動ゲルシステム中に導入したもの [56] などが報告されている。

これらの報告は CD 型 RCP の汎用性を大きく向上させたものであるが、その架橋様式にはわずかな、しかし重要な問題がある。それは、同一の CD が 2 か所以上の架橋に関与すると、そこは共有結合型の架橋点と類似の働きをするようになってしまう、という点である (***Figure 1-13***)。実際に共有結合型の架橋点がロタキサン架橋と混在するとロタキサン架

橋の効果が出なくなってしまうといったことも報告[21]されており、この問題を見過ごすことはできない。

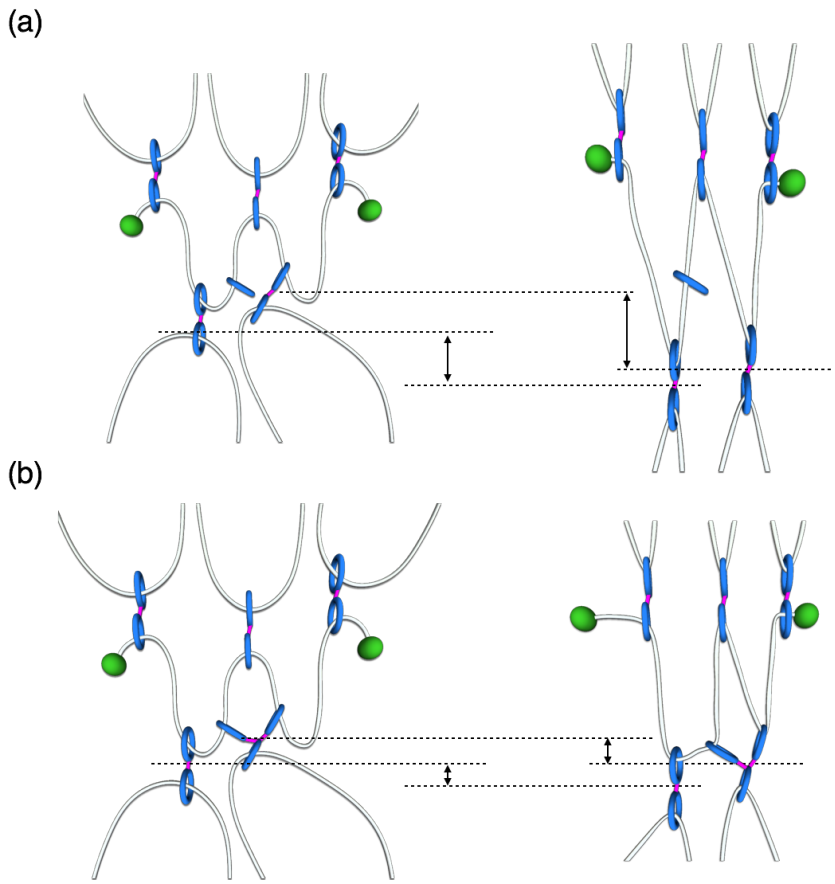
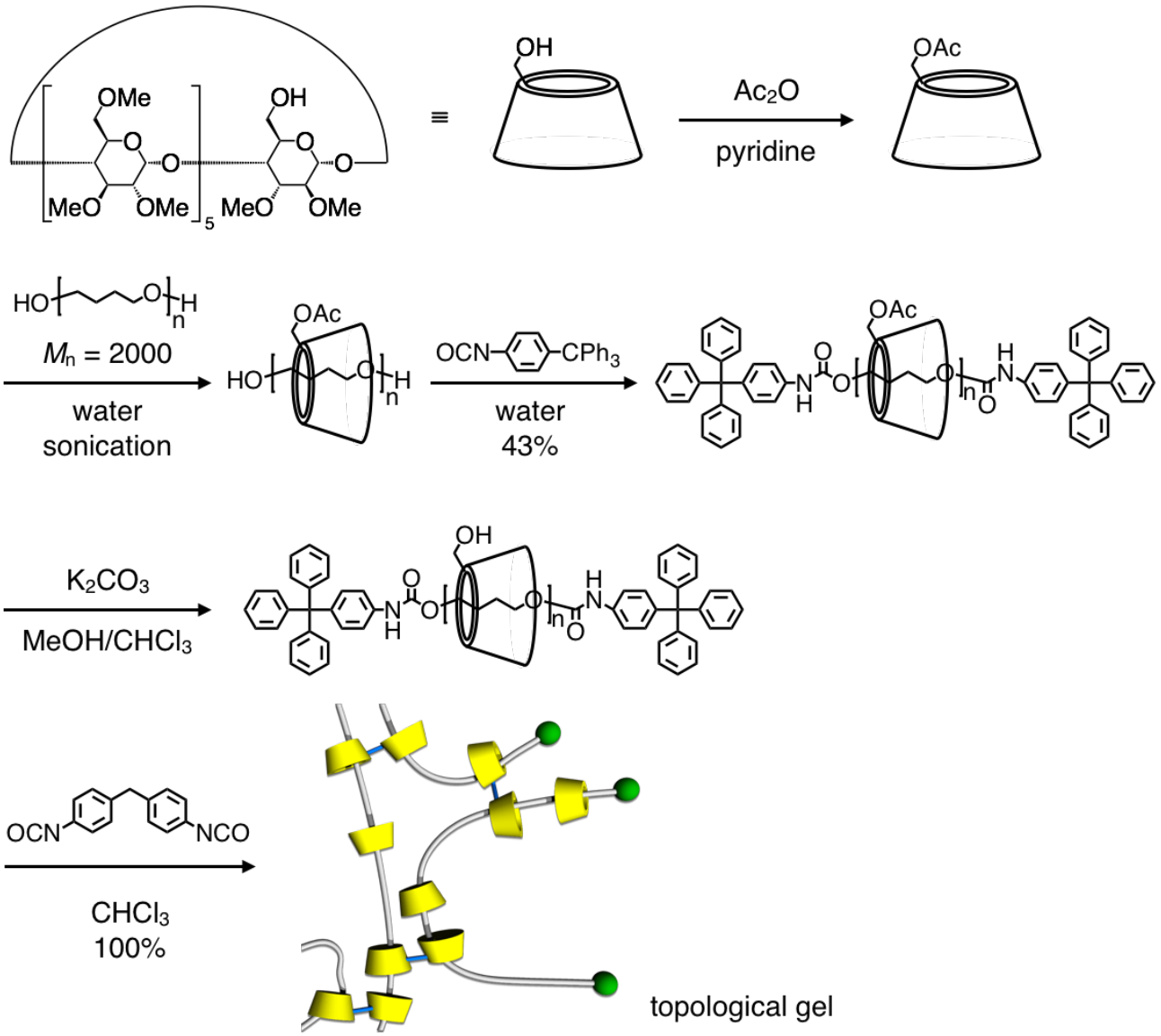


Figure 1-13. Schematic comparison between (a) rotaxane network with a free ring and (b) rotaxane network with triply-cross-linked rings. (a) Free ring hardly affects the stretchability of the network polymer, while (b) triply-cross-linked point restricts the mobility of the polymer chain, resulting in showing CCP-like response to tensile stress.

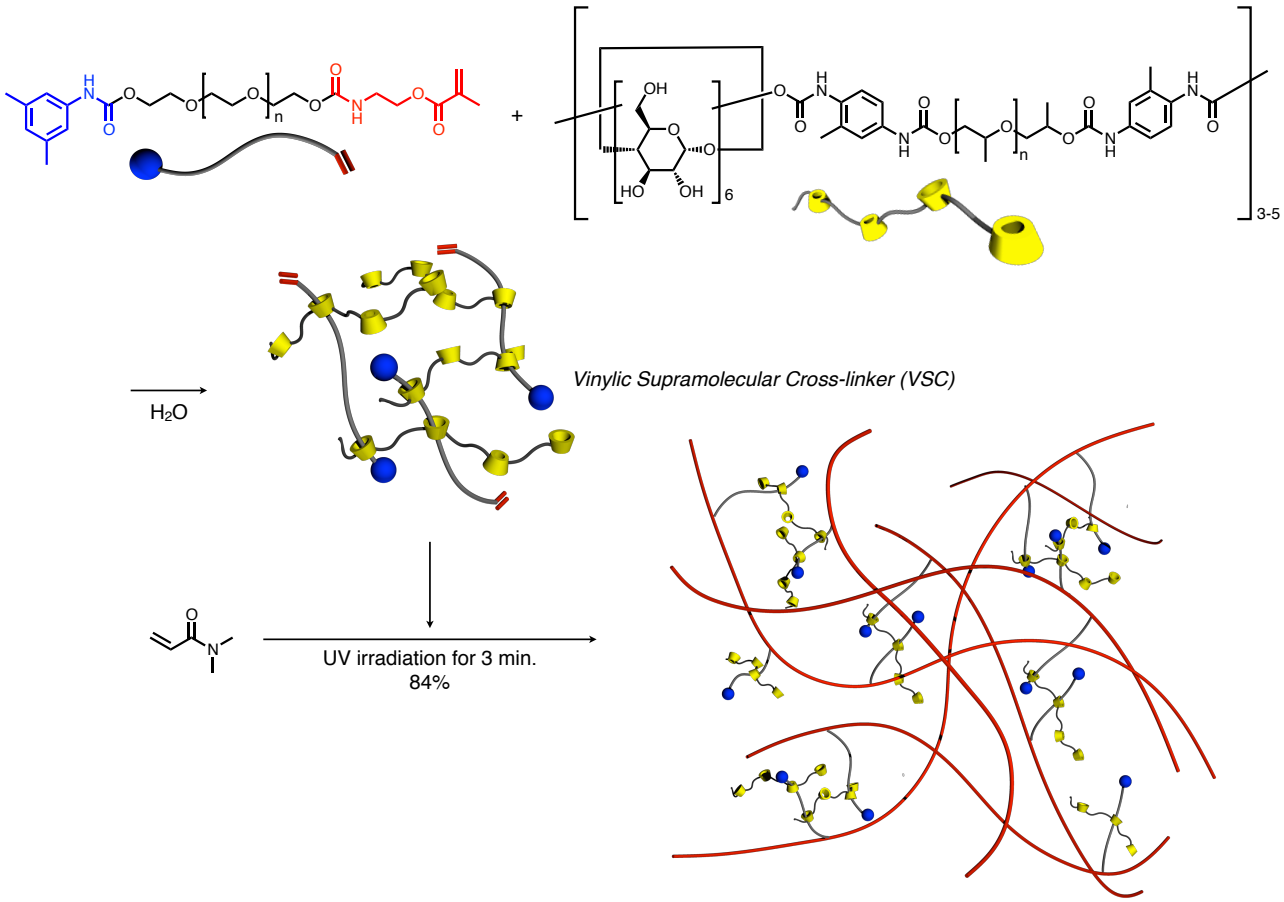
一方、高田らは CD 上の水酸基を一つだけ残し、他を全てメチル化したものを輪成分として、また PTHF を軸成分として用いるポリロタキサンの合成と、続く架橋反応による RCP の合成について報告している(***Scheme 1-14***)。[57] 本手法であれば CD が 3 つ以上連結してしまうことがないため、架橋点における可動性を最大限に確保出来る。しかし、用いたポリマーの分子量が小さかったためか特異な物性は見られておらず、また設計上、CD の内孔を貫通可能なポリマーにのみ適用できる手法であるため、汎用性が高いとは言い難い。そこで、高田らはビニルポリマーへ CD 型ロタキサン構造を導入するため、「架橋された架橋剤」という新たな概念を提唱した(***Scheme 1-15***)。[58] 高田らはα-CD のオリゴマーと片末端を封鎖した PEG 型のマクロモノマーを水中で混合することで架橋された構造を有する超分子架橋剤(Vinylic Supramolecular Cross-linker, VSC)が得られること、およびこの架橋剤を

Scheme 1-14. Synthesis of RCP using methylated α-CD having one hydroxyl group for cross-link.



ビニルモノマーの重合系に添加することで簡便に RCP が得られることを報告している 。この手法ではロタキサンの末端封鎖を行う必要がなく、簡便に様々なビニルポリマーへとロタキサン架橋が導入できる点で有用である。実際に *N*,*N*-ジメチルアクリルアミド(DMAA)や *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)などの親水性モノマーを用いることで対応する RCP が得られており、特に NIPAM を用いた場合に得られる RCP は迅速な温度相転移を示すことを明らかとしている。[59] さらに、α-CD オリゴマーをγ-CD に置き換えても同様に RCP が得られることが明らかとなっており [60]、より簡便に汎用ポリマーから RCP を合成する方法が提唱されつつある。しかしながら、架橋剤の構造制御(例えばα-CD オリゴマーは CD が連結された個数に加えて分岐や環状などの形状異性体も存在しているし、

Scheme 1-15. Synthesis of vinyl polymer-based RCP using VSC as a cross-linker.



PEG 型のマクロモノマーは合成の手法上、長さの調節が困難である)に関してはあまり検討されておらず、それゆえ VSC の構造と RCP との物性の相関については不明瞭なのが現状である。もし VSC の構造と RCP の特性との相関を明らかとすることができれば、RCP 合成の簡便さをそのままに、少量の架橋剤の添加により望んだ物性を架橋体全体に付与することができる。そのため、VSC を用いた RCP の合成と得られる RCP の特性に関する研究を行うことは、基礎科学的な見地からはもちろん、材料科学の観点からも非常に興味深く、有益である。

4. 本研究の目的と概要

ここまで、第 3 の架橋形態である空間的な結合によって架橋された RCP の合成とその特性について概観した。特に CD と高分子鎖との相互作用をうまく利用することで簡便に RCP が得られること、およびポリロタキサンを架橋剤として用いることで汎用ポリマーへロタキサン架橋構造が導入できることは、今後 RCP の材料展開を考える上で鍵となる。すなわち、ロタキサンによる架橋は、わずかな量の添加で幹となるポリマーの物性を大幅に変化・向上させられる可能性を秘めている。こうした観点から、高田らによって確立され

た VSC を用いる RCP の合成法は、CD が安価であることも相まって、簡便性の観点から材料展開する上で有用であると言える。しかしながら、VSC の構造が制御できなかったり、得られる RCP の物性との相関が不明瞭であったりしたままでは、ロタキサン架橋によって本質的にどのような効果がはたらき、どのような物性を発現しているかが分からず、狙った物性を架橋体から引き出すことも困難であるため、ロタキサン架橋構造を有する新素材の開発のためにはまだすべきことが山積している。

こうした問題を解決すべく本研究では、CD 含有ロタキサン架橋剤の構造が、それを用いて得られる RCP の物性に与える効果を明らかにすることを目的とし、CD あるいはその誘導体と、ポリエーテル型マクロモノマーからなる VSC を用いる架橋高分子の合成と特性評価を行った。本研究の概要を ***Figure 1-14*** に示す。

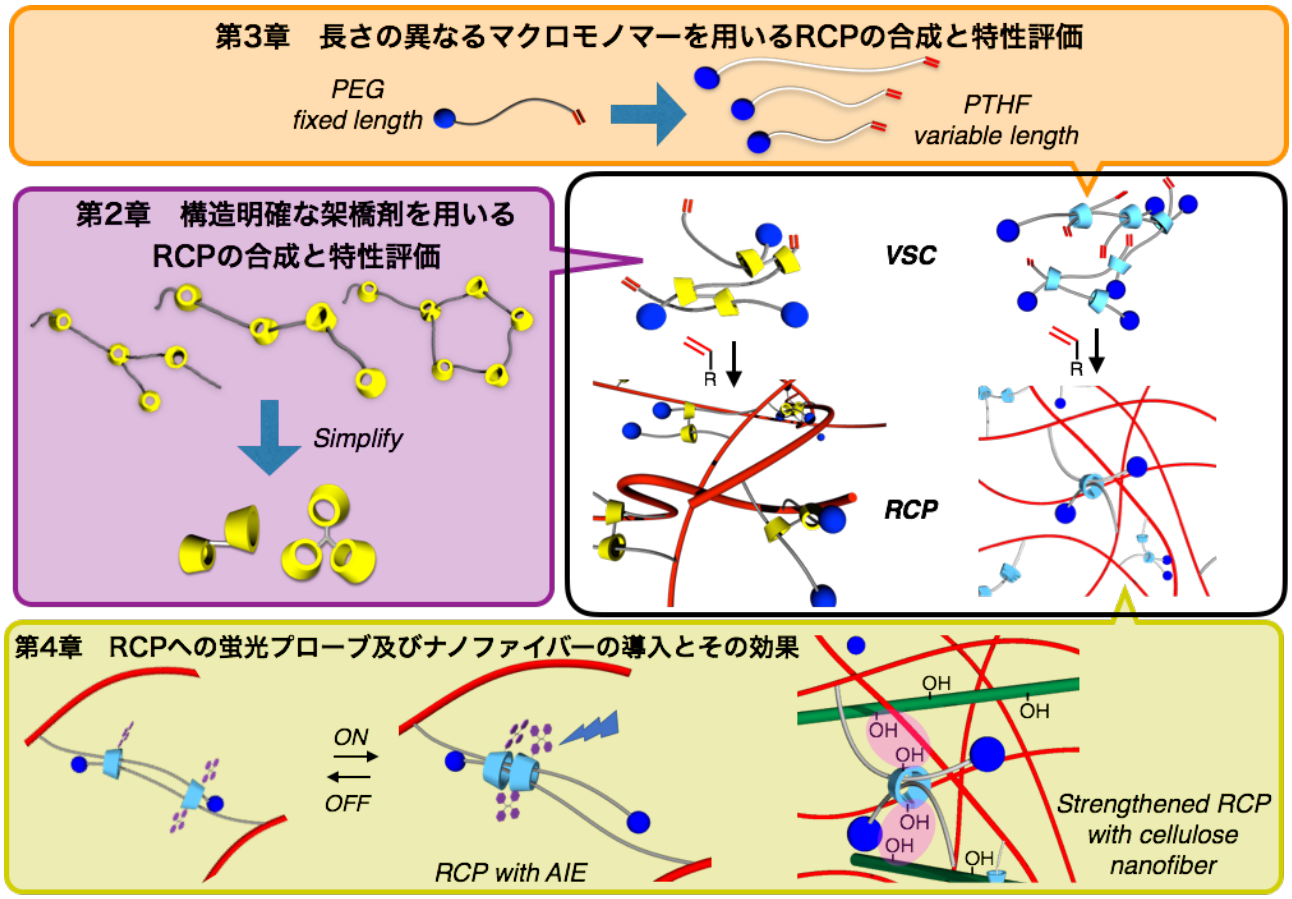


Figure 1-14. Outline of the present work

本論文は全 5 章で構成されており、本章を第 1 章とする。

第 2 章では、α-CD の二量体及び三量体を新たに設計、合成し、これと PEG 型マクロモノマーからなる VSC の構造が対応する RCP の物性に与える効果について論じる。

第 3 章では、簡便に合成でき、かつ長さも自由に調節できる PTHF 型のマクロモノマー

を提案し、それらを用いる RCP の合成と特性について述べる。また、ロタキサン架橋構造が生み出す、架橋点における高分子鎖の可動性の重要性についても論じる。

第 4 章では、架橋剤のコンポーネントとして用いている CD に着目し、凝集蛍光性色素の CD 上への導入による CD の動的な特性評価と、有機フィラーの添加による RCP の高強度化について述べ、CD 含有 VSC を用いる RCP のさらなる応用の可能性について述べる。

第 5 章では各章で得られた結果を総括し、将来を展望する。

参考文献

1. (a) 長田義仁, 梶原莞爾, *普及版ゲルハンドブック*, エヌ・ティー・エス **2003**, 4-8; (b) 長田義仁, 梶原莞爾, *普及版ゲルハンドブック*, エヌ・ティー・エス **2003**, 9-16.

2. (a) T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, U.-i. Chung, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5379-5384; (b) H. Kamata, Y. Akagi, Y. Kayasuga-Kariya, U.-i. Chung, T. Sakai, *Science* **2014**, *343*, 873-875.

3. (a) J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Y. Osada, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1155-1158; (b) J. P. Gong, *Science* **2014**, *344*, 161-162.

4. (a) K. Haraguchi, T. Takehisa, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1120-1124; (b) K. Haraguchi, T. Takehisa, S. Fan, *Macromolecules* **2002**, *35*, 10162-10171; (c) K. Haraguchi, *Macromol. Symp.* **2007**, *256*, 120-130; (d) K. Haraguchi, H.-J. Li, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 2328-2340.

5. Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2010**, *463*, 339-343.

6. T. L. Sun, T. Kurokawa, S. Kuroda, A. B. Ihsan, T. Akasaki, K. Sato, M. A. Haque, T. Nakajima, J. P. Gong, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 932-937.

7. P. G. de Gennes, *Physica A* **1999**, *271*, 231-237.

8. Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485-487.

9. H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843-945.

10. (a) Y. Delaviz, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4859-4862; (b) H. W. Gibson, D. S. Nagvekar, J. Powell, C. Gong, W. S. Bryant, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15197-15207; (c) C. Gong, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8585-8591.

11. C. Gong, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5862-5866.

12. K. Miki, Y. Inamoto, S. Inoue, T. Uno, T. Itoh, M. Kubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5882-5890.

13. T. Ogoshi, T. Aoki, S. Ueda, Y. Tamura, T.-a. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6607-6609.

14. F. Yoshio, H. Toshihide, T. Akiyoshi, K. Nobuhiro, T. Toshikazu, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 18-19.

15. T. Oku, Y. Furusho, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 966-969.

16. Y. Koyama, T. Yoshii, Y. Kohsaka, T. Takata, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 835-842.

17. (a) Y. Kohsaka, K. Nakazono, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4872-4875; (b) K. Iijima, Y. Kohsaka, Y. Koyama, K. Nakazono, S. Uchida, S. Asai, T. Takata, *Polym. J.* **2014**, *46*, 67-72.

18. M. Zhang, D. Xu, X. Yan, J. Chen, S. Dong, B. Zheng, F. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7011-7015.

19. M. Ogawa, A. Kawasaki, Y. Koyama, T. Takata, *Polym. J.* **2011**, *43*, 909-915.

20. M. Ogawa, H. Sogawa, Y. Koyama, T. Takata, *Polym. J.* **2015**, *47*, 580-584.

21. J. Sawada, D. Aoki, S. Uchida, H. Otsuka, T. Takata, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 598-601.

22. 打田聖, 澤田隼, 飯島圭祐, 青木大輔, 中薗和子, 高田十志和, *高分子論文集* **2015**, *72*, 93-103.

23. M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875-1917.

24. A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2821-2823.

25. A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325-327.

26. J. Araki, K. Ito, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1456-1473.

27. A. Harada, J. Li, T. Nakamitsu, M. Kamachi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7524-7528.

28. A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3192-3196.

29. A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Polym. Adv. Technol.* **1997**, *8*, 241-249.

30. K. A. Udachin, L. D. Wilson, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12375-12376.

31. A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1994**, *370*, 126-128.

32. A. Harada, M. Okada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8406-8411.

33. A. Harada, S. Suzuki, T. Nakamitsu, M. Okada, M. Kamachi, *KOBUNSHI RONBUNSHU* **1995**, *52*, 594-598.

34. M. Okada, M. Kamachi, A. Harada, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7202-7207.

35. T. Michishita, M. Okada, A. Harada, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 764-767.

36. J. Li, X. Li, Z. Zhou, X. Ni, K. W. Leong, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7236-7237.

37. J. Li, X. Li, K. C. Toh, X. Ni, Z. Zhou, K. W. Leong, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8829-8831.

38. G. Kali, H. Eisenbarth, G. Wenz, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 67-72.

39. C. Zhao, Y. Domon, Y. Okumura, S. Okabe, M. Shibayama, K. Ito, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S2841-S2846.

40. G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, G. Hadziioannou, *Polymer* **2005**, *46*, 8494-8501.

41. J. Watanabe, T. Ooya, K. D. Park, Y. H. Kim, N. Yui, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* **2000**, *11*, 1333-1345.

42. T. Karino, Y. Okumura, K. Ito, M. Shibayama, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6177-6182.

43. G. Fleury, G. Schlatter, C. Brochon, C. Travelet, A. Lapp, P. Lindner, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **2007**, *40*, 535-543.

44. Y. Shinohara, K. Kayashima, Y. Okumura, C. Zhao, K. Ito, Y. Amemiya, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7386-7391.

45. K. Ito, *Polym. J.* **2007**, *39*, 489-499.

46. K. Kato, T. Yasuda, K. Ito, *Macromolecules* **2013**, *46*, 310-316.

47. K. Kato, Y. Okabe, Y. Okazumi, K. Ito, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16180-16183.

48. T. Murakami, B. V. K. J. Schmidt, H. R. Brown, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7774-7781.

49. K. Iwaso, Y. Takashima, A. Harada, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 625-632.

50. J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Soft Matter* **2008**, *4*, 245-249.

51. X. Li, H. Kang, J. Shen, L. Zhang, T. Nishi, K. Ito, C. Zhao, P. Coates, *Polymer* **2014**, *55*, 4313-4323.

52. J. Araki, N. Sainou, *Polymer* **2015**, *74*, 133-143.

53. (a) A. B. Imran, T. Seki, T. Kataoka, M. Kidowaki, K. Ito, Y. Takeoka, *Chem. Commun.* **2008**, *41*, 5227-5229; (b) A. B. Imran, T. Seki, K. Ito, Y. Takeoka, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1975-1980.

54. A. Bin Imran, K. Esaki, H. Gotoh, T. Seki, K. Ito, Y. Sakai, Y. Takeoka, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1-8.

55. A. Garavand, A. Dadkhah Tehrani, *Carbohydr. Polym.* **2016**, *152*, 196-206.

56. H. Zhou, Y. Wang, Z. Zheng, X. Ding, Y. Peng, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6372-6374.

57. N. Kihara, K. Hinoue, T. Takata, *Macromolecules* **2005**, *38*, 223-226.

58. T. Arai, K. Jang, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5917-5923.

59. (a) T. Arai, Y. Ozawa, S. Shoshi, T. Takata, Y. Koyama, K. Jang, *Japan Patent* **2012**, JP 2012_188524 A; (b) T. Arai, Y. Ozawa, S. Shoshi, T. Takata, Y. Koyama, K. Jang, *Japan Patent* **2012**, JP 2012_188523 A.

60. 平成 25 年度 張琴姫 博士論文（東京工業大学).

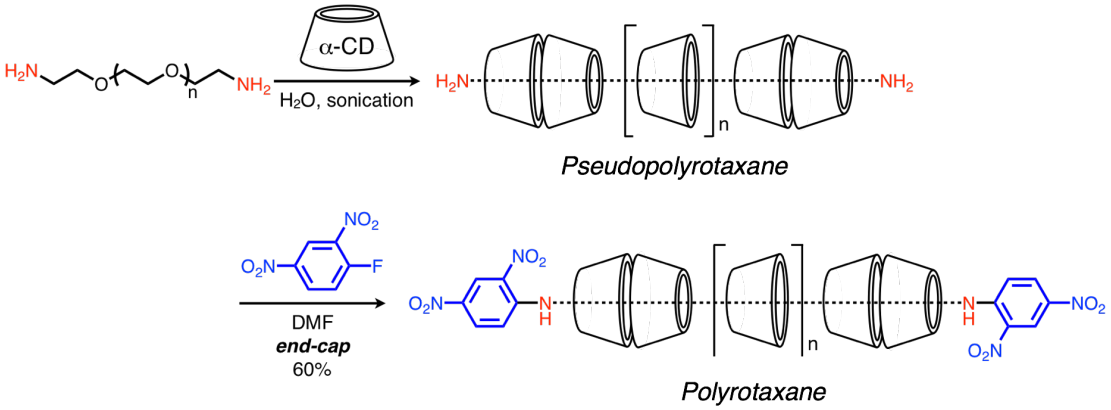
第 2 章

α-シクロデキストリン二量体および三量体を輪成分とするビニル型超分子架橋剤の構造とそれを用いて得られるロタキサン架橋高分子の特性

第１節　緒言

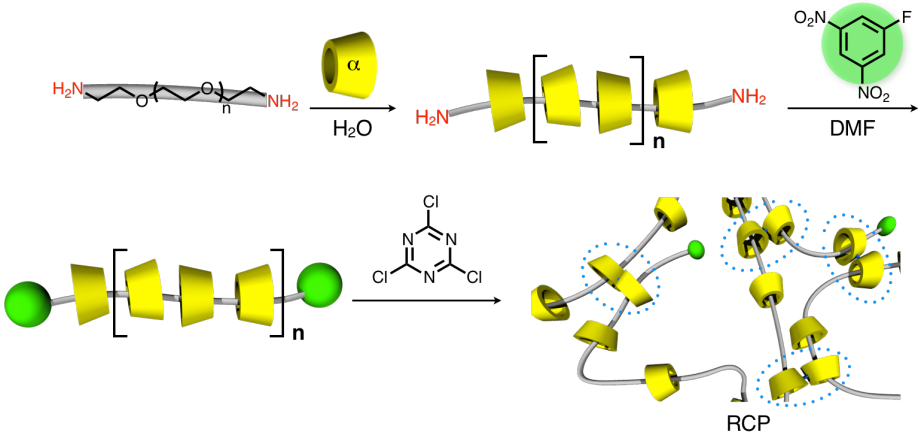
序章で述べたように、ロタキサン架橋高分子(RCP)は架橋点において高分子鎖が可動であるという特徴のため、高い膨潤性や優れた応力緩和特性、復元力などを併せ持っており、新たな高分子材料としての展開が期待されている。CD を架橋点に有する RCP (CD 含有 RCP)の合成にはポリロタキサンを形成した後に CD 同士を連結する手法がよく知られている。CD を輪成分とするポリロタキサンの合成は、原田らによって最初に報告された。原田らは、両末端をアミノ化した PEG(分子量 約 3400)を軸成分、α-CD を輪成分としてそれぞれ用い、CD の飽和水溶液に PEG の水溶液を加えることで擬ポリロタキサンを形成し、これを DMF 中で 2,4-ジニトロフルオロベンゼンと室温で一晩反応させることで軸末端に嵩高い置換基を導入している。これにより、輪成分が抜け出なくなり、ポリロタキサンが得られる(***Scheme 2-1***)。[1]

Scheme 2-1. Synthesis of polyrotaxane using α-CD and PEG as a wheel and an axle component, respectively.



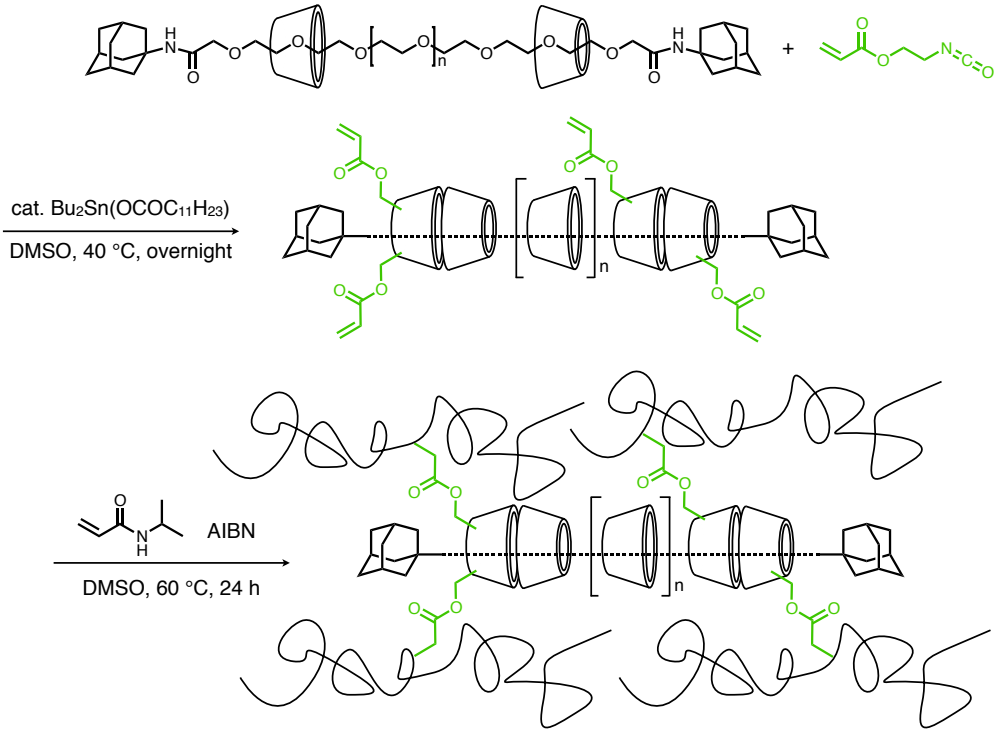
さらに、伊藤らは ***Scheme 2-1*** に示す手法で得られたポリロタキサンを 1M NaOH 中で塩化シアヌルと反応させ、CD の水酸基同士を結合することによって 8 の字型の架橋点を有する”環動ゲル”を合成した(***Scheme 2-2***)。[2] これは CD 含有ポリロタキサンを用いて RCP を合成した世界初の例である。こうして得られる RCP は高い膨潤性や応力緩和特性といった特異な物性を示すことが明らかとなっているが、[3] 用いることができる高分子鎖が PEG に限られること、および構成成分がポリロタキサンのみからなるため物性を幅広く制御することが難しく、材料としての応用が制限されるという問題点がある。

Scheme 2-2. Synthesis of slide-ring gel.



一方こうしたポリロタキサンを架橋剤に用いた例として、竹岡らはポリロタキサン中の CD にビニル基を導入し、それを *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)のラジカル重合系に添加することで、ビニル型 RCP が得られることを報告している(***Scheme 2-3***)。[4] 環動ゲルが幹ポリマーとなる PEG に可動性を付与しているのに対し、竹岡らが報告した RCP は架橋点まわりに可動性を付与しており (***Figure 2-1***)、またこうした架橋様式でも伸張性や強度、さらには幹ポリマーである PNIPAM の温度応答特性も向上することが明らかとなっている。

Scheme 2-3. Synthesis of PNIPAM gel using polyrotaxane as a cross-linker.



また、伊藤らはポリロタキサン中の CD からε-カプロラクトンを開環重合し、それらを連結することで、ロタキサン架橋された「環動エラストマー」が得られることを報告している (***Scheme 2-4***)。[5] 得られたポリマーの重量としてはポリ(ε-カプロラクトン)由来のものの割合が大きくなっているものの、架橋様式としては ***Figure 2-1***(a)に示したものと類似しており、CD どうしを高分子鎖で連結し架橋点とした環動材料とみなすことができる。

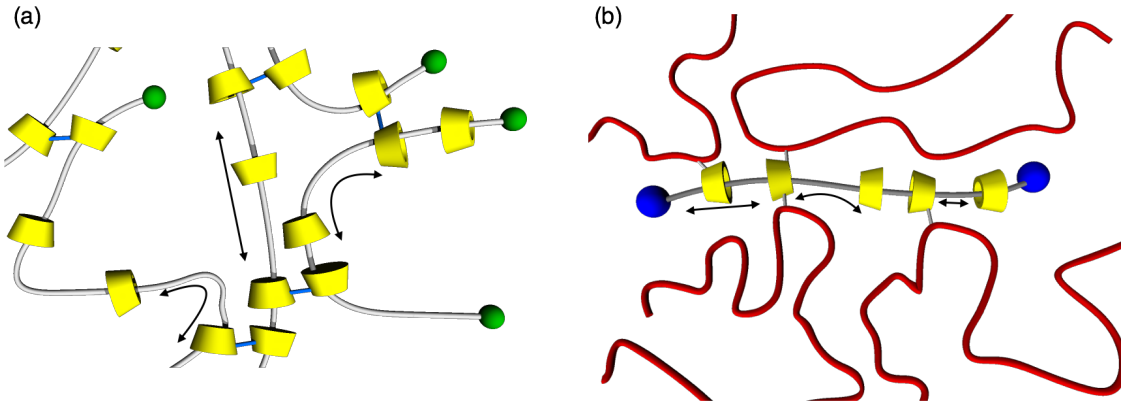
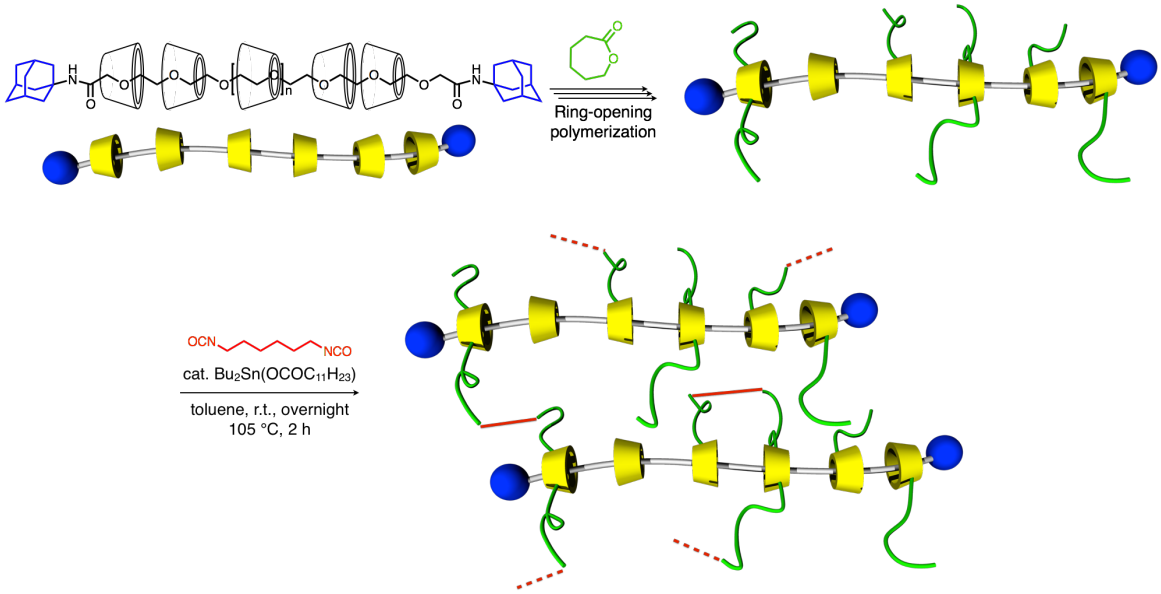


Figure 2-1. Difference of cross-linking style of (a) slide-ring gel and (b) RCP reported by Takeoka *et al*. [4] Slide-ring gel cross-links trunk polymers directly to generate the mobility of the whole trunk polymer, while cross-link style like (b) endows the cross-link points with the mobility.

Scheme 2-4. Synthesis of slide-ring elastomer.



これらの手法により様々なビニルポリマー、あるいは水酸基から重合可能なポリマーに対しロタキサン架橋構造が導入できることが示されたが、どちらも CD 含有ポリロタキサンを出発物質としており、一度 CD 含有ポリロタキサンを合成するために末端封鎖反応を

行う必要がある。さらに、CD 上の水酸基がランダムに架橋に関与しているため、3 個以上の CD が連結され、共有結合と類似の可動域が制限された架橋構造を形成する可能性もある (***Figure 2-2***)。そこで高田らは、CD の水酸基を一つ残して全てメチル化したものを輪成分として用いたポリロタキサンの合成とそれを用いる RCP の合成について報告している(***Scheme 2-5***)。[6] この手法であれば上記の問題を解決できるが、軸成分として用いたポリマーの分子量が小さく、特異な物性の発現は確認されていない。

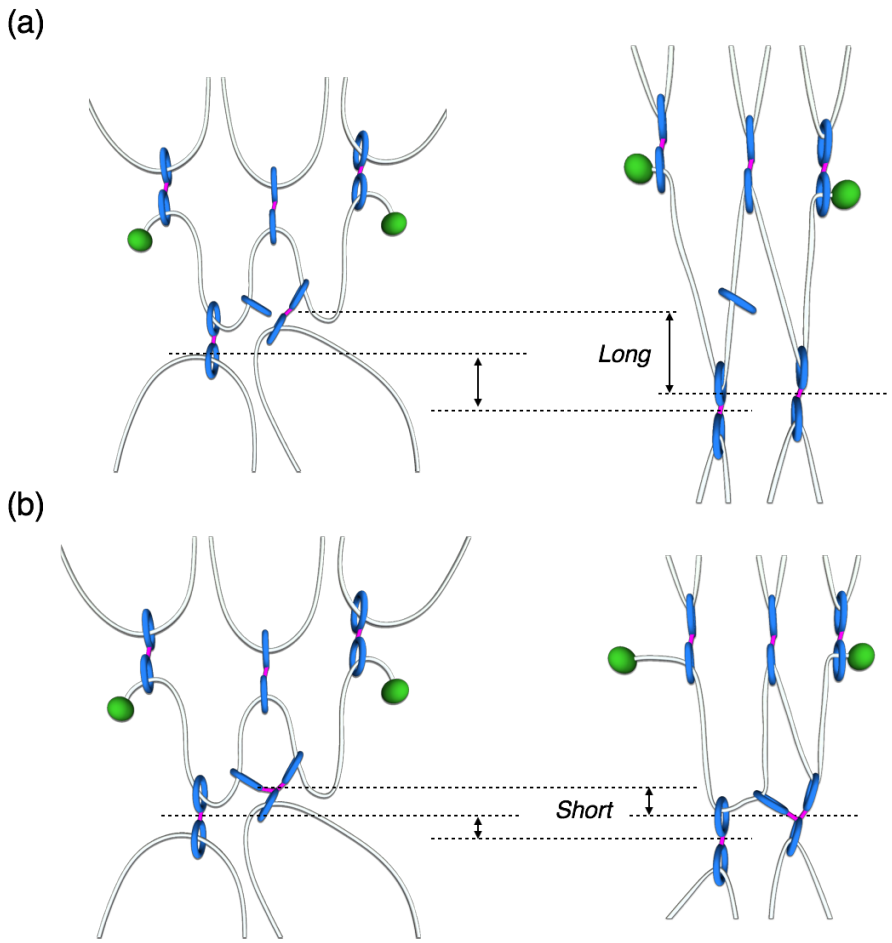
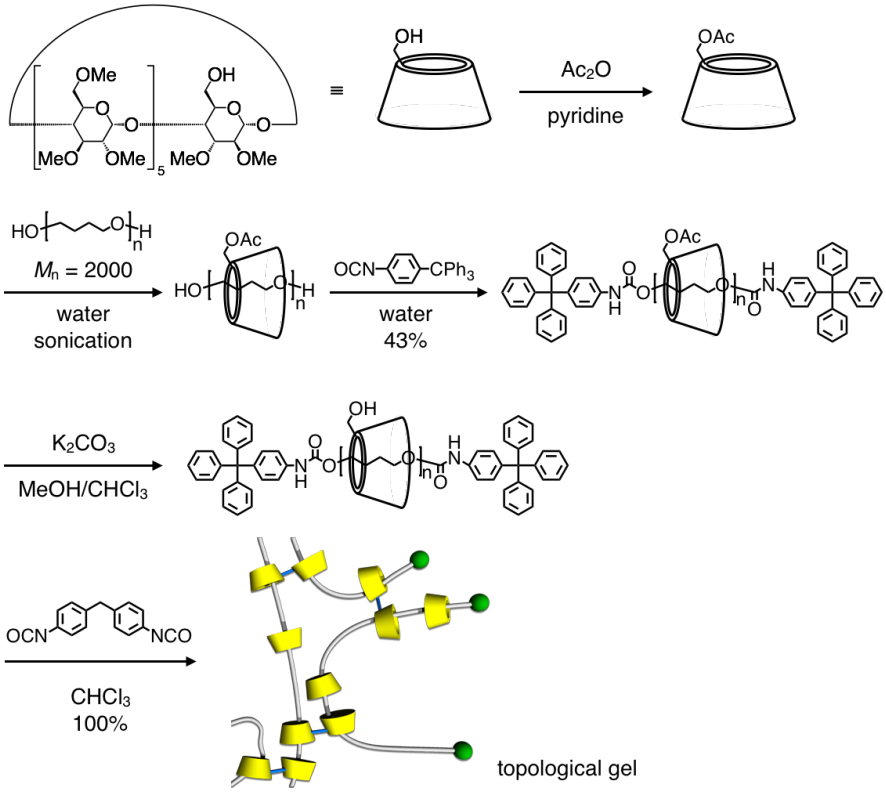


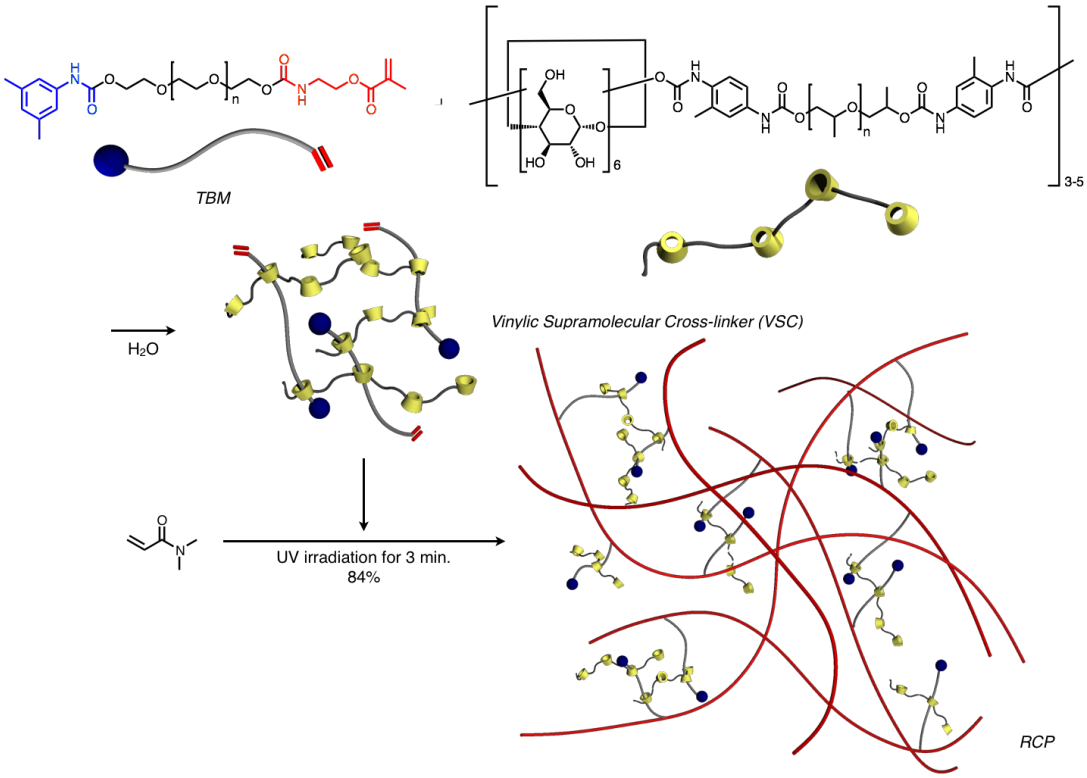
Figure 2-2. Schematic comparison between (a) rotaxane network with a free ring and (b) rotaxane network with triply-cross-linked rings. (a) Free ring hardly affects the stretchability of the network polymer, while (b) triply-cross-linked point restricts the mobility of the polymer chain, resulting in showing CCP-like response to tensile stress.

さらに高田らは末端封鎖反応を必要としないロタキサン架橋剤として、α-CD のオリゴマーと片末端を封鎖した PEG 型のマクロモノマー(terminal bulky macromonomer, TBM)を水中で混合することで架橋された構造を有する超分子架橋剤(Vinylic Supramolecular Cross-linker, VSC)を合成し、この架橋剤をビニルモノマーの重合系に添加することで簡便に RCP が得られることを報告している(***Scheme 2-6***)。[7]

Scheme 2-5. Synthesis of topological gel using mono-hydroxy α-CD as a wheel component of polyrotaxane.



Scheme 2-6. Synthesis of RCP using VSC consisting of α-CD oligomer and terminal bulky macromonomer as a cross-linker.



輪成分であるα-CD のオリゴマーは簡便に合成でき、様々なビニルポリマー中にロタキサン架橋を導入することができるといった点から、本手法は有用であると言える。さらにこのロタキサン架橋剤を用いることで得られる RCP は、従来の CCP と比べ高い延伸性を示すことなども明らかとなった。しかし、CD オリゴマーはα-CD とジイソシアネート型のポリプロピレングリコールとの反応によって合成しているため、簡便に得ることができる反面、分岐や環状といった構造を有しており、それゆえ得られる超分子架橋剤の構造が不明瞭であった。そのため、架橋剤の構造と得られる架橋体の物性との相関についての詳細な解析には至っていない。従って、本系におけるロタキサン架橋構造を明確化し、得られる RCP の物性を精査することは、ビニルポリマーに対し望んだ物性を簡便に付与するという観点から非常に重要である。

こうした背景から本章では、CD ユニット数が明確なα-CD 多量体を用いて得られる超分子架橋剤の構造と、それを用いて得られる RCP の特性について精査した。

第２節　結果と考察

明確なユニット数を有するα-CD 多量体の合成のためには、CD 上にある 18 個の水酸基のうち 1 箇所を置換し、得られた修飾 CD をコアとなる分子と連結することで二量化ないし三量化を行うことが望ましい。さらに CD の溶解性の問題もあるため、CD の修飾や連結には水や高極性の有機溶媒中で行える反応を用いる必要がある。一方、水中でも高効率で進行する反応として銅触媒存在下でのアジド–アルキンの 1,3-双極子付加環化反応が挙げられる。[8] 本節では既知のモノ置換 CD 合成法[9]とα-CD のアジド–アルキンの 1,3-双極子付加環化反応を組み合わせることで、α-CD の二量化反応を検討した。また、その手法を三量化に応用し、構造明確なα-CD 多量体を用いる超分子架橋剤の合成および RCP 合成を行った (***Figure 2-3***)。得られた超分子架橋剤の解析には diffusion ordered spectroscopy (DOSY)を、RCP の物性評価には膨潤度試験および引張試験を用い、それぞれの結果から超分子架橋剤の構造とそれが架橋体の物性に及ぼす効果について精査した。

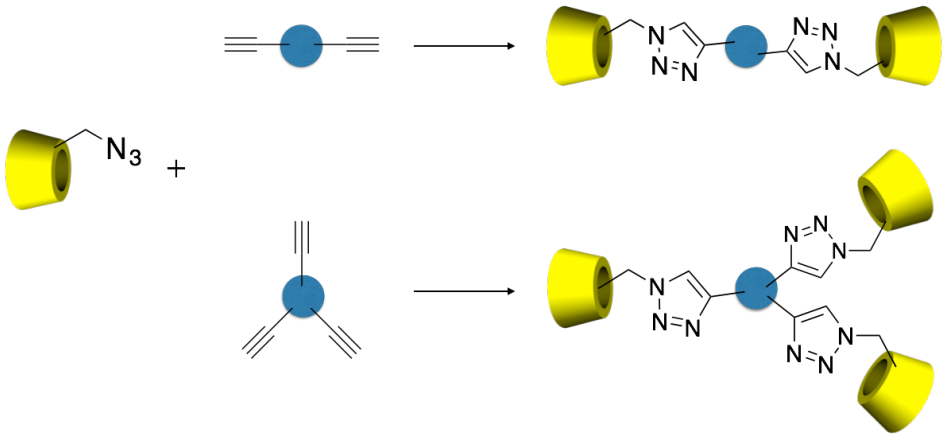
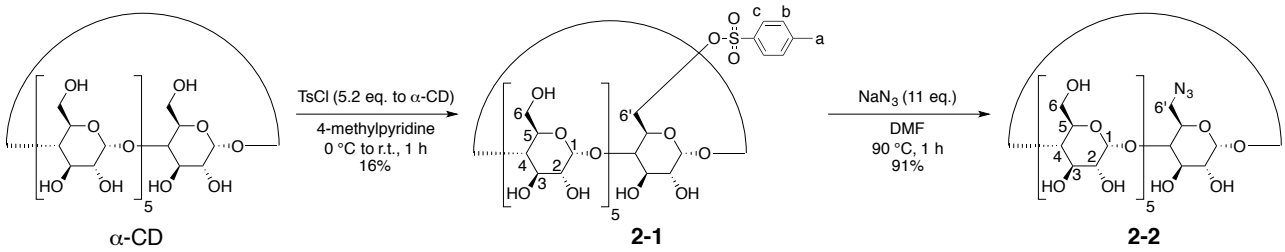


Figure 2-3. Concept for the syntheses of α-CD dimer and trimer.

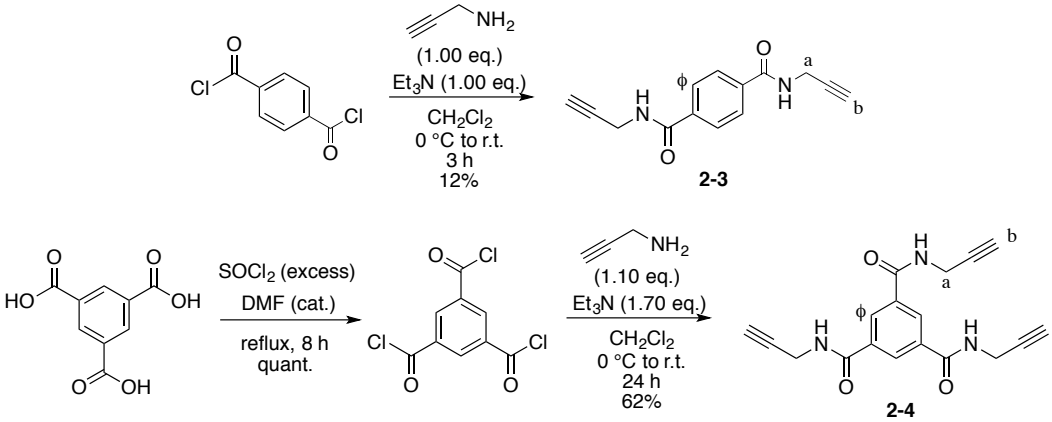
第１項　α-CD 二量体および三量体並びに PEG マクロモノマーの合成

モノ置換α-CD の合成法の中でも、特にトシル化については多くの報告があり、得られるトシル体は汎用性も高い。そこで、***Scheme 2-7–2-9*** に示す手順によりモノ-6-*O*-(*p*-トルエンスルホニル) -α-シクロデキストリンを経由するα-CD 二量体 **2-5** およびα-CD 三量体 **2-6** の合成を行った。[9 10 11] ***Scheme 2-7*** に従いモノアジドα-CD **2-2** を合成し、それを二官能性のアルキン **2-3** あるいは三官能性のアルキン **2-4** と水／メタノール混合溶媒中で銅を触媒としたアルキン–アジドのクリック反応により連結することでα-CD 二量体 **2-5** およびα-CD 三量体 **2-6** をそれぞれ高収率で得た。なお、反応の最終段階でメタノールを共溶媒として用い、かつ還流条件で反応を行っているのはアルキン **2-3** および **2-4** の溶解性が低く、希釈条件で反応を行う必要があったためである。**2-5** および **2-6** の生成は ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ESI-TOF MS により行った。このうち ^{1}H NMR スペクトルを ***Figure 2-4*** に示す。

Scheme 2-7. Synthesis of mono-6-azido-6-deoxy-α-CD **2-2**.



Scheme 2-8. Syntheses of dialkyne **2-3** (upper) and trialkyne **2-4** (lower).



Scheme 2-9. Syntheses of α-CD dimer **2-5** (upper) and α-CD trimer **2-6** (lower).

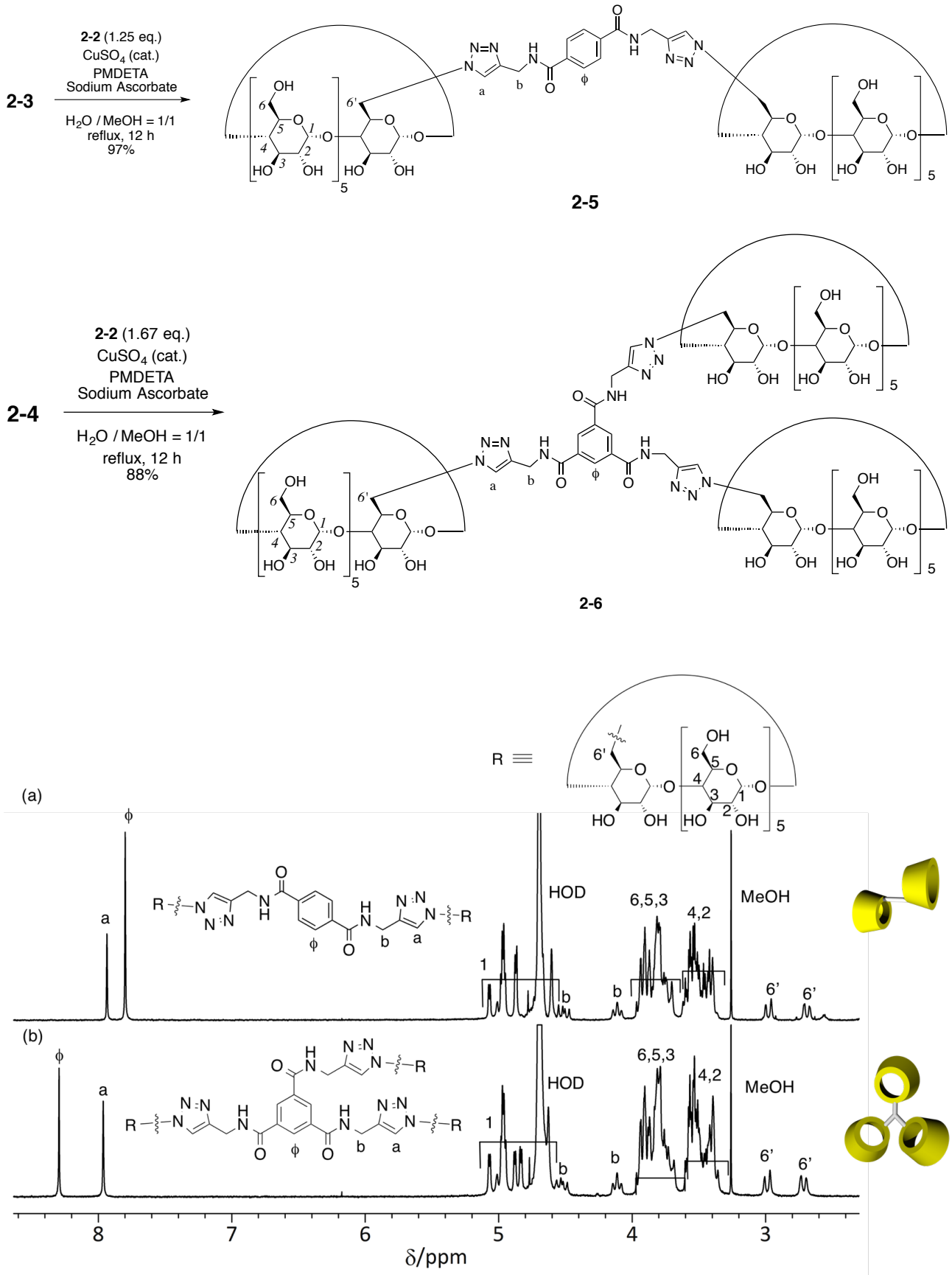
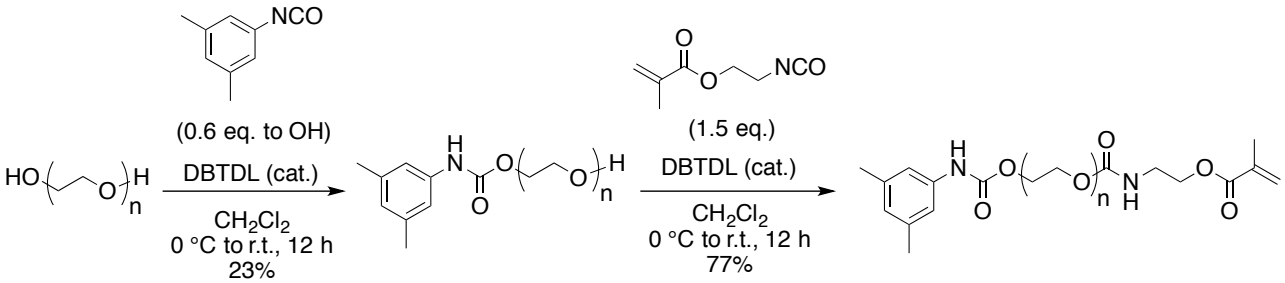


Figure 2-4. ^{1}H NMR spectra of (a) **2-5** and (b) **2-6** (400 MHz, 298 K, D_2O).

Figure 2-4 に示すように、全てのピークが明確に帰属できることから **2-5** および **2-6** の生成を確認した。一方、PEG 型のマクロモノマー (**TBM$_{PEG}$**)についても既報 [12] を参考に合成を行った (***Scheme 2-10***)。

Scheme 2-10. Synthesis of **TBM$_{PEG}$**.



両末端に水酸基を有する M_n = 1000 の PEG に対し 3,5-ジメチルフェニルイソシアネートを反応させることで、片末端にα-CD の抜け止めとなる嵩高い置換基を有する PEG を得た。続いてこれを 2-イソシアナトエチルメタクリレートと反応させることで、片末端に CD の抜け止めとなるかさ高い置換基を、もう片末端に重合性官能基であるメタクリロイル基を有するマクロモノマー**TBM$_{PEG}$** を合成した。生成は ^{1}H NMR および MALDI-TOF MS により確認した(***Figure 2-5***, ***2-6***)。

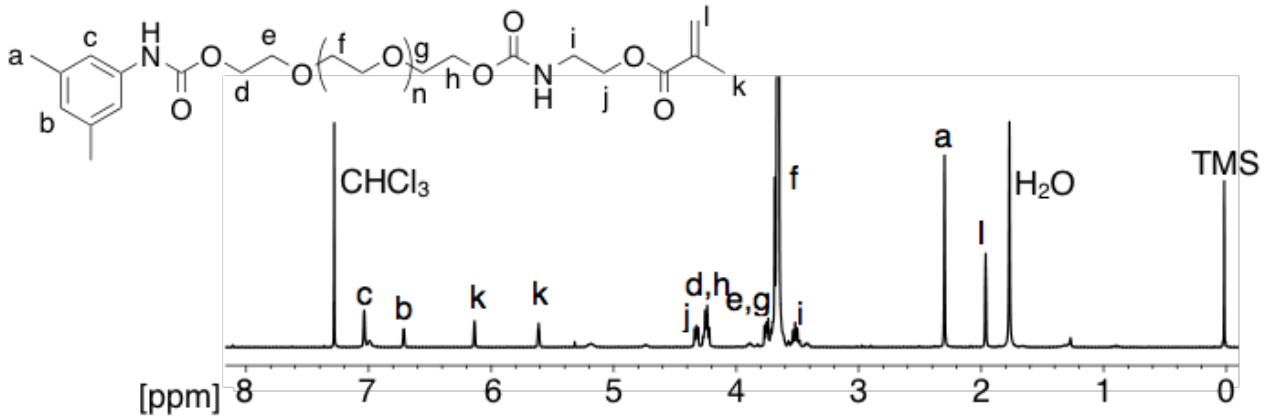


Figure 2-5. ^{1}H NMR spectrum of **TBM$_{PEG}$** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$).

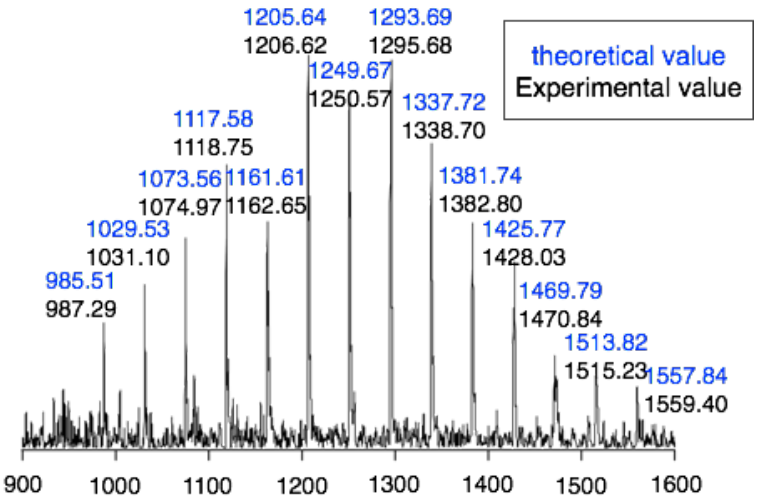


Figure 2-6. MALDI–TOF MS spectrum of **TBM$_{PEG}$** (matrix: dithranol).

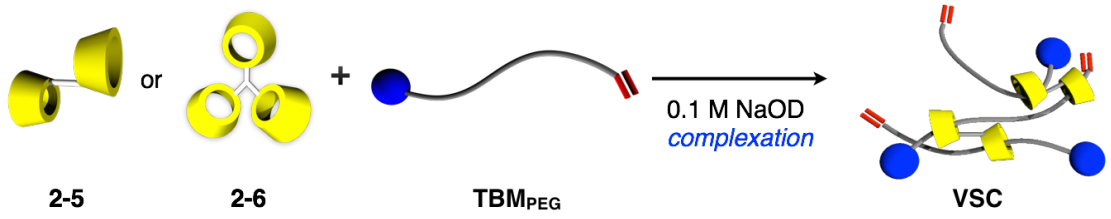
^{1}H NMR のすべてのシグナルが明確に帰属でき、かつ MALDI–TOF MS からは理論分子量に一致するピークがエチレングリコールの繰り返し単位間隔で検出されたことから、**TBM$_{PEG}$** の生成を確認した。

以上、本項ではα-CD 二量体 **2-5** および三量体 **2-6**、並びにマクロモノマー**TBM$_{PEG}$** を合成した。次項では超分子架橋剤の形成とその構造解析を行った結果について記述する。

第 2 項　DOSY NMR を用いる超分子架橋剤の構造解析

α-CD オリゴマーと TBM からなる超分子架橋剤 (VSC)は調製が簡便である一方で、その構造が不明瞭であるため架橋体にどのような効果を与えるかについてはこれまで明確に議論されていない。特に構造解明の妨げとなっているのが、末端封鎖反応が困難であるという点であり、そのため単離精製して VSC の構造を解析することができない。また、超分子架橋剤はその動的な特性から、希釈条件にしたり他の溶媒を加えたりすると構造が変化してしまう。従って、GPC や DLS のような分析方法で超分子架橋剤の構造を正しく見積もることはできない。一方、DOSY は溶液状態での溶質の拡散係数を算出する手法であり、測定に際して希釈条件等を必要としないため、本系で用いる架橋剤のような集合体を解析する手法として適していると考えられる。そこで、本項では超分子架橋剤の構造を DOSY によって解析し、超分子架橋剤の構造の濃度依存性および CD オリゴマーの構造依存性について精査した。***Scheme 2-11*** に従い、α-CD 二量体 **2-5** ないしは三量体 **2-6** を輪成分、**TBM$_{PEG}$** を軸成分として超分子架橋剤(VSC)の溶液を調製した。

Scheme 2-11. VSC formation using α-CD dimer / trimer and macromonomer in water.



なお、各成分の濃度は架橋体を合成する際の濃度と同一にし、CD の溶解性向上および CD どうしの凝集防止のため 0.1 M の重水素化された水酸化ナトリウム水溶液を溶媒として用いた。VSC 形成の詳細および DOSY 測定により得られた拡散係数、流体力学半径の値を ***Table 2-1*** に、また **2-5**, **2-6**, **TBM$_{PEG}$** および各 VSC の流体力学半径を ***Figure 2-7*** に、それぞれ示す。***Figure 2-7*** は横軸に **TBM$_{PEG}$** の濃度、縦軸に **TBM$_{PEG}$** と **2-5** および **2-6** を混合した際に得られる各 VSC の流体力学半径 (**2-5** と **TBM$_{PEG}$** は△、**2-6** と **TBM$_{PEG}$** は○)をプロットしている。**2-5**、**2-6**、**TBM$_{PEG}$** 単体の流体力学半径についてはそれぞれ＋、×、□で表している。また、流体力学半径の算出には以下に示す Stokes-Einstein の式を用いた。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad (2-1)$$

ここで、 D, k_B, T, η, r はそれぞれ拡散係数 [m^2/s]、 ボルツマン定数、絶対温度、 溶媒の粘度 (H_2O: 0.890 mPa·s)、 溶質分子の流体力学半径を表している。

Figure 2-7 から、得られた VSC は自身を構成する各コンポーネントよりも高い流体力学半径を示すことが明らかとなり、α-CD 二量体 **2-5** ないし三量体 **2-6** は水中で **TBM$_{PEG}$** と何らかの集合体を形成していることが示された。また、VSC どうしの流体力学半径の大きさを比較すると高濃度であればあるほど大きな流体力学半径を示していることが見て取れる。さらに同一濃度で比較すると、α-CD 二量体を用いるよりも三量体を用いる方が大きな集合体を形成している。これは、α-CD 三量体がより多くの **TBM$_{PEG}$** と擬ロタキサンを形成しやすい(単純に 1 つの CD に対し 1 本の PEG が貫通して擬ロタキサン構造を取るとしても、α-CD 二量体は 2 本の PEG と集合体を形成するのに対しα-CD 三量体は 3 本の PEG と集合体を形成する)ためであると考えられる。これらの結果から、各条件下での VSC の構造は ***Figure 2-8*** のようになっていることが推測される。

Table 2-1. Conditions for VSC formation and their size estimated by DOSY measurements.

Entry	Material	Obtained VSC	Conc. of TBM [μmol/L]	Conc. of α-CD oligomer [μmol/L]	Diffusion Const. [m^2/s]	Hydrodynamic radius [nm]
1	**2-5** **TBM_{PEG}**	**VSCα²-1**	28	14	1.60×10^{-10} 2.00×10^{-10}	1.40 1.13
2	**2-5** **TBM_{PEG}**	**VSCα²-2**	42	28	1.41×10^{-10} 1.65×10^{-10}	1.60 1.36
3	**2-5** **TBM_{PEG}**	**VSCα²-3**	69	35	0.969×10^{-10} 1.19×10^{-10}	2.32 1.89
4	**2-6** **TBM_{PEG}**	**VSCα³-1**	28	9.3	1.34×10^{-10} 1.84×10^{-10}	1.68 1.22
5	**2-6** **TBM_{PEG}**	**VSCα³-2**	42	14	1.13×10^{-10} 1.49×10^{-10}	1.99 1.50
6	**2-6** **TBM_{PEG}**	**VSCα³-3**	69	23	0.881×10^{-10} 1.17×10^{-10}	2.55 1.93
7	**2-5**	–	–	2.2	1.88×10^{-10}	1.31
8	**2-6**	–	–	1.5	1.55×10^{-10}	1.58
9	**TBM_{PEG}**	–	3.8	–	2.21×10^{-10}	1.11

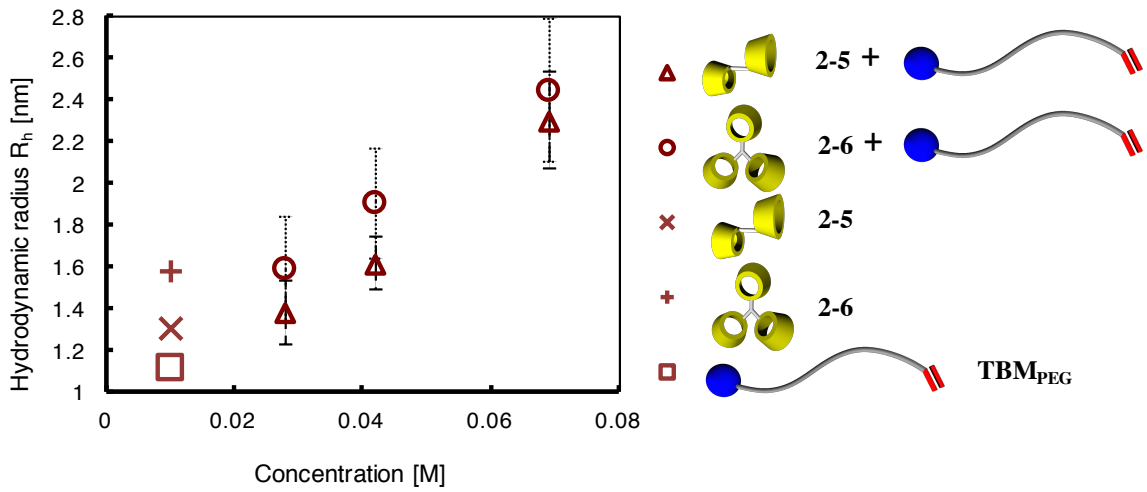


Figure 2-7. Hydrodynamic radii of **VSC**s and their components.

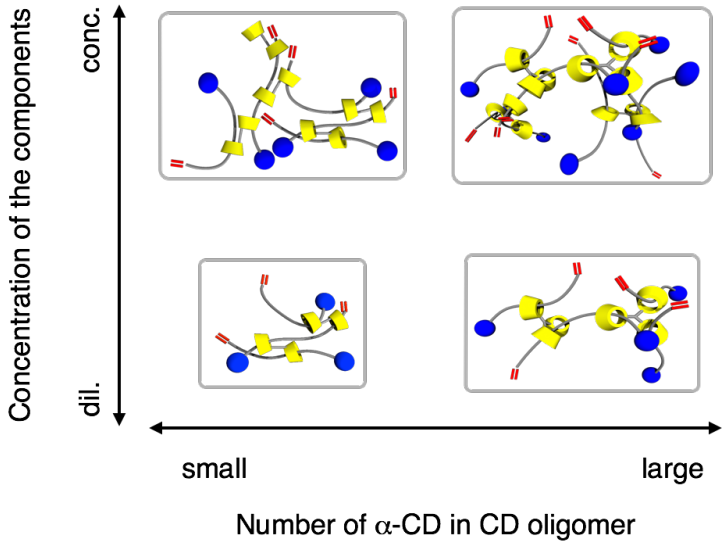


Figure 2-8. Plausible structures of VSCs dependent on concentration and the number of α-CD in CD oligomer.

さらに、VSC の構造がどれだけ動的な特性を有しているのかについて検討すべく、**2-5** と **TBM$_{PEG}$** を用いて **VSCα^2-1** と **VSCα^2-3** との濃度条件下に交互に置き、各状態での DOSY を測定した。その結果を ***Figure 2-9*** に示す。ただし、いずれの測定も調製後 30 分～1 時間程度で行った。

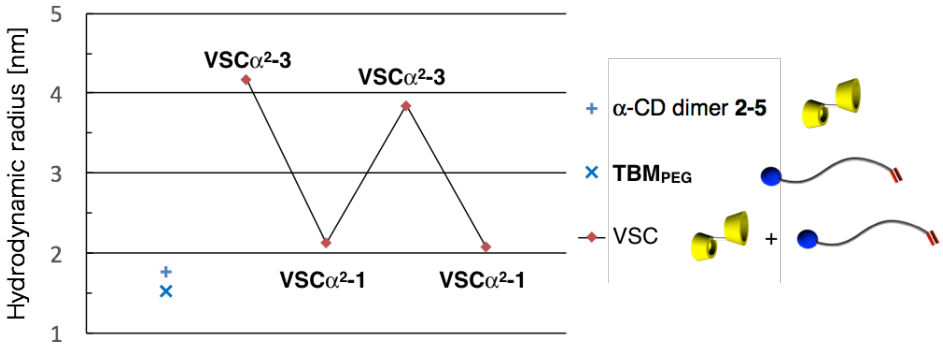


Figure 2-9. Hydrodynamic radii of VSCs depending on the concentration of the components.

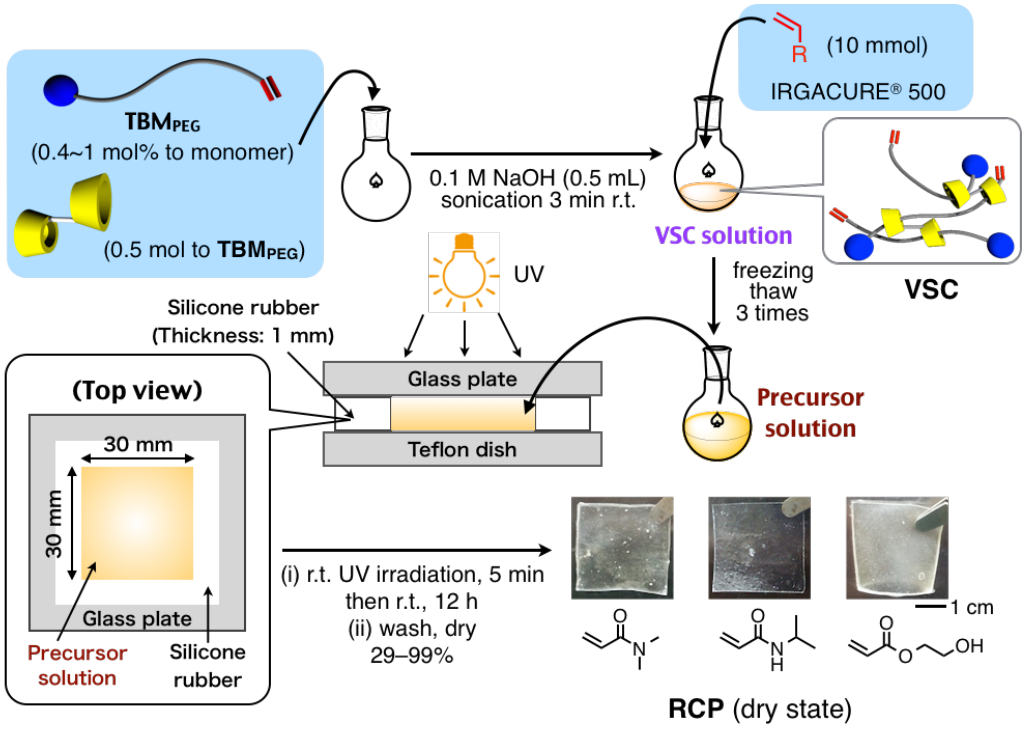
測定の結果、VSC のサイズはコンポーネントの濃度に応じてほぼ可逆的かつ速やかに変化することが示された。なお、***Table 2-1*** に示した流体力学半径の値と今回の測定で得られた値に大きな差があるが、これは測定に用いた装置が異なっているためであり、相対的な値を評価する上では問題はないと考えられる。

以上の検討より、α-CD 二量体 **2-5** および三量体 **2-6** は **TBM$_{PEG}$** と水中で混合することで超分子架橋剤を与えること、ならびにその構造が各コンポーネントの濃度や CD オリゴマーを構成するユニット数に依存すること、さらにその構造が外部環境の変化に応じて速やかに変化することが示された。

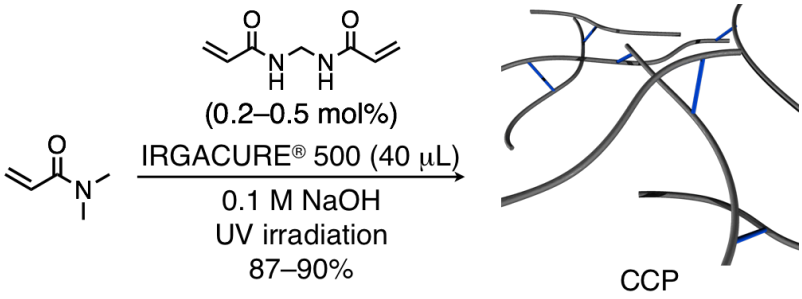
第 3 項　α-CD 二量体および三量体を輪成分として用いるビニル型 RCP の合成と特性評価

前項で得られた知見をもとに、**TBM$_{PEG}$** とα-CD 二量体 **2-5** および三量体 **2-6** を VSC の構成成分として用い、RCP の合成検討を行った。例として、α-CD 二量体 **2-5** と **TBM$_{PEG}$** を用いる RCP の合成について ***Scheme 2-12*** に示す。α-CD 二量体 **2-5** と **TBM$_{PEG}$** を 0.1 M NaOH 中で混合、超音波照射することで超分子架橋剤を得た。ここに *N,N*-ジメチルアクリルアミド (DMAA)およびラジカル重合の光開始剤である IRGACURE® 500 を加えて UV を 5 分間照射した後に 12 時間静置することで固体を得た。得られた固体を水、アセトン、メタノール、THF にこの順に浸漬させ未反応成分を取り除いたのちに乾燥させることで RCP を得た。また、この他にも **2-6** と **TBM$_{PEG}$** の混合物を架橋剤として用いた場合や、ビニルモノマーとして *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)や 2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) を用いた場合にも同様に RCP が得られた。このことは、**TBM$_{PEG}$** と **2-5** あるいは **2-6** からなる VSC がビニルポリマーの架橋に幅広く適用できることを示す結果である。また、***Scheme 2-12*** 中の写真はそれぞれ、写真の下に示したビニルモノマーを用いて得られた架橋体のフィルム(乾燥時)を撮影したものである。各架橋体の合成結果の詳細については ***Table 2-2*** に示す。なお、物性比較のために *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド(BIS)を架橋剤として用いた共有結合型架橋高分子(CCP)も RCP と同様の手順で併せて合成した (***Scheme 2-13***)。

Scheme 2-12.　Synthesis of RCP using **2-5** and **TBM$_{PEG}$** as VSC components.



Scheme 2-13. Synthesis of CCP using *N*,*N*'-methylenebisacrylamide as a cross-linker.



得られた架橋体の名称には RCP か CCP かを記載したのちに、用いたモノマーの略称の頭文字を下付きで示してある(ただし DMAA をモノマーとして用いたものは無表記である)。さらに、架橋剤の仕込み濃度を変化させているものに関しては架橋体の名称の末尾に架橋剤の仕込み濃度である 0.2, 0.3, 0.5 mol%に対応した数字が記されている。なお、架橋剤の仕込み濃度を大きくした際に RCP の収率が低下しているが、これは高濃度条件下で架橋剤が凝集し架橋反応が効率よく進行しなかったためであると考えられる。

また、対照実験として CD 二量体、三量体の代わりに無置換のα-CD を用いた場合と、マクロモノマーを添加しない場合の 2 通りでそれぞれ重合反応を行った(***Scheme 2-14(a), (b)***)。

その結果、いずれも重合反応は進行するものの粘性の流体を与えるのみで、ゲル化反応は進行しなかった。これらの結果を考察すると、まず***Scheme 2-14(a)***の結果から、α-CD二量体や三量体とマクロモノマーが錯形成をすることによって初めてマクロモノマーが架橋剤として機能するようになり(VSC)、ゲル化が進行することがわかる。また、***Scheme 2-14(b)***の結果からは、用いたビニルモノマーはα-CD内孔に対して十分にかさ高く、偶然貫通によるゲル化が起こらないことがわかる。したがって、本系においてはCD二量体あるいは三量体とPEGマクロモノマーが形成するVSCによってのみ架橋反応が進行していることが明らかとなった。これ以降は、DMAAをモノマーとしたRCP(***Table 2-2***, entry 1–6)およびCCP(***Table 2-2***, entry 11–13)についてその物性を評価した結果について述べる。

Table 2-3 には、***Table 2-2***, entry 1–6 および 11–13 で合成した RCP と CCP のガラス転移温度 (T_g)、5%重量減少温度 (T_{d5})、ならびに引張試験によって見積もられた破断伸び、破断応力、ヤング率、および破断エネルギーをまとめている。まず、得られた架橋体の DSC を測定したところ、CCP の T_g が 119–120 °C で観測されたのに対し、RCP ではやや低い T_g (87–112 °C)が観測された。特に **RCPα^2-3** や **RCPα^3-3** が低い T_g を示していることから、架橋部位が可塑剤として機能していることが示唆された。一方で 5%重量減少温度 T_{d5} は CCP、RCP ともに 350 °C 程度かそれ以上であり(***Table 2-3***)、CD や PEG を用いることによる熱安定性の低下は見られなかった。

Table 2-2. Syntheses of cross-linked polymers.

Entry	Cross-linker (mg, μmol)		Conc. of **TBM$_{PEG}$** [M]	Monomer (g, mmol)	NaOH aq. (mL)	Obtained Gel	Yield (%)
1	**2-5** (22, 10)	**TBM$_{PEG}$** (27, 20)	0.028	DMAA (0.50, 5.0)	0.25	**RCPα^2-0.2**	66
2	**2-5** (22, 10)	**TBM$_{PEG}$** (27, 20)	0.042	DMAA (0.33, 3.3)	0.17	**RCPα^2-0.3**	71
3	**2-5** (22, 10)	**TBM$_{PEG}$** (27, 20)	0.069	DMAA (0.20, 2.0)	0.10	**RCPα^2-0.5**	64
4	**2-6** (22, 6.7)	**TBM$_{PEG}$** (27, 20)	0.028	DMAA (0.50, 5.0)	0.25	**RCPα^3-0.2**	62
5	**2-6** (22, 6.7)	**TBM$_{PEG}$** (27, 20)	0.042	DMAA (0.33, 3.3)	0.17	**RCPα^3-0.3**	65
6	**2-6** (22, 6.7)	**TBM$_{PEG}$** (27, 20)	0.069	DMAA (0.20, 2.0)	0.10	**RCPα^3-0.5**	41
7	**2-5** (66, 30)	**TBM$_{PEG}$** (54, 40)	0.028	NIPAM (1.1, 10)	0.50	**RCP$_N$α^2-0.2**	69
8	**2-5** (99, 45)	**TBM$_{PEG}$** (81, 60)	0.042	NIPAM (1.1, 10)	0.50	**RCP$_N$α^2-0.3**	50
9	**2-5** (165, 75)	**TBM$_{PEG}$** (135, 100)	0.069	NIPAM (1.1, 10)	0.50	**RCP$_N$α^2-0.5**	38
10	**2-5** (33, 15)	**TBM$_{PEG}$** (54, 40)	0.014	HEA (1.2, 10)	0.50	**RCP$_H$α^2-0.2**	99
11	BIS (3.1, 20)		–	DMAA (1.0, 10)	0.50	**CCP-0.2**	87
12	BIS (4.6, 30)		–	DMAA (1.0, 10)	0.50	**CCP-0.3**	89
13	BIS (7.7, 50)		–	DMAA (1.0, 10)	0.50	**CCP-0.5**	90

Scheme 2-14. Control experiments for the synthesis of RCP.

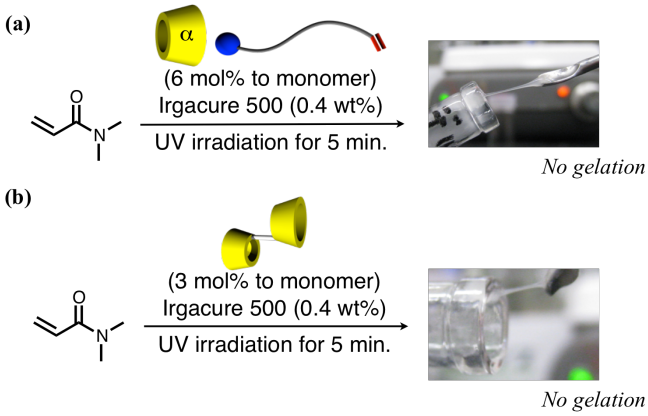


Table 2-3. Properties of **RCP**s and **CCP**s having polyDMAA as a trunk polymer.

Entry	Cross-linked polymer	T_g [°C]	T_{d5} [°C]	Breaking elongation [%][a)]	Breaking stress [MPa][a)]	Young's modulus [kPa][a)]	Fracture energy $\times 10^{-8}$ [J m^{-3}][a)]
1	**RCPα^2-0.2**	108	352	1390	2.61	6.53	14
2	**RCPα^2-0.3**	112	364	1750	2.05	6.62	16
3	**RCPα^2-0.5**	87	359	1780	1.66	1.89	10
4	**RCPα^3-0.2**	107	346	1700	1.37	0.286	10
5	**RCPα^3-0.3**	110	373	1790	1.27	0.908	9.3
6	**RCPα^3-0.5**	94	354	1850	1.24	0.561	10
7	**CCP-0.2**	119	383	1080	3.19	21.4	12
8	**CCP-0.3**	120	354	820	3.89	43.0	9.1
9	**CCP-0.5**	120	397	660	4.55	31.2	8.5

a) All measurements were carried out with 20 wt%-water-containing samples. Sample size for tensile test: 12 mm × 5 mm × 1 mm; elongation rate: 12 mm/min, measured at 25 °C.

続いて、RCPおよびCCPの各種溶媒に対する膨潤度測定を行った。(***Figure 2-10***)。その結果、全てのRCPはCCPよりも高い膨潤度を示した。これは、RCP中の高分子鎖が架橋点まわりで可動であること、並びに架橋剤の凝集により見かけの架橋密度が低下していることなどに起因すると考えられる。一方、α-CD二量体を用いて合成したRCPと三量体を用いて合成したRCPの間には大きな違いは見られなかった。これに関しては、DOSYによって見積もられた超分子架橋剤のサイズがα-CD二量体と三量体を用いた場合で大きくは異らなかった(0.2~0.4 nm程度)ことを考慮すると、本検討の範囲内では膨潤度に大きな差を生み出すほどの差異は、α-CD二量体と三量体を用いた場合の架橋剤にはなかったと考えられる。なお、すべての架橋体について架橋剤の添加量に比例して概ね膨潤度が低下しており、これは架橋密度の増加とともに膨潤度が低下していくという、従来の架橋高分子に見られる特性と合致している。このことから、VSCについても添加した架橋剤の量に応じてビニルポリマーの架橋が進行していることが示された。

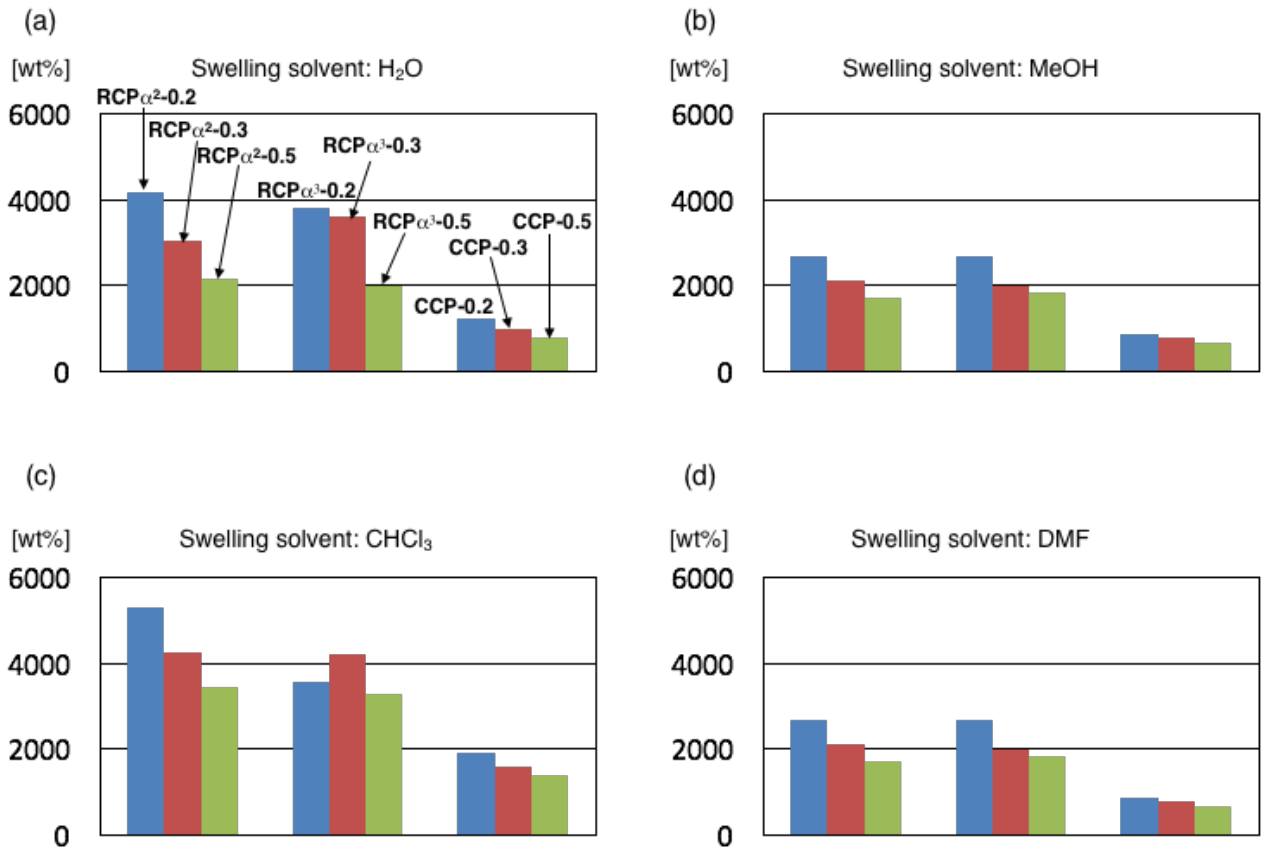


Figure 2-10. Swelling ratio of **RCP**s and **CCP**s with (a) H_2O, (b) MeOH, (c) $CHCl_3$, and (d) DMF, calculated by: swelling ratio [%] = 100 × {(weight of swollen gel) – (weight of dried gel)}/(weight of dried gel).

続いて RCP の特性についてさらに知見を得るべく、引張試験を行った。ただし、いずれも架橋体の常温における柔軟性を確保し、RCP についてはロタキサン架橋の可動な架橋効果を発揮できるよう 20 wt%の水を含んだ状態で測定を行っている。各サンプルの S-S 曲線を ***Figure 2-11*** に、また得られた各架橋体のヤング率および破断エネルギーを ***Table 2-3*** にまとめている。

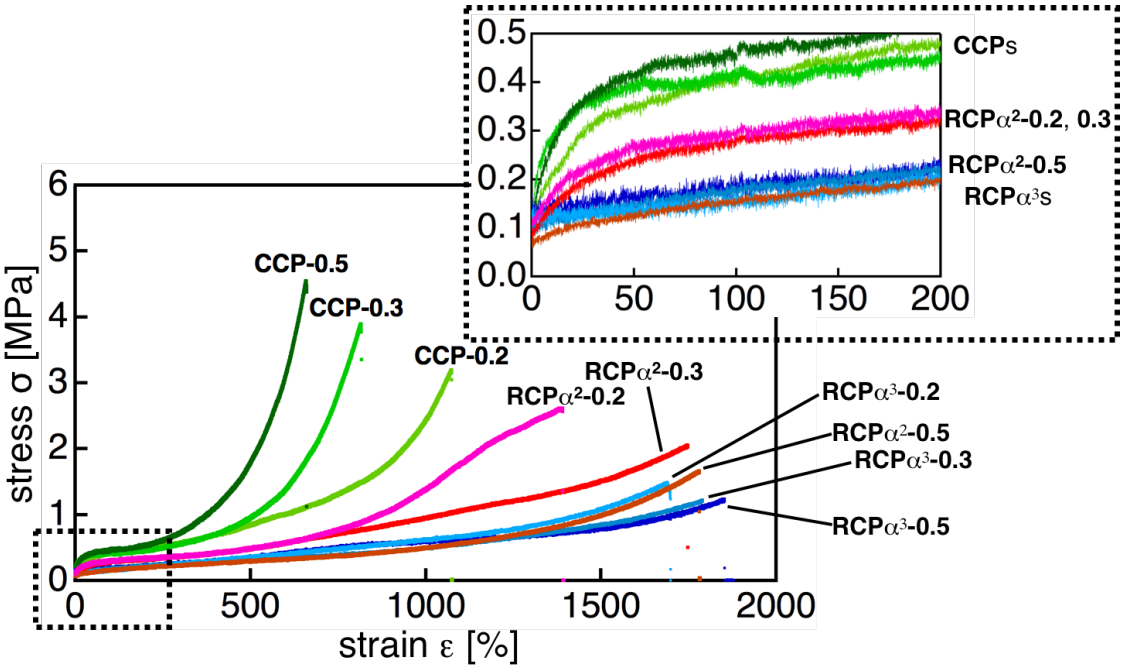


Figure 2-11. S–S curves of **RCPα** and **CCP** samples containing 20 wt% of water (sample size for tensile test: 12 mm × 5 mm × 1 mm; elongation rate: 12 mm/min, measured at 25 °C). Inserted figure (upper-right) shows the initial region of S-S curves.

引張試験の結果から、RCP が CCP よりも高い延伸性と低いヤング率を示すことが明らかとなった。これらの相違は RCP のみが有する、架橋点における高分子鎖の可動性に起因するものと考えられる。また、架橋剤の添加量ごとの S–S 曲線の変化を追うと、CCP は架橋剤が多くなるにつれて低ひずみ・高強度を示すようになるが、興味深いことに RCP は架橋剤の添加量が多くなるにつれて、S–S 曲線がより高ひずみ・低強度側へとシフトしていることがわかる。このことは、 VSC をより多く用いることによる(i) 架橋剤の凝集による効果、(ii) 架橋体中に含まれる可動な高分子鎖数の増加、および(iii) VSC 自身が有する可塑性によって説明できる。(i) 一般に架橋材料において架橋に不均一性が存在すると応力集中を生み、その結果材料そのものの強度が低下する (***Figure 2-12***)。

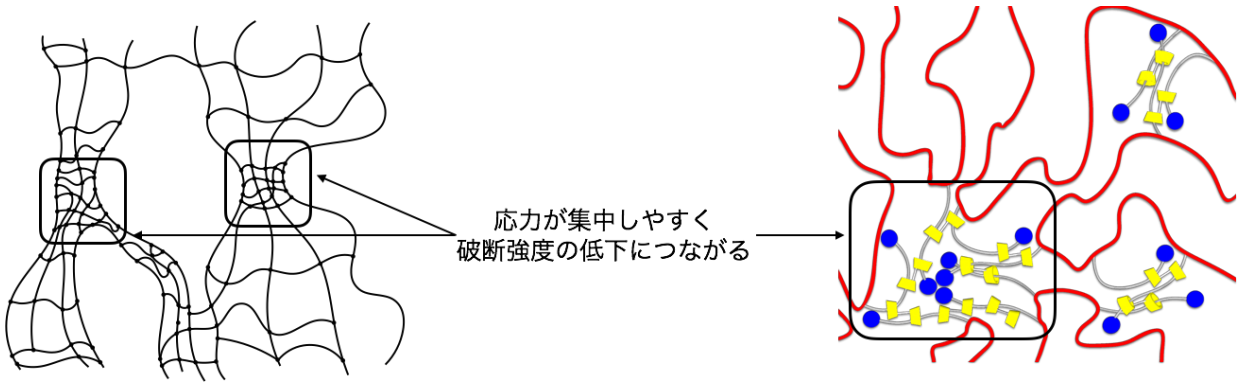


Figure 2-12. Inhomogeneity of cross-links in (left) CCP and (right) RCP.

今回用いている超分子架橋剤についても、高濃度条件下で運用すると凝集することがDOSY から示唆されているため、こうした凝集が直接「破断強度の低下」につながったのではないかと予想される。(ii) 一方で、多量の超分子架橋剤を用いるということは、可動な高分子鎖(本系では **TBM$_{PEG}$** がそれに相当する)の量を増加させているということでもある。(iii) さらに T_g 測定の結果からも示唆されたように、VSC が可塑剤としてのはたらきをしていることも考えられる。従って、VSC を多く用いることによる高分子鎖の可動性および柔軟性の増加に伴い、RCP が「高延伸性」を示しようになったと考えられる。

以上の結果から、α-CD 二量体 **2-5** あるいは三量体 **2-6** と **TBM$_{PEG}$** を用いて得られる VSC は、ビニルポリマーの架橋剤として用いた場合、低濃度では小さな架橋点を形成し架橋体の破断強度をあまり損なうことなく、やや高い延伸性を架橋体に付与する一方で、高濃度では凝集により大きな架橋点を形成し、より高い延伸性を付与することが明らかとなった(***Figure 2-13***)。さらに、これらの結果は溶液中の VSC の状態を観察した DOSY の結果とよく一致することから、溶液中で形成された VSC の構造がそのまま架橋体の内部に残っており、RCP は VSC の構造を反映した物性を示すことが明らかとなった。

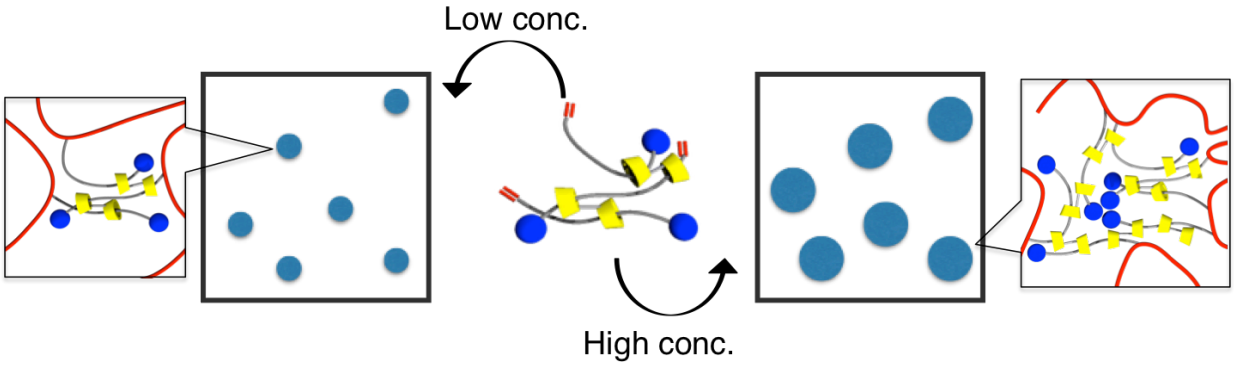


Figure 2-13. Illustrated image of the cross-linked structures of **RCP**s containing the original cross-linked structure of **VSC** (from **2-5** and **TBM$_{PEG}$**), prepared at lower (left) or higher (right) **VSC** concentration.

さらに、CD と PEG との化学量論比が RCP の物性に与える効果についても検討すべく、CD のモル量が 1.5 倍になるよう、α-CD 二量体 **2-5** と **TBM$_{PEG}$** を用いて RCP を合成し、得られた RCP の力学特性を評価した。RCP 合成の詳細を ***Table 2-4*** に示す。架橋体の名称は RCP であることを示したのちに、用いた CD オリゴマーが二量体であることを表すα^2を記しており、その後には架橋剤(マクロモノマー)のビニルモノマーに対する仕込み濃度である 0.2、0.3、0.5 mol%に対応する数字を記してある。なお、CD の等量がこれまでとは異なることを示すため、架橋体の名称の末尾に 2 とナンバリングしている。いずれの条件からも中程度の収率で RCP が得られた。やはり架橋剤の仕込み濃度が大きいと収率が低下する傾向にあり、これは架橋剤の凝集に起因しているのではないかと考えられる。続いて、得られた RCP の引張試験を行った。その結果を ***Figure 2-14*** に示す。

Table 2-4. Syntheses of RCPs using increased amount of α-CD dimer.

Entry	Cross-linker (mg, μmol)		Monomer (g, mmol)	NaOH aq. (mL)	Obtained Gel	Yield (%)
1	**2-5** (67, 30)	**TBM$_{PEG}$** (54, 40)	DMAA (1.0, 10)	0.50	**RCPα^2-0.2_2**	60
2	**2-5** (101, 45)	**TBM$_{PEG}$** (81, 60)	DMAA (1.0, 10)	0.50	**RCPα^2-0.3_2**	60
3	**2-5** (168, 75)	**TBM$_{PEG}$** (135, 100)	DMAA (1.0, 10)	0.50	**RCPα^2-0.5_2**	51

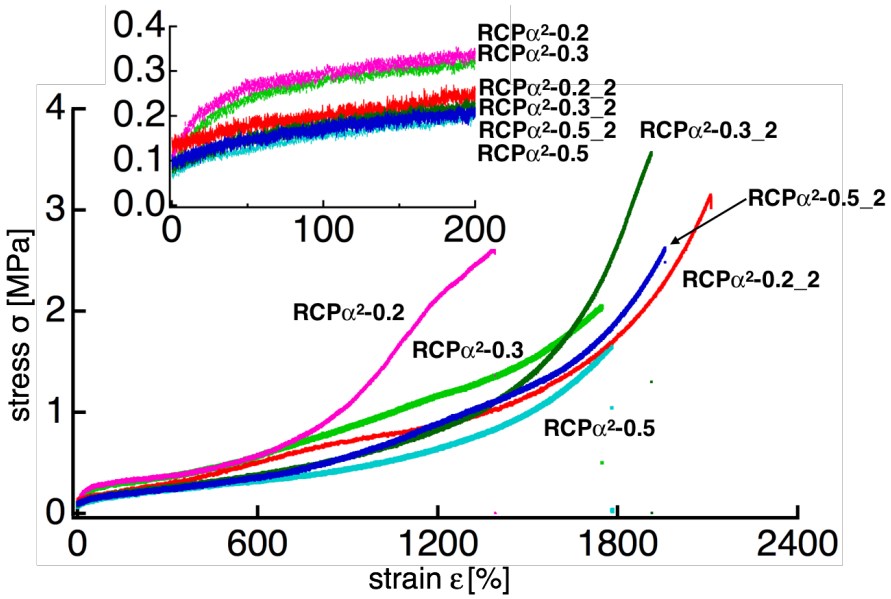


Figure 2-14. S-S curves of RCPs synthesized with different amount of α-CD dimer (20 wt% water-containing, elongation rate: 10 mm min^{-1}).

Figure 2-14 には 20 wt%の水を含ませた状態で行った RCP の引張試験の結果を示している。なお、比較として CD ユニット数とマクロモノマーが等量関係にある、α-CD 二量体 **2-5** と **TBM$_{PEG}$** を用いて合成した RCP の引張試験の結果も併せて示してある。これらの結果を比較すると、CD を多く用いる方が、得られる RCP は低いヤング率および高い延伸性を示す傾向にあることがわかる。これは、多くの CD 二量体を用いることで VSC が形成する架橋点がより大きくなり、その結果見かけの架橋密度が低下したことに起因していると考えられる。一方、破断応力については目立った低下は見られておらず、これは CD 間の相互作用によるものではないかと予想される。本検討により、CD とマクロモノマーとの化学量論比の変化によっても VSC の構造が変化し、それが RCP の物性に影響を与えているであろうことが示された。

第 4 項　架橋体中における構成成分の物性への効果

前項では超分子架橋剤を用いて合成した RCP に対し、低分子の架橋剤である BIS を用いた CCP を比較として用いていた。しかし、現実には架橋点のサイズや含まれているコンポーネント等が異なっており、これらを一概に比較してよいものかどうかの疑問が残る。そこで本項ではコモノマーとして **TBM$_{PEG}$** を用いた場合やジメタクリロイル型の PEG を架橋剤として用いた場合の CCP の物性について精査し、BIS を用いて合成した CCP や VSC を用いて合成した RCP との比較を行った (***Figure 2-15***)。

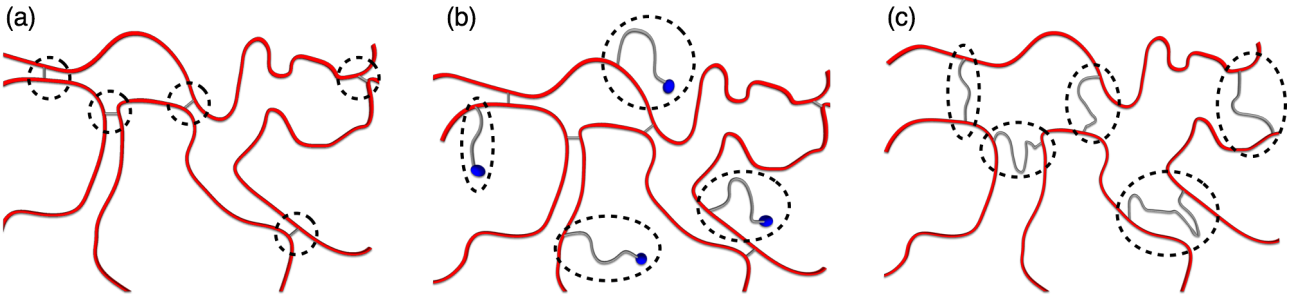
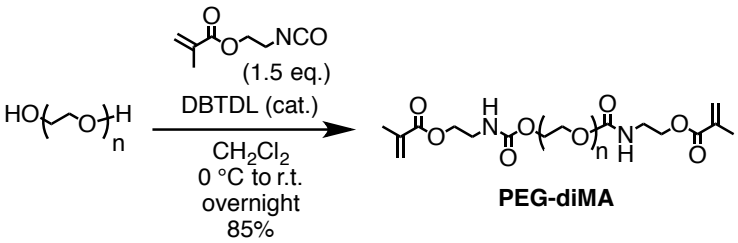


Figure 2-15. Illustrational structure of (a) CCP cross-linked by short chain, (b) CCP with grafted PEG chain, and (c) CCP cross-linked by PEG chain.

種々の CCP の合成に先立ち、***Scheme 2-15*** に従い M_n = 2000 の PEG の両末端と 2-イソシアナトエチルメタクリレートを反応させることで、メタクリロイル基を導入した **PEG-diMA** を合成した。なお、PEG の分子量として 2000 を選択した理由は、α-CD 二量体 **2-5** と **TBM$_{PEG}$** との理想的な VSC 形成時に生み出される可動領域がおよそ PEG の分子量 2000 に相当すると考えられるためである (***Figure 2-16***)。**PEG-diMA** の生成は ^{1}H NMR および MALDI-TOF MS により確認した(***Figure 2-17***)。

Scheme 2-15. Synthesis of **PEG-diMA**.



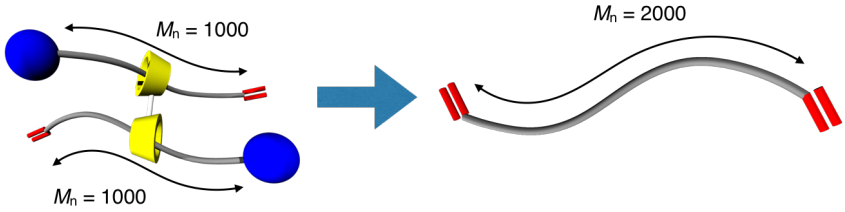


Figure 2-16. Structural similarity of cross-linkers between VSC having **TBM$_{PEG}$**s (M_n = 1000) and covalent cross-linker **PEG-diMA** (M_n = 2000).

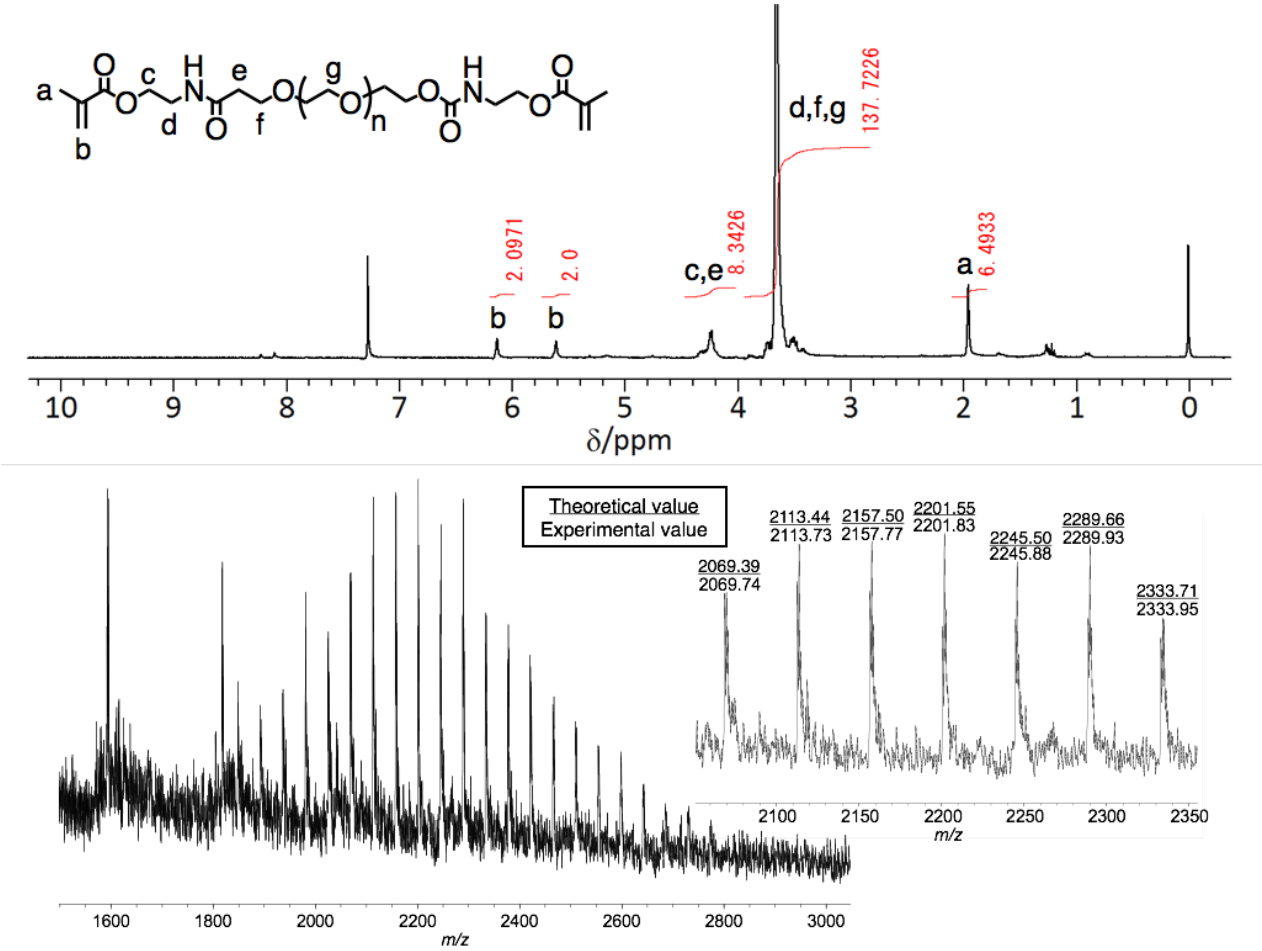


Figure 2-17. (Upper) ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$) and (lower) MALDI-TOF MS spectrum (matrix: dithranol) of **PEG-diMA**.

続いて、得られた **PEG-diMA** を架橋剤として用いた CCP (***Scheme 2-16(a)***)および BIS を架橋剤、**TBM$_{PEG}$** をコモノマーとして用いた CCP (***Scheme 2-16(b)***)をそれぞれ合成した。詳細を ***Table 2-5*** に示す。

Scheme 2-16. Synthesis of (a) CCP having grafted PEG and (b) CCP cross-linked by PEG.

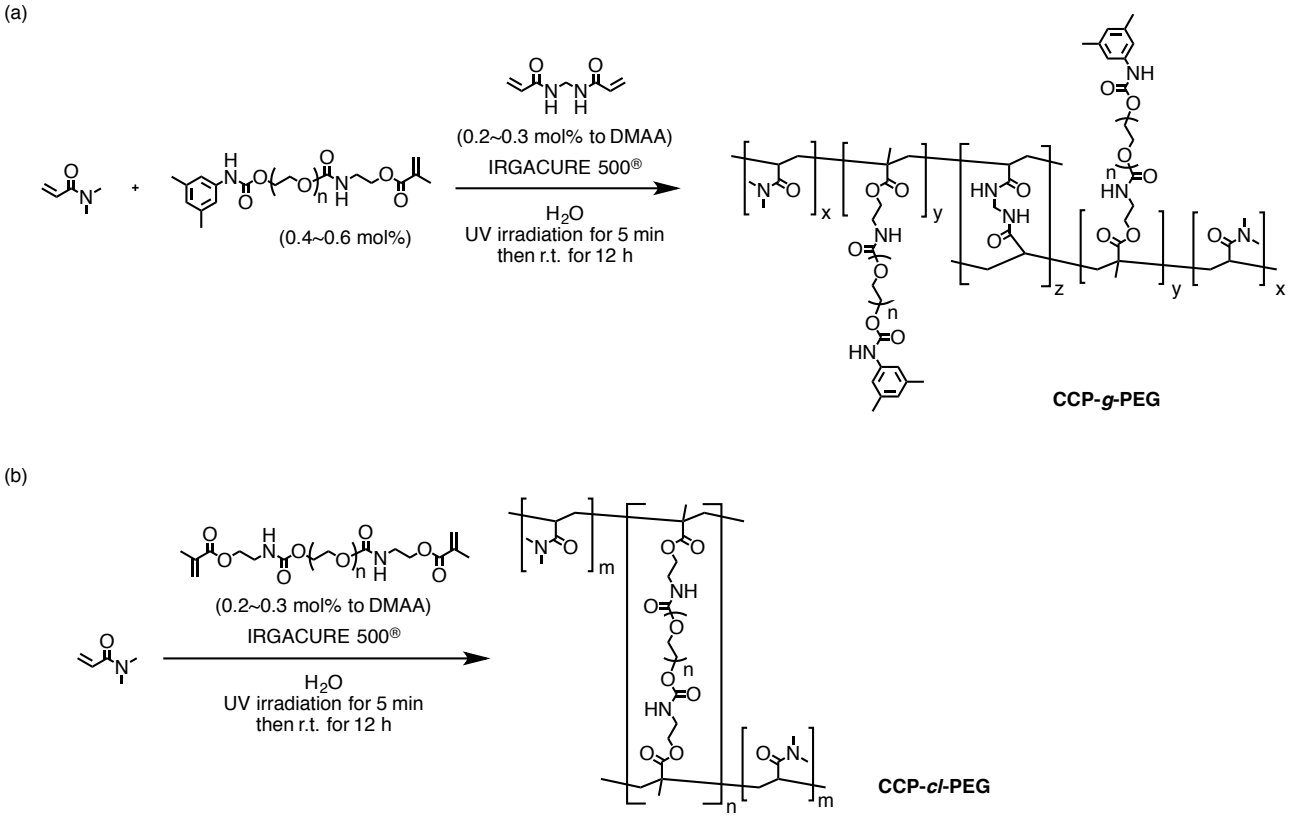


Table 2-5. Details of the syntheses of CCPs.

Entry	Cross-linker (mg, μmol)	TBM_{PEG} (mg, μmol)	DMAA (g, mmol)	Obtained Gel	Yield[%]
1	BIS (3.1, 20)	(54, 40)	(1.0, 10)	**CCP-*g*-PEG-0.2**	>99
2	BIS (4.6, 30)	(81, 60)	(1.0, 10)	**CCP-*g*-PEG-0.3**	>99
3	**PEG-diMA** (46, 20)	–	(1.0, 10)	**CCP-*cl*-PEG-0.2**	98
4	**PEG-diMA** (49, 30)	–	(1.0, 10)	**CCP-*cl*-PEG-0.3**	>99

a) H_2O (0.5 mL) and IRGACURE® 500 (40 mL) were used for all reactions as solvent and photo initiator of radical polymerization, respectively.

各架橋体の名称ははじめに **CCP** と表記したのちに、PEG をグラフト鎖として有する場合は ***g*-PEG**、PEG で架橋した場合は ***cl*-PEG** としており、末尾の数字は架橋剤のビニルモノマーに対する仕込み比(0.2 mol%であれば 0.2)を示している(前項で合成した RCP および CCP の名称と対応)。続いて、得られた各架橋体の膨潤度を測定し、前項で合成した RCP および CCP の膨潤度との比較を行った (***Figure 2-18***)。その結果、**PEG-diMA** を用いて架橋することで若干の膨潤度の増大(水に対する膨潤度で **CCP-0.2**: 1220% → **CCP-*cl*-PEG-0.2**: 1440%, **CCP-0.3**: 980% → **CCP-*cl*-PEG-0.3**: 1350%)は見られたものの、**RCPα^2-1** (4200 %)や **RCPα^2-2** (3000 %)ほど大きな膨潤度を示すことはなかった。また、PEG 鎖をグラフトさせ

ることでは膨潤度は大きくならなかった (**CCP-*g*-PEG-0.2**: 880%, **CCP-*g*-PEG-0.3**: 790%)。これらの結果から、RCP の高い膨潤特性は PEG のようなコンポーネントの存在や架橋点間距離の大きさに由来するものではなく、架橋点における高分子鎖の可動性に基づくものであることが示された。

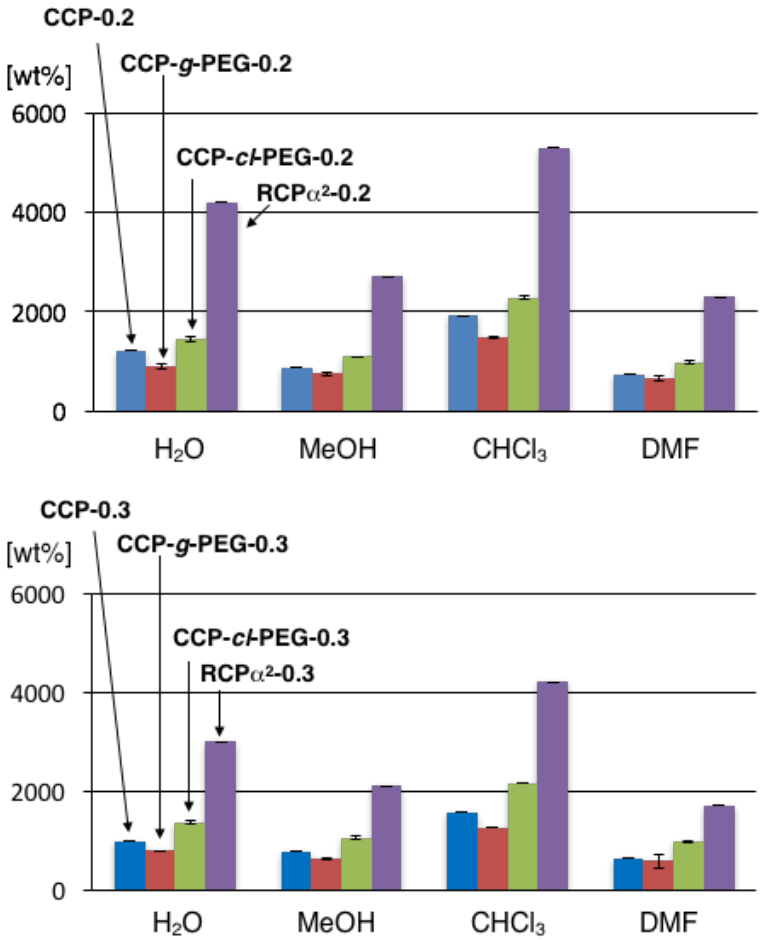


Figure 2-18. Swelling ratio of CCPs tethering PEG chain as graft components or cross-link points, and RCP.

<u>第 5 項　α-CD 二量体の連結長が架橋体の物性に及ぼす効果</u>

前項までに合成した RCP は VSC を構成する輪成分として、低分子で連結されたα-CD 二量体 **2-5** あるいは三量体 **2-6** を用いていた。これでも十分にロタキサン架橋の効果は発揮されていたが、CD どうしを高分子で連結することで各 CD がより自由に動けるようになり、さらに架橋体の物性が向上することが期待される (***Figure 2-19***)。

そこで ***Scheme 2-17*** に従い、α-CD とは包接錯体を形成せず、かつ水溶性を示す高分子鎖であるポリプロピレングリコール(PPG, M_n = 2000)をリンカーとするα-CD 二量体 **2-8** を合成した。

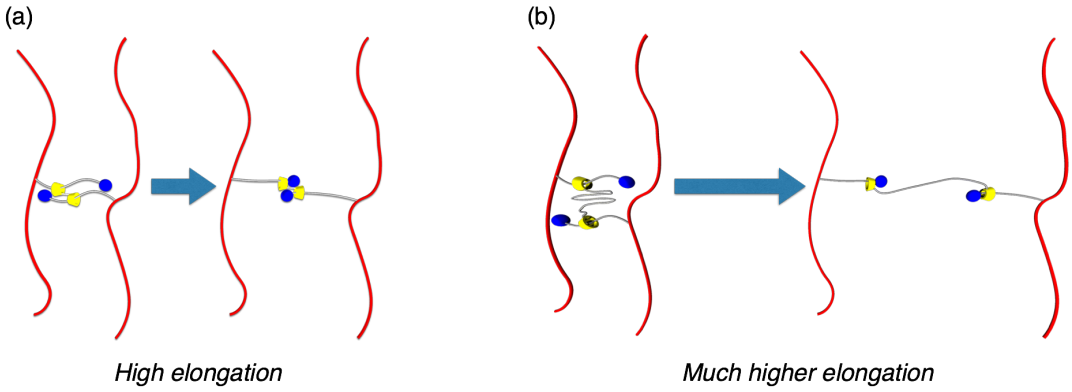
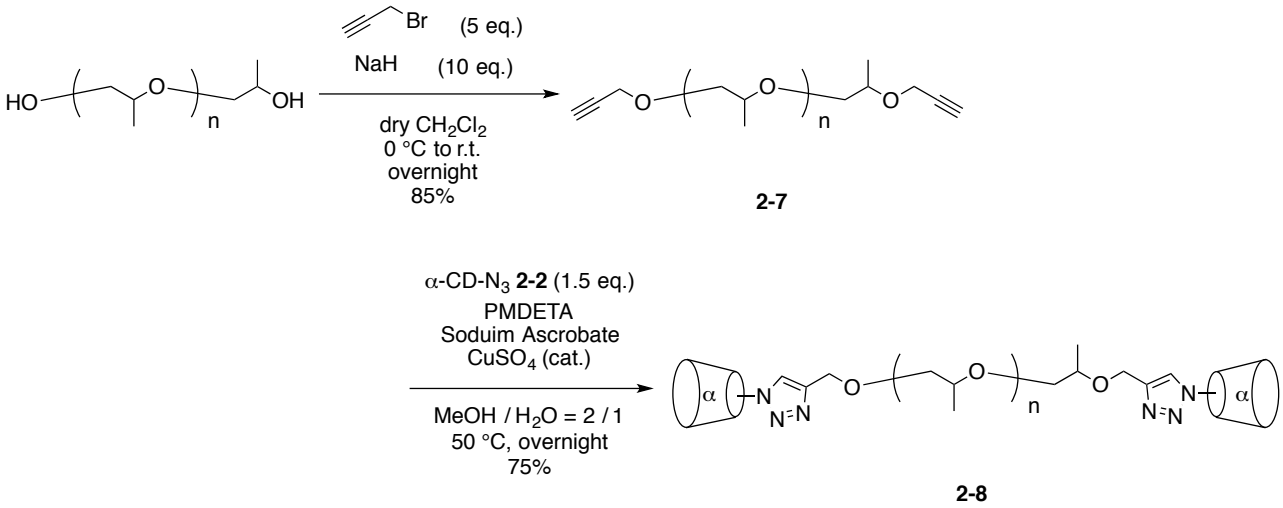


Figure 2-19. Plausible effect of the linker length of α-CD dimer on the properties of RCP. Even left RCP shows high elongation compared with CCP(a), but (b)-type is expected to show much higher elongation.

Scheme 2-17. Synthesis of α-CD dimer **2-8** having PPG as a linker.



プロパルギルブロマイドと PPG の反応により両末端をエチニル化させた PPG を合成した後にモノアジドα-CD **2-2** と反応させることで PPG をリンカーとして有するα-CD 二量体 **2-8** を得た。生成は ^{1}H NMR および GPC により確認した (***Figure 2-20*** and ***2-21***)。なお、GPC 測定の際にはあらかじめ CD 上の水酸基を全てアセチル化し (**pAc2-8**)、カラム充填材と CD との相互作用が大きくなりすぎないようにしている。

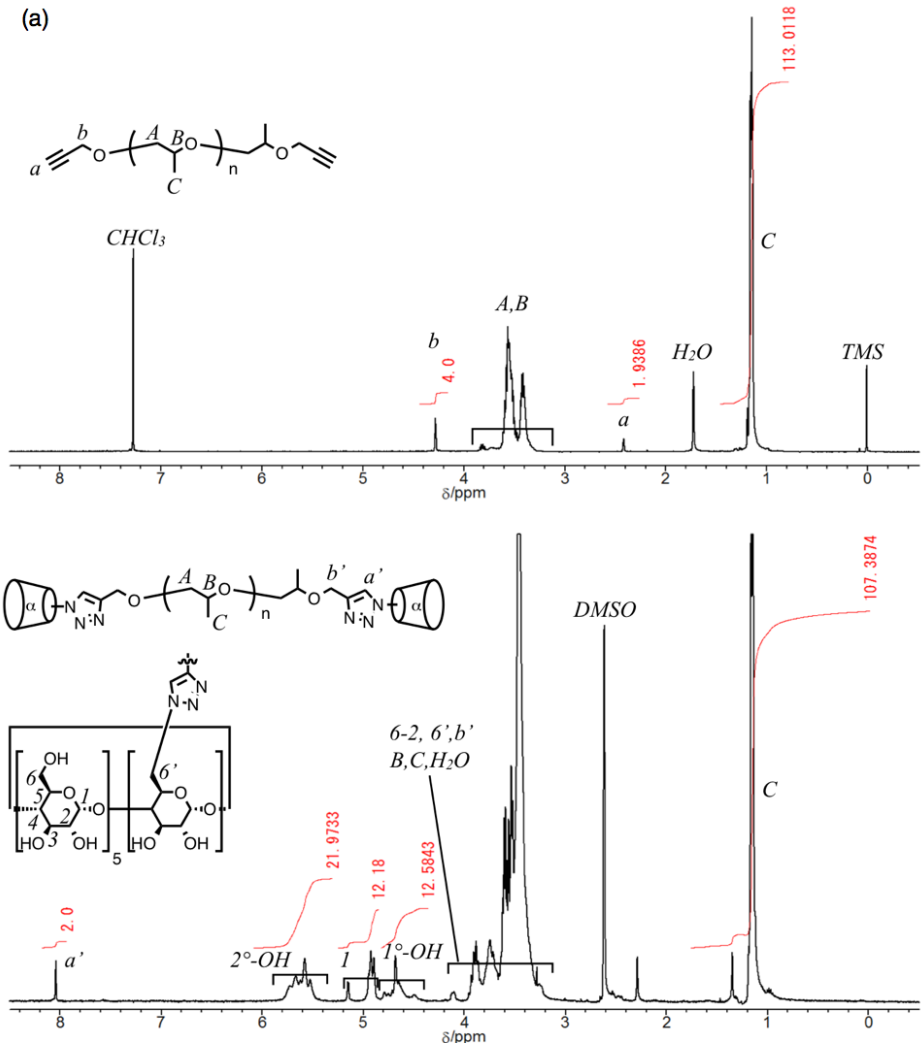


Figure 2-20. (a) ^{1}H NMR spectra of (upper) **2-7** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) and (lower) **2-8** (400 MHz, 298 K, DMSO-d_6).

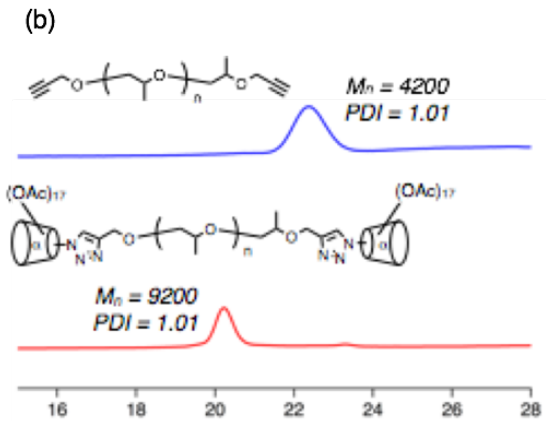
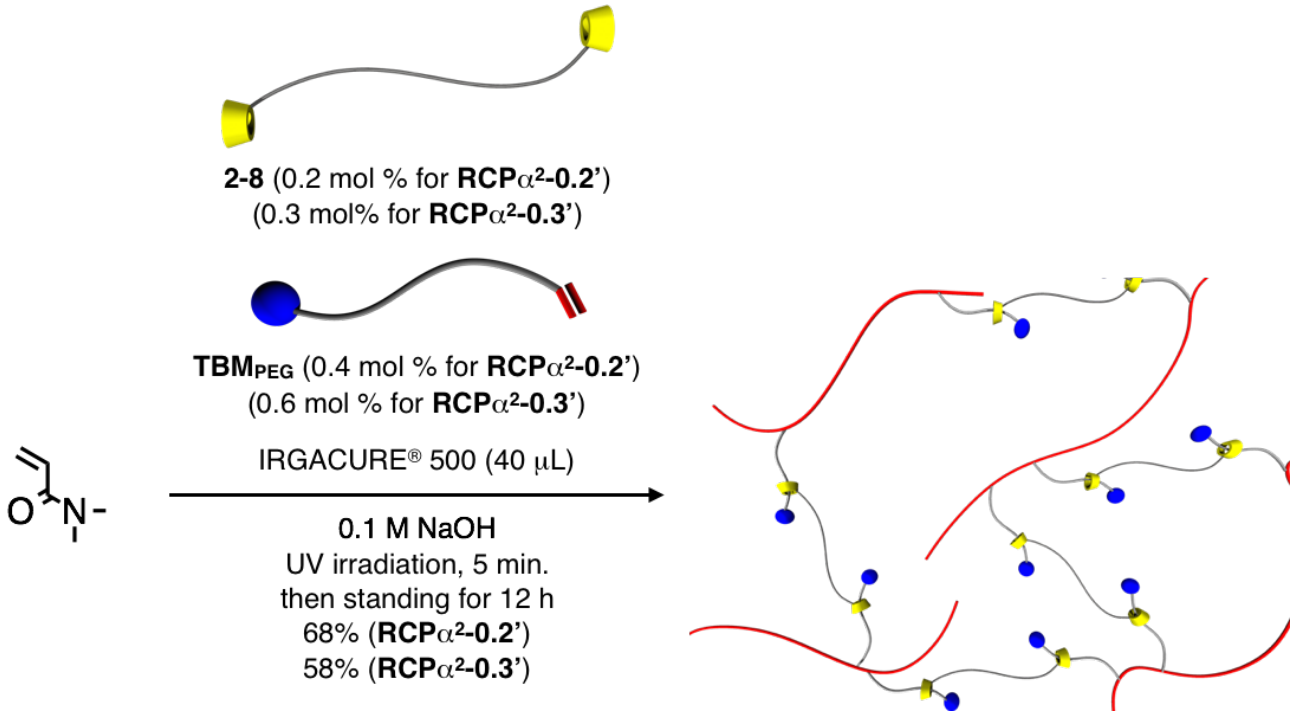


Figure 2-21. GPC charts of (upper) **2-7** and (lower) **pAc2-8** (Eluent: $CHCl_3$, PSt standard, detected by RI).

^{1}H NMR のシグナルおよびその積分比は想定される構造と良い一致を示し、**pAc2-8** の GPC 曲線はクリック反応前より高分子量側にシフトし、かつ分布も十分に狭いままであったことから、**2-8** の生成を確認した。続いて ***Scheme 2-18*** に従い、VSC の輪成分として **2-8** を、軸成分として **TBM$_{PEG}$** を用いた RCP の合成を行った。

Scheme 2-18. Syntheses of RCPs using **2-8** and **TBM$_{PEG}$** as VSC components.



CD 間のリンカー長が短い **2-5** に代わり **2-8** を用いた場合でも同様に RCP が得られた。なお、リンカーの長さが異なることを表すため ***Scheme 2-18*** に沿って得られた RCP の名称の最後に「'」と表記している。続いて、得られた RCP の膨潤度を測定し、**2-5** を用いて得られた RCP との比較を行った (***Figure 2-22***)。なお、**CCP-0.2**、**CCP-0.3**、**CCP-*cl*-PEG-0.2**、**CCP-*cl*-PEG-0.3** の膨潤度も比較のため同 Figure 中に再掲する。

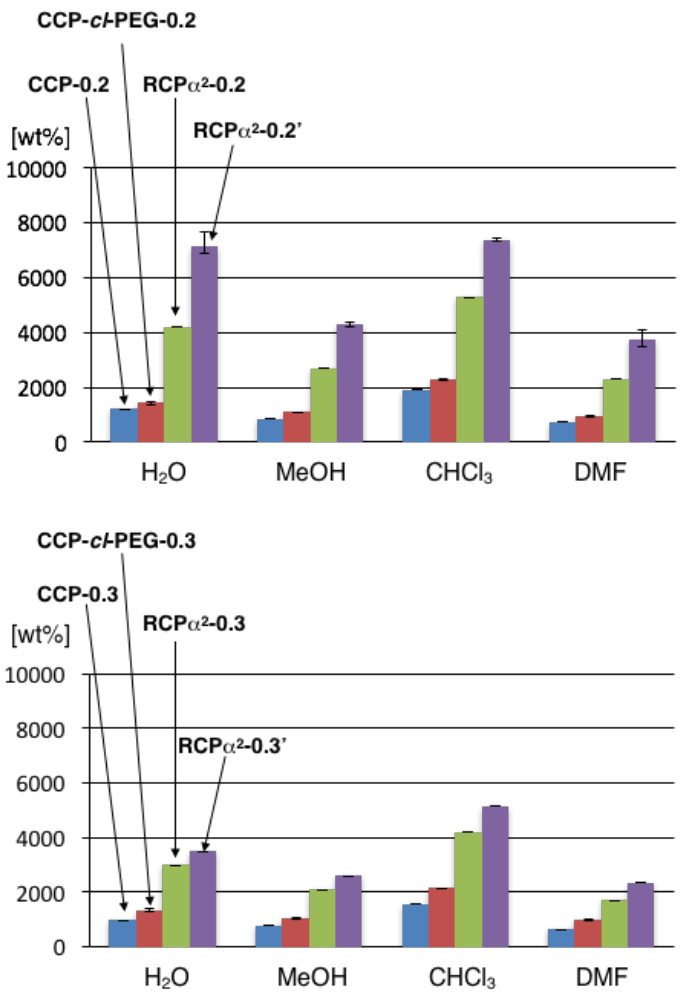


Figure 2-22. Swelling ratio of CCPs and RCPs having different lengths of cross-linker.

測定の結果、**2-8** を用いた RCP は **2-5** を用いた場合よりも高い膨潤度を示した。しかし、同様の傾向は CCP でも見て取れる。そこで、ロタキサン架橋と共有結合架橋でリンカーの長さを変えた場合に架橋体に与える効果に差があるのかどうかを検討すべく、水に対する膨潤度から修正 Flory-Rehner 式を用いてそれぞれの架橋体の架橋密度を算出した。なお、修正 Flory-Rehner 式は以下の通りである。また、得られた結果を ***Table 2-6*** に示す。

$$\boldsymbol{v} = -\frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{V}}\left[\frac{\boldsymbol{ln}(\mathbf{1}-\boldsymbol{V_R}) + \boldsymbol{V_R} + \boldsymbol{\mu}\boldsymbol{V_R}^{2}}{\boldsymbol{g}^{2/3}\boldsymbol{V_R}^{1/3} - \boldsymbol{V_R}/\mathbf{2}}\right]$$

v: *有効架橋密度* $[mol/cm^3]$

V: *膨潤溶媒の分子容* $[cm^3/mol]$

g: *膨潤前試料片中の架橋体の容積分率*

μ: *試料ゲルと膨潤溶媒との相互作用定数*

V_R: *膨潤ゲル中の架橋体の容積分率*

ここで、膨潤溶媒として用いた水の分子容 V は 18 である。また、膨潤前の試料片は溶媒を含まないため、ゲルの容積分率は $g=1$ とする。相互作用定数μは、DMAA をモノマーとする系では 0.50 を用いた。[13] これらの値を定数とし、V_R を水に対する膨潤度から算出することで有効架橋密度を求めている。

Table 2-6. Cross-link density of CCPs and RCPs having different lengths of cross-linker estimated from swelling ratio with water using modified Flory-Rehner's equation.

Entry	Gel	Swelling ratio with H_2O [wt%]	Cross-link density [mol cm^{-3}]	Ratio of Cross-link density (odd / even)
1	**CCP-0.2**	1220	1.80×10^{-5}	1.55
2	**CCP-*cl*-PEG-0.2**	1440	1.16×10^{-5}	
3	**RCPα^2-0.2**	4200	7.32×10^{-7}	4.07
4	**RCPα^2-0.2'**	7160	1.80×10^{-7}	
5	**CCP-0.3**	980	3.10×10^{-5}	2.23
6	**CCP-*cl*-PEG-0.3**	1350	1.39×10^{-5}	
7	**RCPα^2-0.3**	3000	1.77×10^{-6}	1.50
8	**RCPα^2-0.3'**	3500	1.18×10^{-6}	

Table 2-6 から、架橋密度の小さい RCP では CD 間のリンカー長を長くすることによる効果が CCP よりも大きいものの、架橋密度が大きくなるとその効果は見られなくなることが示された。これはリンカーを PPG にしたことにより架橋剤の凝集が抑制され、その結果架橋構造の不均一性が解消されたためではないかと考えられる。すなわち、ロタキサン架橋構造に由来する可動な架橋点を有していても、架橋構造に不均一性があれば架橋点間距離が短い鎖によって膨潤はある程度抑制されてしまう。しかし、**RCPα^2-0.2'**ではロタキサン架橋構造そのものをうまく分散させることでより均一な架橋構造に近づいたため、高い膨潤度を示したと思われる。なお、架橋剤の添加量を増やした系では架橋剤の濃度に由来する凝集の効果が大きく、PPG を用いた効果が十分に発揮されなかったものと考えられる。

以上により、ロタキサン架橋を導入する際に輪成分のリンカー長を長くすることは、直接ロタキサン架橋の可動性には効果を及ぼさないものの、架橋剤の分散性という観点からは、架橋構造の均一化やそれに伴う膨潤特性の向上に寄与することが示唆された。

第３節　結論

本章では、水中で簡便に調製できる、CD オリゴマーを用いる構造明確な超分子架橋剤の創製とそれを用いる新規 RCP の合成、および得られる RCP の物性と VSC の構造との相関を精査することを目標として、明確なユニット構造をもつα-CD の二量体 **2-5** および三量体 **2-6** の合成を行った。その過程で、モノトシルα-CD **2-1** の簡便な合成に続くアジド化および、コアとなる二官能性あるいは三官能性アルキン化合物とのアジド−アルキンのクリック反応によって高収率でのα-CD 多量体の合成を達成した。特にこの反応を用いて CD の三量体を合成した例は本研究が初であり、明確なユニット構造をもつ CD を合成する上で、本章で述べた手法は非常に有用である。さらに、本研究で得られたα-CD 二量体および三量体は、無置換のα-CD と同様に水中で PEG と包接錯体を形成するため、**TBM$_{PEG}$** と水中で混合することにより構造明確な超分子架橋剤が得られた。得られた架橋剤の溶液を DOSY によって解析したところ、各コンポーネントの濃度が大きければ大きいほど、また用いるα-CD オリゴマーの CD ユニット数が多ければ多いほど、より大きな超分子架橋剤 (VSC)を形成していることが明らかとなった。

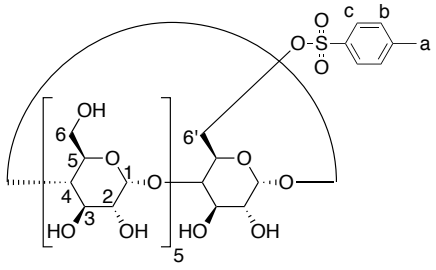
さらに、得られた VSC をビニルモノマーのラジカル重合系に添加することで新規 RCP が得られ、対照実験の結果からも CD 二量体および三量体が PEG マクロモノマーと包接錯体を形成することによって初めて架橋剤としての機能が発現することが明らかとなった。α-CD 二量体および三量体を架橋点としてビニルポリマー中に導入した例はこれまでになく、本研究はα-CD と PEG を用いて構造明確な超分子架橋剤を合成し、またそれを用いてビニル RCP を合成した初めての例であると位置づけられる。また、得られた架橋体の物性を測定したところ、RCP は共有結合架橋されたネットワークポリマーである CCP と比較して優れた膨潤特性および延伸性を示した。特に引張試験からは VSC の添加量を増加させるごとに架橋点まわりでの高分子鎖の可動域の増大に起因すると考えられる延伸性の増加が見られた。

一方、架橋点間距離の大きさや PEG 鎖というコンポーネントの存在そのものは架橋体の膨潤特性には大きな影響を及ぼさないことが各種 CCP の合成と膨潤度測定によって示され、従ってロタキサン架橋が生み出す可動性こそが架橋体の物性向上に大きな効果を及ぼすことが明らかとなった。

これらの結果は、DOSY で見積もられた VSC の構造が架橋体の内部でも保たれ、それに応じた物性を RCP が発現するということを示唆するものであり、逆に VSC の構造を制御することによって RCP に望んだ物性を付与できることを示している。本論文においても、本章で得られた知見を基盤に VSC および RCP を設計することで様々な物性を示す RCP を合成し、評価する。

第４節　実験

モノトシルα-CD **2-1** の合成

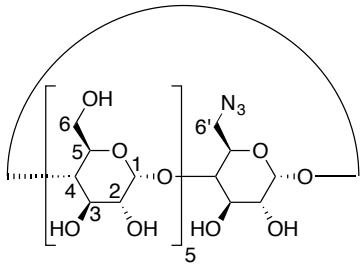


2-1

あらかじめ 80 °C で 12 時間真空乾燥したα-CD (10 g, 10 mmol)をγ-ピコリン (100 mL)に溶解させ、塩化 *p*–トルエンスルホニル (10 g, 53 mmol)を氷冷下、撹拌しながら加えた。約 1 時間後に TLC を確認したところ未反応のα-CD、モノトシル体およびジトシル体が存在していることが確認されたのでこの時点で水を加えることで反応を終了し、反応溶液をアセトン (2000 mL)に投入し、析出した沈殿を濾取することで粗結晶 (9.8 g)を得た。これを 12 時間減圧乾燥した後に水/メタノール=5/1 (500 mL)に溶解させ、逆相カラムクロマトグラフィー(eluent: H_2O/MeOH=5/1 →3/1)で精製することにより 1.9 g のモノ-6-*O*-(*p*-トルエンスルホニル) -α-シクロデキストリン **2-1** (1.6 mmol, 16%)を白色固体として得た。

2-1: white powder; m.p. > 180 °C (decomp.); ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, D_2O): δ 7.71 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, c), 7.38 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, b), 4.87–4.78 (m, 6H, H_1), 4.32–4.21 (m, 2H, H_6'), 3.84–3.61 (m, 22H, H_3, H_5, and H_6) 3.47–3.32 (m, 12H, H_2 and H_4), 2.32 (s, 3H, a) ppm.

モノアジドα-CD **2-2** の合成

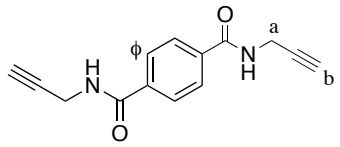


2-2

モノトシルα-CD **2-1** (1.0 g, 0.88 mmol)を無水 DMF (20 mL)に溶解させアジ化ナトリウム (0.63 g, 9.7 mmol)を加えて 90 ºC で 12 時間反応させた。TLC で反応を追跡し、反応の完了を確認してからアセトン/水 = 20/1 の混合溶媒 (400 mL)に投入し、析出した沈殿をろ取、乾燥させることで 0.81 g のモノアジドα-CD **2-2** (0.80 mmol, 91%)を白色固体として得た。

2-2: white powder; m.p. > 230 °C (decomp.); ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, D_2O): δ 4.90 (br, 6H, H_1), 3.84–3.68 (m, 24H, H_3, H_5, H_6, and H_6'), 3.52–3.43 (m, 12H, H_2 and H_4) ppm; IR (KBr): ν 3390, 2930, 2128, 2037, 1653, 1633, 1152, 1076, 1034, 638, 573 cm^{-1}.

二官能アルキン **2-3** の合成

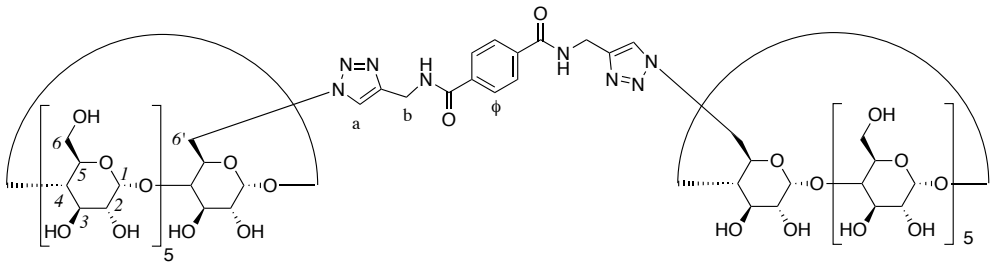


2-3

プロパルギルアミン (0.42 mL, 6.6 mmol)を脱水ジクロロメタン (25 mL)に溶解させ、トリエチルアミン (0.91 mL, 6.6 mmol)、*N*,*N*-ジメチルアミノピリジン (DMAP) (16 mg, 0.13 mmol)を0 °Cで加え、室温で20分撹拌した。そこへ、テレフタロイルクロリド (0.67 g, 3.3 mmol)をジクロロメタン (50 mL)に溶解させたものを 0 °Cで滴下した。室温で15時間撹拌した後、水でクエンチしジクロロメタンで3回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過した後に溶媒を留去することで組成生物を得た。これをメタノールから再結晶することで0.24 gの二官能アルキン **2-3** (1.3 mmol, 40%)を白色の針状結晶として得た。

2-3: yellow needle; m.p. 240 °C (lit. [11]); ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, DMSO-d_6): δ 9.12 (t, J =5.4 Hz, 2H, –NH–), 7.99 (s, 4H, ϕ), 4.13 (dd, J = 5.4 Hz, 2.5 Hz, 4H, a), 3.20 (t, J = 2.5 Hz, 2H, b) ppm.

モノアジドα-CD **2-2** と二官能アルキン **2-3** からなるα-CD 二量体 **2-5** の合成

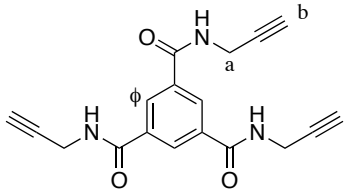


2-5

二官能アルキン **2-3** (12 mg, 50 μmol)とモノアジドα-CD **2-2** (0.15 g, 0.15 mmol)を H_2O/MeOH = 1/1 の混合溶媒 (20 mL)に入れ、1 時間ほど Ar でバブリングした。そこへ *N*,*N*,*N*',*N*'',*N*''-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) (80 μL), 0.06 M の硫酸銅(II)水溶液 (100 μL)および 0.06 M のアスコルビン酸ナトリウム水溶液 (100 μL)を加え、12 時間還流した。TLC で原料の消失を確認した後に溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Eluent: CH_3CN/NH_4OH 40% aq. = 20/1 → CH_3CN/H_2O = 4/1 →1/1)で精製することにより、0.11 g (49 μmol, 97%)のα-CD 二量体 **2-5** を白色固体として得た。

2-5 : white solid; m.p. >270 °C (decomp.); ^{1}H NMR (300 MHz, 298 K, D_2O): δ 7.94 (s, 2H, a), 7.80 (s, 4H, ϕ), 5.08–4.60 (m, 12H, H_1), 4.55–4.47 (m, 2H, b), 4.14–4.08 (m, 2H, b), 3.97–3.70 (m, 44H, H_3, H_5, and H_6), 3.62–3.40 (m, 24H, H_2 and H_4), 2.98 (d, J = 11 Hz, 2H, $H_{6'}$), 2.69 (d, J = 11 Hz, 2H, $H_{6'}$) ppm; ESI–TOF MS: Calcd for $C_{86}H_{130}N_8O_{60}Na_2^{2+}$ $[M+2Na]^{2+}$: 1140.3576; Found: 1140.3576; IR (KBr) 3393, 2932, 1638, 1155, 1080, 1035 cm^{-1}.

三官能アルキン **2-4** の合成

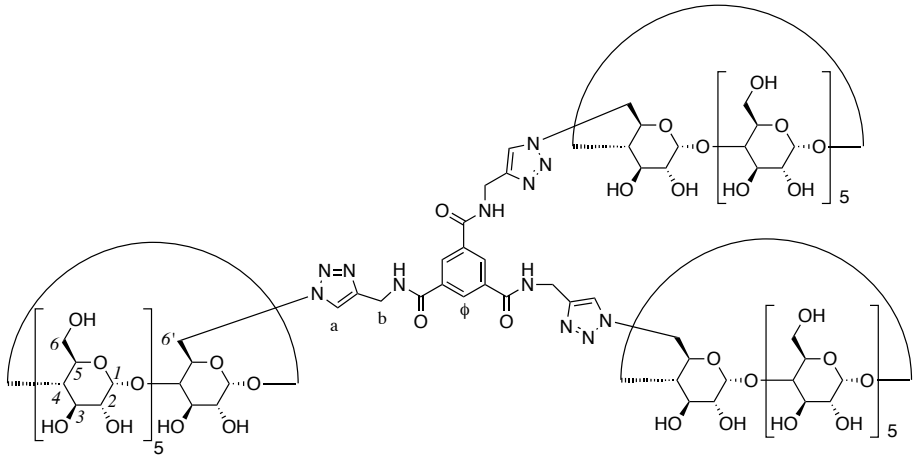


2-4

1,3,5-ベンゼントリカルボン酸 (5.0 g, 24 mmol)に対し塩化チオニル (15 mL, 0.21 mol)と触媒量のDMFを加え、8時間還流した。その後、塩化チオニルを留去し対応する酸塩化物を得た。この化合物 (0.53 g, 2.0 mmol)をジクロロメタン (100 mL)に溶解させ、0 °Cに冷却した。これを、あらかじめ0 °Cで20分撹拌しておいたトリエチルアミン (1.4 mL, 10 mmol)とプロパルギルアミン (0.40 mL, 6 mmol)の脱水ジクロロメタン (50 mL)溶液に、0 °Cのまま30分かけて滴下した。その後室温に戻して24時間撹拌し、溶媒を留去した後に100 mLの酢酸エチルに溶解させ、2M H_2SO_4、水、飽和$NaHCO_3$水溶液により洗浄した。有機層をNa_2SO_4で乾燥し、ろ過した後に溶媒を留去することで0.40 gの三官能アルキン**2-4** (1.2 mmol, 62 %)を白色固体として得た。

2-4: white solid; m.p. 205.5 – 207.3 °C; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, DMSO-d_6): δ 9.27 (m, 3H, N–H), 8.50 (m, 3H, φ), 4.15 (m, 6H, a), 3.21 (m, 3H, b) ppm; IR (KBr): ν 3292, 3278, 3245, 3061, 1636, 1547, 1295, 1060 cm^{-1}.

モノアジドα-CD **2-2** と三官能アルキン **2-4** からなる CD 三量体 **2-6** の合成



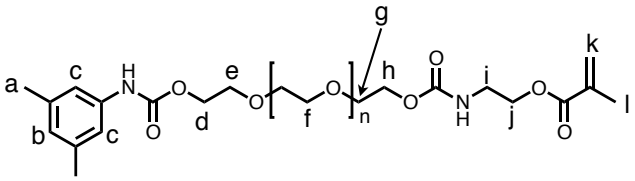
2-6

三官能アルキン **2-4** (10 mg, 30 μmol)とモノアジドα-CD **2-2** (0.15 g, 0.15 mmol)を水 (12 mL)と MeOH (12 mL)の混合溶媒に加え、1 時間 Ar でバブリングした。そこへ PMDETA (80 μL, 0.38 mmol)、0.06 M のアスコルビン酸ナトリウム水溶液 (100 μL)、 0.06 M の硫酸銅(II)水溶液 (100 μL)をこの順で加え、12 時間還流した。その後、溶媒を留去し、少量の水に溶解させた後にメタノールに投入し析出した沈殿をろ取、乾燥することで 87 mg のα-CD 三量

体 **2-6** (26 μmol, 87%)を白色固体として得た。

2-6 ; white solid; m.p. >270 °C (decomp.); ^{1}H NMR (300 MHz, 298 K, D_2O): δ 8.22 (s, 3H, a) 7.90 (s, 3H, ϕ), 5.00–4.75 (m, 18H, H_1), 4.46 (dd, J_1 = 11 Hz, J_2 = 11 Hz, 3H, b), 4.05 (dd, J_1 = 11 Hz, J_2 = 11 Hz, 3H, b), 3.89–3.30 (m, 102H, C(2)–C(6)H), 2.92 (d, J = 12 Hz, 3H, C(6')H), 2.65 (d, J = 12 Hz, 3H, C(6')H) ppm; ESI–TOF MS: Calcd for $C_{126}H_{192}N_{12}O_{90}Na_2^{2+}$ $[M+2Na]^{2+}$: 1680.0317; Found: 1680.0316; IR (KBr): ν 3412, 2928, 1654, 1156, 1078, 1033 cm^{-1}.

TBM$_{PEG}$ の合成



M_n=1000のPEG (10 g, 10 mmol)をジクロロメタン (100 mL)に溶解させ0 °C で3,5–ジメチルフェニルイソシアネート (1.8 g, 12 mmol)とジラウリン酸ジブチルすず (0.40 g, 0.64 mmol)を加えたのちに室温に昇温し一晩撹拌した。その後反応溶液を濃縮し、粗精製物を酢酸エチルに溶解させたのちに水で抽出した。その後、この水層に酢酸エチル：クロロホルム=2:1の混合溶媒を加え抽出したのちに有機層を無水$MgSO_4$で乾燥させ、ろ過、濃縮することで片末端に水酸基を有するPEG(2.7 g, 2.3 mmol)を収率23%で得た。続いてこの片末端水酸基PEG (2.3 g, 2.0 mmol)をジクロロメタン (20 mL)に溶解させ0 °C で2-イソシアナトエチルメタクリレート (0.42 g, 3.0 mmol)とジラウリン酸ジブチルすず (80 mg, 0.13 mmol)を加えたのちに室温に昇温し一晩撹拌した。その後、反応溶液を濃縮し、–78 ºCのジエチルエーテルに投入し析出した固体をろ取、乾燥させることで2.0 gの**TBM$_{PEG}$** (1.5 mmol, 77%)を粘性流体として得た。

^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 8.10 (s, 1H, Ph–NH), 7.01 (s, 2H, c), 6.69 (s, 1H, b), 6.13, 5.57 (s, 2H, k), 5.23 (t, 1H, -CH2-NH-), 4.28–4.22 (m, 6H, d, h, and j), 3.80-3.60 (m, 91H, f), 3.51–3.47 (m, 2H, i), 2.28 (s, 6H, a), 1.95 (s, 3H, l) ppm.

RCP 合成の対照実験 (***Scheme 2-15***)

a) α-CD (5.5 mg, 5.5 μmol)を 0.1M NaOH (0.1 mL)に入れ、超音波を照射して溶解させた。その後、**TBM$_{PEG}$** (5.0 mg, 3.8 μmol)を加え、もう一度超音波を照射することで包接錯体を形成した。ここに *N*, *N*-ジメチルアクリルアミド (DMAA) (0.10 g, 1.0 mmol)および IRGACURE® 500 (4 μL)を加えて UV 光を 5 分間照射した。得られたものは粘性の流体であり、ゲル化は起こらなかった。

b) α-CD 二量体 **2-5** (5.6 mg, 2.5 μmol)を 0.1M NaOH (0.1 mL)に入れ、超音波を照射して溶解させた。ここに DMAA (0.10 g, 1.0 mmol)および IRGACURE® 500 (4 μL)を加えて UV 光を 5 分間照射した。得られたものは粘性の流体であり、ゲル化は起こらなかった。

<u>α-CD 二量体 **2-5** ないし三量体 **2-6** と **TBM$_{PEG}$** からなる RCP の合成</u>

1) **RCPα^2-0.2** の合成

α-CD 二量体 **2-5** (22 mg, 10 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (27 mg, 20 μmol)を混合し、0.1 M NaOH (0.25 mL) を入れて超音波を照射することで超分子架橋剤を得た。ここに DMAA (0.50 g, 5.0 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加えて凍結脱気した後に系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、メタノール、THF にそれぞれ 12 時間浸漬し未反応物を取り除いた後に 80 °C で 12 時間真空乾燥することで **RCPα^2-0.2** (0.36 g, 66%)を無色の固体として得た。

2) **RCPα^2-0.3** の合成

RCPα^2-0.2 と同様の手法で、**2-5** (22 mg, 10 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (27 mg, 20 μmol)、DMAA (0.33 g, 3.3 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.17 mL)溶液を用い、**RCPα^2-0.3** (0.26 g, 71%)を無色の固体として得た。

3) **RCPα^2-0.5** の合成

RCPα^2-0.2 と同様の手法で、**2-5** (22 mg, 10 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (27 mg, 20 μmol)、DMAA (0.20 g, 2.0 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.10 mL)溶液を用い、**RCPα^2-0.5** (0.15 g, 64%)を無色の固体として得た。

4) **RCPα^3-0.2** の合成

RCPα^2-0.2 と同様の手法で、α-CD 三量体 **2-6** (22 mg, 6.7 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (27 mg, 20 μmol)、DMAA (0.50 g, 5.0 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.25 mL)溶液を用い、**RCPα^3-0.2** (0.33 g, 62%)を無色の固体として得た。

5) **RCPα^3-0.3** の合成

RCPα^2-0.2 と同様の手法で、**2-6** (22 mg, 6.7 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (27 mg, 20 μmol)、DMAA (0.33 g, 3.3 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.17 mL)溶液を用い、**RCPα^3-0.3** (0.24 g, 65%)を無色の固体として得た。

6) **RCPα^3-0.5** の合成

RCPα^2-0.2 と同様の手法で、**2-6** (22 mg, 6.7 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (27 mg, 20 μmol)、DMAA (0.20

g, 2.0 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.10 mL)溶液を用い、**RCPα^3-0.5** (0.10 g, 41%)を無色の固体として得た。

7) **RCPα^2-0.2_2** の合成

RCPα^2-0.2 と同様の手法で、**2-5** (67 mg, 30 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (54 mg, 40 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.50 mL)溶液を用い、**RCPα^2-0.2_2** (0.67 g, 60%)を無色の固体として得た。

8) **RCPα^2-0.3_2** の合成

RCPα^2-0.2 と同様の手法で、**2-5** (101 mg, 45 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (81 mg, 60 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.50 mL)溶液を用い、**RCPα^2-0.3_2** (0.71 g, 60%)を無色の固体として得た。

9) **RCPα^2-0.5_2** の合成

RCPα^2-0.2 と同様の手法で、**2-5** (168 mg, 75 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (135 mg, 100 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.50 mL)溶液を用い、**RCPα^2-0.5_2** (0.66 g, 51%)を無色の固体として得た。

RCPα^2-0.2; colorless solid; T_{d5} 352 °C; T_g 108 °C.

RCPα^2-0.3; colorless solid; T_{d5} 364 °C; T_g 112 °C.

RCPα^2-0.5; colorless solid; T_{d5} 359 °C; T_g 87 °C.

RCPα^3-0.2; colorless solid; T_{d5} 346 °C; T_g 107 °C.

RCPα^3-0.3; colorless solid; T_{d5} 373 °C; T_g 110 °C.

RCPα^3-0.5; colorless solid; T_{d5} 354 °C; T_g 94 °C.

RCPα^2-0.2_2; colorless solid; T_{d5} 378 °C; T_g 117 °C.

RCPα^2-0.3_2; colorless solid; T_{d5} 382 °C; T_g 117 °C.

RCPα^2-0.5_2; colorless solid; T_{d5} 361 °C; T_g 102 °C.

10) **RCP$_N$α^2-0.2** の合成

α-CD 二量体 **2-5** (66 mg, 30 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (54 mg, 40 μmol)を混合し、0.1 M NaOH (0.50 mL) を入れて超音波を照射することで超分子架橋剤を得た。ここに NIPAM (1.1 g, 10 mmol) および IRGACURE® 500 (40 μL)を加えて凍結脱気した後に系内を Ar 置換し、UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、メタノール、THF にそれぞれ 12 時間浸漬し未反応物を取り除いた後に 80 °C で 12 時間真空乾燥することで **RCP$_N$α^2-0.2** (0.86 g, 69%)を無色の固体として得た。

11) **RCP$_N$α^2-0.3** の合成

RCP$_N$α^2-0.2 と同様の手法で、**2-5** (99 mg, 45 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (81 mg, 60 μmol)、NIPAM (1.1 g, 10 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.50 mL)溶液を用い、**RCP$_N$α^2-0.3** (0.66 g, 50%)を無色の固体として得た。

12) **RCP$_N$α^2-0.5** の合成

RCP$_N$α^2-0.2 と同様の手法で、**2-5** (0.17 g, 75 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (0.14 g, 0.10 mmol)、NIPAM (1.1 g, 10 mmol)、IRGACURE® 500 (40 μL)の 0.1 M NaOH (0.50 mL)溶液を用い、**RCP$_N$α^2-0.5** (0.55 g, 38%)を無色の固体として得た。

RCP$_N$α^2-0.2; colorless solid; T_{d5} 362 °C; T_g 135 °C.

RCP$_N$α^2-0.3; colorless solid; T_{d5} 364 °C; T_g 134 °C.

RCP$_N$α^2-0.5; colorless solid; T_{d5} 353 °C; T_g 132 °C.

13) **RCP$_H$α^2-0.2** の合成

α-CD 二量体 **2-5** (33 mg, 15 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (54 mg, 40 μmol)を混合し、0.1 M NaOH (0.50 mL) を入れて超音波を照射することで超分子架橋剤を得た。ここに HEA (1.2 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加えて凍結脱気した後に系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから得られた固体を水、アセトン、メタノール、THF にそれぞれ 12 時間浸漬し未反応物を取り除いた後に 80 °C で 12 時間真空乾燥することで **RCP$_H$α^2-0.2** (1.3 g, 99%)を無色の固体として得た。

RCP$_H$α^2-0.2; colorless solid; T_{d5} 262 °C; T_g 6 °C.

CCP の合成

1) **CCP-0.2** の合成

DMAA (1.0 g, 10 mmol)、*N*, *N*'-メチレンビスアクリルアミド (3.1 mg, 0.20 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を 0.1 M NaOH (0.5 mL)に溶解させ凍結脱気した後に系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから得られた固体を水、アセトン、メタノール、THF にそれぞれ 12 時間浸漬し未反応物を取り除いた後に 80 °C で 12 時間真空乾燥することで **CCP-0.2** (0.87 g, 87%)を無色の固体として得た。

2) **CCP-0.3** の合成

CCP-0.2 と同様の手法で、*N*, *N*'-メチレンビスアクリルアミド (4.7 mg, 0.30 mmol)を用いて **CCP-0.3** (0.86 g, 86%)を無色の固体として得た。

3) **CCP-0.5** の合成

CCP-0.2 と同様の手法で、*N*, *N*'-メチレンビスアクリルアミド (7.7 mg, 0.30 mmol)を用いて **CCP-0.5** (0.87 g, 86%)を無色の固体として得た。

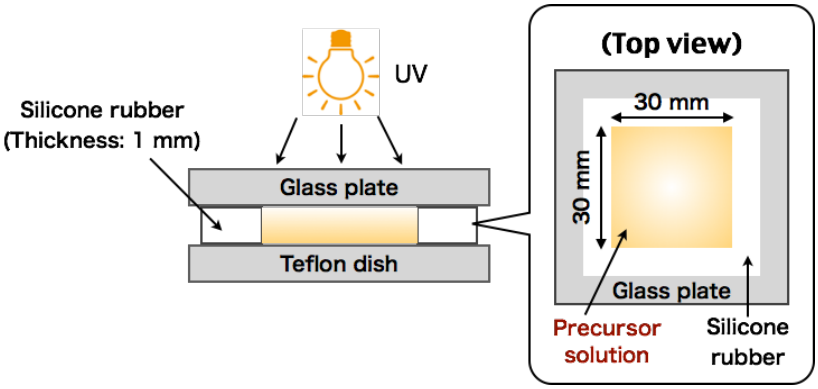
CCP-0.2: colorless solid; T_{d5} 383 ºC, T_g 119 ºC.

CCP-0.3: colorless solid; T_{d5} 354 ºC, T_g 120 ºC.

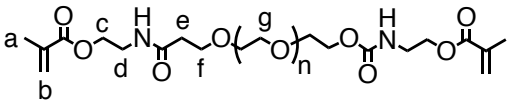
CCP-0.5: colorless solid; T_{d5} 397 ºC, T_g 120 ºC.

フィルム状 RCP および CCP の合成

RCPα^2-0.2 の合成を例にとり、以下に示す；α-CD 二量体 **2-5** (45 mg, 20 μmol)と **TBM$_{PEG}$** (54 mg, 40 μmol)を混合し、0.1 M NaOH (0.50 mL) を入れて超音波を照射することで超分子架橋剤を得た。ここに DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加えて凍結脱気した後に系内を Ar 置換し、下図に示すシリコーンの型に重合前溶液を流し込み、ガラス板で蓋をし、そこへ UV 光を 5 分間照射した後に 12 時間静置した。得られた固体を水、アセトン、メタノール、THF にそれぞれ 12 時間浸漬し未反応物を取り除いた後に 80 °C で 12 時間真空乾燥することでフィルム状の **RCPα^2-0.2** を得た。



PEG-diMA の合成



PEG (M_n = 2000) (5.0 g, 2.5 mmol)を脱水ジクロロメタン (25 mL)に溶解させ、この溶液を 0 °C に冷却した後に、2-イソシアナトエチルメタクリレート (0.85 mL, 0.93 g, 6.0 mmol)とジラウリン酸ジブチルすず (0.30 mL, 0.32 g, 0.50 mmol)を加え室温に昇温したのちに一晩撹拌した。その後、反応溶液を濃縮し–78 °C のジエチルエーテルに投入した。その後、析出した固体をろ過したのちに真空乾燥することで 4.5 g (2.0 mmol, 78%)の **PEG-diMA** を白色固体として得た。

PEG-diMA: white solid; ^{1}H NMR (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 6.13 and 5.61 (s, 2H, b), 4.32–4.23 (m, 8H, c and e), 3.74–3.42 (m, d, f, and g), and 1.96 (s, 6H, a) ppm.

CCP-*g*-PEG-0.2 の合成

TBM$_{PEG}$ (54 mg, 40 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および *N*, *N'*-メチレンビスアクリルアミド (3.1 mg, 20 μmol)を H_2O (0.5 mL)に溶解させ、そこへ IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから架橋体を取り出し、水、アセトン、MeOH、THF の順に各溶媒に 1 日ずつ浸漬させることで架橋体を洗浄した。その後、自然乾燥および真空下での加熱乾燥を行うことによって、1.1 g の **CCP-*g*-PEG-0.2** を透明固体として定量的に得た。

CCP-*g*-PEG-0.2: colorless solid; T_{d5} 379 ºC, T_g 103 ºC

CCP-*cl*-PEG-0.2 の合成

PEG-diMA (46 mg, 20 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)を H_2O (0.5 mL)に溶解させ、そこへ IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから架橋体を取り出し、水、アセトン、MeOH、THF の順に

各溶媒に 1 日ずつ浸漬させることで架橋体を洗浄した。その後、自然乾燥および真空下での加熱乾燥を行うことによって、1.1 g の **CCP-*cl*-PEG-0.2** (98%)を透明固体として得た。
CCP-*cl*-PEG-0.2: colorless solid; T_{d5} 378 ºC, T_g 117 ºC

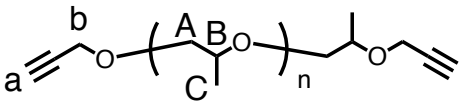
CCP-*g*-PEG-0.3 の合成

TBM$_{PEG}$ (81 mg, 60 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および *N, N'*-メチレンビスアクリルアミド (4.6 mg, 30 μmol)を H_2O (0.5 mL)に溶解させ、そこへ IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから架橋体を取り出し、水、アセトン、MeOH、THF の順に各溶媒に 1 日ずつ浸漬させることで架橋体を洗浄した。その後、自然乾燥および真空下での加熱乾燥を行うことによって、1.1 g の **CCP-*g*-PEG-0.3** を透明固体として定量的に得た。
CCP-*g*-PEG-0.3: colorless solid; T_{d5} 377 ºC, T_g 106 ºC

CCP-*cl*-PEG-0.3 の合成

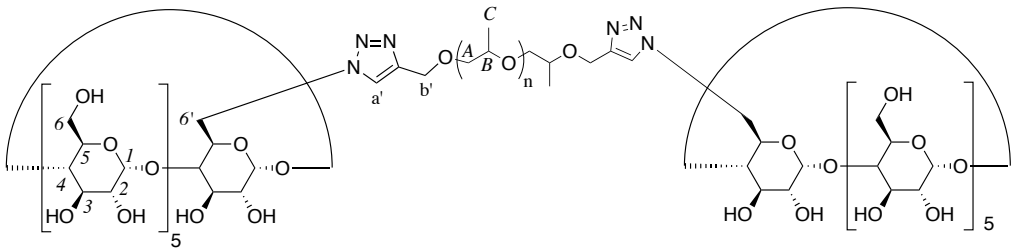
PEG-diMA (69 mg, 30 μmol)、*N,N*-ジメチルアクリルアミド (1.0 g, 10 mmol)を H_2O (0.5 mL)に溶解させ、そこへ IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから架橋体を取り出し、水、アセトン、MeOH、THF の順に各溶媒に 1 日ずつ浸漬させることで架橋体を洗浄した。その後、自然乾燥および真空下での加熱乾燥を行うことによって、1.1 g の **CCP-*cl*-PEG-0.3** を透明固体として定量的に得た。
CCP-*cl*-PEG-0.3: colorless solid; T_{d5} 381 ºC, T_g 112 ºC

ジエチニル PPG **2-7** の合成



NaH (1.4 g, 60 mmol)をナスフラスコに入れヘキサンで洗浄し、デカンテーションした。これを 3 回繰り返したのちに、脱水ジクロロメタン (12 mL)を入れ、0 °C に冷却した。ここへ両末端水酸基の PPG (M_n = 2000, 6.00 g, 3.00 mmol)の脱水ジクロロメタン溶液 (18 mL)を滴下したのちに、プロパルギルブロミド (3.6 g, 30 mmol)を加え、室温で一晩撹拌した。その後、反応溶液をろ過したのちに溶媒および未反応物を減圧留去によって取り除くことで、ジエチニル化された PPG **2-7** (6.2 g, 2.6 mmol, 85%)を褐色の粘性流体として得た。
2-7: brown oil; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ: 4.28 (s, 4H, b), 3.84–3.29 (m, A and B), 2.42 (s, 2H, a), and 1.32–0.98 (m, C) ppm; GPC (eluent: $CHCl_3$, PSt standard) M_n = 4200, PDI = 1.01.

α-CD 二量体 **2-8** の合成



ジエチニル PPG **2-7** (0.20 g, 0.10 mmol)とモノアジドα-CD (0.30 g, 0.30 mmol)をメタノール:水=2:1 の混合溶媒 (30 mL)に溶解させ、Ar フローにより系内の酸素を除いた。ここへ PMDETA (320 μL, 1.5 mmol)、0.12 M アスコルビン酸 Na 水溶液 (600 μL, 72 μmol)および 0.12 M 硫酸銅(II)水溶液 (400 μL, 48 μmol)を加え、70 °C で一晩撹拌した。その後、反応溶液を透析 (MWCO = 3500, 溶媒　水:メタノール=1:1)により精製し、残った溶液を留去することで、PPG をリンカーとするα-CD 二量体 **2-8** (0.30 g, 75 μmol, 75%)を白色個体として得た。

α-CD dimer **2-8**: white solid; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, DMSO-d_6) δ: 8.04 (s, 2H, a'), 5.73–5.52 (m, 24H, 2°-OH of α-CD), 5.15–4.89 (m, 12H, C_1H), 4.79–4.49 (m, 12H, 1°-OH of α-CD), 4.12–3.25 (m, C_6H–C_2H, $C_{6'}$H, b', B and C, overlapped with H_2O), and 1.35–0.94 (m, C) ppm.

α-CD 二量体 **2-8** のアセチル化

2-8 に過剰のピリジンと無水酢酸を加え、80 °C で一晩撹拌した。反応後の溶液にクロロホルムを加え、水で 3 回洗浄したのちに有機層を無水 $MgSO_4$ で乾燥させ、ろ過・濃縮することにより CD 上の水酸基を完全アセチル化した **pAc2-8** を得た。**pAc2-8**: yellow powder; ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ: 7.63 (m, 2H, a'), 5.68–5.40 (m, 12H, C(3)H), 5.34–4.92 (m, 12H, C(1)H and C(1')H), 4.81–4.65 (m, 12H, C(2)H), 4.55–4.14 (m, 26H, b', C(6)H, C(6')H, and C(5)H), 3.89–3.73 (m, 12H, C(4)H), 3.60–3.37 (m, A and B), 2.25–2.00 (m, 108H, CH_3 of acetyl group), and 1.22–1.13 (m, C) ppm; GPC (eluent: $CHCl_3$, PSt standard) M_n = 9200, PDI = 1.01.

RCPα^2-0.2'の合成

TBM$_{PEG}$ (27 mg, 20 μmol)およびα-CD 二量体 **2-8** (41 mg, 10 μmol)を 0.1 M NaOH (0.25 mL)に溶解させ、そこへ DMAA (0.50 g, 50 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから架橋体を取り出し、水、アセトン、MeOH、THF の順に各溶媒に 1 日ずつ浸漬させることで架橋体を洗浄した。その後、自然乾燥および真空下での加熱乾燥を行うことによって、0.41 g の **RCPα^2-0.2'** (68%)を透明固体として得た。

RCPα^2-0.2': colorless solid; T_{d5} 376 ºC, T_g 114 ºC

RCPα^2-0.3'の合成

TBM$_{PEG}$ (0.14 g, 0.10 mmol)およびα-CD 二量体 **2** (0.21 g, 50 μmol)を 0.1 M NaOH (0.83 mL)に溶解させ、そこへ DMAA (1.7 g, 17 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから架橋体を取り出し、水、アセトン、MeOH、THF の順に各溶媒に 1 日ずつ浸漬させることで架橋体を洗浄した。その後、自然乾燥および真空下での加熱乾燥を行うことによって、1.2 g の **RCPα^2-0.3'** (58%)を透明固体として得た。

RCPα^2-0.3': colorless solid; T_{d5} 368 ºC, T_g 106 ºC

参考文献

References

1. A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325-327.
2. Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485-487.
3. K. Ito, *Polym. J.* **2007**, *39*, 489-499.
4. (a) A. B. Imran, T. Seki, T. Kataoka, M. Kidowaki, K. Ito, Y. Takeoka, *Chem. Commun.* **2008**, *41*, 5227-5229; (b) A. B. Imran, T. Seki, K. Ito, Y. Takeoka, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1975-1980; (c) A. Bin Imran, K. Esaki, H. Gotoh, T. Seki, K. Ito, Y. Sakai, Y. Takeoka, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1-8.
5. (a) J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Soft Matter* **2008**, *4*, 245-249; (b) X. Li, H. Kang, J. Shen, L. Zhang, T. Nishi, K. Ito, C. Zhao, P. Coates, *Polymer* **2014**, *55*, 4313-4323.
6. N. Kihara, K. Hinoue, T. Takata, *Macromolecules* **2005**, *38*, 223-226.
7. T. Arai, K. Jang, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5917-5923.
8. C. W. Tornoe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
9. T. Kaneda, *Japan Patent*, JP2006_45480 A.
10. C.-Y. Quan, J.-X. Chen, H.-Y. Wang, C. Li, C. Chang, X.-Z. Zhang, R.-X. Zhuo, *Acs Nano* **2010**, *4*, 4211-4219.
11. J. P. Weyrauch, A. S. K. Hashmi, A. Schuster, T. Hengst, S. Schetter, A. Littmann, M. Rudolph, M. Hamzic, J. Visus, F. Rominger, W. Frey, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 956-963.
12. 平成 25 年度 張琴姫 博士論文 (東京工業大学).
13. N. Gundogan, O. Okay, W. Oppermann, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 814-823.

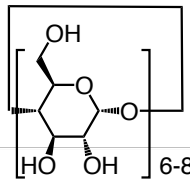
第 3 章

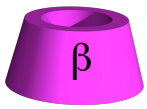
γ-シクロデキストリンとポリテトラヒドロフラン型マクロモノマーを用いる超分子架橋剤の創製およびそれを用いるロタキサン架橋高分子の合成と特性

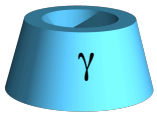
第１節　緒言

序章で述べたように、CD は様々なポリマーを包接し(擬)ポリロタキサンを形成する。その中でも特にγ-CD はその内孔サイズの大きさ(***Table 3-1***)ゆえにポリメチルビニルエーテル[1]やポリ(メタクリル酸メチル)[2]などの比較的太いポリマーとも擬ポリロタキサンを形成することができる。

Table 3-1. Cyclodextrins.



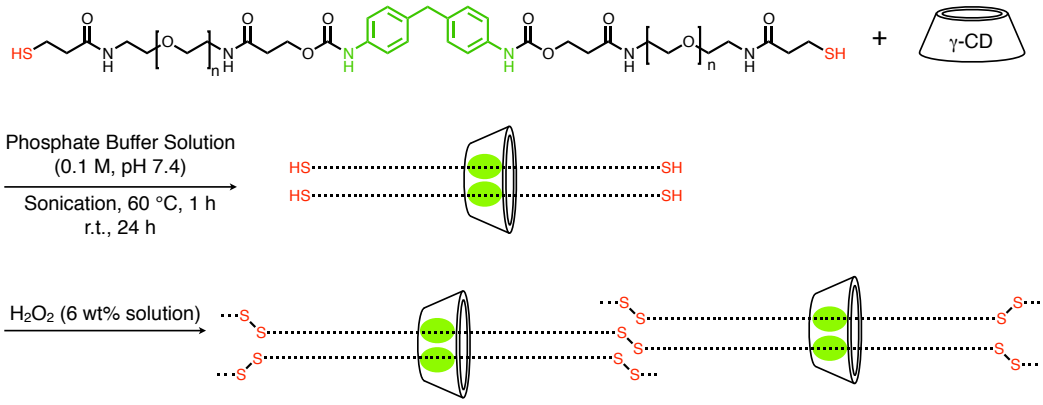




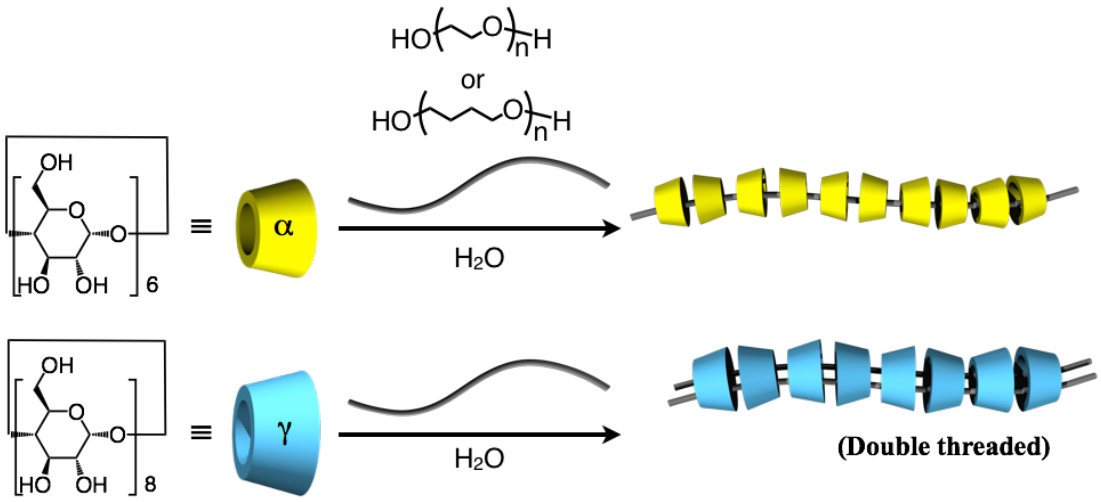
	α-CD	β-CD	γ-CD
分子量	972.85	1134.99	1297.13
グルコースユニット数	6	7	8
空孔径（Å）	4.7	6.0	7.5
空孔高（Å）	7.9	7.9	7.9

さらに興味深い傾向として、α-CD の内孔を 1 本貫通するポリマーをγ-CD は 2 本包接することがある。例えばα-CD は水中でポリエチレングリコール(PEG)鎖を 1 本包接しポリロタキサンを形成するが、[3] γ-CD は同条件下で PEG を 2 本包接することが知られている。[4] 由井らはこうした挙動を利用しγ-CD の内孔に 2 本のポリマーを貫通させることで、擬ロタキサン状態ではあるものの、RCP の合成を達成している。[5]　PEG 鎖の中央にジフェニルメチレン部位を、末端にチオール基を導入し、これを水中でγ-CD と混合した状態で過酸化水素を加え、ジスルフィド結合形成に伴う PEG の高分子量化を行うことでγ-CD が架橋点となり、RCP が得られる (***Scheme 3-1***)。これはγ-CD を RCP の架橋点として用いた初めての例であり、またこうした挙動はβ-CD を用いた場合には見られないため、ゲル化はγ-CD の２本鎖貫通構造に起因することが明らかとなっている。さらに、同じポリエーテル系のポリマーであるポリテトラヒドロフラン(PTHF)についても PEG と同様に、α-CD の内孔には 1 本、[6] γ-CD の内孔には 2 本 [6a] の PTHF 鎖が貫通する挙動が観測されている (***Scheme 3-2***)。

Scheme 3-1. Formation of double-stranded complex using γ-CD and PEG having thiol group and its coupling reaction for the formation of pseudorotaxane-type RCP.



Scheme 3-2. Pseudorotaxanation of PEG and PTHF with α-CD (single threaded) and γ-CD (double threaded).



一方、前章までで述べたように高田らは、片末端に嵩高い構造を、もう片末端に重合性のメタクリロイル基を導入した PEG (**TBM**)を軸成分、γ-CD を輪成分とする超分子架橋剤の合成とそれを用いるビニルポリマーへのロタキサン架橋の簡便な導入について報告している。[7] この際に用いているマクロモノマーは精製の段階で、末端に導入された官能基による PEG の極性変化を利用している。そのため、数平均分子量が 1000 よりも大きな PEG では末端が極性変化に及ぼす影響が小さくなるために、この手法を用いて精製することが困難となる。この問題のため、RCP の物性に重要な効果を及ぼすと考えられるマクロモノマーの長さを自由に変えることができず、それゆえマクロモノマーの長さと RCP の物性との相関については議論されてこなかった。この問題の解決策として、エチレンオキシドのアニオン重合により末端に明確な構造を有し、かつ長さの異なる PEG を合成する手法が考えられるが、モノマーの取り扱いや重合そのものが煩雑であるため、より簡便な手法でマ

クロモノマーを得られるのが理想的である。一方、PTHF は任意のカルボン酸クロリドを開始剤とする開環重合により合成でき、[8] 重合時間により長さも可変、さらに PEG と同様に水中でγ-CD の内孔を 2 本貫通した擬ロタキサンを形成するため、[6a] これまで用いてきた PEG 型マクロモノマーの代替材料として魅力的である。そこで本章では、(i) 超分子架橋剤を用いる RCP の合成におけるマクロモノマーの合成を簡略化すること、並びに (ii) マクロモノマーの長さが RCP の物性に与える効果を精査することを目的とし、PTHF を軸成分とするマクロモノマーを設計し、VSC としての機能や得られる RCP の物性測定を行った (***Figure 3-1***)。

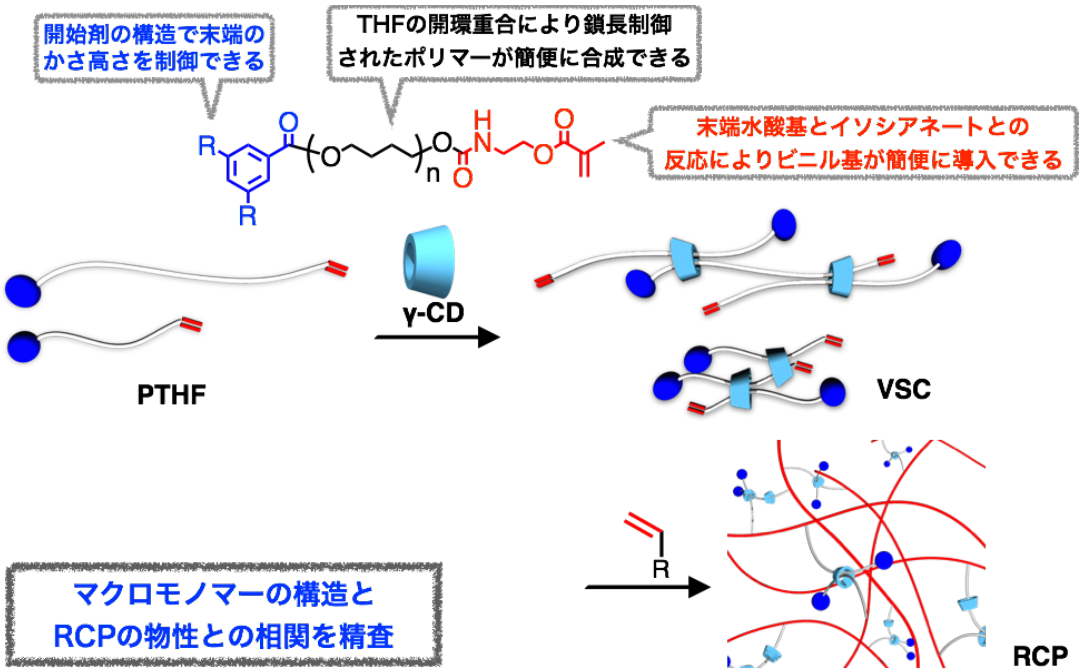


Figure 3-1. Concept of the work described in this chapter.

第 2 節　PTHF マクロモノマーを用いる RCP の合成と特性

第 1 項　PTHF を幹ポリマーとするマクロモノマーの合成

既報 [8c] を参考に、***Scheme 3-3*** に沿って PTHF を幹ポリマーとする新規マクロモノマーを合成した。安息香酸およびその誘導体を塩化チオニルにより酸塩化物としたものを開始剤、トリフルオロメタンスルホン酸銀を触媒とすることで、THF の開環重合を行った。この際に重合時間を変えることで長さの異なる PTHF を調製している。重合を水で停止し、片末端に嵩高い置換基を、もう片末端に水酸基を有する PTHF を得たのちに、メタクリロイル基を有するイソシアネートと反応させることで PTHF 型マクロモノマー(TBM)とした。重合結果の詳細を ***Table 3-2*** に示す。

Scheme 3-3. Syntheses of PTHF-based macromonomers.

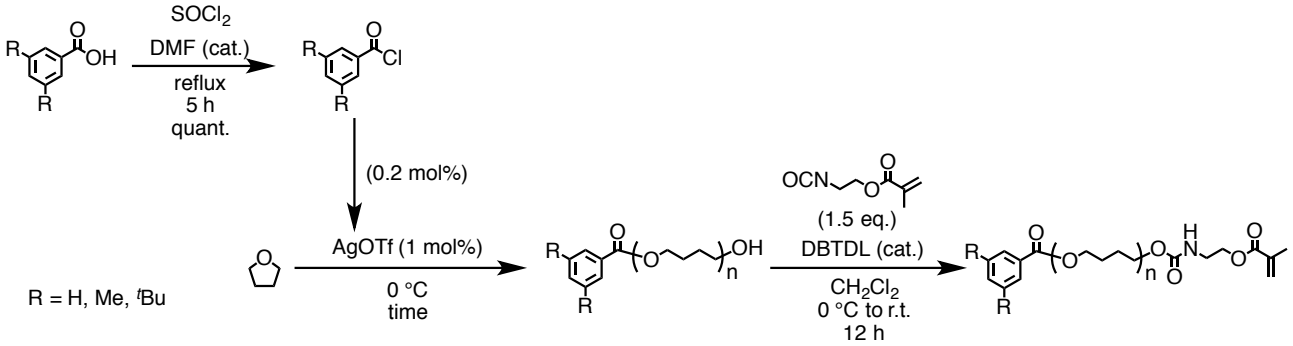


Table 3-2. Details for the synthesis of PTHF-based macromonomers.

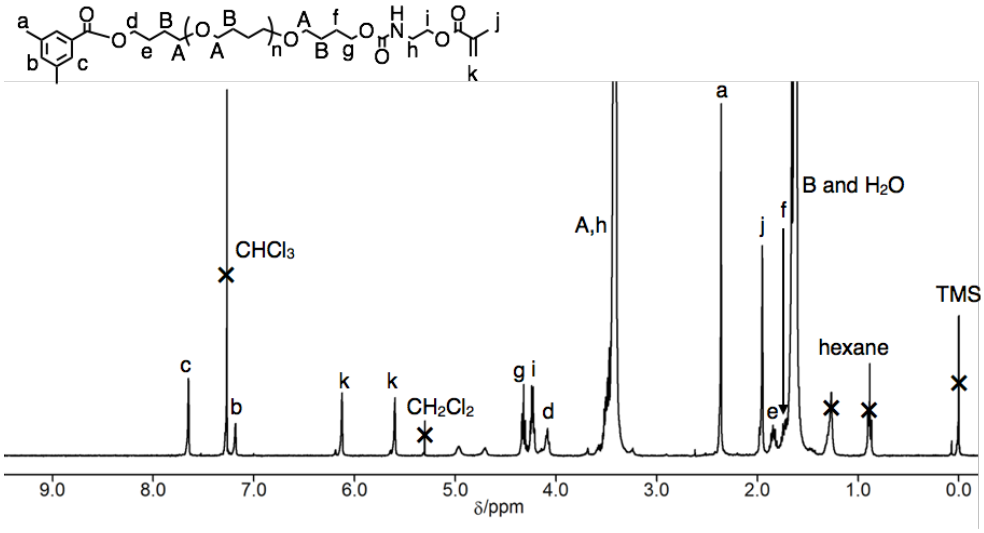
Entry	R	Polymerization Time [min]	M_{nGPC}	M_w/M_n	M_{NMR}(DP)	Obtained Polymer	Yield [%]
1	Me	10	3100	1.19	1400 (15)	**TBM$_{PTHF15}$**	95
2	Me	30	7300	1.16	2600 (35)	**TBM$_{PTHF35}$**	85
3	Me	170	13000	1.08	5200 (70)	**TBM$_{PTHF70}$**	86
4	Me	30[a)]	22000	1.09	8400 (120)	**TBM$_{PTHF120}$**	69
5	H	30	7000	1.15	3200 (41)	**TBM(H)$_{PTHF41}$**	78
6	^{t}Bu	10	6000	1.09	2700 (33)	**TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$**	18

a) Polymerization was carried out at ambient temperature.

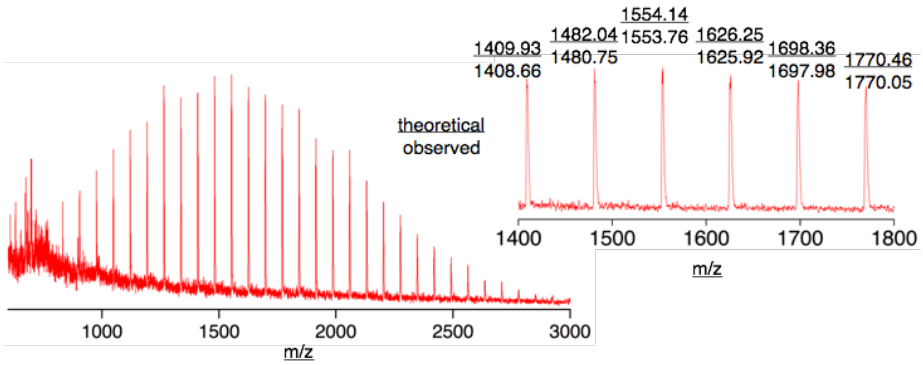
得られた各マクロモノマーの名称は R = Me のものを基準(無印)として、R = H の場合は **TBM(H)**、R = ^{t}Bu の場合は **TBM(^{t}Bu)**と表記し、下付きで幹ポリマーの名称 PTHF を示したのちに NMR から見積もられた平均重合度(n = 15 ならば PTHF15 のように)を語尾に添えた形で表記している。なお、**TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** のみ収率が著しく低いが、これは末端基である 3,5-ジ ^{t}Bu フェニル基の極性が低く、2-イソシアナトエチルメタクリレートを反応させた後の精製段階で低分子量体が貧溶媒として用いたジエチルエーテルに溶解し、大部分が取り除かれてしまったためであると考えられる。各マクロモノマーの生成は ^{1}H NMR、MALDI-TOF MS、および GPC によって確認した。例として **TBM$_{PTHF15}$** の ^{1}H NMR、MALDI-TOF

MS および各マクロモノマーの GPC 曲線を ***Figure 3-2*** に示す。

(a)



(b)



(c)

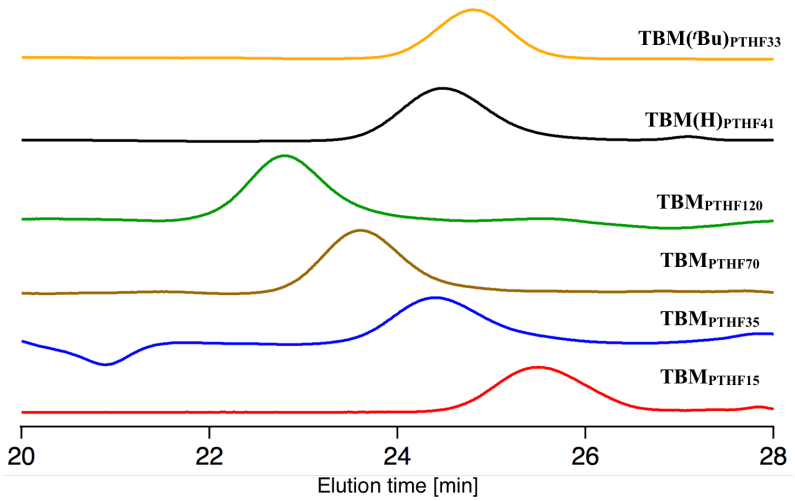


Figure 3-2. (a) ^{1}H NMR spectrum (400 MHz, 298K, $CDCl_3$) and (b) MALDI-TOF MS spectrum (matrix: dithranol) of **TBM$_{PTHF15}$**. (c) GPC curves of PTHF-based macromonomers (Eluent: $CHCl_3$, PSt standard, detected by RI).

^{1}H NMR からはすべてのピークが明確に帰属でき、MALDI–TOF MS からは理論分子量に一致するピークが THF の繰り返し単位間隔で観測された。また、GPC からはすべてのマクロモノマーが単峰性で十分に狭い分子量分布 (1.08-1.19)を有することが示された。以上により、かさ高さの異なるマクロモノマーから任意の長さを有するマクロモノマーを効率的に合成する手法を確立した。PEG をマクロモノマーとする従来の手法では収率が最大でも58%であったことを考慮すると、特に R = Me のマクロモノマーは収率が 85-95%と非常に高い。このことから、PTHF をベースとするマクロモノマーが超分子架橋剤の軸成分として機能すれば、より簡便に RCP を合成する足がかりとなることが期待される。

第 2 項　PTHF マクロモノマーとγ-CD の水中での集合挙動

前項で得られたマクロモノマーが超分子架橋剤として機能するためには 2 つの条件を満たす必要がある。すなわち、γ-CD の内孔をマクロモノマーが 2 本貫通することと、末端の置換基が十分にかさ高くγ-CD が末端からすり抜けないことである。このうち前者について水中での集合体形成を観測すべく、***Scheme 3-4*** および ***Table 3-3*** に示す条件でいくつかの超分子架橋剤の溶液を調製し、DOSY による流体力学半径の算出を試みた。ただし、***Table 3-3*** の Entry 5-7 の測定に用いた溶液の濃度は *N,N*-ジメチルアクリルアミドをビニルモノマーとして加えた場合を仮定し、重合条件で用いる予定の濃度に近似させてある。

Scheme3-4. Pseudorotaxane formation of **TBM$_{PTHF}$** with γ-CD in water.

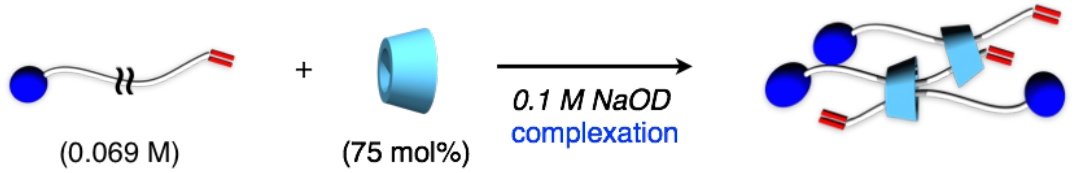
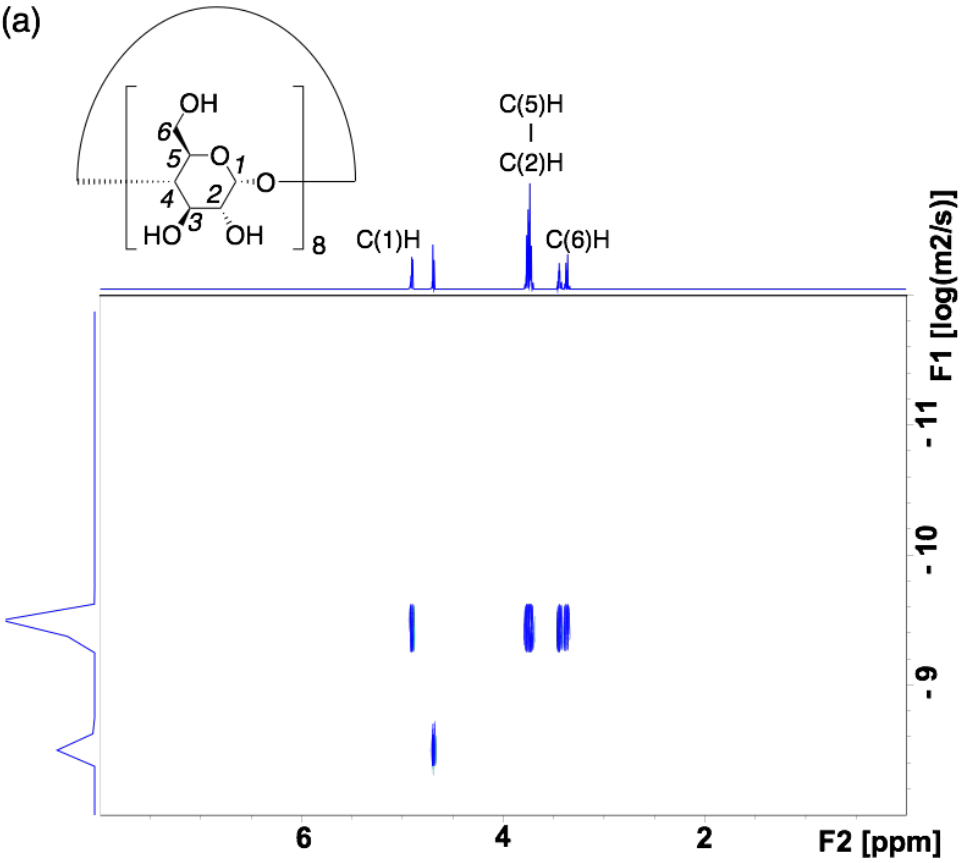


Table 3-3. Preparation of VSC solutions for DOSY measurements.

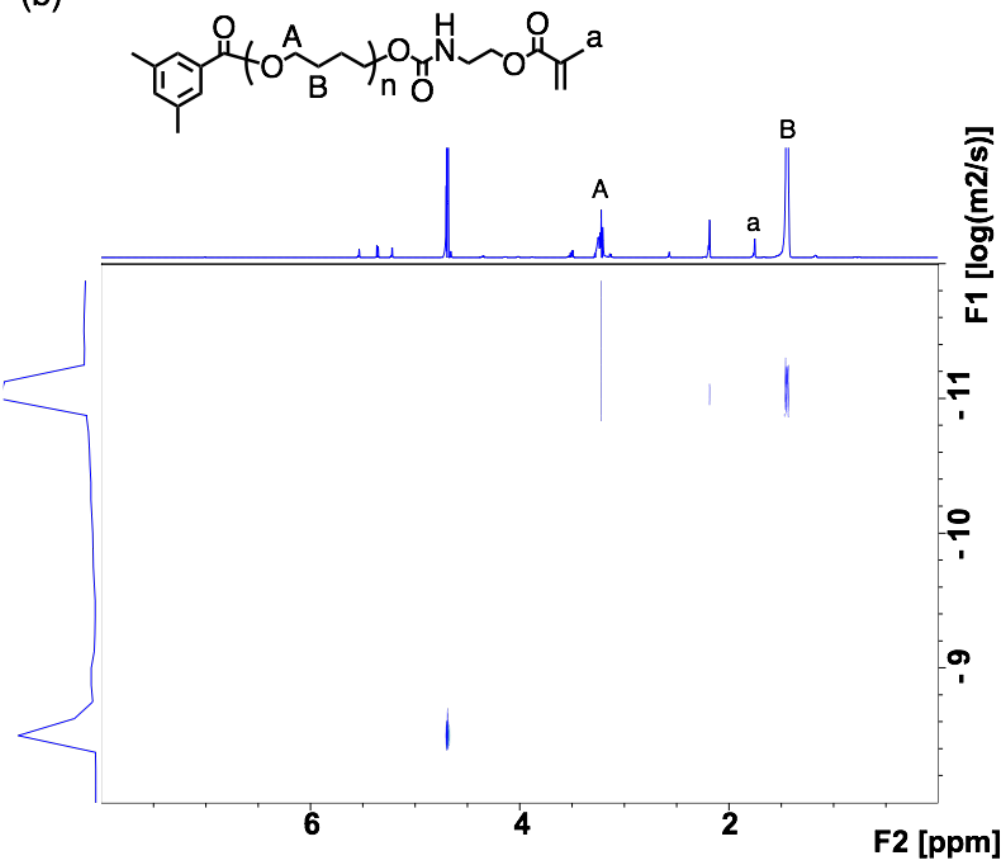
Entry	γ-CD [mg, μmol]	Macromonomer [mg, μmol]	0.1M NaOD [mL]	sample
1	[5.0, 3.9]	–	0.6	**γ-CD**
2	–	[5.0, 3.6]	0.6	**TBM$_{PTHF15}$**
3	–	[5.0, 1.9]	0.6	**TBM$_{PTHF35}$**
4	–	[5.0, 0.96]	0.6	**TBM$_{PTHF70}$**
5	[20, 15]	[28, 20]	1.5	**VSC-1**
6	[20, 15]	[51, 20]	1.5	**VSC-2**
7	[20, 15]	[104, 20]	1.5	**VSC-3**

一例として、***Table 3-3*** の Entry 1, 2, 5 の DOSY を測定した結果を ***Figure 3-3*** に示す。

(a)


OH
6
5
O
1
O
4
2
HO
3
OH
8
C(5)H
C(2)H
C(1)H
C(6)H
F1 [log(m2/s)]
- 11
- 10
- 9
6
4
2
F2 [ppm]

(b)


O
A
O
H
N
O
a
O
B
n
O
B
A
a
F1 [log(m2/s)]
- 11
- 10
- 9
6
4
2
F2 [ppm]

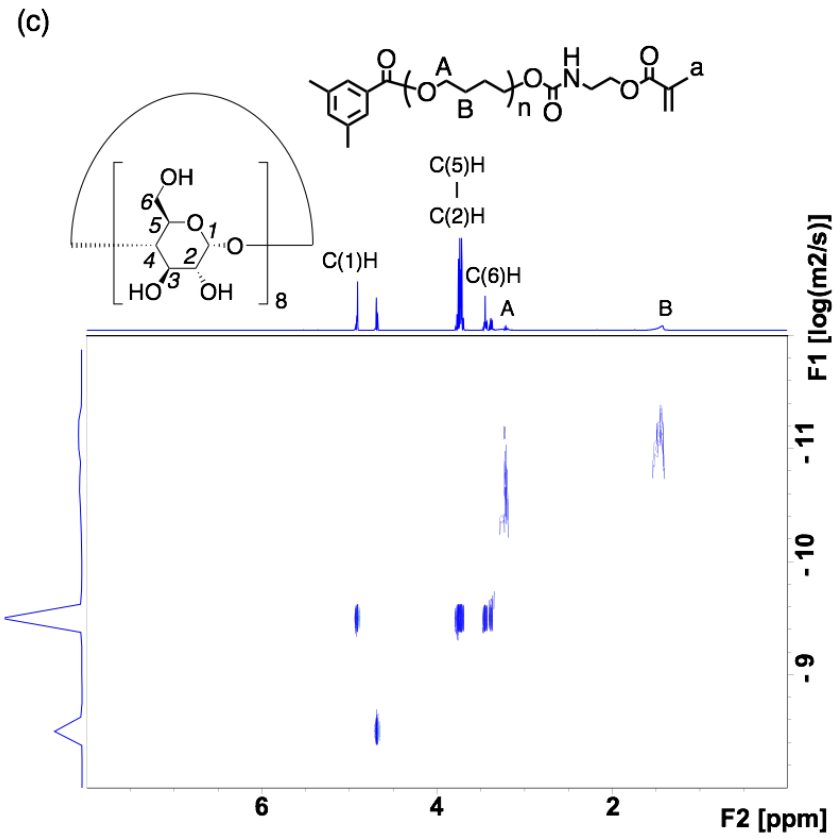


Figure 3-3. DOSY spectra of (a) **γ-CD**, (b) **TBM$_{PTHF15}$**, and (c) **VSC-1** (500 MHz, NaOD, 298 K).

Figure 3-3 にはγ-CD および **TBM$_{PTHF}$** のメインピークの帰属 (横軸)およびそれらの拡散係数 (縦軸)を示してある。DOSY 測定の結果から、γ-CD およびマクロモノマーの PTHF 鎖由来のメインのピークは両者を混合する前後では残念ながら大きく変化することはなかった。これはおそらく、完全な水中では PTHF 鎖の溶解性が低く、うまく貫通構造を形成できていなかったためと考えられる。そのため、PTHF 鎖由来のシグナルではなくマクロモノマー末端のメタクリロイル基に由来するシグナル a に着目した。末端付近であれば PTHF 鎖の水溶性が乏しくともγ-CD との集合体形成が観測されるのではないかと考えたためである。***Figure 3-4*** に ^{1}H NMR の緩和時間測定より算出されたγ-CD および PTHF 鎖末端の官能基であるメタクリロイル基の流体力学半径を示す。ただし、γ-CD の流体力学半径は 4.9 ppm 付近の C(1)H に由来するシグナルを、メタクリロイル基の流体力学半径は 1.7 ppm 付近のメチル基に由来するシグナルを用いている。また、算出には Stokes-Einstein の式(3-1)を用いた。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad (3-1)$$

ここで、 D, k_B, T, η, r はそれぞれ拡散係数 [m^2/s]、 ボルツマン定数、絶対温度、 溶媒の粘度 (H_2O: 0.890 mPa·s)、 溶質分子の流体力学半径を表している。

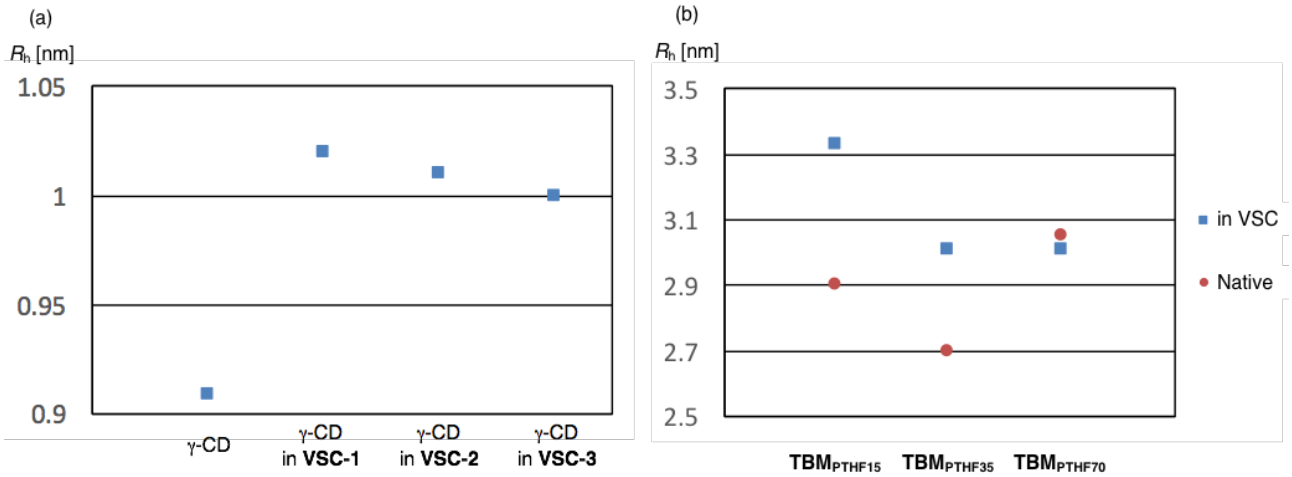


Figure 3-4. Hydrodynamic radii of (a) γ-CD in the presence and absence of PTHF-based macromonomers; (b) PTHF-based macromonomers in the presence and absence of γ-CD.

Figure 3-4 (a)から、まずγ-CD に関しては、マクロモノマーの存在により **VSC-1** から **VSC-3** のすべてにおいてわずかではあるが流体力学半径の上昇が見られた。一方 ***Figure 3-4 (b)*** から、マクロモノマーについても、幹ポリマーの疎水性の影響で分子量と流体力学半径に正の相関は見られないものの、おおよそ VSC 溶液中の方が大きな流体力学半径を示した。ここで、**TBM$_{PTHF70}$** のみ単体の場合と VSC 中とでほとんど流体力学半径に差がないのは、**TBM$_{PTHF70}$** の末端が疎水性である幹ポリマーの凝集による影響を受け、γ-CD とほとんど相互作用できなかったためではないかと考えられる。

以上より、水中でマクロモノマーとγ-CD の間に引力的な相互作用が認められたため、次項では PTHF 鎖を幹ポリマーとするマクロモノマーとγ-CD からなる VSC を用いた RCP の合成を検討した。

<u>第 3 項　PTHF マクロモノマーとγ-CD からなる超分子架橋剤を用いる RCP の合成</u>

前項でも述べたように、マクロモノマーとγ-CD が超分子架橋剤として機能するためにはγ-CD の内孔をマクロモノマーが 2 本貫通し、かつ末端の置換基が十分にかさ高くγ-CD が末端からすり抜けないことが求められる。このうち前者については ^{1}H NMR を用いた緩和時間測定により何らかの引力的相互作用の存在が認められた。既報 [6a] でも PTHF は水中でγ-CD の内孔を 2 本貫通した状態を取ることが明らかとなっているため、本系においてもこうした状態を取り、架橋剤として機能することが期待される。一方、末端の置換基については、**TBM(H)$_{PTHF41}$** ではかさ高さが不十分であるため擬ロタキサン構造を形成しても架橋剤として機能しないことが予想される。また、R＝Me のマクロモノマーの末端は、γ-CD の内孔を 2 本のポリマーが貫通している場合には、γ-CD の内孔とサイズ相補的 (輪成分の内孔と軸末端の置換基がほぼ同サイズである)な大きさとなることが CPK モデルより確認さ

れている (***Figure 3-5***)。加えて、同サイズの末端を有する PEG をマクロモノマーとした場合には対応する架橋体が得られているため、[7] 本系でもマクロモノマーとして十分に機能を発揮することが予想される。**TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** は十分にかさ高い末端を有するため、こちらも架橋剤に適用できると思われる。これらの仮説を踏まえ、***Scheme 3-5*** に従い RCP の合成検討を行った。また、比較として *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (BIS)または両末端をメタクリロイル化した PTHF (M_n = 2000)**PTHF-diMA** を架橋剤として用いた CCP も併せて合成した。**PTHF-diMA** の合成およびその同定を ***Scheme 3-6*** および ***Figure 3-6*** に、CCP の合成を ***Scheme 3-7*** に、また RCP および CCP の合成の詳細を ***Table 3-4*** に示す。

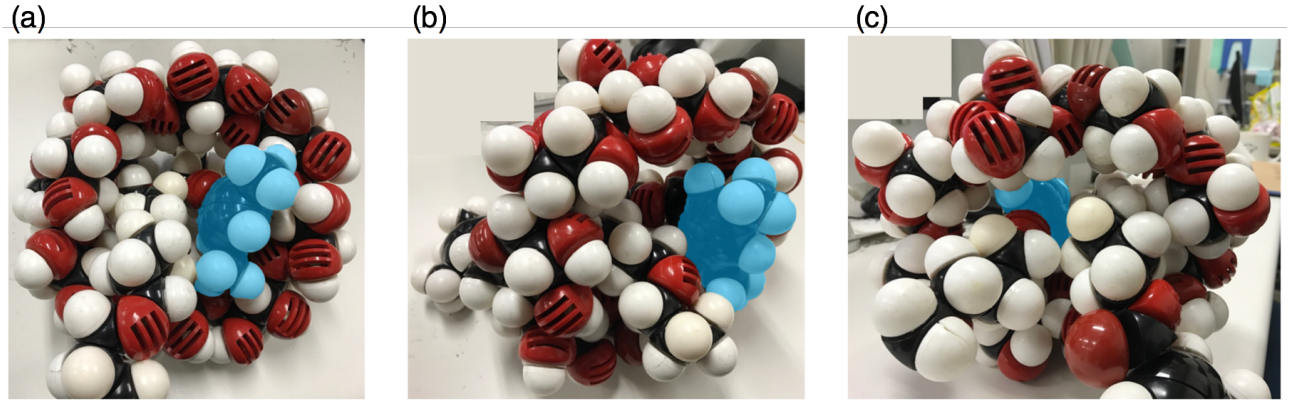
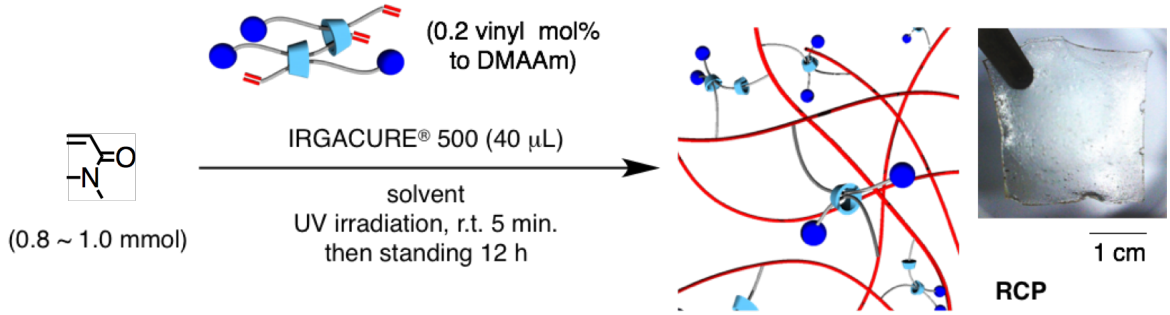
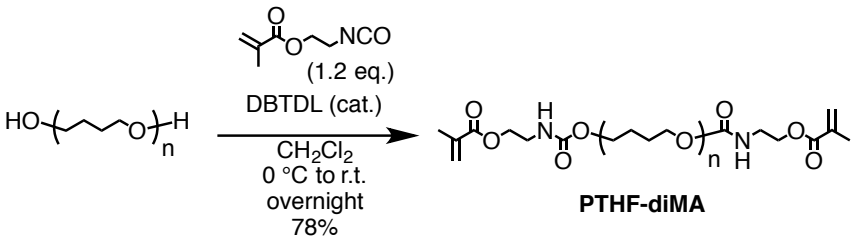


Figure 3-5. CPK model of the double-threaded inclusion complex of γ-CD with TBM$_{PTHF}$. (a) Front view. (b) Side view. (c) Rear View. 3,5-dimethylphenyl groups are dyed by blue color.

Scheme 3-5. Synthesis of RCP using γ-CD and **TBM$_{PTHF}$** as VSC components.



Scheme3-6. Synthesis of **PTHF-diMA**.



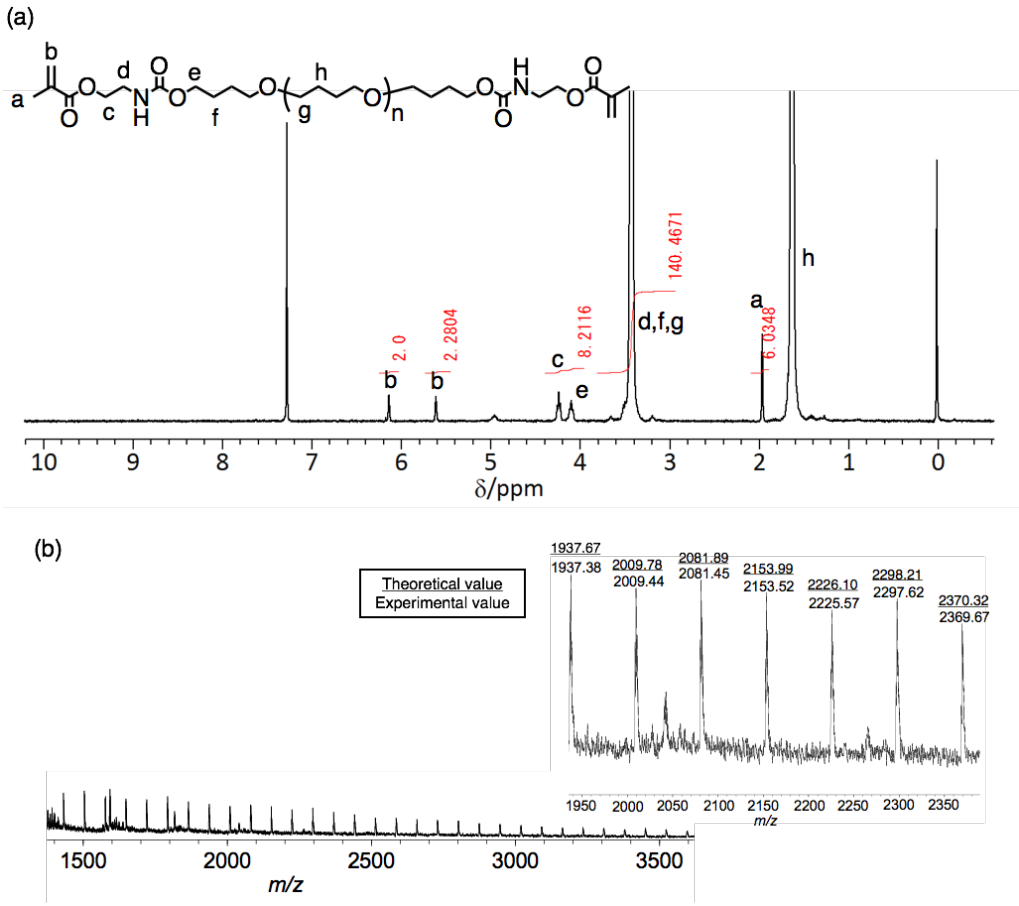


Figure 3-6. (a) ^{1}H NMR spectrum (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) and (b) MALDI-TOF MS spectrum (matrix:dithranol) of **PTHF-diMA**.

Scheme 3-7. Syntheses of CCPs using (a) BIS or (b) **PTHF-diMA** as a cross-linker.

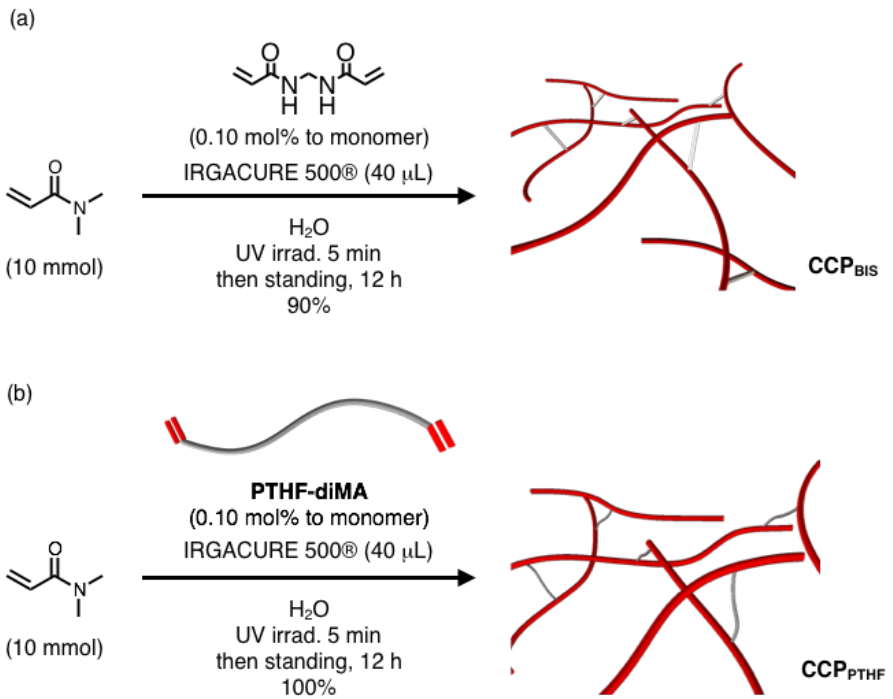


Table 3-4. Details of the syntheses of RCPs[a)]

Entry	Cross-linker (mg, μmol)		Solvent (mL)	Monomer[b)] (g, mmol)	Obtained Network Polymer	Yield [%]
	Macromonomer (mg, μmol)	γ-CD (mg, μmol)				
1	**TBM_{PTHF15}** (28, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	DMAA (1.0, 10)	**RCP_{15}**	84
2	**TBM_{PTHF35}** (41, 16)	(16, 12)	0.1 M NaOH (0.4)	DMAA (0.8, 8.0)	**RCP_{35}**	78
3	**TBM_{PTHF70}** (104, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	DMAA (1.0, 10)	**RCP_{70}**	75
4	**$TBM_{PTHF120}$** (160, 0.2)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	DMAA (1.0, 10)	–[c)]	–
5	**$TBM(H)_{PTHF41}$** (64, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	DMAA (1.0, 10)	–[c)]	–
6	**$TBM(H)_{PTHF41}$** (64, 20)	(20, 15)	H_2O (0.5)	DMAA (1.0, 10)	–[c)]	–
7	**$TBM(^tBu)_{PTHF33}$** (54, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	DMAA (1.0, 10)	–[c)]	–
8	**$TBM(^tBu)_{PTHF33}$** (54, 20)	(20, 15)	H_2O (0.5)	DMAA (1.0, 10)	–[c)]	–
9	**$TBM(^tBu)_{PTHF33}$** (108, 40)	(40, 30)	H_2O (0.5)	DMAA (1.0, 10)	–[c)]	–
10	**TBM_{PTHF15}** (28, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	NIPAM (1.1, 10)	**RCP_{N15}**	94
11	**TBM_{PTHF35}** (51, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	NIPAM (1.1, 10)	**RCP_{N35}**	84
12	**TBM_{PTHF70}** (104, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	NIPAM (1.1, 10)	**RCP_{N70}**	93
13	**TBM_{PTHF15}** (19, 10)	(10, 7.5)	0.1 M NaOH (0.5)	HEA (0.58, 5.0)	**RCP_{H15}**	94
14	**TBM_{PTHF35}** (25, 10)	(10, 7.5)	0.1 M NaOH (0.5)	HEA (0.58, 5.0)	**RCP_{H35}**	94
15	**TBM_{PTHF70}** (52, 10)	(10, 7.5)	0.1 M NaOH (0.5)	HEA (0.58, 5.0)	**RCP_{H70}**	100
16	BIS (1.6, 10)		0.1 M NaOH (0.5)	DMAA (1.0, 10)	**CCP_{BIS}**	90
17	**PTHF-diMA** (23, 10)		H_2O (0.5)	DMAA (1.0, 10)	**CCP_{PTHF}**	100
18	BIS (1.6, 10)		0.1 M NaOH (0.5)	NIPAM (1.1, 10)	**CCP_{NBIS}**	92

a) IRGACURE® 500 (40 μL) was used as a photo-initiator for all conditions.

b) DMAA: *N*,*N*-dimethylacrylamide, NIPAM: *N*-isopropylacrylamide, HEA: 2-hydroxyethyl acrylate.

c) Cross-linking reaction didn't occur.

得られた架橋体については RCP か CCP であるかを表記したのちに用いたビニルモノマーの種類を下付きで示してある(ただし、DMAA を用いたものは無表記である)。さらに RCP については、用いたマクロモノマーの重合度 (n = 15 であれば **RCP$_{15}$** のように表記)を下付きで表している。はじめに、DMAA をモノマーとした系の結果について述べる。まず entry 1–3 より、R = Me のマクロモノマーを用いた場合は期待通り RCP が高収率で得られた。しかし、entry 4 に示したようにマクロモノマーの分子量が大きすぎる場合は架橋体が得られなかった。これは PTHF 鎖の疎水性が強くなり、重合溶液に溶解しなかったためである。

一方、entry5, 6 で示したように、末端のかさが低い **TBM(H)$_{PTHF41}$** を用いた場合は重合反応こそ進行したものの、得られた固体は良溶媒である水に浸漬させると溶解してしまった。重合溶媒をγ-CD の反発を促す NaOH 溶液から水に変えた場合にも架橋体が得られないことから、予想通りマクロモノマーの末端のかさが低い場合は、γ-CD のデスリッピングによりロタキサン架橋が崩壊することが強く示唆された (***Figure 3-7***)。

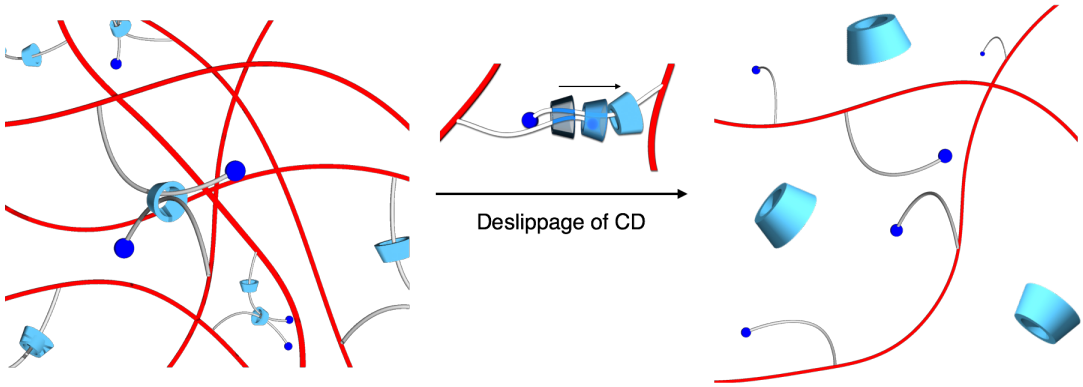


Figure 3-7. Deslippage of γ-CD from the end of PTHF chain.

さらに、entry 7-9 に示すように、末端のかさ高さは十分であると思われる **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** を用いた場合でも、予想に反して架橋体は得られなかった。2 倍量の架橋剤を添加しても結果が変わらなかったことから、かさ高い末端の疎水性が強すぎることが原因ではないかと考えられる。すなわち、重合溶液中では **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** は、より疎水的であるかさ高い末端を内側に、PTHF 鎖を外側に向けたミセルのような集合構造を形成していることが予想される。そのため、架橋剤のコンポーネントが凝集してしまい、うまく架橋反応が進行しなかったのではないかと思われる。

一方、DMAA 以外のビニルモノマーを用いた場合でも **TBM$_{PTHF15}$**、**TBM$_{PTHF35}$**、**TBM$_{PTHF70}$** はγ-CD と混合することで架橋剤として機能することが entry 10–15 より明らかとなった。特に entry 13–15 ではアクリレート系のモノマーを用いているが、この場合も問題なく架橋反応が進行しているため、本系で用いたロタキサン架橋剤は少なくとも水溶性ビニルモノマーの架橋には用いることができると期待される。

第 4 項　PTHF マクロモノマーとγ-CD からなる超分子架橋剤を用いて得られる RCP の特性

前項では新規マクロモノマーの合成と、それを用いる超分子架橋剤および RCP の合成について述べ、γ-CD と PTHF マクロモノマーからなる超分子架橋剤の汎用性を明らかとした。本項では、DMAA をモノマーとして得られた RCP および CCP に焦点を当て、その特性評価を行った。まずは膨潤度測定を行った結果を ***Figure 3-8*** に示す。

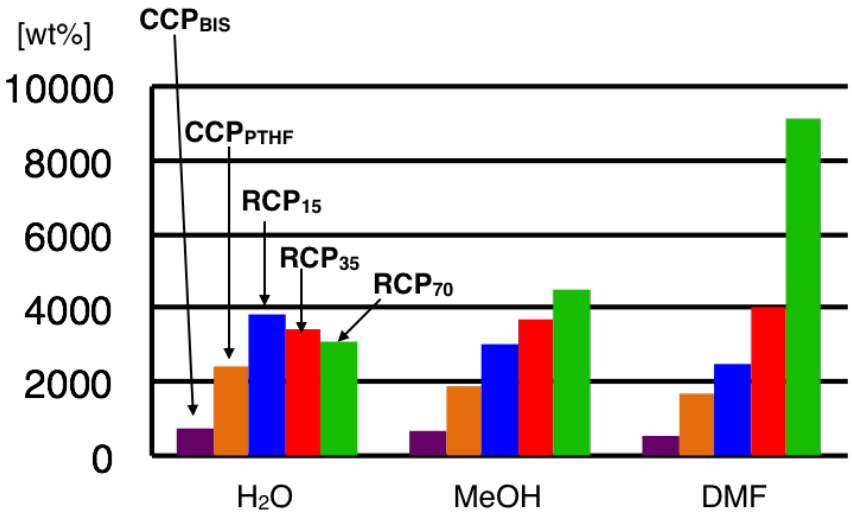


Figure 3-8. Swelling ratio of CCPs and RCPs having poly(DMAA) as a trunk polymer.

まず、**CCP_{BIS}** よりも **CCP_{PTHF}** の方が全ての溶媒に対し高い膨潤度を示しているが、これは架橋点間分子量が異なることに起因すると考えられる。一方、RCP の膨潤度は **CCP_{PTHF}** よりも大きいため、これは架橋点における高分子鎖の可動性に起因するものであると考えられる。さらに RCP どうしで膨潤度を比較すると、水に対する膨潤度は PTHF 鎖が長くなるごとに低下している一方でメタノール、DMF に対する膨潤度は増加している。これは、PTHF の疎水性に由来する現象であると予想される。すなわち、PTHF は分子量が大きいほど疎水性も強くなる上に、PTHF 鎖どうしでの疎水性相互作用も強くはたらくようになるため、RCP の水に対する膨潤度は PTHF の分子量増加とともに低下したと考えられる。一方、γ-CD と PTHF の両方の良溶媒であるメタノールや DMF に膨潤させた場合は PTHF の分子量に比例して膨潤度も上昇している。これは、水中に比べてメタノールや DMF 中では疎水性相互作用などの妨害を受けることなく、ロタキサン構造に由来する架橋点における高分子鎖の可動性が発揮されていることを強く示唆する結果である。さらに詳細に RCP の物性を調査すべく、ゲルが十分な柔軟性を有し、かつ RCP では架橋点の可動性を発揮できると考えられる、50 wt%の水を含んだ状態の CCP および RCP の引張試験を行った。***Figure 3-9*** に S-S 曲線を、***Table 3-5*** には引張試験より得られたヤング率、破断エネルギー、破断伸

び、および破断強度を示す。***Figure 3-9*** から、**CCP_{BIS}** よりも **CCP_{PTHF}** の方が高い延伸性並びに破断応力を有することがわかる。膨潤度試験の結果でも **CCP_{PTHF}** は **CCP_{BIS}** より高い膨潤度を示していたため、引張試験と膨潤度試験の結果は一致している。一方、**RCP_{15}** は **CCP_{PTHF}** とほぼ同一の組成でありながらもおよそ 1.6 倍の破断伸びを示すことが明らかとなった。これは、RCP のみが架橋点における高分子鎖の可動性を有するため、CCP とほぼ同一の組成であるにもかかわらず高い延伸性を示したものと考えられる。さらにヤング率に着目すると、**RCP_{15}** (409 Pa)は **CCP_{PTHF}** (722 Pa)よりも低いヤング率を示している。これもまた、架橋点における高分子鎖の可動性を有する RCP の特徴であると考えられる。すなわち、引張応力に対して架橋点で高分子鎖がスライディングすることで架橋体全体にかかる応力を緩和し、低いヤング率を示したものと思われる。

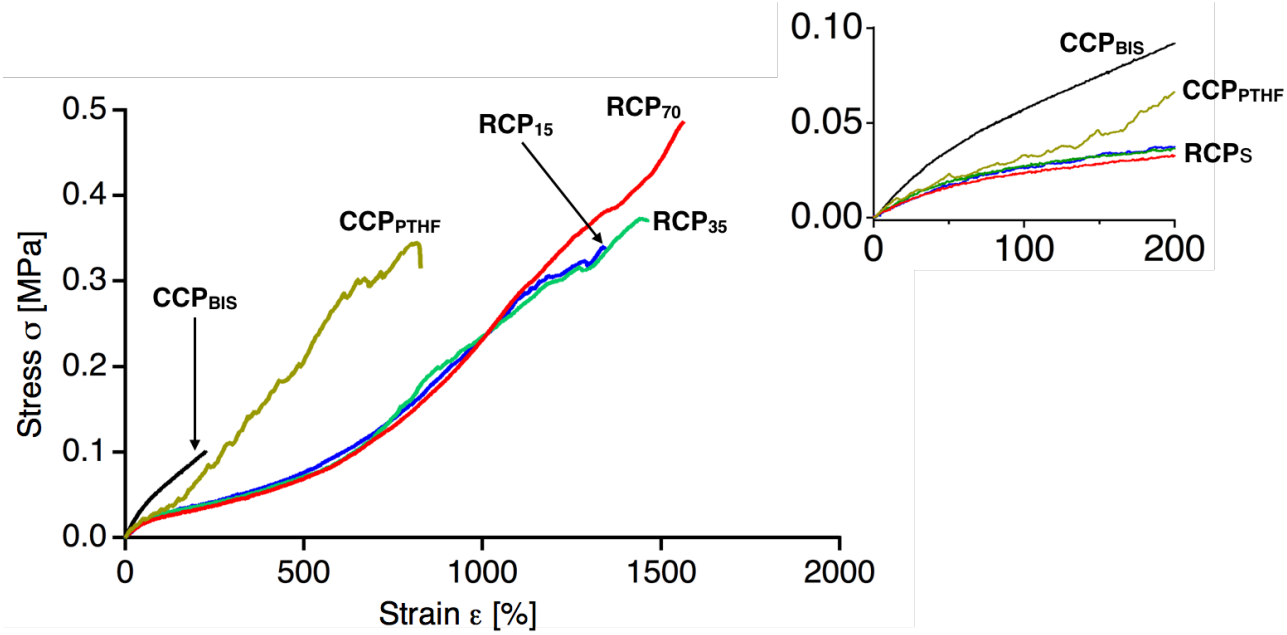


Figure 3-9. S-S curves of **CCP_{BIS}**, **CCP_{PTHF}**, **RCP_{15}**, **RCP_{35}**, and **RCP_{70}**. Enlarged view of the initial region of S-S curves are inserted to the top right of the figure.

Table3-5. Results of tensile tests for CCPs and RCPs swollen with H_2O[a)].

Entry	Network polymer	Young's modulus [Pa]	Fracture energy $\times 10^{-7}$ [J m^{-3}]	Breaking elongation [%]	Breaking stress [MPa]
1	**CCP_{BIS}**	896	1.32	220	0.10
2	**CCP_{PTHF}**	722	14.3	830	0.31
3	**RCP_{15}**	409	19.4	1340	0.34
4	**RCP_{35}**	444	23.5	1460	0.37
5	**RCP_{70}**	378	36.1	1560	0.49

a) Measurements were carried out using 50wt% water-containing gels. Elongation rate: 10 mm min^{-1}.

一方、RCP どうしを比較すると **RCP_{15}**, **RCP_{35}**, **RCP_{70}** と用いたマクロモノマーの長さが長くなるほど、破断伸び、破断強度ともに向上していることがわかる。この理由を考察すると、まず破断伸びについては、架橋点の可動性が大きくなるとともに応力集中が起こりにくくなり、より伸びやすくなったと考えられる (***Figure 3-10***)。

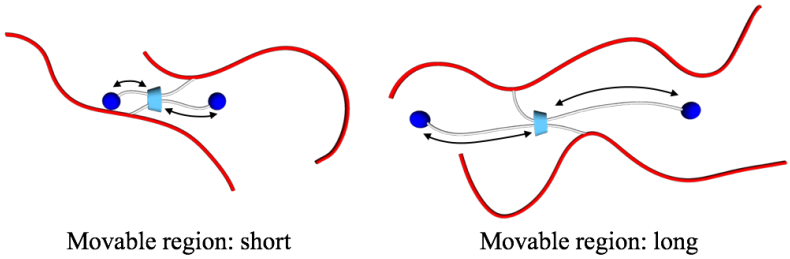


Figure 3-10. Plausible effect of the rotaxane cross-links on the properties of RCP. (Left) the shorter macromonomer chain provides shorter movable region; (right) the longer macromonomer chain provides longer movable region, resulting in endowing better strechability with the RCP.

一方、破断強度については膨潤度の考察でも述べたように PTHF 鎖どうしの相互作用や、あるいは CD-PTHF 間の相互作用の寄与が考えられる (***Figure 3-11***)。すなわち、水中では水酸基を介した CD どうしの相互作用や PTHF どうし、あるいは CD-PTHF 間の疎水性相互作用が強くはたらくため、引張に対しその相互作用が摩擦のようにはたらくことが予想される。そのため、長い PTHF 鎖を有する RCP はそれだけ摩擦が大きくなり、破断強度も大きくなったと考えられる。一方、ヤング率については各 RCP ともにほぼ同じ値を示したため、マクロモノマーの長さはヤング率には寄与せず、ロタキサン架橋によって生み出される架橋点のスライディング特性が大きく寄与していることが示唆された。

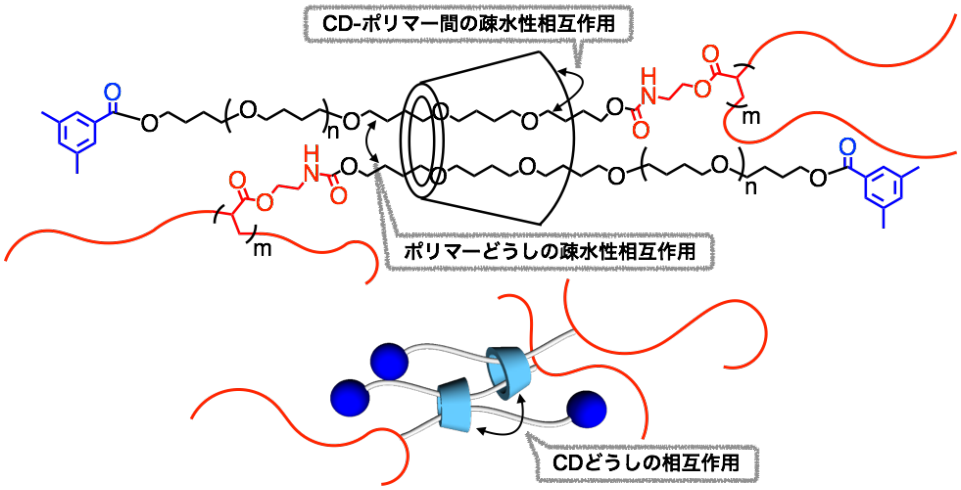


Figure 3-11. Plausible effect of hydrophobic interaction on RCP property.

さらに、RCP はその架橋点における可動性ゆえに、外力に対し特有の緩和挙動を示すことが期待される。そこで、**CCP$_{BIS}$** および各 **RCP** について 50 wt%の水を含んだ状態でレオメーターによる動的粘弾性測定を行った(***Figure 3-12***)。

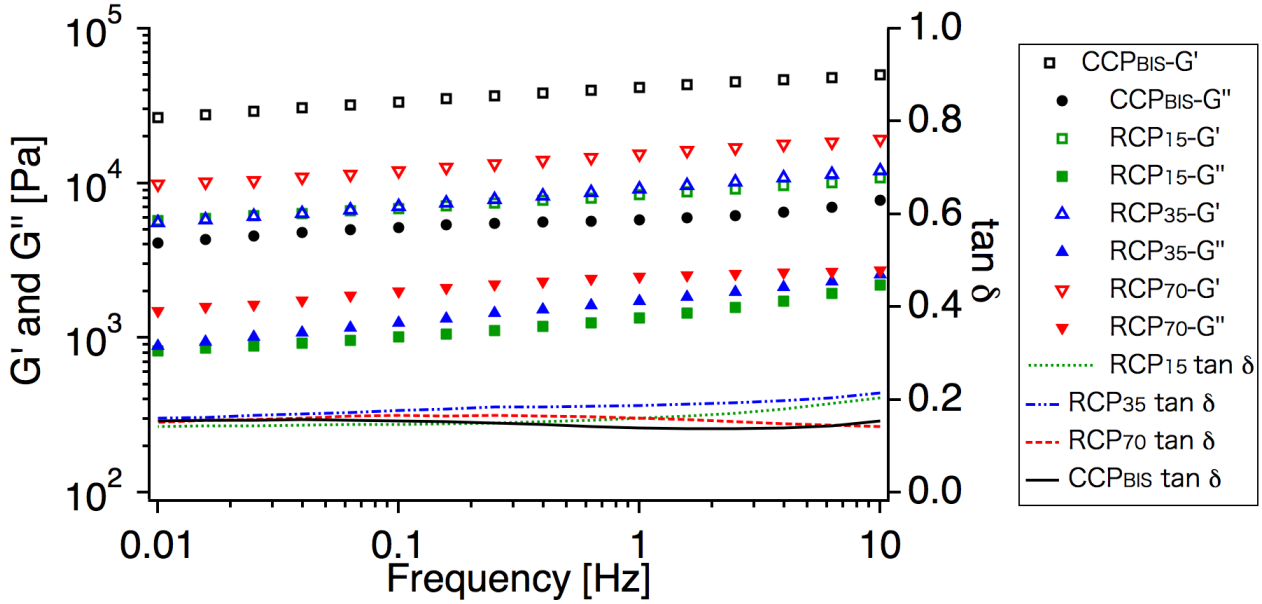


Figure 3-12. DMA results of **CCP$_{BIS}$** and **RCP**s.

測定の結果、RCP は CCP よりも低い貯蔵弾性率および損失弾性率を示しており、RCP がよりソフトであることが示された。一方で、緩和に関しては CCP と RCP との間に大きな差は見られず、少なくとも 0.1 秒~100 秒スケールまででではロタキサンに由来する緩和は見られないことが明らかとなった。

続いて、先述した疎溶媒的な効果が架橋体の物性に効果を及ぼしていることを示すため、50 wt%の DMF に膨潤させた試験片を用いる引張試験を同様に行った。その結果を ***Figure 3-13*** および ***Table 3-6*** に示す。なお、比較のために膨潤溶媒として水を用いた場合の引張試験の結果を破線で ***Figure 3-13*** 中に示している。

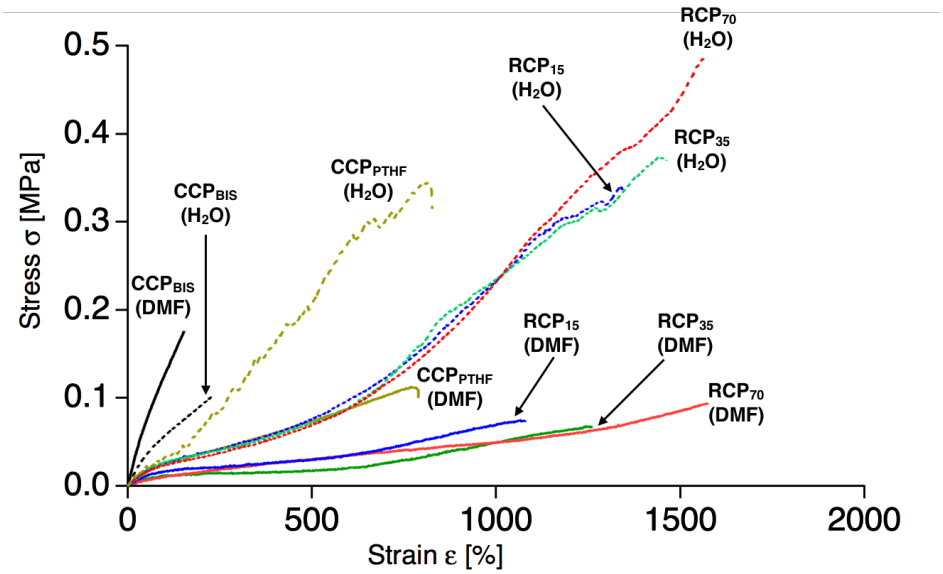


Figure 3-13. S-S curves of CCPs and RCPs containing 50wt% water (dashed lines) or DMF (solid lines) as a swelling solvent.

Table3-6. Results of tensile tests for CCPs and RCPs swollen with DMF.

Entry	Network polymer	Young's modulus [Pa]	Fracture energy $\times 10^{-7}$ [J m^{-3}]
1	**CCP_{BIS}**	1803	1.50
2	**CCP_{PTHF}**	444	4.82
3	**RCP_{15}**	339	4.00
4	**RCP_{35}**	246	3.74
5	**RCP_{70}**	160	6.80

まず、PTHF を架橋剤として用いた場合は CCP、RCP ともに破断応力および破断エネルギーが大きく低下することが明らかとなった。**CCP_{BIS}** ではこうした現象は見られず、特に破断エネルギーが大きく変化していないことから、PTHF を架橋剤として用いること自体が PTHF 鎖どうしの相互作用を生み、それが架橋体の物性に効果を及ぼすことが示唆された。一方 **CCP_{PTHF}** と **RCP_{15}** のヤング率を比較すると、DMF を溶媒とした場合でも依然として **RCP_{15}** の方が低いヤング率を示している。いずれのヤング率も膨潤溶媒として水を用いた場合よりは低下しているため、PTHF の存在がヤング率に影響を及ぼしていることは示唆されるものの、やはりロタキサン架橋の効果により RCP の方が **CCP_{PTHF}** よりも低いヤング率を示したものと考えられる。なお、破断エネルギーについては僅かではあるが **CCP_{PTHF}** が **RCP_{15}** を上回る結果となった。破断応力も RCP の方が小さくなっていることを考慮すると、DMF に膨潤した状態では RCP の方がミクロな破断に必要な応力が CCP より

も小さいことが予想される。すなわち、RCP では架橋点における CD のデスリップがミクロな破断につながっていると考えられる（***Figure 3-14***）。

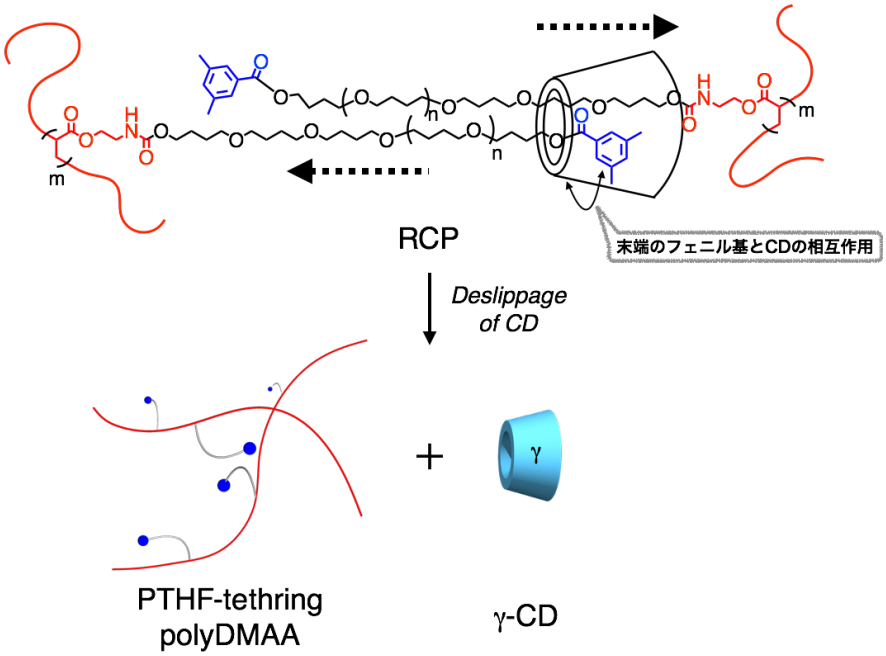


Figure 3-14. Plausible microscopic decomposition of RCP.

CD が抜け出るためには、PTHF 末端の 3,5-ジメチルフェニル基を乗り越える必要があるが、その際にも CD 内孔と末端基の間に相互作用が存在すると考えられる。その場合、水中では疎水性相互作用が強くはたらく一方、DMF 中では引力的な相互作用が弱く、比較的容易にデスリップが可能であると考えられる。そのため、RCP では引張応力に対し共有結合の切断よりも先にγ-CD のデスリップが起こり、マクロな架橋体の破断に必要な応力およびエネルギーが CCP よりも小さくなったものと予想される。なお、**RCP$_{70}$** について DMSO 中 140 °C での加熱試験を行ったが、1 か月経過してもゲルの分解は目視では確認されなかった（***Figure 3-15***）。このことから、熱的な刺激では CD のデスリップによるゲルの分解は起こらないか、起こっていても非常に遅く、メカノケミカルな刺激によるデスリップの方が起こりやすいことが示唆された。

Figure 3-15. **RCP$_{70}$** (left) in dry state, (middle) swollen with DMSO, (c) after being heated at 140 °C for 1 month.

引張による RCP の物性への影響についてさらに精査すべく、DMF に膨潤させた状態で **RCP$_{15}$** のサイクル試験を行った。また、比較として **CCP$_{PTHF}$** についても同様にサイクル試験を行ったので、その結果を ***Figure 3-16*** に併せて示す。

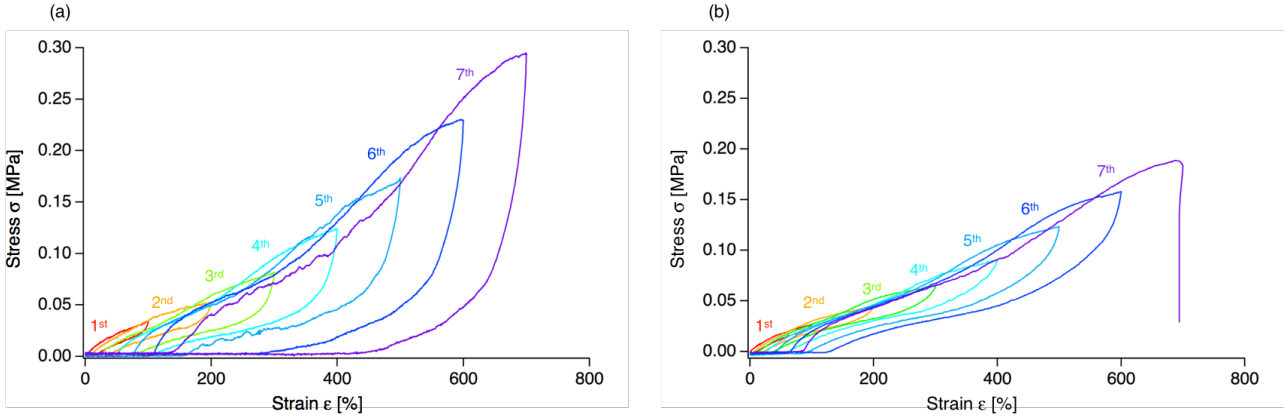


Figure 3-16. Cycle tests for (a) **RCP$_{15}$** and (b) **CCP$_{PTHF}$** (swollen with 50 wt% of DMF, elongation rate: 10 mm min^{-1}).

サイクル試験の結果、引張によって RCP、CCP ともにヒステリシスが生まれ、かつ永久ひずみが残ることが示された。しかし、ヒステリシスの大きさは RCP の方が大きく、さらに残る永久ひずみも大きい。まず RCP が大きなヒステリシスを示す点については、可動なロタキサン架橋によって、CCP よりも大きなネットワーク内部の構造変化が起こっており、それが復元されるまでのタイムスケールがサイクル試験の速度よりも遅いことを示唆していると考えられる。また、RCP に残る永久ひずみが大きい点については、CD のデスリップにより RCP が延伸された状態から戻らなくなっていることを示唆していると考えられる。これらの結果からも、RCP については、引張の際にロタキサン架橋が外力を分散していること、並びに CD がデスリップし得ることが示唆された。

なお、水および DMF に膨潤した状態で引張試験を行った後の **RCP$_{15}$** の試験片を用いて再度膨潤度試験を行ったところ、***Figure 3-17*** のようであった。なお、比較として引張試験前の **RCP$_{15}$** の膨潤度も再掲している。いずれの溶媒についても引張後の方が膨潤度は高くなっており、かつ DMF に膨潤させた状態で引張試験を行ったものの方が高い膨潤度を示している。一方、**CCP$_{PTHF}$** についても同様に引張試験後のサンプルを用いて膨潤度試験を行ったところ、***Figure 3-18*** に示すように引張試験前後で大きな膨潤度の変化は見られなかった。これらのことは、RCP では引張に応じてロタキサン架橋構造が崩壊することで架橋密度が低下しており、さらに DMF 中で引張応力をかけた場合には、マクロな破断に至るまでにより簡単に多くのロタキサン構造が破壊され、架橋密度が大きく低下しているであろうことを示唆する結果である。

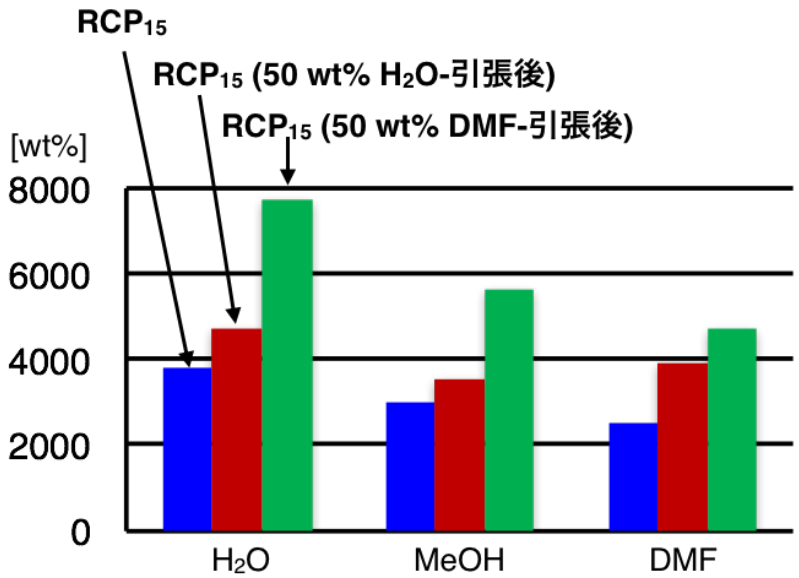


Figure 3-17. Swelling ratio of **RCP$_{15}$** before and after elongation.

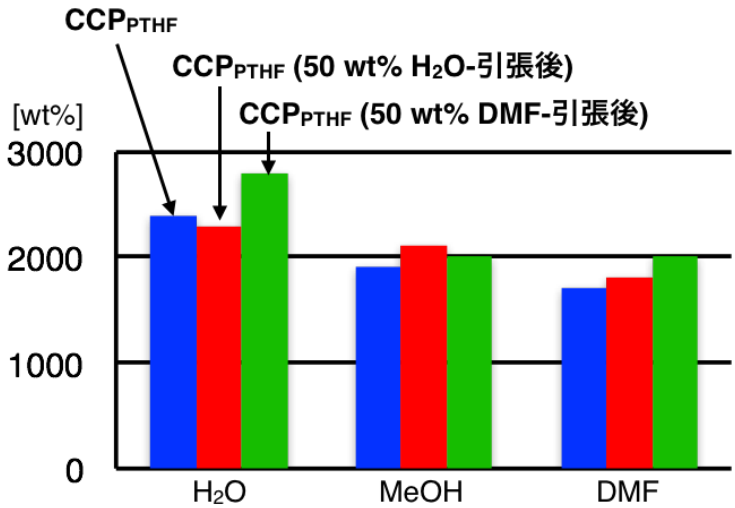


Figure 3-18. Swelling ratio of **CCP$_{PTHF}$** before and after elongation.

以上より、γ-CD と PTHF 型マクロモノマーを用いて架橋した poly(DMAA)からなる RCP は、CCP と比較してより優れた延伸性を示すことが明らかとなった。さらに、用いる PTHF 型マクロモノマーの長さに応じて破断伸びおよび破断応力が変化していることから、架橋点における可動性の大きさが直接架橋体の物性に効果を及ぼしていることが示された。また、膨潤溶媒に応じて架橋点における疎水性相互作用の大きさが変化するため、外部環境に応じて硬さの異なる RCP が得られた。特に **CCP$_{PTHF}$** との比較結果から、機械的な刺激により CD がマクロモノマー末端からデスリップしているであろうことが示唆された。

第 5 項　PNIPAM を基盤とする PTHF マクロモノマー/γ-CD 系 RCP の特性

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)は水中、32 °C 付近で下限臨界溶解温度(LCST)を示すため、その特性を活用した刺激応答性材料としての応用が期待されている。このような刺激応答性に対しロタキサン架橋構造が与える効果について検討すべく、***Table 3-4*** で得た PNIPAM を幹ポリマーとする RCP および CCP (***Table 3-7*** に再掲)について、その温度相転移挙動を観察した (***Figure 3-19***)。なお、観察にはいずれも平衡膨潤状態で 3 cm^2×厚さ 2.4 mm のフィルムを用いている。相転移挙動の観測には 25 °C の水と 50°C の水を用い、25 °C の水から 50 °C の水に漬けた際にフィルムが完全に白濁するまでの時間、あるいは 50 °C の水から 25 °C の水に漬けた際にフィルムが透明化するまでの時間を計測した。

Table 3-7. CCP and RCPs based on NIPAM for observation of phase transition behavior.

Entry	Cross-linker (mg, μmol)		Solvent (mL)	Monomer[b)] (g, mmol)	Obtained Network Polymer	Yield [%]
	Macromonomer (mg, μmol)	γ-CD (mg, μmol)				
1	**TBM_{PTHF15}** (28, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	NIPAM (1.1, 10)	**RCP_{N15}**	94
2	**TBM_{PTHF35}** (51, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	NIPAM (1.1, 10)	**RCP_{N35}**	84
3	**TBM_{PTHF70}** (104, 20)	(20, 15)	0.1 M NaOH (0.5)	NIPAM (1.1, 10)	**RCP_{N70}**	93
4	BIS (1.6, 10)		0.1 M NaOH (0.5)	NIPAM (1.1, 10)	**CCP_{NBIS}**	92

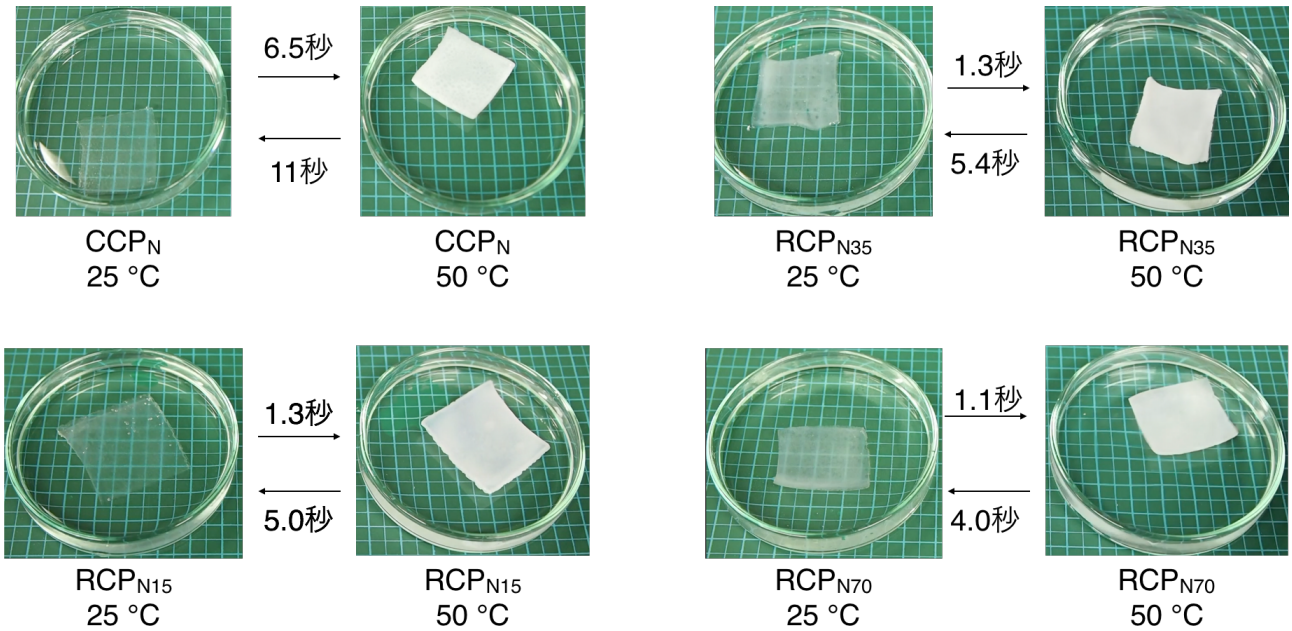


Figure 3-19. Thermo-responsive behavior of **CCP_N** and **RCP_N**s.

観察の結果、RCP は CCP よりも迅速な温度相転移を示した。昇温時に関しては CCP、RCP ともにすぐ白濁していくものの、CCP は相転移の遅い領域がフィルム内に分散するように観測され、相転移を終えるまでに時間がかかるという挙動を示した。一方で RCP は全体がスムーズに白濁し短時間で相転移を終える挙動が観測された。これは、架橋点における親水基の存在および高分子鎖の可動性に起因していると考えられる (***Figure 3-20***)。まず、架橋点に CD および水に可溶な PTHF 鎖が存在することで、架橋点周りは PNIPAM の LCST 以上でも水の出入りをスムーズに起こすことができると思われる。さらに、自由に動ける PNIPAM 鎖の存在は相転移を加速させることが知られており、[9] ロタキサン架橋によって可動となった PNIPAM 鎖が相転移をさらに加速させていると考えられる。一方 RCP 間での相転移速度にはあまり大きな変化は見られなかった。まず収縮に関しては、一般に膨潤よりも速やかに進行するため、目視で確認できるほどの差は生まれなかった。一方、膨潤に関しては架橋点における可動域の大きな **RCP$_{N70}$** が有利であると思われるが、PTHF 鎖自身の疎水性が大きいため、その分だけ架橋体内部への水の取り込みが遅くなり、こちらも RCP 間で大きな差は生まれなかったのではないかと考えられる。

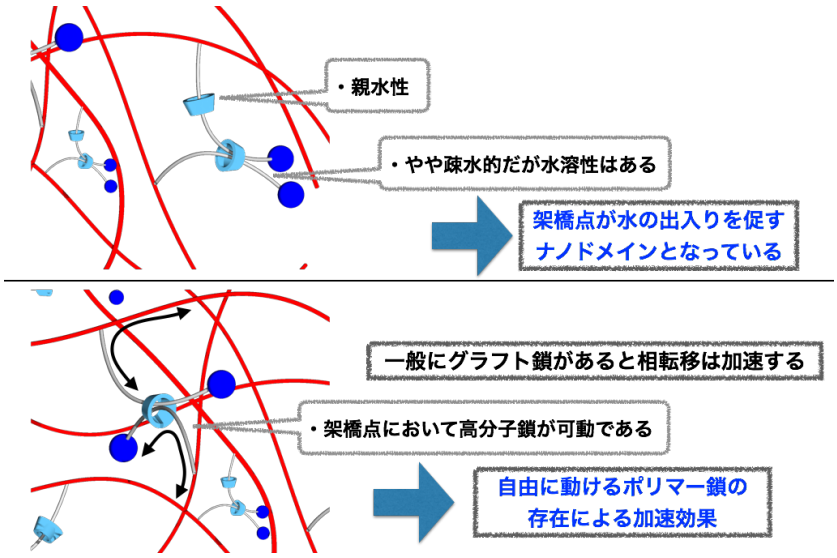


Figure 3-20. Plausible effect of rotaxane cross-links on thermo-responsive behavior of the PNIPAM-based network polymer.

以上により、PNIPAM を幹ポリマーとした RCP は CCP よりも迅速な温度相転移挙動を示すことが明らかとなった。これには架橋点における高分子鎖の可動性が寄与していると考えられるため、ロタキサン架橋を導入することによって PNIPAM に限らず様々なポリマーの刺激応答性を改変することができると期待される。

第 3 節　可動な架橋点が架橋高分子の特性に及ぼす効果

序章で述べたように、これまで様々なロタキサン架橋高分子(RCP)が合成され、その特性評価が行われてきた。例えば伊藤らによって報告されている環動ゲルは、一軸伸張に対しヒステリシスを示さない J 字型の S-S 曲線や、SAXS 測定においてノーマルなバタフライパターンを与えることが知られている。[1] さらにこの系では CD の数が少なく、かつ架橋密度が小さい方が理想的な環動モデルに近い物性を示すことも明らかとなっている。[2] また、Hadziioannou らが報告した Sliding Gel についても溶媒や膨潤度、架橋密度に応じて架橋体中での CD の凝集挙動が異なることが示されている。[3] 一方、反応性基 (ビニル基)を持つポリロタキサンを架橋剤としてラジカル重合系に用いた場合にも特有の物性が発現することが報告されている。竹岡らはポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)をビニル基を持つα-CD とポリエチレングリコール(PEG)からなるポリロタキサンで架橋することでロタキサン架橋された PNIPAM ゲルを合成しており、これが共有結合で架橋されたゲルよりも頑丈で、かつ迅速な温度相転移を示すことを報告している。[4] このように、 架橋構造が完全にロタキサンのみからなる架橋高分子については、その架橋構造に由来する特性が発現することが明らかとなっているものの、共有結合架橋が共存する場合についての報告はほとんどなされていない。高田らはロタキサン架橋と共有結合架橋の両方を有するハイブリッド架橋高分子について、最低でも共有結合架橋が 25%存在していると、架橋体の力学物性は共有結合型の架橋高分子と類似することを明らかとしている。[5] 一般に、架橋高分子に外力がかかる場合は架橋点間距離の短い部分に応力が集中してしまうことが知られているが、先の高田らの報告はこれがロタキサン架橋構造を有する架橋高分子についても同様に起こることを示す重要な知見である。しかしながら、こうした報告は他に見られず、CD を用いたロタキサン架橋を有するヒドロゲル系においては、このような知見は未だに得られていない。さらに言えば、ロタキサン「架橋」を導入した架橋高分子は、架橋点における高分子鎖の可動性ゆえにその優れた特性を示すと言われているが、高分子鎖の可動性に関与しないロタキサン構造のみを導入し、架橋体の物性を評価した例はこれまでにない。

そこで本節では、ロタキサン構造が架橋体に及ぼす効果を調査するため、まず架橋に関与しないシクロデキストリン含有ロタキサン構造を架橋体中に導入すべく、ポリエーテル鎖からなるジビニル型の架橋剤を用いる CCP の合成系に CD を添加し、それによる架橋体の物性への効果を検討した (***Figure 3-21(a)***)。さらに、ハイブリッド架橋構造を有する架橋体の物性を精査するため、γ-CD と PEG 型マクロモノマーからなる超分子架橋剤を用いる架橋高分子の合成系に共有結合型の架橋剤を添加し、得られる架橋体の特性評価を行った (***Figure 3-21(b)***)。

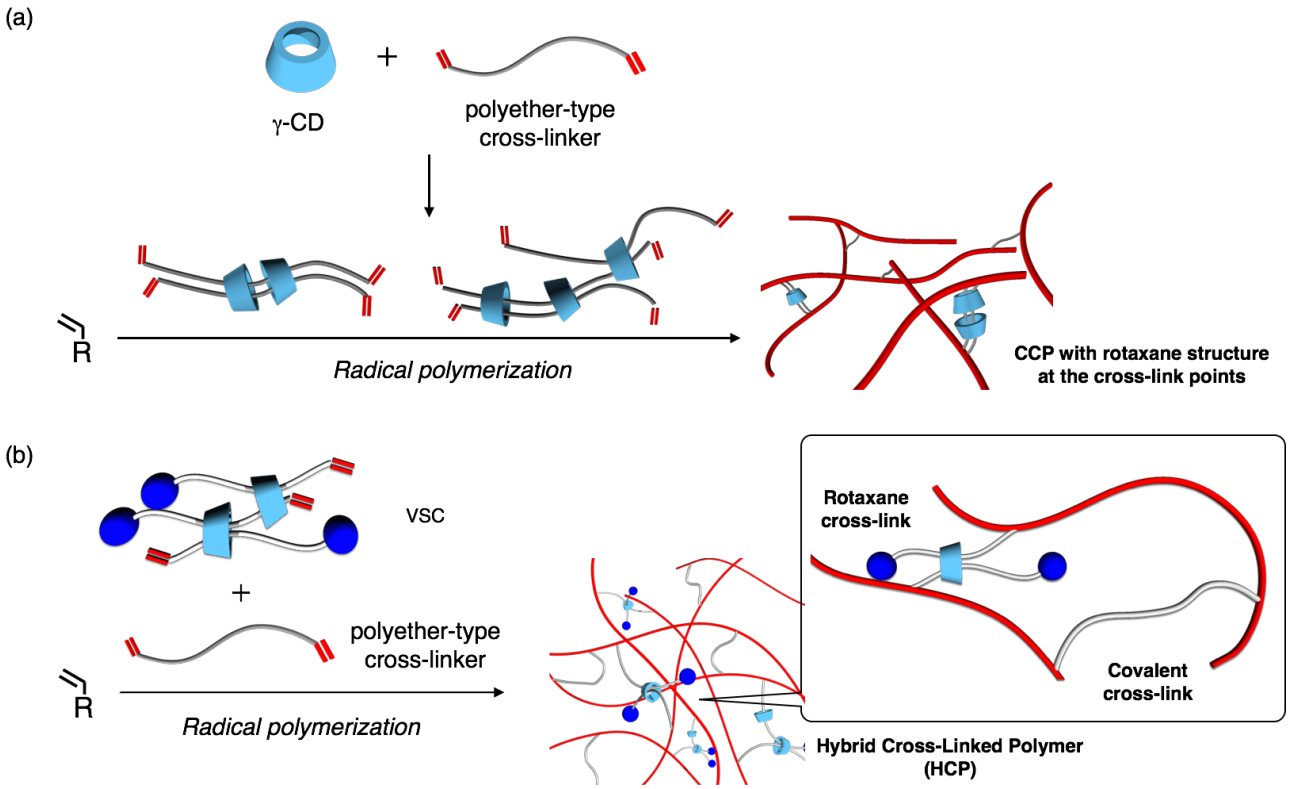
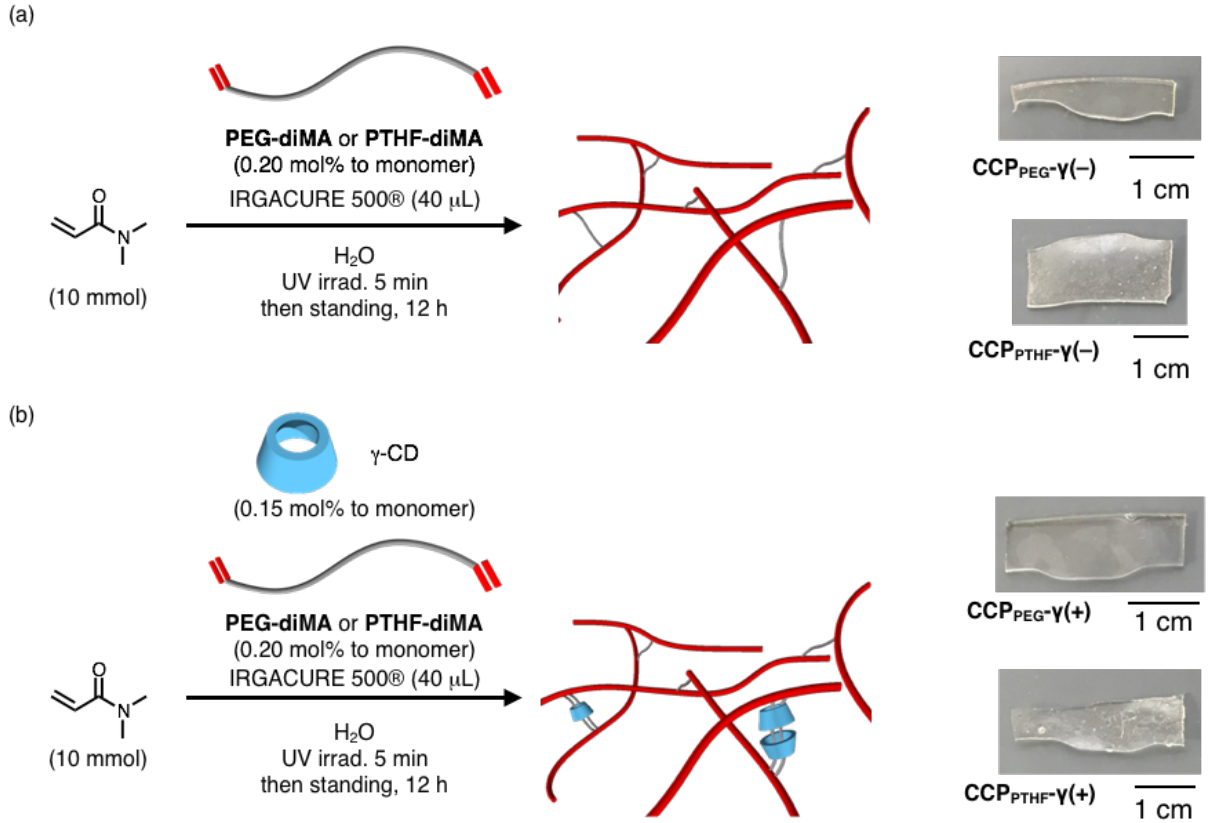


Figure 3-21. Outline of this section. (a) Schematic illustration for the synthesis of CCP with rotaxane structure which does not endow the polymer chains with mobility similar to RCP. (b) Schematic illustration for the synthesis of network polymer having both rotaxane- and covalent bond-type cross-links.

<u>第 1 項　架橋点における幹ポリマーの可動性に影響を及ぼさないロタキサン構造の架橋点への導入</u>

架橋点に、高分子鎖の大きな可動性を生み出さないロタキサン構造を導入するため、共有結合型の架橋剤として、γ-CD とロタキサン構造を形成する **PEG-diMA** および **PTHF-diMA** を用いた。各々の合成は第 2 章および本章で述べた。まず、下記の ***Scheme 3-8*** に従い(a) γ-CD を共存させない状態あるいは(b) 共存させた状態で、それぞれ **PEG-diMA** および **PTHF-diMA** を架橋剤とする DMAA のラジカル重合を行うことで各種 CCP を合成した。**PEG-diMA** と **PTHF-diMA** の数平均分子量はいずれも 2000 程度であり、構造は ***Figure 3-22*** に示すとおりである。また、架橋体の名称は CCP の後ろに用いた架橋剤の軸ポリマー名を下付きで示してあり(**PEG** または **PTHF**)、最後にγ-CD の有無を**γ (+)**または**γ (–)**で記してある。詳細を ***Table 3-8*** に示す。

Scheme 3-8. Syntheses of CCPs cross-linked by polyether-based cross-linker (a) in the absence and (b) in the presence of γ-CD.



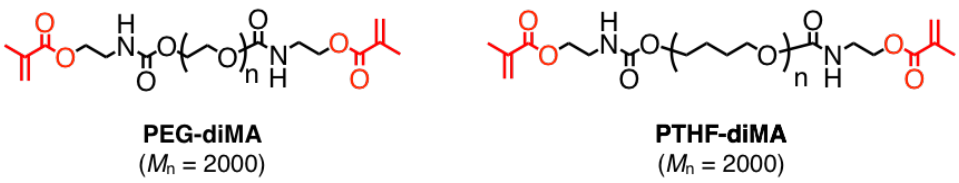


Figure 3-22. Chemical structure of cross-linkers.

Table 3-8. Syntheses of CCPs in the presence or absence of γ-CD[a)].

Entry	**Cross-linker** (mg, μmol)	γ-CD (mg, μmol)	Solvent (mL)	DMAA (g, mmol)	Obtained network polymer	Yield (%)
1	**PEG-diMA** (46, 20)	–	H_2O (0.5)	(1.0, 10)	**CCP_{PEG}-γ(–)**	100
2	**PTHF-diMA** (46, 20)	–	H_2O (0.5)	(1.0, 10)	**CCP_{PTHF}-γ(–)**	95
3	**PEG-diMA** (46, 20)	(20, 15)	H_2O (0.5)	(1.0, 10)	**CCP_{PEG}-γ(+)**	93
4	**PTHF-diMA** (46, 20)	(20, 15)	H_2O (0.5)	(1.0, 10)	**CCP_{PTHF}-γ(+)**	95

a) IRGACURE® 500 (40 μL) was used as a photoinitiator in any case.

いずれの条件からも高収率で CCP が得られた。また、γ-CD を含む架橋体を合成した際の残渣を ^{1}H NMR で分析したところ、γ-CD の転化率 (導入率)は **CCP$_{PEG}$-γ(+)**、**CCP$_{PTHF}$-γ(+)**ともに 68%であった。したがって、十分な量の CD が架橋体中に導入されて、架橋点に偏在していると言える。それは、DMAA のラジカル重合をγ-CD 存在下で行っても架橋体が得られないという事実からも確認される。次に、架橋点における幹ポリマーの可動性に影響を及ぼさない CD 含有ロタキサン構造を導入した効果について精査するため、得られた架橋体の各種溶媒への膨潤度測定を行った (***Figure 3-23***)。なお比較として、***Figure 3-23(b)*** に本章第 3 項で合成し、膨潤度測定を行った **CCP$_{PTHF}$** および **RCP$_{15}$** (両者の組成はほぼ変わらず、**RCP$_{15}$** のみがγ-CD と PTHF マクロモノマー由来のロタキサン架橋構造を持つ)の結果を示した。膨潤度測定の結果、CD の存在は膨潤度には大きな影響を与えず、膨潤度はジビニル型の架橋剤の添加量および溶媒の種類に依存していることが示された。一方で **RCP$_{15}$** は **CCP$_{PTHF}$** とほぼ類似の組成を有するにもかかわらず **CCP$_{PTHF}$** よりも非常に高い膨潤特性を示しており、このことを考慮すると、やはり単純なロタキサン構造の存在ではなく、架橋点において高分子鎖の可動性を生み出すロタキサン構造の存在こそが、架橋体の特性に重要な効果を及ぼすことが示唆された。

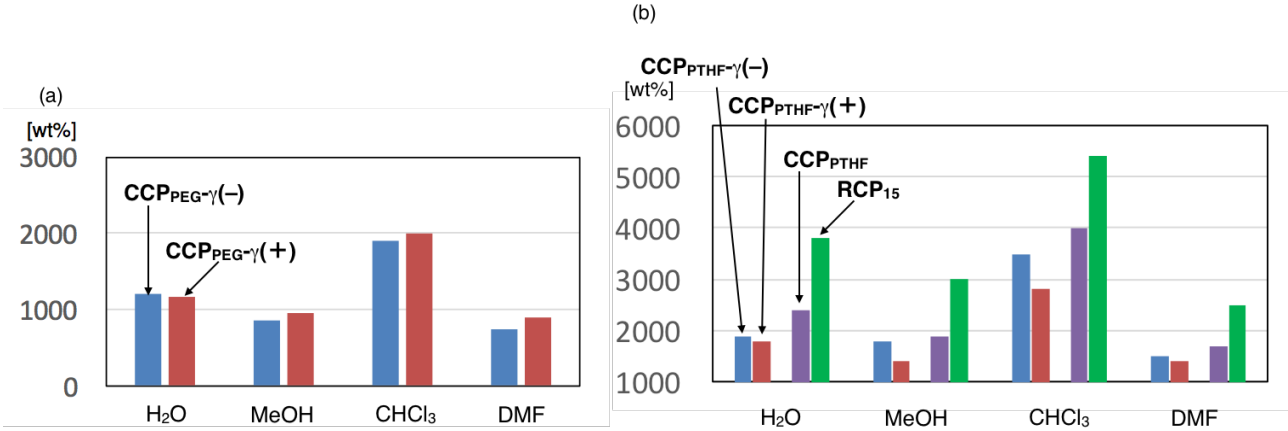


Figure 3-23. Swelling ratio of DMAA-based **CCP**s cross-linked by (a)**PEG-diMA** and (b) **PTHF-diMA** in the presence or absence of γ-CD. For comparison, swelling ratio of **CCP$_{PTHF}$** and **RCP$_{15}$** are also shown in (b).

さらに CCP の物性について評価を行うべく、50 wt%の水で膨潤した試験片を用いて引張試験を行った。その結果を ***Figure 3-24*** 及び ***Table 3-9*** にまとめる。

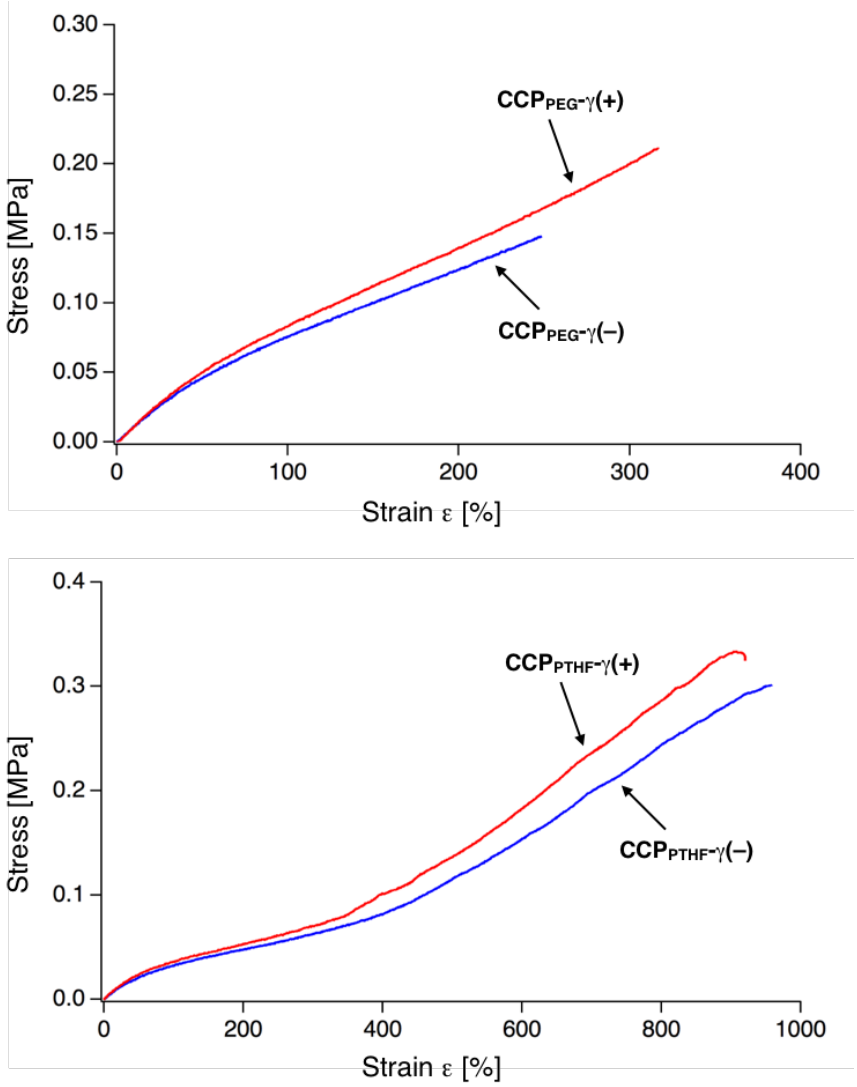


Figure 3-24. S-S curves of (upper) **CCP_{PEG}-γ(–)** and **CCP_{PEG}-γ(+)**, and (lower) **CCP_{PTHF}-γ(–)** and **CCP_{PTHF}-γ(+)** (50wt% H_2O-containing, elongation rate: 10 mm min^{-1}).

Table 3-9. Results of tensile tests for **CCP_{PEG}s** and **CCP_{PTHF}s**.

Entry	Network polymer	Young's modulus [kPa]	Fracture energy $\times 10^{-7}$ [J m^{-3}]
1	**CCP_{PEG}-γ(–)**	1.13	2.08
2	**CCP_{PEG}-γ(+)**	1.18	3.62
3	**CCP_{PTHF}-γ(–)**	0.579	12.5
4	**CCP_{PTHF}-γ(+)**	0.651	13.3

いずれの場合も、CD の添加による大きな物性の変化は見られなかった。なお、CD を添加した方がわずかに S-S 曲線が上にシフトしているのは、水中で CD どうしが相互作用し、一部が物理架橋点のような働きをしているからではないかと考えられる。

以上の結果より、RCP の特異な物性は架橋点における CD やポリエーテル鎖の存在、あるいはそれらからなる単純なロタキサン構造に起因するものではなく、架橋点における高分子鎖の可動性を生み出すロタキサン架橋に起因することが示された。

第 2 項　ハイブリッド架橋高分子の合成と特性

ロタキサン架橋と共有結合架橋が共存する場合にロタキサン架橋構造が架橋体の物性にどのような効果をもたらすのかを精査すべく、ロタキサン架橋と共有結合架橋を同時にビニルポリマー中に導入し、得られる架橋体の特性評価を行った。なお、超分子架橋剤のマクロモノマーとしては **TBM$_{PEG}$** を、共有結合型の架橋剤としては **PEG-diMA** をそれぞれ用いた (***Figure 3-25***)。各々の合成は第 2 章で述べた。***Scheme 3-9*** に従い、γ-CD と **TBM$_{PEG}$** からなる超分子架橋剤と **PEG-diMA** を任意の比率で共存させ、*N,N*-ジメチルアクリルアミドをモノマーとしてラジカル重合を行うことにより RCP、CCP、並びにハイブリッド架橋高分子(Hybrid Cross-linked Polymer, HCP)を合成した。合成の詳細を ***Table 3-10*** にまとめる。

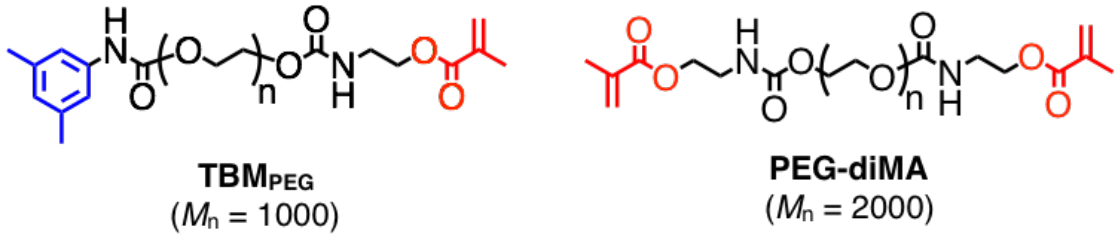


Figure 3-25. structure of **PEG-diMA** and **TBM$_{PEG}$**.

Scheme 3-9. Syntheses of hybrid cross-linked polymers.

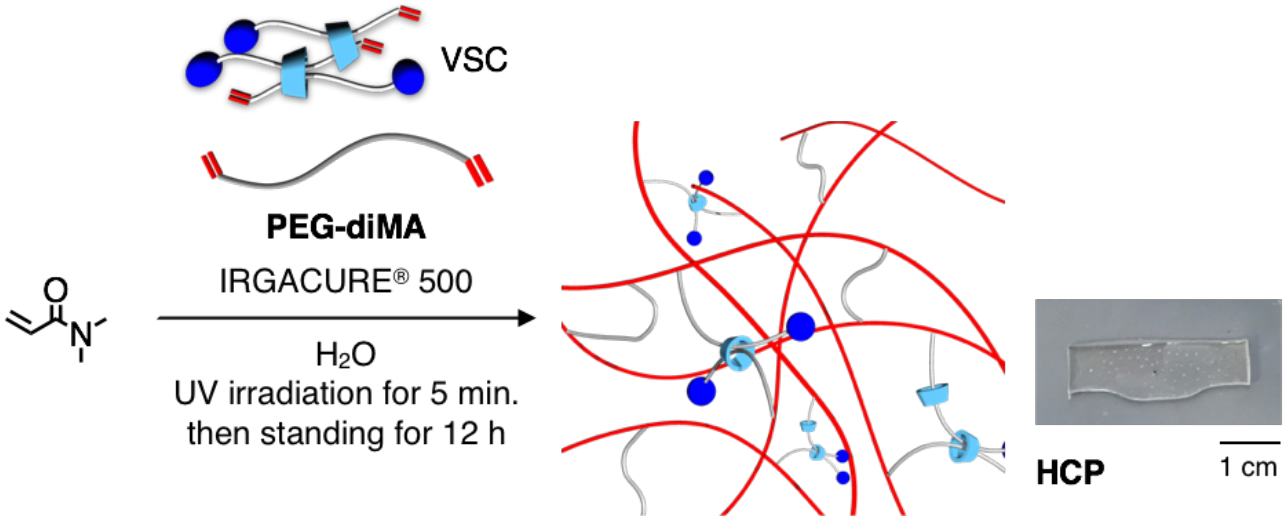


Table 3-10. Syntheses of RCP, CCP, and HCPs.

Entry	VSC		**PEG-diMA** (mg, μmol)	DMAA (g, mmol)	Obtained Network Polymer	Yield [%]
	TBM_{PEG} (mg, μmol)	γ-CD (mg, μmol)				
1	–	(20, 15)	(23, 10)	(1.0, 10)	**CCP**	100
2	(8.7, 6.7)	(20, 15)	(17, 6.7)	(1.0, 10)	**HCP_{67}**	100
3	(13, 10)	(20, 15)	(12, 5.0)	(1.0, 10)	**HCP_{50}**	100
4	(17, 13)	(20, 15)	(7.7, 3.3)	(1.0, 10)	**HCP_{33}**	100
5	(26, 20)	(20, 15)	–	(1.0, 10)	**RCP**	88

d) H_2O (0.5 mL) and IRGACURE® 500 (40 μL) were used as a solvent and a photoinitiator in any case .

Table 3-10 に示すように、各架橋体の名称は純粋な化学架橋のみからなる場合は **CCP**、ロタキサン架橋のみからなる場合は **RCP** と表記し、ロタキサン架橋と共有結合架橋が共存しているハイブリッド架橋のものは **HCP** と表記している。なお、**HCP** については全体の架橋剤の仕込み量に対する共有結合架橋剤の仕込み量の割合を下付き文字 (化学架橋:ロタキサン架橋=2:1 であれば **HCP_{67}** のように) で記している。いずれの場合も良好な収率(>88%)で架橋体が得られたことから、任意の比率でロタキサン架橋と共有結合架橋を架橋対中に導入することに成功した。なお、RCP のみ収率がやや低下しているが、これは架橋に関与できない PEG 鎖の割合が多くなり、短いポリ DMAA 鎖が一部架橋体中に取り込まれなかったためではないかと考えている。

続いて、得られた各架橋体の膨潤度測定を行った。その結果を ***Figure 3-26*** に示す。いずれの測定からも、RCP のみが高い膨潤度を示すことが明らかとなった。このことは、架橋体が膨潤したことによって発生する、高分子鎖が元に戻ろうとする力を解消できるかどうかに起因していると考えられる。すなわち、CCP あるいは HCP では架橋体を合成する際に生じる架橋点間距離が小さい不動な架橋点が少なからず存在し(***Figure 3-27***)、そうした箇所に応力が集中してしまうために収縮方向にかかる圧力が増大し、膨潤度の低下を引き起こしていると考えられる。一方、RCP では架橋点間距離が小さい箇所でも、架橋点における可動性が応力の集中を防ぐようにはたらくため、結果として高い膨潤度を示したのではないかと予想される。

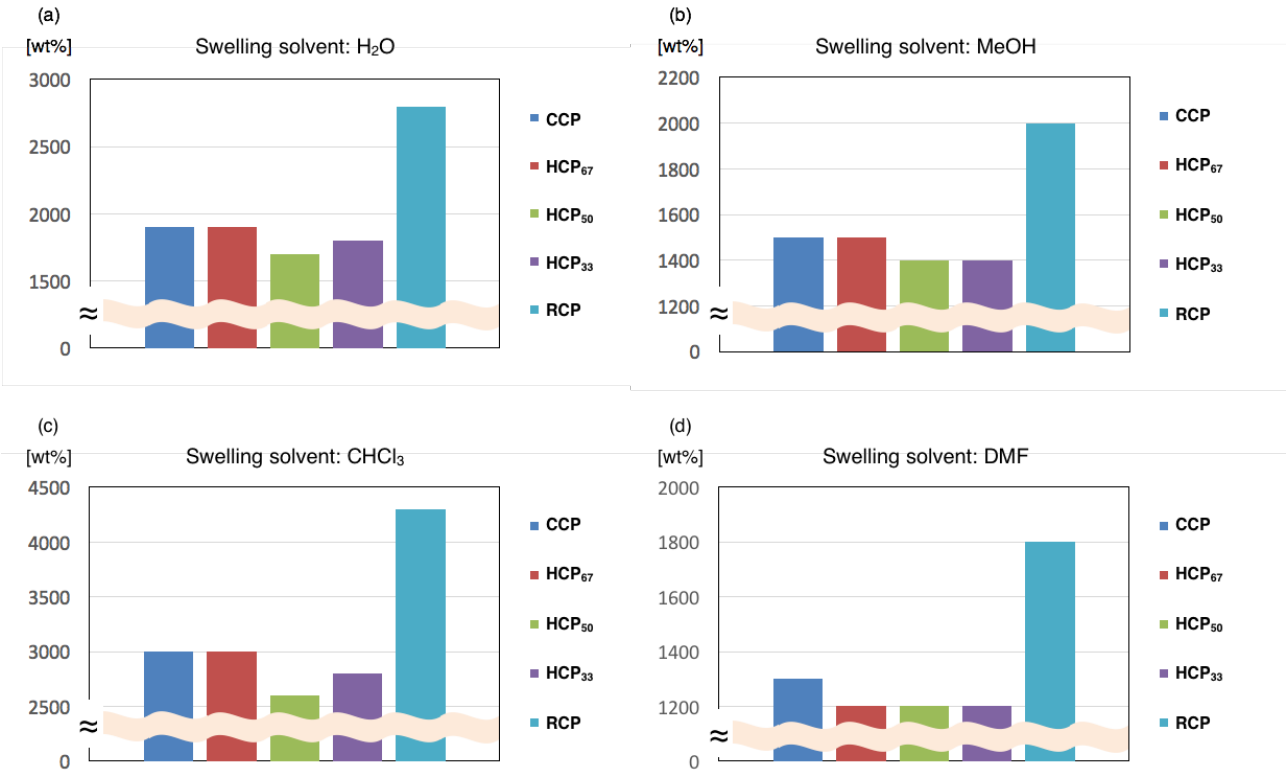


Figure 3-26. Swelling ratio of CCP, RCP, and HCPs with (a)H_2O, (b)MeOH, (c)$CHCl_3$, and (d) DMF.

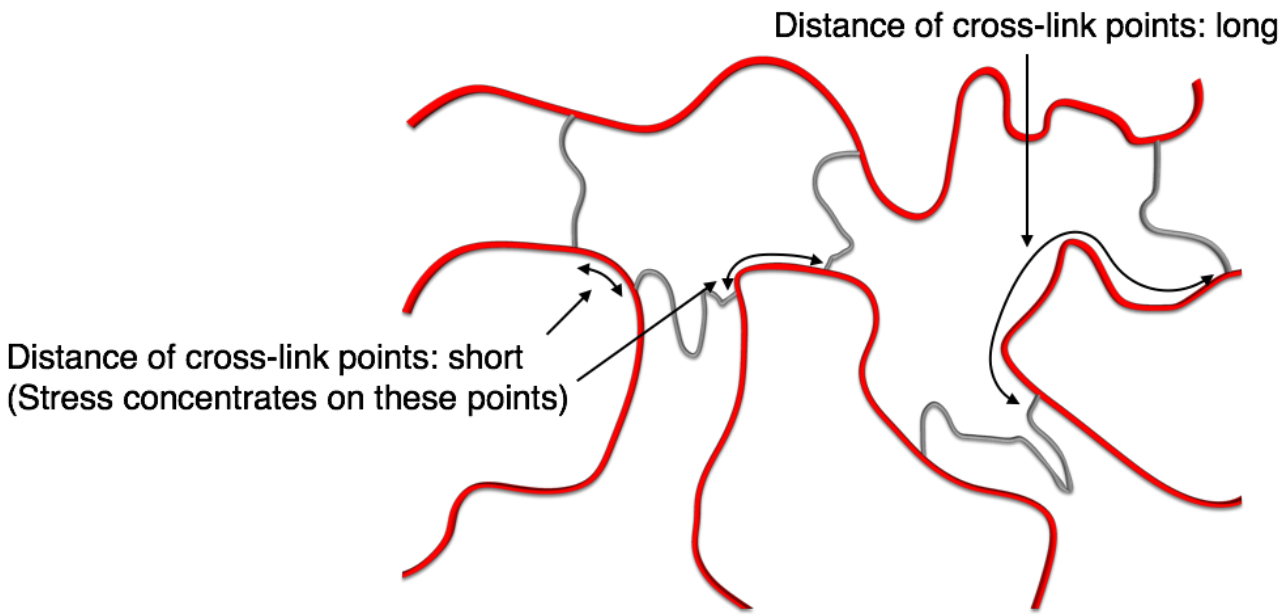


Figure 3-27. Inhomogeneity of cross-linking which causes the difference in length between the cross-link points.

さらにそれぞれの架橋体が示す力学特性を評価するため、50 wt%の水で膨潤した試験片を用いて引張試験を行った。その結果を ***Figure 3-28*** に、詳細を ***Table 3-11*** にまとめる。

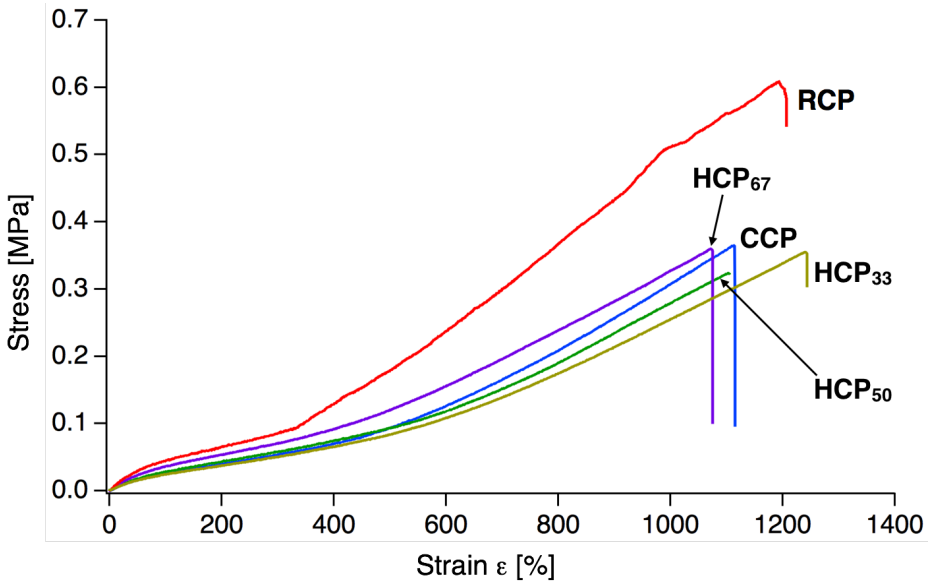


Figure 3-28. S-S curves of CCP, RCP, and HCPs (50wt% H_2O-containing, elongation rate: 10 mm min^{-1}).

Table 3-11. Results of tensile tests for CCP, RCP, and HCPs.

Entry	Network polymer	Young's modulus [Pa]	Fracture energy $\times 10^{-8}$ [J m^{-3}]
1	**CCP**	459	1.58
2	**HCP_{67}**	608	1.67
3	**HCP_{50}**	433	1.45
4	**HCP_{33}**	694	2.36
5	**RCP**	878	3.26

引張試験からも、**CCP** や **HCP** と比較して **RCP** がより高い破断強度及び破断エネルギーを示すことが明らかとなった。これについても、CCP 及び HCP では引張の応力が架橋点間距離の小さい鎖に集中し、外力に耐え切れず破断してしまうのに対し、RCP では回転や並進といったロタキサン特有の運動性が架橋の不均一性を解消できるため、比較的高い破断エネルギーを示したと考えらえる。なお、今回用いた **TBM_{PEG}** は数平均分子量が 1000 程度であり、並進運動による **RCP** の延伸性への寄与が小さかったが、長鎖のマクロモノマーを用いることでより高延伸性を示す RCP が得られると期待される。また、HCP が CCP と類似の物性を示すという引張試験の結果は膨潤度試験の結果ともよく一致している。

以上の結果から、ロタキサン架橋と共有結合架橋が混在する場合には、得られる架橋体はすべて共有結合で架橋されたものと類似の物性を示すことが明らかとなった。これは、架橋体の物性が架橋点間距離の小さな高分子鎖の影響を受けやすいという従来の架橋体の特徴に合致するものである。また、架橋構造をすべてロタキサン架橋にすることによってこうした不利を解消できることは、ロタキサン架橋が架橋体に内在する不均一性を解消する効果を持つことを改めて示すと同時に、ロタキサン架橋剤および RCP の分子設計における一つの指針を示すものである。

第 4 節　結論

本章では簡便に合成でき、かつ長さを自在に制御できるマクロモノマーとして 3,5-ジメチルフェニル基を片末端に、メタクリロイル基をもう片末端に有する、PTHF 型マクロモノマーを新たに合成した。得られたマクロモノマーは水中でγ-CD と混合することで何らかの集合体を形成することが DOSY から示唆され、実際に幾つかのビニルモノマーのラジカル重合系に添加したところ対応する架橋体を高収率で与えた。このことから、γ-CD と PTHF 型マクロモノマーの組み合わせによっても超分子架橋剤が得られ、またそれがビニルポリマーの架橋剤として機能することが明らかとなった。また、末端基のサイズが異なるマクロモノマーを用いると架橋体が得られなかったことから、末端基はγ-CD の抜け止めとして十分なサイズを有さなければならず、かつ水中で凝集しない程度の疎水性基を導入しなければ超分子架橋剤のコンポーネントとしてうまく機能しないことが示された。

DMAA をモノマーとして得られた RCP の物性を評価したところ、対応する CCP よりも高い膨潤性、優れた延伸性を有することが明らかとなった。さらに、より長いマクロモノマーを用いることで得られる RCP の膨潤性、延伸性および強度が向上したことから、架橋点における可動領域の大きさが RCP の物性に直接効果を及ぼしていることが示された。また、RCP の力学特性は膨潤させる溶媒によって大きく異なっており、こうした挙動は PTHF を用いずに架橋した CCP では見られなかったため、架橋点における超分子的な相互作用も RCP の物性に大きな効果を及ぼしていることが明らかとなった。

さらに PNIPAM をモノマーとして合成した RCP および CCP の水中での温度相転移挙動を観察したところ、RCP の方が迅速な相転移挙動を示した。これは、架橋剤自身が持つ親水性および架橋点周りにおける PNIPAM 鎖の運動性の向上に起因するものと考えられ、ロタキサン架橋構造の導入により幹ポリマーが有する刺激応答性を改変することに成功した。

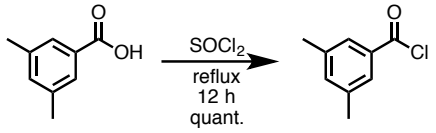
また、ロタキサン架橋が RCP の物性に及ぼす効果について検討するため、高分子鎖の可動性に効果を及ぼさないロタキサン構造を導入した CCP や、ロタキサン架橋と共有結合架橋が混在する HCP の特性評価を行った。その結果、RCP の特性は架橋剤のコンポーネントに由来するものではなく、「ロタキサン架橋」によって生み出される、架橋点における高分子鎖の可動性によるものであることが明らかとなった。さらに、共有結合架橋が存在する場合はロタキサン架橋の効果は全く発揮されず、HCP も従来の CCP と同様に、外力が加わると「不動」である化学架橋点に応力が集中してしまうこと、そして RCP ではロタキサン架橋が架橋点に集中した応力を分散する形で架橋構造の均一化に寄与していることが明らかとなった。

本章で得られた知見は、超分子架橋剤をより大量かつ容易に合成する手法を提示するとともに、架橋点における高分子鎖の可動性が RCP の物性に効果を及ぼすことを示すもので

あり、超分子架橋剤を用いる RCP の設計、合成における重要な指針となり得るため、意義深いものである。

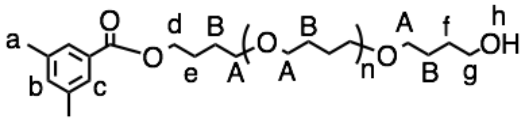
第 5 節　実験

3,5-ジメチル安息香酸クロリドの合成

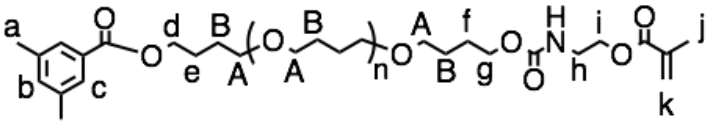


3,5-ジメチル安息香酸 (10 g, 67 mmol)を塩化チオニル (15 mL, 0.21 mol)中に分散させ、DMF を駒込ピペットで 1 滴加えたのちに 12 時間還流した。その後過剰の塩化チオニルを減圧留去によって取り除くことで 3,5-ジメチル安息香酸クロリドを定量的に得た。これ以上の精製は行わずに次の反応に使用した。

TBM$_{PTHF15}$の合成



TBM$_{PTHF15}$-prec



TBM$_{PTHF15}$

トリフルオロメタンスルホン酸銀 (2.9 g, 11.5 mmol)を脱水 THF (無水のものにさらに MS4A を加え乾燥させたもの) (46 mL)に溶解させ、0 °C に冷却した。そこへ、同じく 0 °C に冷却した、3,5-ジメチル安息香酸クロリド (0.39 g, 2.3 mmol)の THF (46 mL)溶液を勢いよく注ぎ込みながら撹拌した。これを 0 °C に保ったまま 15 分撹拌を続けた。その後、反応溶液に水を加えて反応を終了させ、セライトろ過により塩化銀を取り除いた。得られたろ液を濃縮し、粗生成物をクロロホルムに溶解させたのちに水で洗浄した。有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥させたのちにろ過し、この溶液を濃縮した。これを–78 °C に冷却したヘキサンに再沈殿させ、得られた固体をろ取した。これを乾燥させることで片末端に 3,5-ジメチルフェニル基を、もう片末端に水酸基を有する PTHF (**TBM$_{PTHF15}$-prec**) (1.5 g)を得た。

TBM$_{PTHF15}$-prec: viscous liquid; ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ 7.64 (s, 2H, c), 7.17 (s, 1H, b), 4.32 (t, J = 6.8 Hz, 2H, d), 3.64–3.63 (m, 2H, g), 3.48–3.23 (m, A), 2.35 (s, 6H, a), 1.85–1.80 (m, 2H, e), and 1.75–1.60 (m, f and B) ppm.

続いて、**TBM$_{PTHF15}$-prec** (1.1 g, 0.90 mmol)を脱水ジクロロメタン(5.0 mL)に溶解させ、0 °C で 2-イソシアナトエチルメタクリレート (0.23 g, 1.5 mmol)およびジラウリン酸ジブチルすず (20 mg, 30 μmol)をこの順に加え、室温まで昇温したのちに一晩撹拌した。その後反応溶液を–78 °C の *n*-ヘキサンに再沈殿し、得られた固体をろ取、真空乾燥することで 1.2 g の **TBM$_{PTHF15}$** (0.86 mmol, 95%)を無色の粘性流体として得た。

TBM$_{PTHF15}$ (0.86 mmol, 95%): viscous liquid; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.65 (s, 2H, c), 7.18 (s, 1H, b), 6.12 and 5.90 (s, 2H, k), 4.33 (t, J = 6.2 Hz, 2H, g), 4.25–4.21 (m, 2H, i), 4.09 (t, J = 5.8 Hz, 2H, d), 3.52–3.41 (m, A and h), 2.36 (s, 6H, a), 1.95 (s, 3H, j) 1.88–1.81 (m, 2H, e), and 1.76–1.60 (m, f and B) ppm; GPC (eluent: $CHCl_3$, PSt standard): M_n = 3,100, PDI = 1.19.

TBM$_{PTHF35}$の合成

TBM$_{PTHF15}$ と同様の原料を用い、THF を 0 °C で 30 分重合することで 5.6 g の片末端に水酸基を有する **TBM$_{PTHF35}$-prec** を得た。

TBM$_{PTHF35}$-prec: viscous liquid; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.64 (s, 2H, c), 7.17 (s, 1H, b), 4.32 (t, J = 6.8 Hz, 2H, d), 3.64–3.63 (m, 2H, g), 3.48–3.23 (m, A), 2.35 (s, 6H, a), 1.85–1.80 (m, 2H, e), and 1.75–1.60 (m, f and B) ppm.

続いて、**TBM$_{PTHF35}$-prec** (1.9 g, 0.73mmol)を脱水ジクロロメタン(5.0 mL)に溶解させ、0 °C で 2-イソシアナトエチルメタクリレート (0.23 g, 1.5 mmol)およびジラウリン酸ジブチルすず (20 mg, 30 μmol)をこの順に加え、室温まで昇温したのちに一晩撹拌した。その後反応溶液を–78 °C の *n*-ヘキサンに再沈殿し、得られた固体をろ取、真空乾燥することで 1.7 g の **TBM$_{PTHF35}$** (0.62 mmol, 85%)を白色固体として得た。

TBM$_{PTHF35}$; white powder; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.65 (s, 2H, c), 7.18 (s, 1H, b), 6.12 and 5.90 (s, 2H, k), 4.33 (t, J = 6.2 Hz, 2H, g), 4.25–4.21 (m, 2H, i), 4.09 (t, J = 5.8 Hz, 2H, d), 3.52–3.41 (m, A and h), 2.36 (s, 6H, a), 1.95 (s, 3H, j) 1.88–1.81 (m, 2H, e), and 1.76–1.60 (m, f and B) ppm; GPC (eluent: $CHCl_3$, PSt standard): M_n = 7,300, PDI = 1.16.

TBM$_{PTHF70}$の合成

TBM$_{PTHF15}$ と同様の原料を用い、THF を 0 °C で 170 分重合することで 7.1 g の片末端に水酸基を有する **TBM$_{PTHF70}$-prec** を得た。

TBM$_{PTHF70}$-prec: viscous liquid; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.64 (s, 2H, c), 7.17 (s, 1H, b), 4.32 (t, J = 6.8 Hz, 2H, d), 3.64–3.63 (m, 2H, g), 3.48–3.23 (m, A), 2.35 (s, 6H, a), 1.85–1.80 (m, 2H, e), and 1.75–1.60 (m, f and B) ppm.

続いて **TBM$_{PTHF70}$-prec** (3.4 g, 0.65 mmol)を脱水ジクロロメタン(5.0 mL)に溶解させ、0 °C で 2-イソシアナトエチルメタクリレート (0.23 g, 1.5 mmol)およびジラウリン酸ジブチルすず (20 mg, 30 μmol)をこの順に加え、室温まで昇温したのちに一晩撹拌した。その後反応溶液

を–78 °C の *n*-ヘキサンに再沈殿し、得られた固体をろ取、真空乾燥することで 3.0 g の **TBM$_{PTHF70}$** (0.56 mmol, 86%)を白色固体として得た。

TBM$_{PTHF70}$; white powder; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.65 (s, 2H, c), 7.18 (s, 1H, b), 6.12 and 5.90 (s, 2H, k), 4.33 (t, J = 6.2 Hz, 2H, g), 4.25–4.21 (m, 2H, i), 4.09 (t, J = 5.8 Hz, 2H, d), 3.52–3.41 (m, A and h), 2.36 (s, 6H, a), 1.95 (s, 3H, j) 1.88–1.81 (m, 2H, e), and 1.76–1.60 (m, f and B) ppm; GPC (eluent: $CHCl_3$, PSt standard): M_n = 13,000, PDI = 1.08.

TBM$_{PTHF120}$ の合成

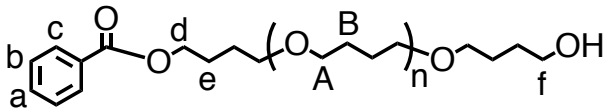
TBM$_{PTHF15}$ と同様の原料を用い、THF を室温で 30 分重合することで 10 g の片末端に水酸基を有する **TBM$_{PTHF120}$-prec** を得た。

TBM$_{PTHF120}$-prec: white powder; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.64 (s, 2H, c), 7.17 (s, 1H, b), 4.32 (t, J = 6.8 Hz, 2H, d), 3.64–3.63 (m, 2H, g), 3.48–3.23 (m, A), 2.35 (s, 6H, a), 1.85–1.80 (m, 2H, e), and 1.75–1.60 (m, f and B) ppm.

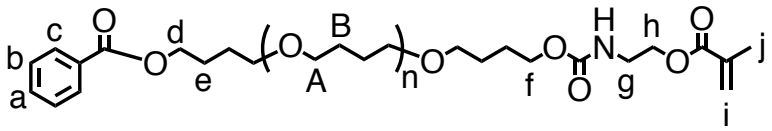
続いて **TBM$_{PTHF120}$-prec** (7.0 g, 0.83 mmol)を脱水ジクロロメタン(5.0 mL)に溶解させ、0 °C で 2-イソシアナトエチルメタクリレート (1.2 g, 7.8 mmol)およびジラウリン酸ジブチルすず (0.1 g, 0.15 mmol)をこの順に加え、室温まで昇温したのちに一晩撹拌した。その後反応溶液を–78 °C の *n*-ヘキサンに再沈殿し、得られた固体をろ取、真空乾燥することで 4.9 g の **TBM$_{PTHF120}$** (0.57 mmol, 69%)を白色固体として得た。

TBM$_{PTHF120}$; white powder; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.65 (s, 2H, c), 7.18 (s, 1H, b), 6.12 and 5.90 (s, 2H, k), 4.33 (t, J = 6.2 Hz, 2H, g), 4.25–4.21 (m, 2H, i), 4.09 (t, J = 5.8 Hz, 2H, d), 3.52–3.41 (m, A and h), 2.36 (s, 6H, a), 1.95 (s, 3H, j) 1.88–1.81 (m, 2H, e), and 1.76–1.60 (m, f and B) ppm; GPC (eluent: $CHCl_3$, PSt standard): M_n = 22,000, PDI = 1.09.

TBM(H)$_{PTHF41}$ の合成



TBM(H)$_{PTHF41}$-prec



TBM(H)$_{PTHF41}$

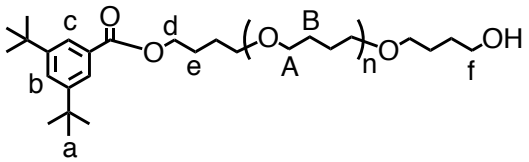
安息香酸 (2.56 g, 21 μmol)を塩化チオニル (10 mL)に分散させ、DMF を 1 滴加えて 5 時間還流し、過剰の塩化チオニルを減圧留去することで安息香酸クロリドを定量的に得た。これ(0.32 g, 2.3 mmol)を脱水 THF(46 mL)に溶解させ 0 °C に冷却し、同じく 0 °C に冷却した AgOTf (2.9 g, 12 mmol)の脱水 THF 溶液 (46 mL)に勢いよく注ぎ込み重合を開始した。0 °C で 30 分間反応させたのちに水で反応を quench し、セライトろ過、留去の後に粗精製物をクロロホルムに溶解させ水で洗浄した。有機層を $MgSO_4$ で乾燥しろ過、濃縮したのちに–78 °C でヘキサンに再沈殿し得られた固体をろ取することで 3.9 g の片末端にフェニル基、もう片末端に水酸基を有する **TBM(H)$_{PTHF41}$-prec** を白色固体として得た。

TBM(H)$_{PTHF41}$-prec: white powder; ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 8.04 (dd, J_{bc} = 8.3 Hz, J_{ac} = 1.3 Hz, 2H, c), 7.56 (t, J_{ab} = 7.5 Hz, 1H, a), 7.45–7.42 (m, 2H, b), 4.35 (t, J_{de} = 6.5 Hz, 2H, d), 3.64 (t, J = 5.5 Hz, 2H, f), 3.48–3.40 (m, A), 1.90–1.82 (m, 2H, e), and 1.76–1.59 (m, B overlapped with H_2O) ppm.

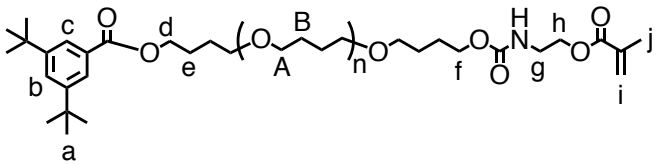
続いて 3.0 g (1.0 mmol)を脱水ジクロロメタン (10 mL)に溶解させ 0 °C で 2-isocyanatoethyl methacrylate (0.23 g, 1.5 mmol)と DBTDL (63 mg, 0.10 mmol)を加え室温に戻して一晩撹拌した。その後溶液を濃縮し–78 °C の *n*-ヘキサンに再沈殿することで 2.4 g (0.76 mmol, 76%)の **TBM(H)$_{PTHF41}$** を白色固体として得た。

TBM(H)$_{PTHF41}$: white powder; ^{1}H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 8.04 (dd, J_{bc} = 8.3 Hz, J_{ac} = 1.3 Hz, 2H, c), 7.56 (t, J_{ab} = 7.5 Hz, 1H, a), 7.45–7.42 (m, 2H, b), 6.12 (s, 1H, i), 5.60 (s, 1H, i), 4.35 (br, 1H, -NH), 4.35 (t, J_{de} = 6.5 Hz, 2H, d), 4.23 (t, J = 5.5 Hz, 2H, h), 4.08 (t, J = 6.0 Hz, 2H, f), 3.55–3.27 (m, A), 1.95 (s, 3H, j), 1.87–1.84 (m, 2H, e), and 1.76–1.59 (m, B overlapped with H_2O) ppm; GPC (eluent: $CHCl_3$, PSt standard): M_n = 7,000, PDI = 1.15.

TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$ の合成



TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$-prec



TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$

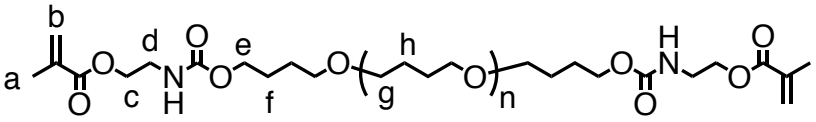
3,5-ジ^{t}Bu フェニル安息香酸 (4.92 g, 21 μmol)を塩化チオニル (10 mL)に分散させ、3 時間還流した。その後過剰の塩化チオニルを減圧留去することで 3,5-ジメトキシフェニル安息香酸クロリドを定量的に得た。これ(0.58 g, 2.3 mmol)を脱水 THF(46 mL)に溶解させ 0 °C に冷却し、同じく 0 °C に冷却した AgOTf (2.9 g, 12 mmol)の脱水 THF 溶液 (46 mL)に勢いよく注ぎ込み重合を開始した。0 °C で 30 分間反応させたのちに水で反応を quench し、セライトろ過、留去の後に粗精製物をクロロホルムに溶解させ水で洗浄した。有機層を $MgSO_4$ で乾燥しろ過、濃縮したのちに–78 °C で *n*-ヘキサンに再沈殿し得られた固体をろ取することで 3.4 g の **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$-prec** を白色固体として得た。

TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$-prec: white powder; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.89 (d, J_{bc} = 1.8 Hz, 2H, c), 7.63 (t, J_{bc} = 1.8 Hz, 1H, b), 4.35 (t, J_{de} = 6.6 Hz, 2H, d), 3.64 (t, J = 5.8 Hz, 2H, f), 3.50–3.24 (m, A), 1.88–1.84 (m, 2H, e), 1.76–1.59 (m, B overlapped with H_2O), and 1.35 (s, 18H, a) ppm.

続いて **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$-prec** (3.4 g, 2.7 mmol)を脱水ジクロロメタン (30 mL)に溶解させ 0 °C で 2-イソシアナトエチルメタクリレート (0.62 g, 4.1 mmol)と DBTDL (0.17 g, 0.27 mmol)を加え室温に戻して一晩撹拌した。その後溶液を濃縮し–78 °C のジエチルエーテルに再沈殿することで 0.68 g (0.49 mmol, 18%)の **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** を粘性液体として得た。

TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$: viscous liquid; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.89 (d, J_{bc} = 1.8 Hz, 2H, c), 7.63 (t, J_{bc} = 1.8 Hz, 1H, b), 6.12 (s, 1H, i), 5.60 (s, 1H, i), 4.94 (br, 1H, -NH), 4.35 (t, J_{de} = 5.2 Hz, 2H, d), 4.23 (t, J = 3.8 Hz, 2H, h), 4.09 (t, J = 5.4 Hz, 2H, f), 3.55-3.27 (m, A), 1.95 (s, 3H, j), 1.88–1.83 (m, 2H, e), 1.74–1.47 (m, B overlapped with H_2O) and 1.35 (s, 18H, a) ppm; GPC (eluent: $CHCl_3$, PSt standard): M_n = 5,600, PDI = 1.09.

<u>PTHF-diMA</u> <u>の合成</u>



PTHF (M_n = 2000) (10 g, 5.0 mmol)を脱水ジクロロメタン (50 mL)に溶解させ、この溶液を 0 °C に冷却した後に、2-イソシアナトエチルメタクリレート (1.7 mL, 1.9 g, 12 mmol)とジラウリン酸ジブチルすず (0.59 mL, 0.63 g, 1.0 mmol)を加え室温に昇温したのちに一晩撹拌した。その後、反応溶液を濃縮し–78 °C のジエチルエーテルに再沈殿した。得られた固体をろ過したのちに真空乾燥することで 9.7 g (4.2 mmol, 84%)の **PTHF-diMA** を白色固体として得た。

PTHF-diMA: white solid; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 6.14 and 5.61 (s, 2H, b), 4.96 (br, –NH), 4.26–4.22 (t, J = 5.5 Hz, 4H, c), 4.12–4.08 (t, J = 5.5 Hz, 4H, e), 3.66–3.19 (m, d, f, and g), 1.97 (s, 6H, a), and 1.64–1.61 (m, h) ppm.

RCP$_{15}$ の合成

γ-CD (20 mg, 15 μmol)および **TBM$_{PTHF15}$** (28 mg, 20 μmol)を 0.1 M NaOH (0.5 mL)に溶解させ、そこへ DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間室温で静置し、水、アセトン、MeOH、THF の順にこれらの溶媒で 24 時間ずつ洗浄したのちに真空下で加熱乾燥することによって **RCP$_{15}$** (0.88 g, 84%)を無色の固体として得た。

RCP$_{15}$: colorless solid; T_{d5} 386 °C; T_g 120 °C.

RCP$_{35}$ の合成

γ-CD (16 mg, 12 μmol)、**TBM$_{PTHF35}$** (41 mg, 32 μmol)、0.1 M NaOH (0.4 mL)、DMAA (0.8 g, 8.0 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を用い、**RCP$_{15}$** の合成と同様の手順で **RCP$_{35}$** (0.66 g, 78%)を無色の固体として得た。

RCP$_{35}$: colorless solid; T_{d5} 390 °C; T_g 122 °C.

RCP$_{70}$ の合成

γ-CD (20 mg, 15 μmol)、**TBM$_{PTHF70}$** (95 mg, 20 μmol)、0.1 M NaOH (0.5 mL)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を用い、**RCP$_{15}$** の合成と同様の手順で **RCP$_{70}$** (0.83 g, 75%)を無色の固体として得た。

RCP$_{70}$: colorless solid; T_{d5} 395 °C; T_g 120 °C.

TBM$_{PTHF120}$ を用いる RCP の合成検討

γ-CD (20 mg, 15 μmol)および **TBM$_{PTHF120}$** (160 mg, 20 μmol)を 0.1 M NaOH (0.5 mL)に溶解させようと試みたが、PTHF の溶解性が悪くこの条件では RCP の合成が行えなかった。

TBM(H)$_{PTHF41}$ を用いる RCP の合成検討

(i) γ-CD (20 mg, 15 μmol)および **TBM(H)$_{PTHF41}$** (64 mg, 20 μmol)を 0.1 M NaOH (0.5 mL)に溶解させ、そこへ DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間室温で静置し、得られた固体を水に浸漬させたところ溶解してしまい、架橋体は得られなかった。

(ii) H_2O (0.5 mL)を 0.1 M NaOH の代わりに用い(i)と同様の手法で架橋体の合成を試みたが、得られた固体は水に溶解してしまい、架橋体は得られなかった。

TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$ を用いる RCP の合成検討

(i) γ-CD (20 mg, 15 μmol)および **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** (54 mg, 20 μmol)を 0.1 M NaOH (0.5 mL)に溶解させ、そこへ DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気し

たのちに UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間室温で静置し、得られた固体を水に浸漬させたところ溶解してしまい、架橋体は得られなかった。
(ii) H_2O (0.5 mL)を 0.1 M NaOH の代わりに用い(i)と同様の手法で架橋体の合成を試みたが、得られた固体は水に溶解してしまい、架橋体は得られなかった。
(iii) γ-CD (40 mg, 30 μmol)、**TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** (108 mg, 40 μmol)、H_2O (0.5 mL)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を用い(i)と同様の手法で得られた固体を水に浸漬させたところ溶解してしまい、架橋体は得られなかった。

RCP$_{N15}$ の合成

γ-CD (20 mg, 15 μmol)および **TBM$_{PTHF15}$** (28 mg, 20 μmol)を 0.1 M NaOH (0.5 mL)に溶解させ、そこへ NIPAM (1.1 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間室温で静置し、水、アセトン、MeOH、THF の順にこれらの溶媒で 24 時間ずつ洗浄したのちに真空下で加熱乾燥することによって **RCP$_{N15}$** (1.1 g, 94%)を無色の固体として得た。
RCP$_{N15}$: colorless solid; T_{d5} 381 °C; T_g 137 °C.

RCP$_{N35}$ の合成

γ-CD (20 mg, 15 μmol)、**TBM$_{PTHF35}$** (51 mg, 20 μmol)、0.1 M NaOH (0.5 mL)、NIPAM (1.1 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を用い、**RCP$_{N15}$** と同様の手法で **RCP$_{N35}$** (1.0 g, 84%)を無色の固体として得た。
RCP$_{N35}$: colorless solid; T_{d5} 384 °C; T_g 136 °C.

RCP$_{N70}$ の合成

γ-CD (20 mg, 15 μmol)、**TBM$_{PTHF70}$** (104 mg, 20 μmol)、0.1 M NaOH (0.5 mL)、NIPAM (1.1 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を用い、**RCP$_{N15}$** と同様の手法で **RCP$_{N70}$** (1.0 g, 84%)を無色の固体として得た。
RCP$_{N70}$: colorless solid; T_{d5} 369 °C; T_g 136 °C.

RCP$_{H15}$ の合成

γ-CD (10 mg, 75 μmol)および **TBM$_{PTHF15}$** (19 mg, 0.10 mmol)を 0.1 M NaOH (0.25 mL)に溶解させ、そこへ HEA (0.58 g, 50 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間室温で静置し、水、アセトン、MeOH、THF の順にこれらの溶媒で 24 時間ずつ洗浄したのちに真空下で加熱乾燥することによって **RCP$_{H15}$** (0.57 g, 94%)を無色の固体として得た。
RCP$_{H15}$: colorless solid; T_{d5} 288 °C; T_g 13 °C.

RCP$_{H35}$の合成

γ-CD (10 mg, 75 μmol)、**TBM$_{PTHF35}$** (25 mg, 0.10 mmol)、0.1 M NaOH (0.25 mL)、HEA (0.58 g, 50 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を用い、**RCP$_{H15}$**と同様の手法で **RCP$_{H35}$** (0.58 g, 94%)を無色の固体として得た。

RCP$_{H35}$: colorless solid; T_{d5} 279 °C; T_g 14 °C.

RCP$_{H70}$の合成

γ-CD (10 mg, 75 μmol)、**TBM$_{PTHF70}$** (48 mg, 0.10 mmol)、0.1 M NaOH (0.25 mL)、HEA (0.58 g, 50 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を用い、**RCP$_{H15}$**と同様の手法で **RCP$_{H70}$** (0.58 g, 94%)を無色の固体として得た。

RCP$_{H70}$: colorless solid; T_{d5} 290 °C; T_g 16 °C.

CCP$_{BIS}$の合成

N,N′–メチレンビスアクリルアミド (1.6 mg, 10 μmol)を 0.1 M NaOH (0.5 mL)に溶解させ、そこへ DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間室温で静置し、水、アセトン、MeOH、THF の順にこれらの溶媒で 24 時間ずつ洗浄したのちに真空下で加熱乾燥することによって **CCP$_{BIS}$** (0.90 g, 90%)を無色の固体として得た。

CCP$_{BIS}$: colorless solid; T_{d5} 382 °C; T_g 123 °C.

CCP$_{PTHF}$の合成

PTHF-diMA (23 mg, 10 μmol)、0.1 M NaOH (0.5 mL)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を用い、**CCP$_{BIS}$**と同様の手法で 1.0 g の **CCP$_{PTHF}$** を無色の固体として定量的に得た。

CCP$_{PTHF}$: colorless solid; T_{d5} 277 °C; T_g 98 °C.

CCP$_{NBIS}$の合成

N,N′–メチレンビスアクリルアミド (1.6 mg, 10 μmol)を 0.1 M NaOH (0.5 mL)に溶解させ、そこへ NIPAM (1.1 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加え、凍結脱気したのちに UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間室温で静置し、水、アセトン、MeOH、THF の順にこれらの溶媒で 24 時間ずつ洗浄したのちに真空下で加熱乾燥することによって **CCP$_{NBIS}$** (1.0 g, 92%)を無色の固体として得た。

CCP$_{NBIS}$: colorless solid; T_{d5} 376 °C; T_g 139 °C.

CCP_{PEG}-γ(–)の合成

PEG-diMA (46 mg, 20 μmol)と DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 1.1 g の **CCP_{PEG}-γ(–)**を無色の固体として定量的に得た。

CCP_{PEG}-γ(–): colorless solid; T_{d5} 379 °C; T_g 114 °C.

CCP_{PEG}-γ(+)の合成

PEG-diMA (46 mg, 20 μmol)とγ-CD (20 mg, 15 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 0.99 g (93 %)の **CCP_{PTHF}-γ(+)**を無色の固体として得た。

CCP_{PEG}-γ(+): colorless solid; T_{d5} 378 °C; T_g 114 °C.

CCP_{PTHF}-γ(–)の合成

PTHF-diMA (46 mg, 20 μmol)と DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 0.99 g (95 %)の **CCP_{PTHF}-γ(–)**を無色の固体として得た。

CCP_{PTHF}-γ(–): colorless solid; T_{d5} 396 °C; T_g 125 °C.

CCP_{PTHF}-γ(+)の合成

PTHF-diMA (46 mg, 20 μmol)とγ-CD (20 mg, 15 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 1.0 g (95 %)の **CCP_{PTHF}-γ(+)**を無色の固体として得た。

CCP_{PTHF}-γ(+): colorless solid; T_{d5} 384 °C; T_g 124 °C.

CCP の合成

PEG-diMA (23 mg, 10 μmol)とγ-CD (20 mg, 15 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 1.1 g の **CCP** を無色の固体として定量的に得た。

CCP: colorless solid; T_{d5} 277 °C; T_g 99 °C.

HCP_{67} の合成

PEG-diMA (17 mg, 6.7 μmol)と **TBM_{PEG}** (8.7 mg, 6.7 μmol)、γ-CD (20 mg, 15 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 1.1 g の **HCP_{67}** を無色の固体として定量的に得た。

HCP_{67}: colorless solid; T_{d5} 267 °C; T_g 104 °C.

HCP_{50} の合成

PEG-diMA (12 mg, 5.0 μmol)と **TBM_{PEG}** (13 mg, 10 μmol)、γ-CD (20 mg, 15 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 1.1 g の **HCP_{50}** を無色の固体として定量的に得た。

HCP_{50}: colorless solid; T_{d5} 282 °C; T_g 102 °C.

HCP_{33} の合成

PEG-diMA (7.7 mg, 3.3 μmol)と **TBM_{PEG}** (17 mg, 13 μmol)、γ-CD (20 mg, 15 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 1.1 g の **HCP_{33}** を無色の固体として定量的に得た。

HCP_{33}: colorless solid; T_{d5} 287 °C; T_g 101 °C.

RCP の合成

TBM$_{PEG}$ (26 mg, 20 μmol)とγ-CD (20 mg, 15 μmol)、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL) を水 (0.5 mL)に溶解させ、凍結脱気したのちに系内を Ar 置換し UV 光を 5 分間照射した。その後 12 時間静置してから、得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ 12 時間浸漬させて洗浄したのちに空気中で緩やかに乾燥させ、その後減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 0.92 g の **RCP** (88%)を無色の固体として得た。

RCP: colorless solid; T_{d5} 396 °C; T_g 119 °C.

参考文献

1. A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 237-240.
2. (a) C. C. Rusa, T. Uyar, M. Rusa, M. A. Hunt, X. Wang, A. E. Tonelli, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 4182-4194; (b) T. Uyar, C. C. Rusa, X. Wang, M. Rusa, J. Hacaloglu, A. E. Tonelli, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 2578-2593; (c) T. Uyar, C. C. Rusa, M. A. Hunt, E. Aslan, J. Hacaloglu, A. E. Tonelli, *Polymer* **2005**, *46*, 4762-4775.
3. (a) A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2821-2823; (b) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325-327.
4. A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1994**, *370*, 126-128.
5. R. Kawabata, R. Katoono, M. Yamaguchi, N. Yui, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1011-1017.
6. (a) A. Harada, S. Suzuki, T. Nakamitsu, M. Okada, M. Kamachi, *KOBUNSHI RONBUNSHU* **1995**, *52*, 594-598; (b) R. Liu, A. Harada, T. Takata, *Polym. J* **2006**, *39*, 21-23; (c) A. Takayuki, T. Toshikazu, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 418-419.
7. 平成 25 年度 張琴姫 博士論文 (東京工業大学).
8. (a) N. Sugai, H. Heguri, K. Ohta, Q. Meng, T. Yamamoto, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14790-14802; (b) T. Yamamoto, Y. Tezuka, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1930-1941; (c) T. Ogawa, N. Usuki, K. Nakazono, Y. Koyama, T. Takata, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5606-5609.
9. R. Yoshida, K. Uchida, Y. Kaneko, K. Sakai, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano, *Nature* **1995**, *374*, 240-242.
10. J. Sawada, D. Aoki, S. Uchida, H. Otsuka, T. Takata, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 598-601.

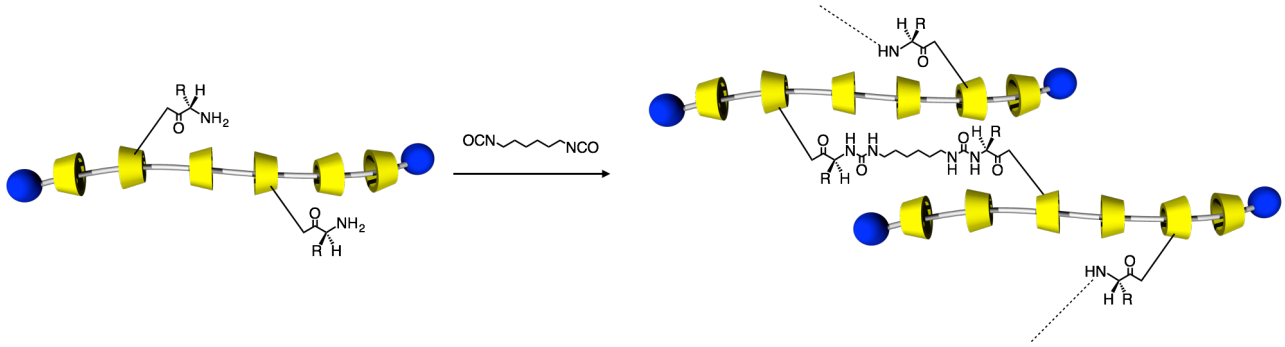
第 4 章

シクロデキストリン含有ロタキサン架橋高分子の機能と動的特性評価：蛍光プローブ及びナノファイバーの導入とその効果

第１節　緒言

幹ポリマーの可動性に効果を及ぼすロタキサン架橋構造を有する架橋高分子 (RCP)は、自身が優れた膨潤特性や応力緩和特性を有するため、こうした機能を他の機能を有する高分子と組み合わせることで、新規高分子材料開発のさらなる発展が期待できる。序章でも述べたが、RCP の簡便な合成法は 2001 年、伊藤らによって達成されたα-CD と PEG からなるポリロタキサン中の CD どうしを架橋する手法である。[1] この環動ゲルあるいは前駆体であるポリロタキサンを足がかりとし、これまでに様々な機能化が達成されてきた。例えば、荒木らはα-CD と PEG からなるポリロタキサン中の CD をアミノ酸で修飾し、さらに架橋することで水溶液のイオン強度や pH 等によって膨潤度が異なる RCP を合成している (***Scheme 4-1***)。[2] この論文中では CCP との比較はなされていないが、用いるアミノ酸の種類によっては UCST や LCST を示すなど、興味深い挙動が観察されている。

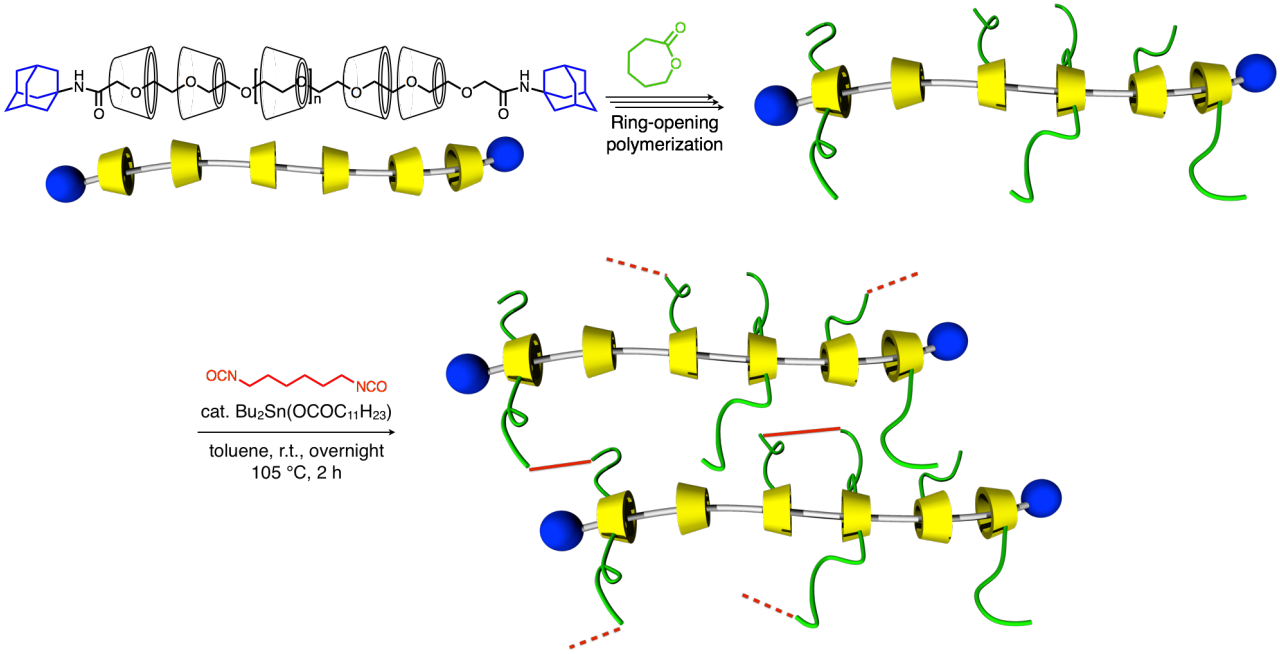
Scheme 4-1. Synthesis of RCP having amino acid-tethering polyrotaxane



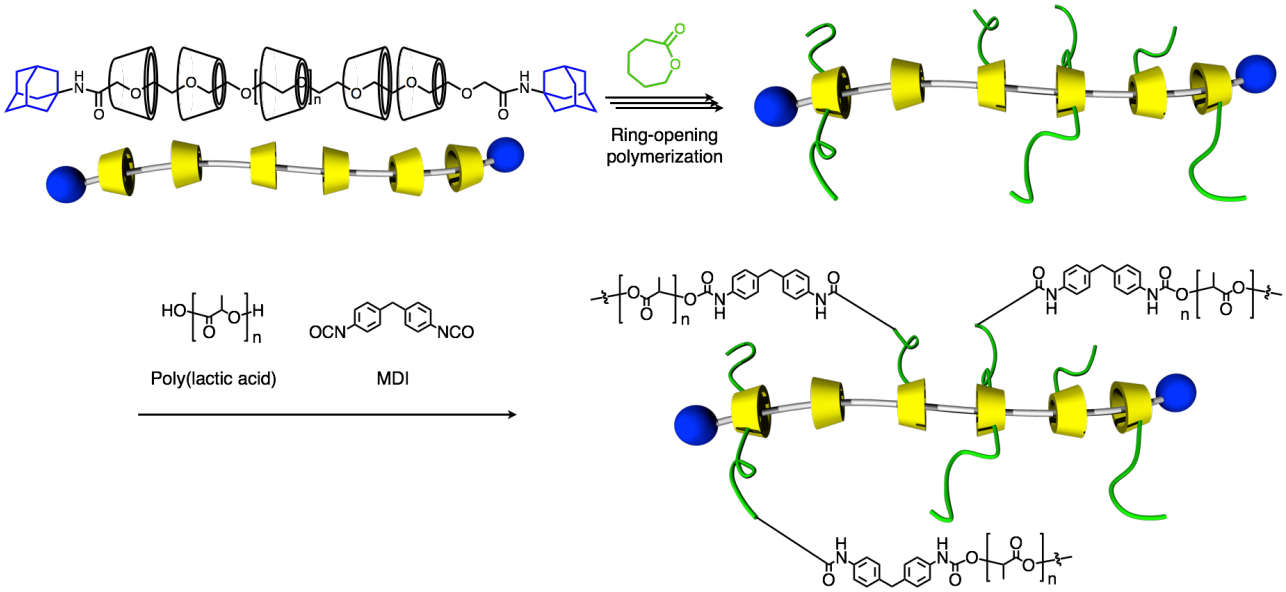
また、伊藤らはα-CD と PEG からなるポリロタキサン中に含まれる CD 上の水酸基からε-カプロラクトンを開環重合し、得られたグラフトポリマーのグラフト鎖どうしを架橋することで環動エラストマーを合成している (***Scheme 4-2***)。[3] そもそも、環動ゲルは乾燥状態ではガラス状態になってしまうため、動的な架橋点が生み出す特有の機能を発現するには溶媒で膨潤させる必要があったが、この環動エラストマーは常温で柔軟性を有するため、バルクの系で用いることができ、材料として非常に興味深い。なお、この系を改良したものは傷の修復性や衝撃吸収性を有する塗料として市販されている。

さらに Zhang、伊藤らはグラフトポリロタキサンを用いてポリ乳酸を架橋することで、ポリ乳酸の耐衝撃性と破断伸びの大幅な向上を達成している(***Scheme 5-3***)。[4] このように常温で柔らかいポリロタキサンを架橋剤とすることで、滑車効果により他の材料に高い機能を付与することができるのも、ロタキサンを架橋剤として用いる魅力の一つである。

Scheme 4-2. Synthesis of slide-ring elastomer

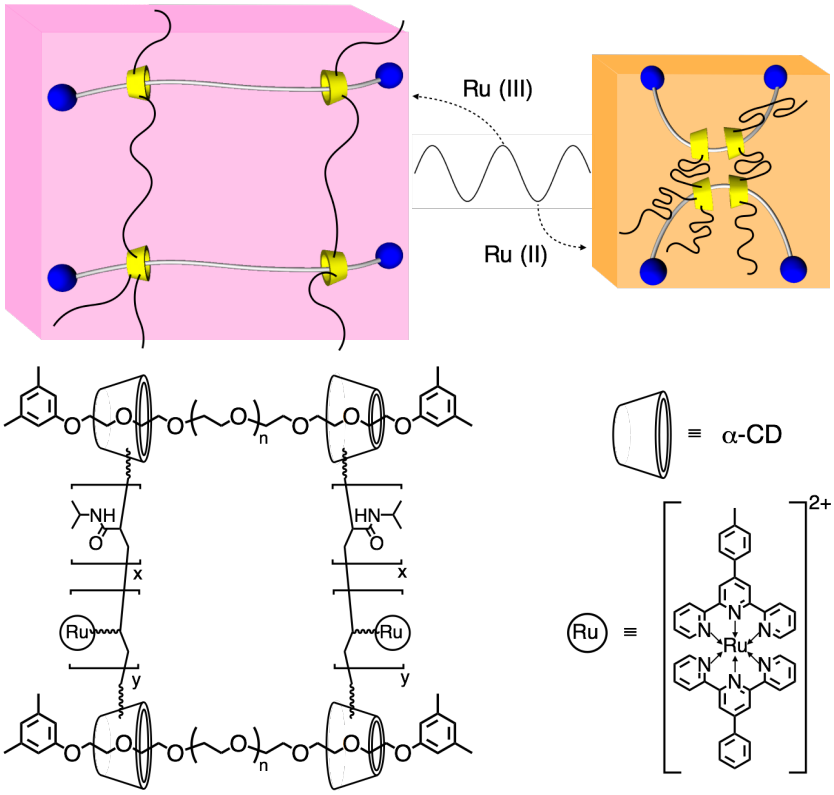


Scheme 4-3. Synthesis of poly(lactic acid) cross-linked by PCL-grafted polyrotaxane



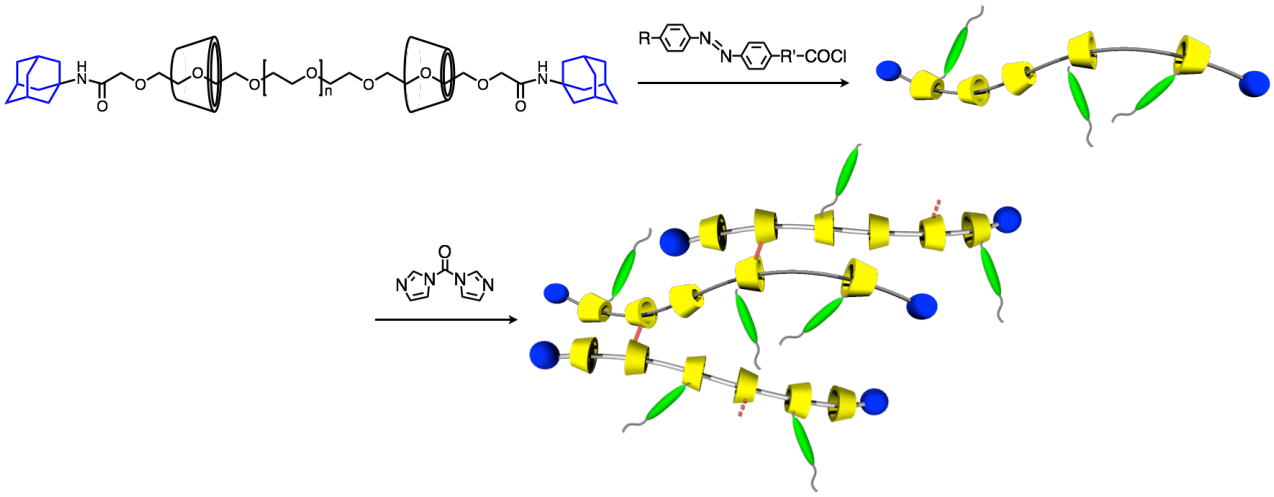
一方 Ding らは、吉田によって報告された Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応)を利用する自励振動ゲルのシステム [5] を、CD-PEG からなるポリロタキサンを架橋剤とする系へ導入することで、架橋体の膨潤-収縮のパフォーマンスが向上することを明らかとしている (***Scheme 4-4***)。[6] この例もまた、ロタキサン架橋部位における高分子鎖の可動性を活用したものである。

Scheme 4-4. Introduction of rotaxane cross-links into BZ-active hydrogel



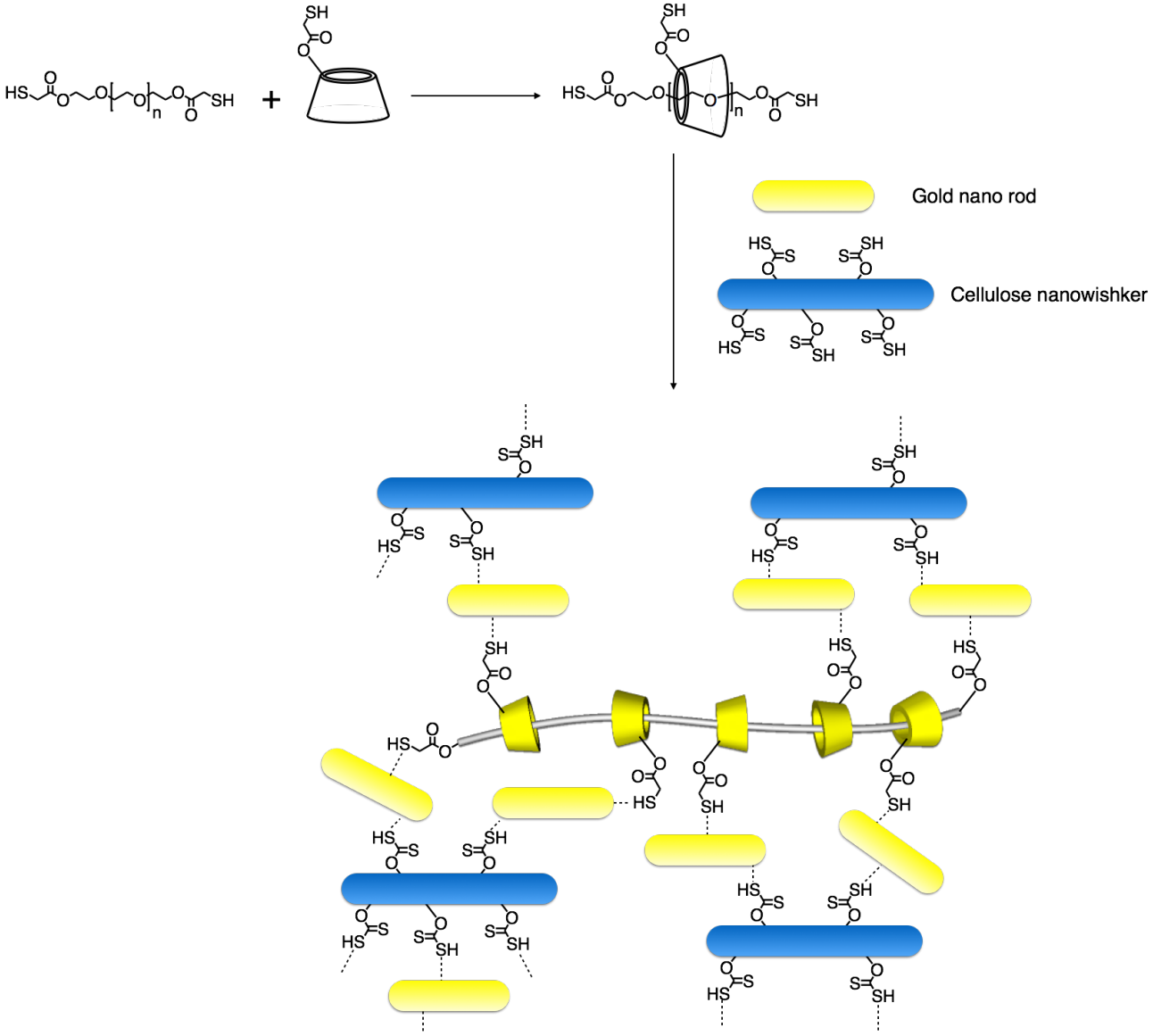
また、関らは CD 上にアゾベンゼンを修飾した環動ゲルを合成し、その光応答挙動が共有結合型のものよりも劇的に向上することを明らかとしている (***Scheme 4-5***)。[7]

Scheme 4-5. Introduction of azobenzene units to slide-ring gel



さらに、Tehrani らはチオール基を有する PEG とα-CD、およびセルロースナノウィスカを金のナノロッドと組み合わせることで有機-無機ハイブリッドゲルを合成している (***Scheme 4-6***)。[8] 合成されたゲルはナノスケールで独特のモルフォロジーを示したものの、それらの物性については言及されてい。

Scheme 4-6. Synthesis of organic-inorganic hybrid network using polyrotaxane, cellulose nanowhisker, and gold nanorod



ここまでに示した例を踏まえると、動的な架橋点である CD が機能を生み出す根源であり、CD 上の水酸基を足がかりとして RCP を修飾することで新たな機能を賦与している。このような動的な架橋点である CD の動的挙動を明らかにすることができれば分子レベルでの RCP の材料設計が可能となり、さらなる機能化を促進することができる。そこで本章では、超分子架橋剤を用いて得られるビニルポリマーをベースとしたロタキサン架橋高分子の動的挙動を解明するとともに新たな機能を賦与すべく、凝集発光性(AIE)の色素であるテトラフェニルエチレン(TPE) [9] およびセルロースナノファイバー(CNF)に着目した。TPE は分子内での回転運動が制限されるような凝集条件下、λ = 355 nm 付近の光で励起することで水色の蛍光を発する AIE 素子である。[10] これを CD 上に導入し蛍光プローブとすることで、RCP 中の CD の動的な特性を可視化できると期待される (***Figure 4-1(a)***)。また、CNF

は直径数 nm、長さ数百 nm のファイバーであり、表面に水酸基を有することから CD との相互作用により VSC を用いた RCP 中への取り込み、および RCP の強靭化が可能であると予想される (***Figure 4-1(b)***)。本章ではこれらの仮説のもと、TPE を用いた CD 含有 RCP の動的特性評価と、CNF を用いた機能化を検討した。

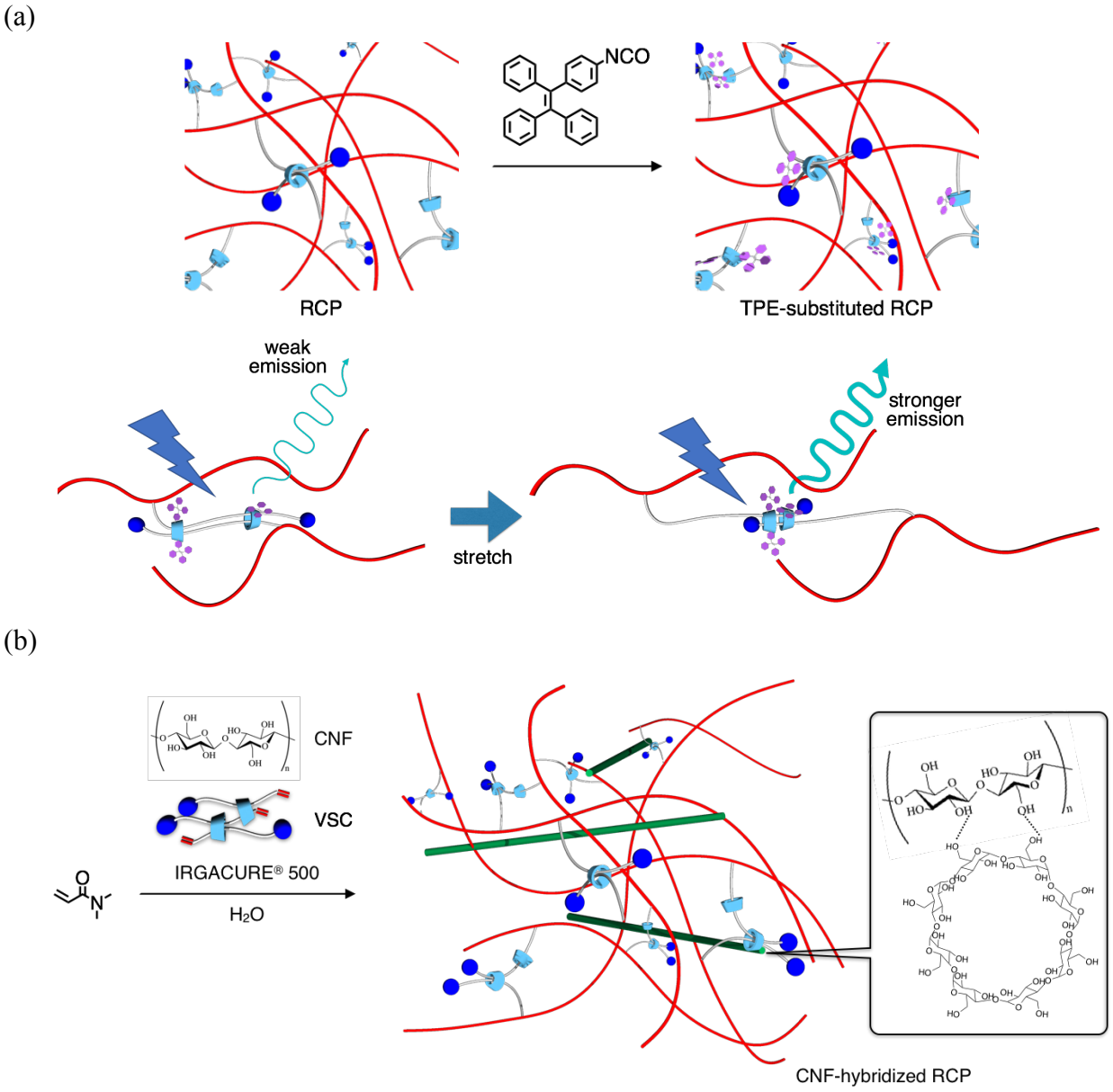


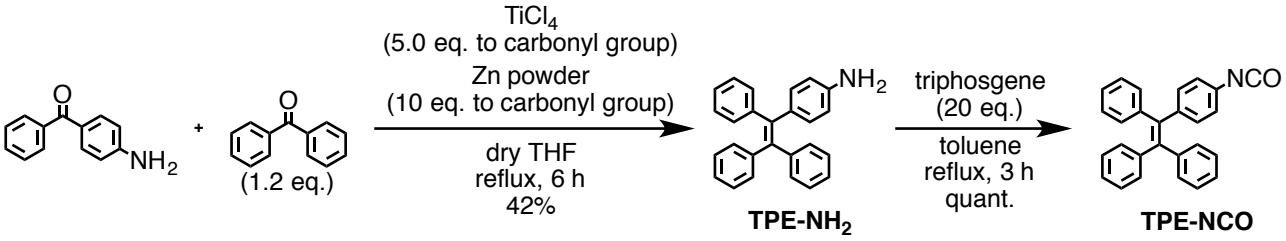
Figure 4-1. (a) Modification of RCP with tetraphenylethylene (TPE) and plausible enhancement of AIE by stretch-induced aggregation of TPE. (b) Introduction of cellulose nanofiber into RCP.

第 2 節　結果と考察

第 1 項　RCP のテトラフェニルエチレンによる修飾と蛍光プローブを用いた RCP の動的特性評価

RCP やポリロタキサンについて、ロタキサン構造中の CD は溶媒や外力の影響を受け、運動性や凝集挙動などが動的に変化していると考えられる。そこで、そうした動的特性を蛍光によって観察すべく、テトラフェニルエチレンによる CD の修飾と得られる RCP の特性評価を行った。まずは既報 [11] を参考に、イソシアネート基を 1 つだけ有するテトラフェニルエチレン **TPE-NCO** の合成を行った (***Scheme 4-7***)。

Scheme 4-7. Synthesis of **TPE-NCO**.



4-アミノベンゾフェノンとベンゾフェノンのクロスマクマリー反応により **TPE-NH$_2$** を合成し、続くトリホスゲンによるイソシアネート化によって **TPE-NCO** を合成した。生成は ^{1}H NMR および IR により確認した (***Figure 4-2***, ***4-3***)。^{1}H NMR からはアミノ基由来の NH_2 のシグナルの消失およびシグナル a, b の低磁場シフトが観測され、IR からはアミノ基由来の 3500~3300 cm^{-1} 由来のピークの消失およびイソシアネート基由来の 2300 cm^{-1} 付近のピークの出現が見られたことから、**TPE-NCO** の生成を確認した。

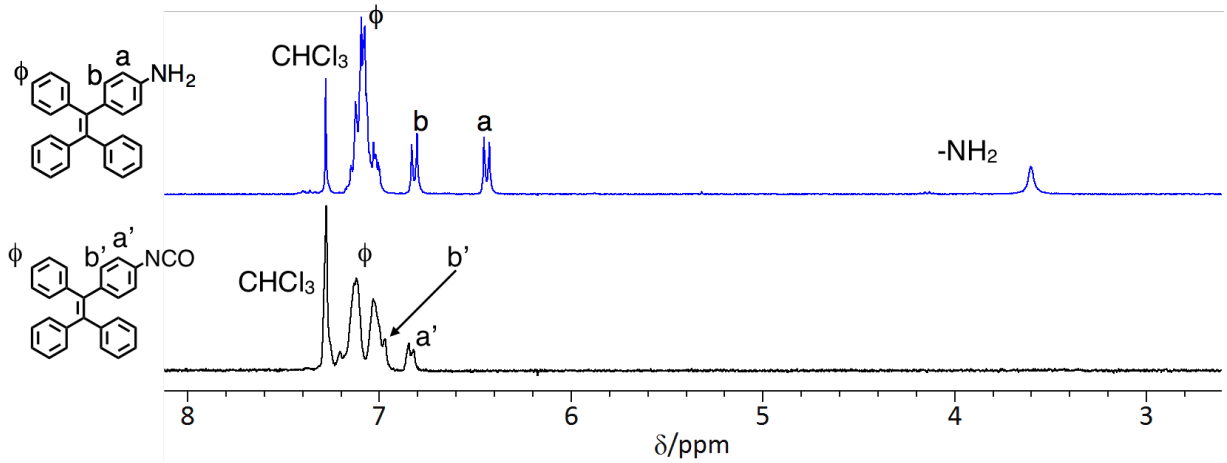


Figure 4-2. ^{1}H NMR spectra of (upper) **TPE-NH$_2$** and (lower) **TPE-NCO** (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K).

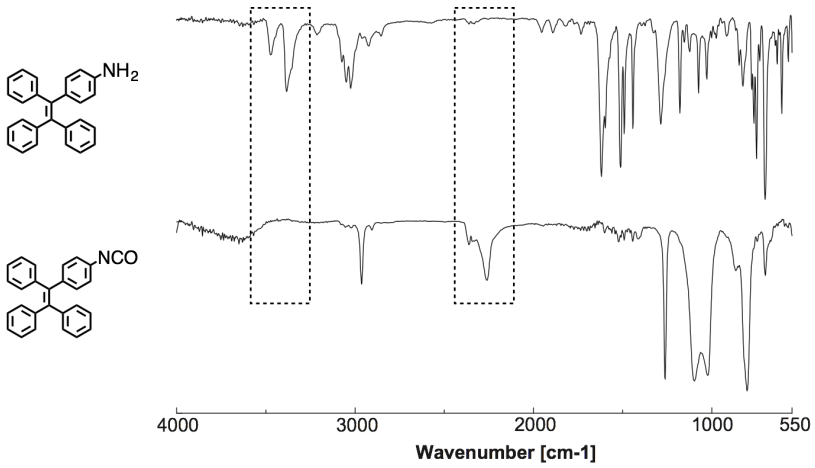
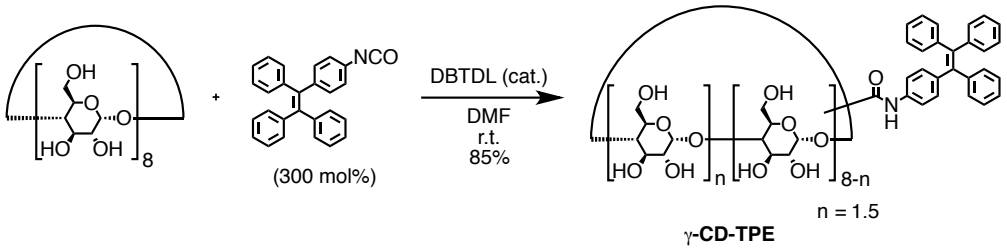


Figure 4-3. IR spectra of (upper) **TPE-NH$_2$** and (lower) **TPE-NCO** (KBr).

続いて、モデル反応として DMF 中での **TPE-NCO** による CD の修飾を行った (***Scheme 4-8***)。CD に対し 3 倍量の **TPE-NCO** を用い、DBTDL を触媒として DMF 中室温で一晩反応させることにより、TPE 修飾された**γ-CD-TPE** を得た。生成は ^{1}H NMR により確認し、また積分比から見積もられた TPE の導入数は、γ-CD1 つあたり 1.5 個であった (***Figure 4-4***)。ただし、4.5-6.0 ppm にかけて観測されている小さく複雑なシグナルは TPE 修飾されたグルコースユニット由来のものである。

Scheme 4-8.



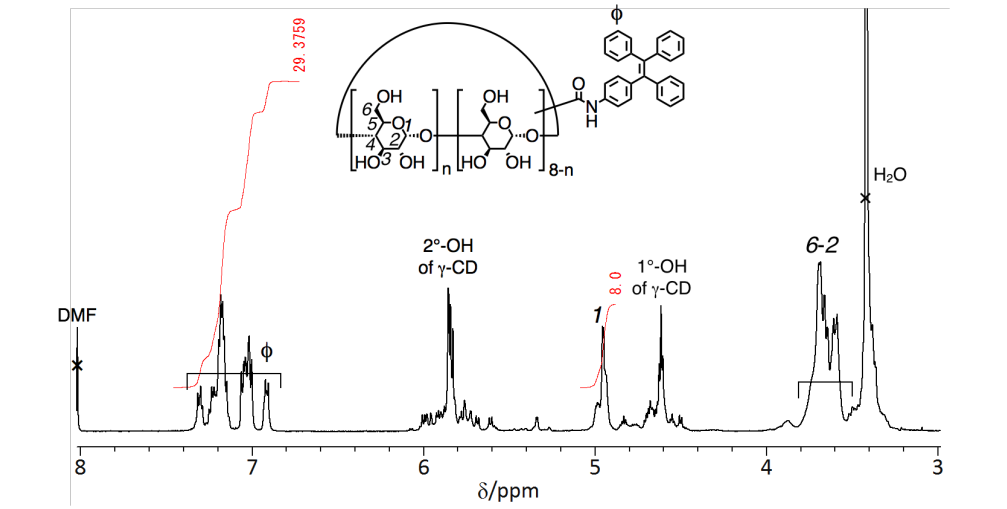
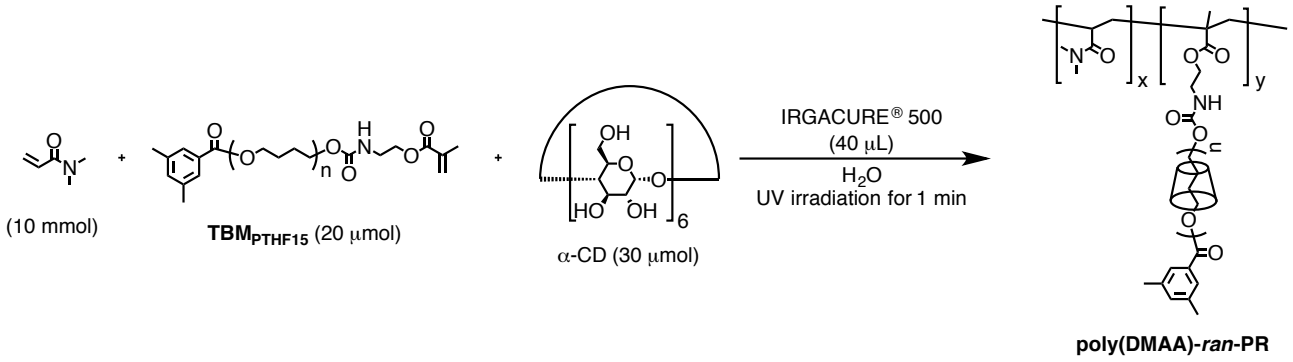


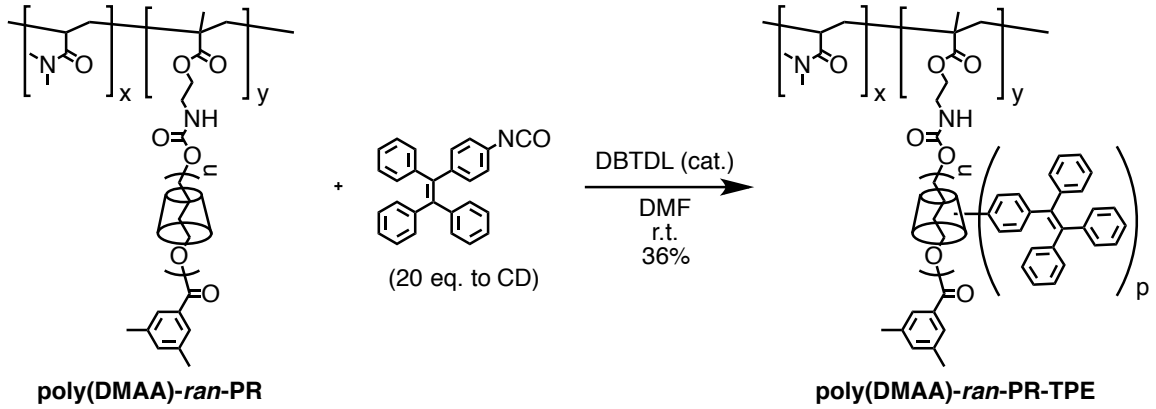
Figure 4-4. ^{1}H NMR spectrum of **γ-CD-TPE** (500 MHz, DMSO-d_6, 298K).

本条件下では CD 上への TPE の修飾が可能であることが明らかとなったため、続いてビニルポリマーの側鎖にロタキサン構造として導入されている CD 上へ TPE を修飾すべく、DMAA と、α-CD と **TBM$_{PTHF15}$**からなるロタキサンマクロモノマーを共重合させることで、ポリロタキサン構造を側鎖に有する **poly(DMAA)-*ran*-PR** を合成した (***Scheme 4-9***)。得られた **poly(DMAA)-*ran*-PR** をそれに対し ***Scheme 4-8*** と類似の条件下で CD の修飾反応を検討した (***Scheme 4-10***)。ただし、**poly(DMAA)-*ran*-PR** に占めるα-CD の重量比は ^{1}H NMR より 22 wt%と見積もられており、TPE の修飾反応では高分子反応であることを考え過剰の **TPE-NCO** を用いている。

Scheme 4-9. Synthesis of **poly(DMAA)-*ran*-PR**.



Scheme 4-10. Modification of γ-CD in **poly(DMAA)-*ran*-PR** with **TPE-NCO**.



poly(DMAA)-*ran*-PR の CD 上に **TPE-NCO** を修飾することで得られる **poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** の生成は ^{1}H NMR により確認した(***Figure 5-5***)。7 ppm 付近に TPE 由来のシグナルが検出されたこと、および CD 上の水酸基への修飾によってグルコースユニットの 1 位のプロトンに由来するシグナルの分裂や 5.5-6.0 ppm 付近のシグナルの複雑化などにより、側鎖であるポリロタキサン中の CD への TPE の修飾が支持された。なお、積分比から CD 上への TPE の導入率は平均して p = 2.7 程度であることがわかった。続いて、得られた **poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** を水、DMSO、および 0.1 M NaOH に溶解させ、365 nm の光を照

射した。その際の様子を ***Figure 4-6*** に示す。

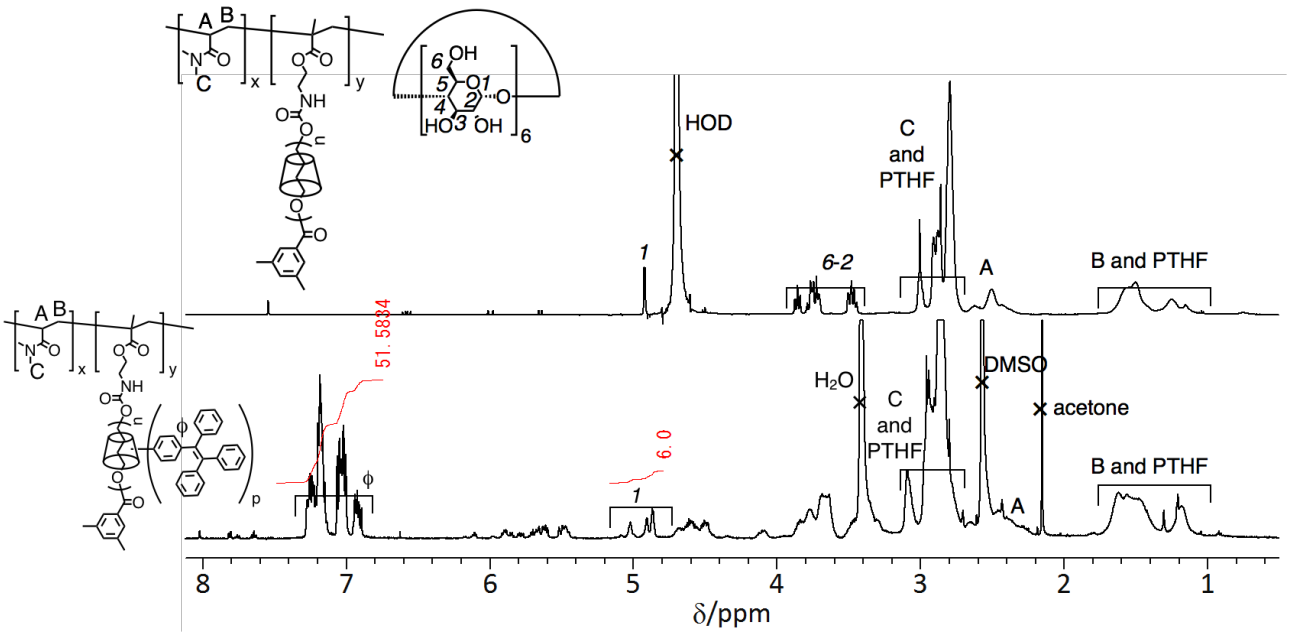


Figure 4-5. ^{1}H NMR spectra of (upper) **poly(DMAA)-*ran*-PR** (500 MHz, D_2O, 298 K) and (lower) **poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** (500 MHz, DMSO-d_6, 298 K).

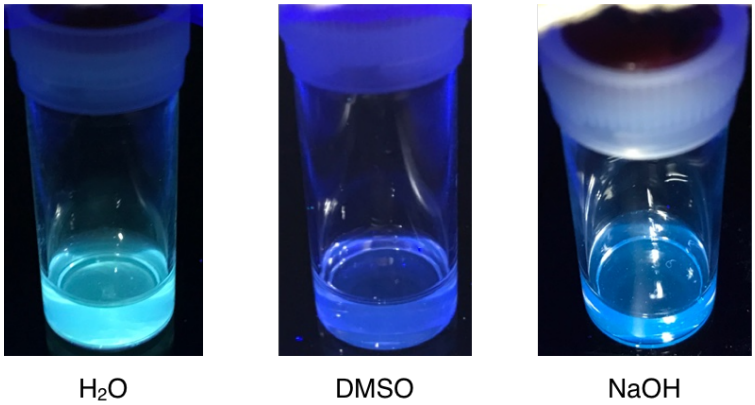


Figure 4-6. Fluorescent behavior of **poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** in (left) H_2O, (middle) DMSO, and (right) 0.1 M NaOH (under irradiation of 365 nm light).

通常、TPE は溶液中では自由に運動しているため蛍光を発しないにもかかわらず **poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** は水中および 0.1 M NaOH 中で水色の蛍光を発することが明らかとなった。一方 DMSO 中では消光しているため、水溶液中での発光は CD あるいは TPE の凝集に起因していることが示唆された。すなわち、水中では CD どうしの相互作用に伴う TPE の運動性の低下や、TPE 自身の凝集に起因して発光が起きていると予想される。また、NaOH 溶液中でも TPE 自身が疎水的であるため凝集が起こり、結果的に水および 0.1 M NaOH を溶媒とした場合のみ 365 nm の光照射に対し蛍光発光が観測されたと考えられる

(*Figure 4-7*)。

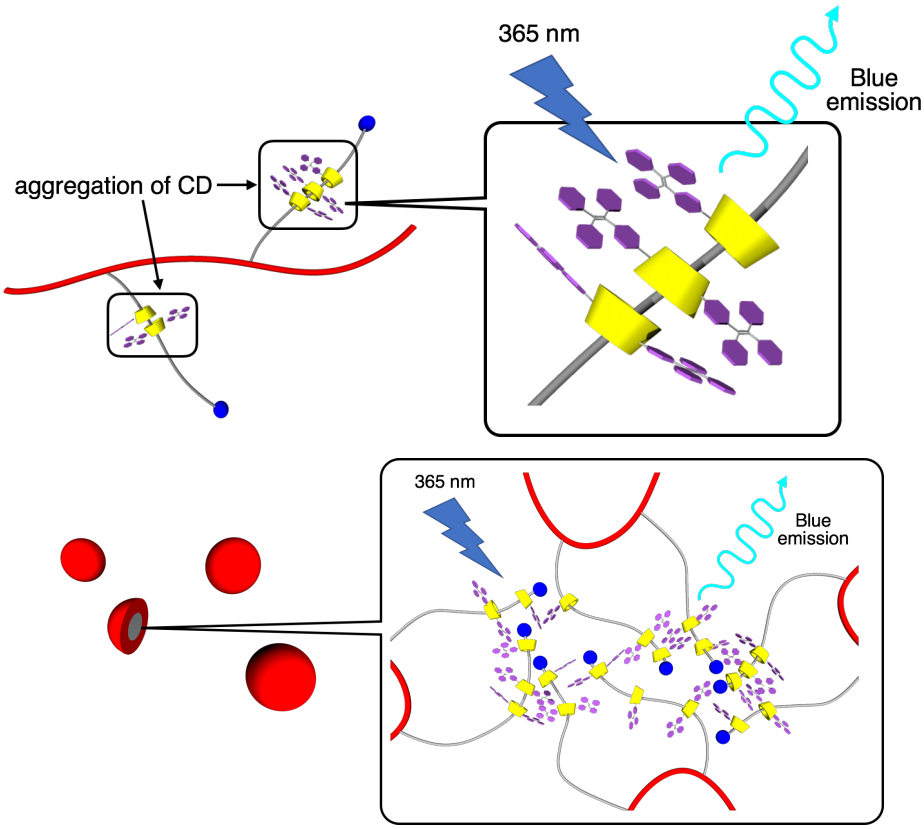
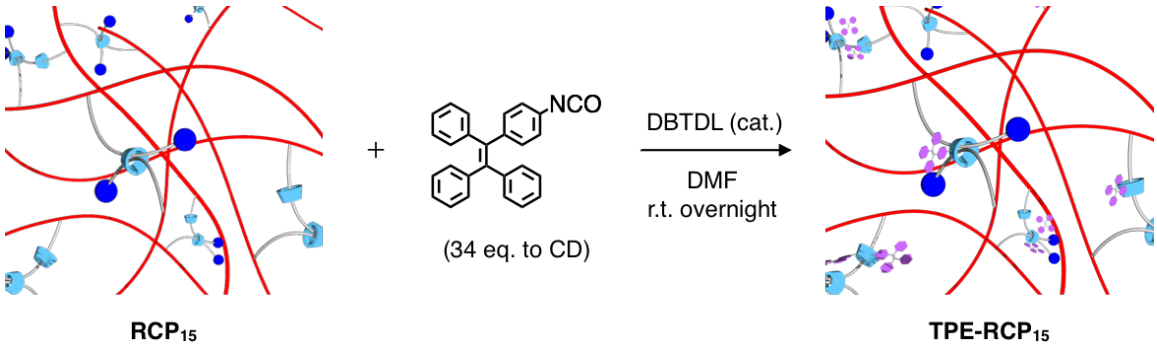


Figure 4-7. Plausible mechanism for fluorescence of **poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** in aqueous solvent. (upper) Aggregation of CD restrict the mobility of TPE units, resulting in emitting blue fluorescence. This phenomenon seems to occur in H_2O, but not in NaOH aq. (lower) Hydrophobic TPE aggregates in aqueous solvent, which also restrict the mobility of TPE units, to emit blue fluorescent. This seems to occur in both NaOH aq. and H_2O.

TPE の高分子側鎖での蛍光特性が観測されたので、続いてゲル中への TPE の導入を検討した (***Scheme 4-11***)。TPE を修飾する架橋体としては第 3 章で合成した **RCP_{15}** を用いた。

Scheme 4-11. Modification of **RCP_{15}** with **TPE-NCO**.



なお、反応前後の重量変化から反応転化率の算出を試みたが、スケールが小さすぎたためか算出は困難であった。次に、得られた **TPE-RCP$_{15}$** を水、DMSO、および 0.1 M NaOH で膨潤させ、365 nm の光を照射した際の蛍光挙動を観察した (***Figure 4-8***)。なお、比較として乾燥状態での挙動も併せて示す。***Figure 4-8*** から、(a)のバルク状態、 (b)の水に膨潤した状態、並びに(d) 0.1 M NaOH に膨潤した状態では RCP は水色の蛍光発光を示した一方、(c)の DMSO に膨潤させた状態では蛍光を発しなかった。***Figure 4-6*** と比較すると、**TPE-RCP$_{15}$** の蛍光挙動は **poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** と一致しており、架橋構造を形成していても DMSO のような全てのコンポーネントの良溶媒中では、TPE の運動は抑制されないことが示された。なお、**poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** ばかりでなく、**TPE-RCP$_{15}$** も 0.1 M NaOH 中で蛍光発光を示すことから、TPE が貧溶媒中に置かれている場合は、その溶媒が CD の良溶媒であるか貧溶媒であるかにかかわらず TPE の運動性が制限され、それに伴い架橋体も AIE 特性を示すものと考えられる。

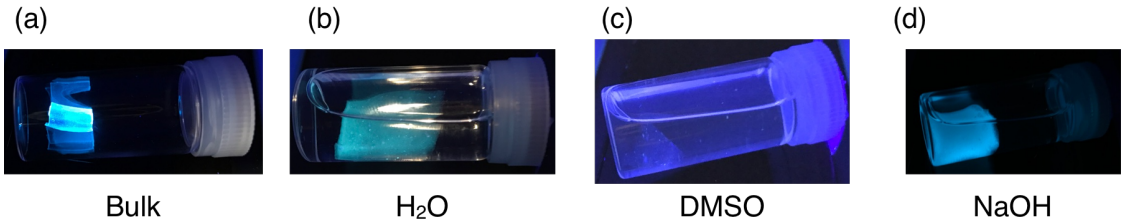


Figure 4-8. Fluorescent behavior of **TPE-RCP$_{15}$** in (a) bulk, (b) H_2O, (c) DMSO, and (d) NaOH aq. (under irradiation of 365 nm light).

続いて、50 wt%の H_2O、0.1 M NaOH 、および DMSO に膨潤させた **TPE-RCP$_{15}$** の引張試験を行った。その結果を ***Figure 4-9*** に、また引張試験より見積もられた架橋体のヤング率、破断エネルギー、破断伸び、および破断応力を ***Table 4-1*** に示す。

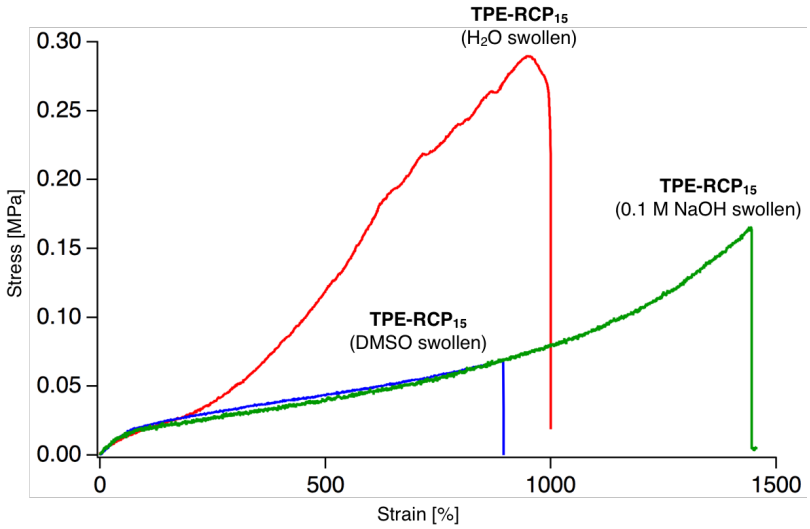


Figure 4-9. S-S curves of **TPE-RCP$_{15}$** swollen with H_2O, 0.1 M NaOH, and DMSO, respectively (50 wt% solvent swollen, elongation rate: 10 mm min^{-1}).

Table 4-1. Results of tensile tests for TPE-functionalized RCPs swollen with H_2O and DMSO.

Entry	Network polymer	Swelling solvent	Young's modulus [Pa]	Fracture energy $\times 10^{-7}$ [J m^{-3}]	Breaking elongation [%]	Breaking stress [MPa]
1	**TPE-RCP$_{15}$**	H_2O	311	13.3	1000	0.29
2	**TPE-RCP$_{15}$**	0.1 M NaOH	454	9.30	1450	0.17
3	**TPE-RCP$_{15}$**	DMSO	350	3.64	890	0.069

a) Measurements were carried out using 50wt% solvent-containing gels. Elongation rate: 10 mm min^{-1}.

Figure 4-9 から、やはり水に膨潤させた **TPE-RCP$_{15}$** は破断応力が高く見積もられている一方で、DMSO に膨潤させた状態ではそうした挙動が見られなかった。また、0.1 M NaOH に膨潤させた場合は **TPE-RCP$_{15}$** の破断エネルギーは両者の中間の値となった。蛍光挙動の観察結果、および PTHF が疎水性であることを考慮すると、各種溶媒中で架橋点は ***Figure 4-10*** のようになっていると考えられる。すなわち、バルク状態と比較した場合、いずれの溶媒に浸漬させても幹ポリマーは広がるが、架橋点の構造や超分子的相互作用については溶媒によって異なると考えられる。水中では PTHF も CD も凝集構造を取りやすく、そのためこうした箇所が擬似的な架橋点としてはたらき、高い破断エネルギーを示したと考えら

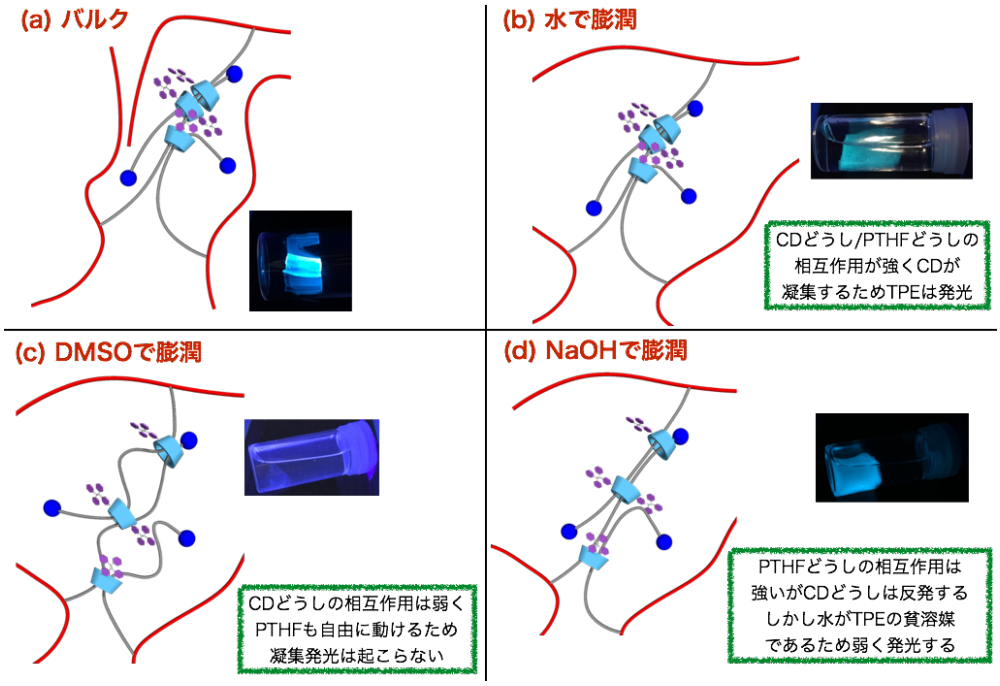


Figure 4-10. Plausible structure of the cross-link points in RCP (a) in bulk state, (b) swollen with water, (c) swollen with DMSO, and (d) swollen with 0.1 M NaOH, respectively.

れる。一方、DMSO 中では全てのコンポーネントにはたらく相互作用は弱く、その結果破断エネルギーも小さくなったと考えられる。また、NaOH 中では CD どうしは互いに反発するものの PTHF が疎水的であるため、マクロモノマーどうしは凝集しやすく、中程度の破断エネルギーを示したものと思われる。

これらの結果から RCP 内部では、架橋点を形成するコンポーネントどうしが相互作用しており、それに応じた力学特性を示していることが明らかとなった。

さらに **TPE-RCP$_{15}$** が示す蛍光発光のサイクル挙動を観察するため、DMSO と水に 12 時間ずつ交互に浸漬させ、その後 365 nm の光を照射した結果を ***Figure 4-11 (a)***に示す。　観測の結果、3 サイクル繰り返しても **TPE-RCP$_{15}$** の水中での蛍光特性は失われなかった。このことからも TPE が RCP に化学的に修飾されていること、および CD の運動性に応じて蛍光特性が変化していることが示された (***Figure 4-11(b)***)。

ここまでに、RCP を合成したのちに CD 上の水酸基を TPE で修飾する手法と、そうして得られる RCP の蛍光特性について述べた。しかし、幹ポリマーが多数の水酸基を有するような場合には CD 上にのみ TPE を修飾することが困難となることが予想される (***Figure 4-12***)。そこで、先に合成した**γ-CD-TPE** を VSC の輪成分として用い、2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)をモノマーとする RCP の合成を検討した (***Scheme 4-12***)。

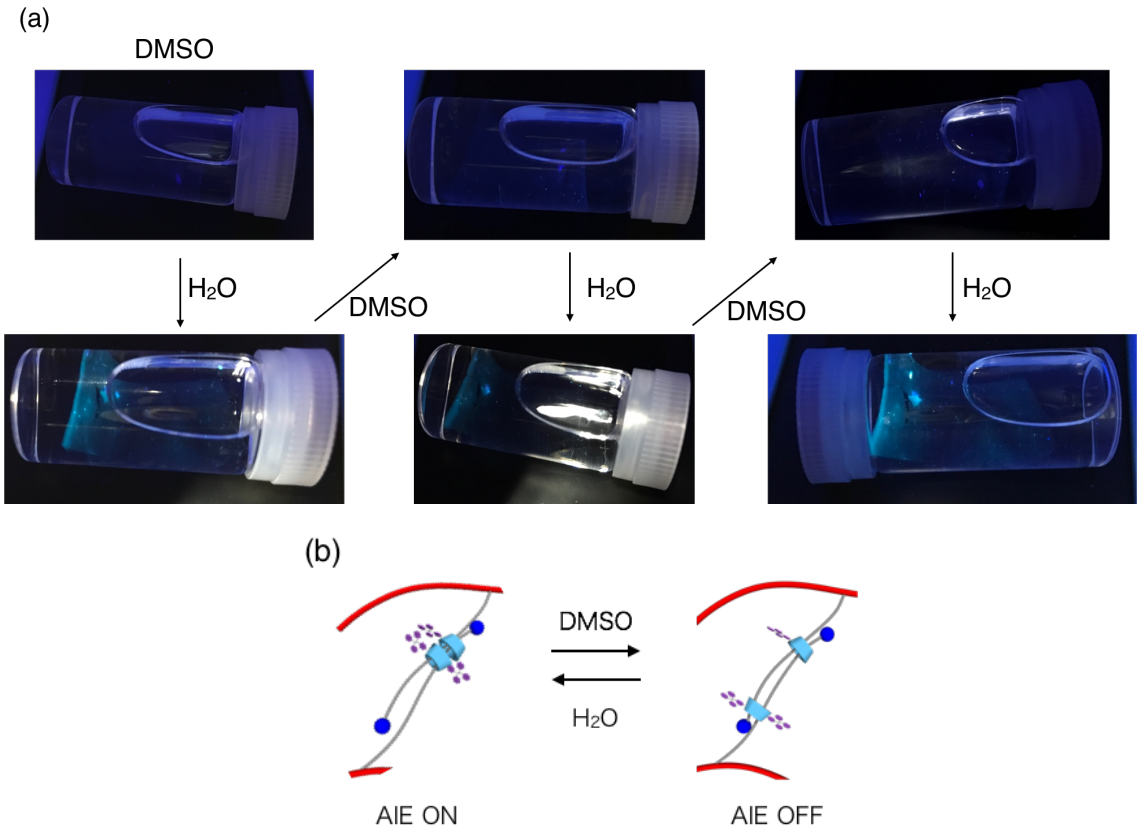


Figure 4-11. (a) Cycle tests for fluorescence of **TPE-RCP$_{15}$** in DMSO and H_2O. (b) Plausible microscopic structural change in **TPE-RCP$_{15}$** depending on swelling solvent.

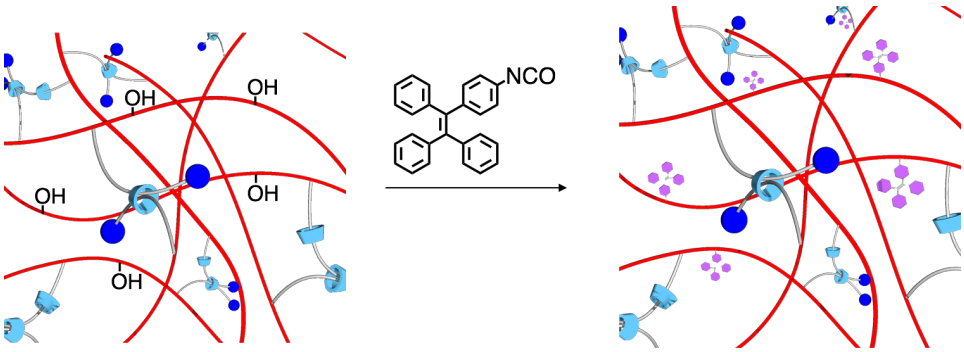
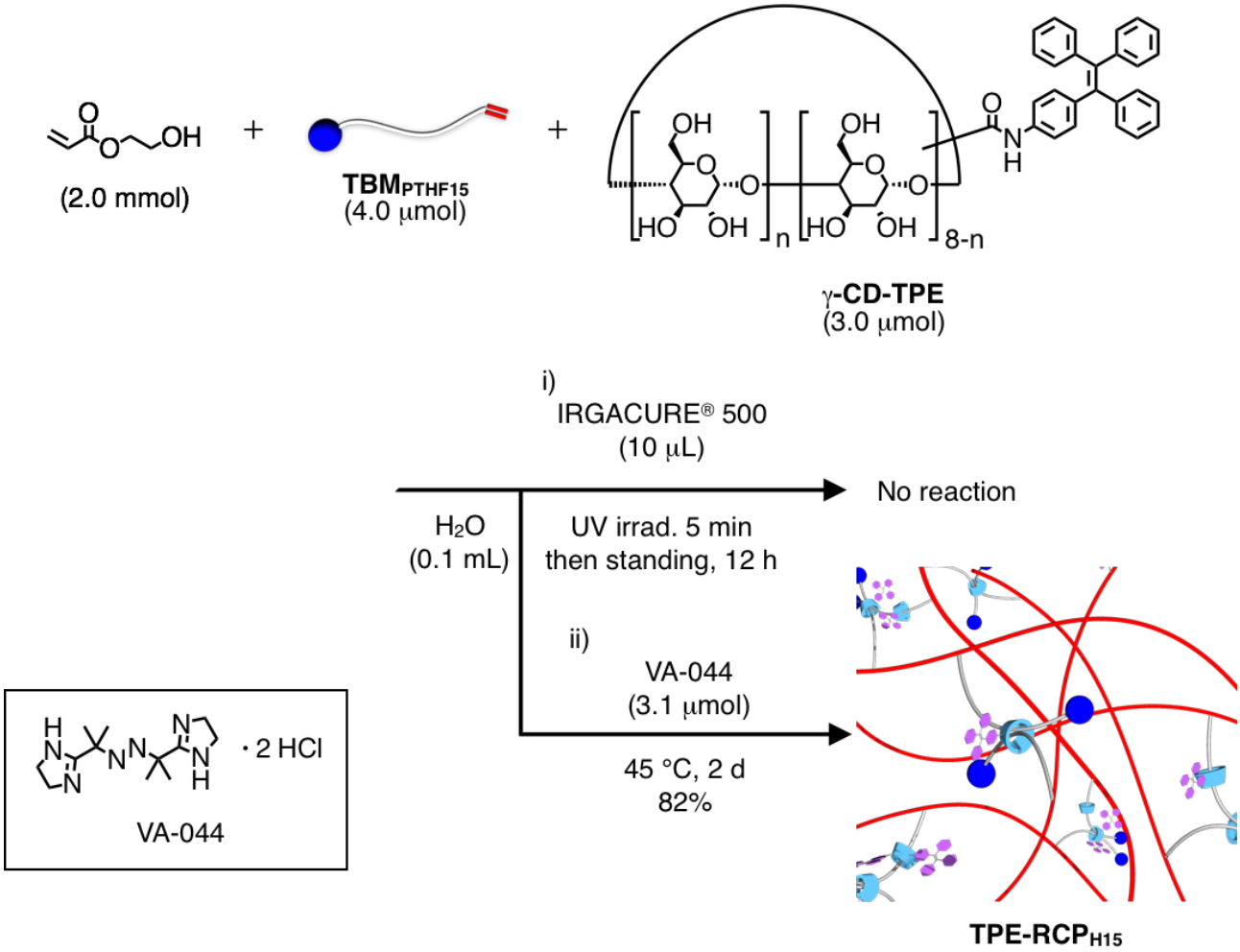


Figure 4-12. Expected problem of postmodification with **TPE-NCO** for RCP having OH group at the trunk polymers.

Scheme 4-12. Synthetic routes for TPE-modified RCP having HEA as a trunk polymer.



まずはこれまでと同様に光開始剤として IRGACURE® 500 を用いる経路 (***Scheme 4-12 i***)で重合を試みたが、反応は進行しなかった。これはおそらく TPE が存在することにより光開始が阻害されたためではないかと考えられる。そこで、水溶性であり 10 時間半減期温度が 44 °C のアゾ開始剤である VA-044 を用い、熱開始による重合を検討したところ (***Scheme 4-***

12 ii)、良好な収率でポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)を幹ポリマーとし、その架橋点である CD に TPE が導入された **TPE-RCP$_{H15}$** が得られた。このことから、TPE 修飾されたγ-CD を用いても RCP が得られることが明らかとなった。続いて、得られた **TPE-RCP$_{H15}$** の各種溶媒中での 365 nm の光照射に対する蛍光挙動を観察した (***Figure 4-13***)。その結果、DMAA をモノマーとした場合同様にバルクおよび水中でのみ強い蛍光発光が観測された。この結果から、CD 上に TPE を修飾した RCP では、幹ポリマーの種類に関わらず CD の運動性によって溶媒に膨潤した状態での蛍光挙動が変化することが示された。

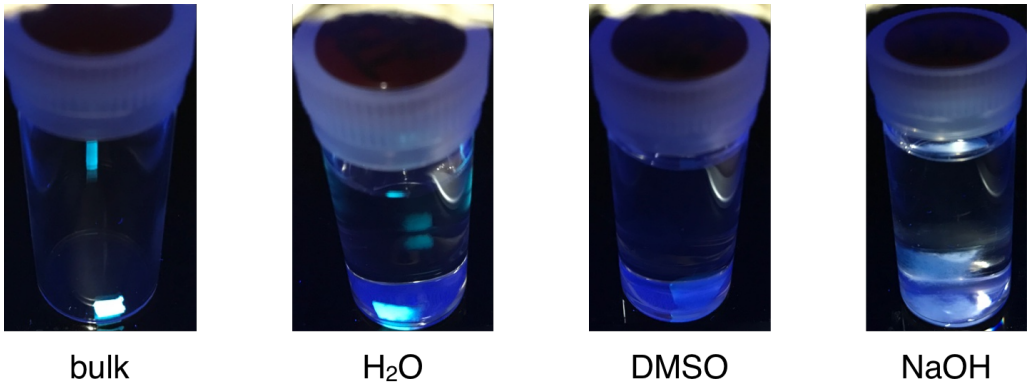


Figure 4-13. Fluorescent behavior of **TPE-RCP$_{H15}$** in bulk, H_2O, DMSO, and NaOH aq., from left to right, in this order (under irradiation of 365 nm light).

また、**TPE-RCP$_{H15}$** を 365 nm の光照射下で延伸したところ、***Figure 4-14*** に示すように、引張応力をかけることによりわずかではあるが蛍光強度の増大が見られた。これはおそらく、バルクの状態ではあるが PTHF 鎖上である程度自由な状態にあったγ-CD が引張によって PTHF 軸末端に局在化し、その状態で固定されたことによって TPE 由来の AIE が増幅されたためであると考えられる (***Figure 4-15***)。

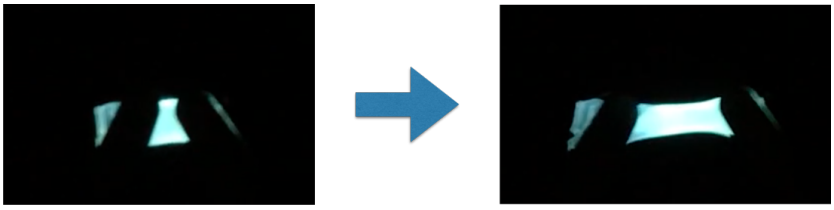


Figure 4-14. Fluorescent behavior of **TPE-RCP$_{H15}$** in bulk before and after elongation (under irradiation of 365 nm light).

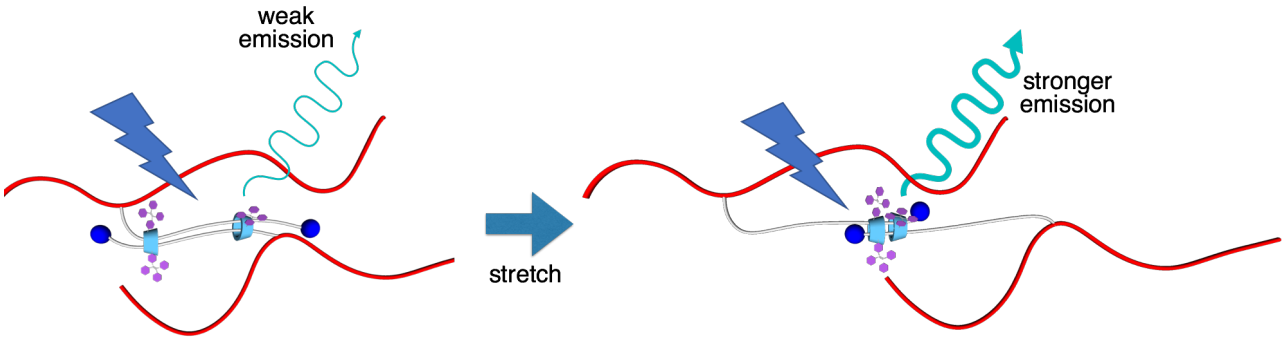


Figure 4-15. Plausible mechanism of enhanced AIE by elongation of RCP.

以上のように、AIE 特性を示す色素であるテトラフェニルエチレンを蛍光プローブとして RCP 中のγ-CD へと導入し、その蛍光特性を利用して溶媒や外力に応答する RCP 中での CD の動的な特性を評価した。得られた RCP の蛍光挙動は CD の運動性に依存しており、CD どうしが相互作用しやすい溶媒中では強い AIE を示すゲルとなる一方、CD どうしが相互作用しにくかったり、あるいは反発したりするような溶媒中に RCP を浸漬すると蛍光発光は起こらなくなった。さらに、引張応力によっても RCP の蛍光強度が変化したことから、引張応力がかかっている状態では CD が PTHF 鎖の末端に局在化し、それによって AIE 強度が増大しているであろうことが示唆された。

第 2 項　CNF 含有 RCP の合成と特性評価

一般にフィラーを材料中に導入する場合、ナノスケールでのフィラーの均一な分散が重要となる。仮に分散が悪く凝集してしまうと高強度化に寄与できないばかりか、材料が逆に脆くなってしまうことも起こりうる。[12] 本検討においても、CNF 含有 RCP を合成する際にナノスケールで CNF を分散させるため、得られた RCP に CNF を後添加するのではなく、CNF を含む水溶液を溶媒としてビニルモノマーを重合し RCP とする手法を用いた (***Scheme 4-13***)。なお、架橋剤としては第 3 章で合成した PTHF 鎖を幹とするマクロモノマーである **TBM$_{PTHF15}$** とγ-CD を混合することで得られる VSC を用いた。また、比較として共有結合型の架橋剤、すなわちジメタクリロイル型の PTHF である **PTHF-diMA** を架橋剤とした系にも CNF を添加し、CCP を合成した。詳細を ***Table 4-2*** に示す。ただし、CNF aq. は 1 wt%の CNF 含有水溶液を表している。なお、**TBM$_{PTHF15}$** および **PTHF-diMA** の構造は ***Figure 4-16*** に示すとおりである。

Scheme 4-13. Syntheses of RCPs having CNF as an organic filler.

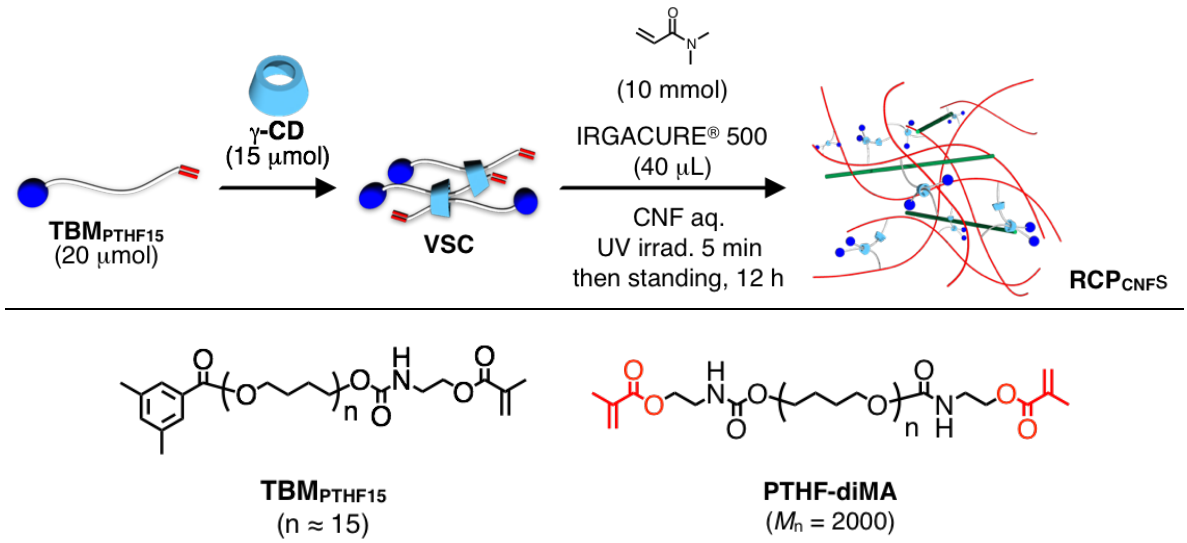


Figure 4-16. Chemical structure of **TBM$_{PTHF15}$** and **PTHF-diMA**.

Table 4-2. Details of the syntheses of CNF-functionalized RCPs and CCP[a)]

Entry	Cross-linker (mg, μmol)		CNF aq. / H_2O (0.5 mL in total)	Obtained Network Polymer	Yield [%]
	Macromonomer (mg, μmol)	γ-CD (mg, μmol)			
1	**TBM$_{PTHF15}$** (28, 20)	(20, 15)	4/6	**RCP$_{CNF40}$**	94
2	**TBM$_{PTHF15}$** (28, 20)	(20, 15)	3/7	**RCP$_{CNF30}$**	90
3	**TBM$_{PTHF15}$** (28, 20)	(20, 15)	2/8	**RCP$_{CNF20}$**	93
4	**TBM$_{PTHF15}$** (28, 20)	(20, 15)	1/9	**RCP$_{CNF10}$**	97
5	**TBM$_{PTHF15}$** (28, 20)	(20, 15)	0/10	**RCP$_{CNF0}$**	94
6	**PTHF-diMA** (23, 10)		1/9	**CCP$_{CNF10}$**	100
7	**PTHF-diMA** (23, 10)		0/10	**CCP$_{CNF0}$**	100

a) *N,N*-dimethylacrylamide (1.0 g, 10 mmol) and IRGACURE® 500 (40 μL) were used as a monomer and a photo-initiator for all conditions, respectively.

得られた架橋体の名称は、RCP か CCP であるかを記したのちに CNF 水溶液を使用した割合を、百分率を用いて下付きで記している(CNF 溶液の割合が 40%であれば $_{CNF40}$)。また、得られた架橋体は水、アセトン、メタノール、THF にこの順に浸漬させ洗浄したのちに収

率の算出および物性の評価を行っている。***Table 4-2*** から、いずれの条件でも高収率で RCP および CCP が得られた。続いて、RCP および CCP のそれぞれについて、得られた架橋体の膨潤度測定を行った結果を ***Figure 4-17*** に示す。測定の結果、RCP では **RCP_{CNF10}** を除き CNF の添加量が増加するごとに膨潤度が低下するという傾向が見られた。これは、純粋に架橋体中に取り込まれている CNF の量が増加し、それによって見かけの架橋密度が増大したためであると考えられる。しかし、**RCP_{CNF10}** では 10%しか CNF 水溶液を用いていないにも関わらず、すべての溶媒に対し他のどの RCP よりも低い膨潤度を示した。これは、CNF が凝集せずに架橋体中に分散し、それによって効率的に架橋密度が増加していることを示唆していると考えられる。一方、 CD のような相互作用点を有さない CCP では CNF 水溶液を添加しても得られる架橋体の膨潤度には RCP ほどの大きな変化は見られなかった (***Figure 4-17***, lower)。これは、CCP と CNF の間に引力的な相互作用が働かず、その結果 CCP の洗浄中に CNF が流出したためであると考えられる。

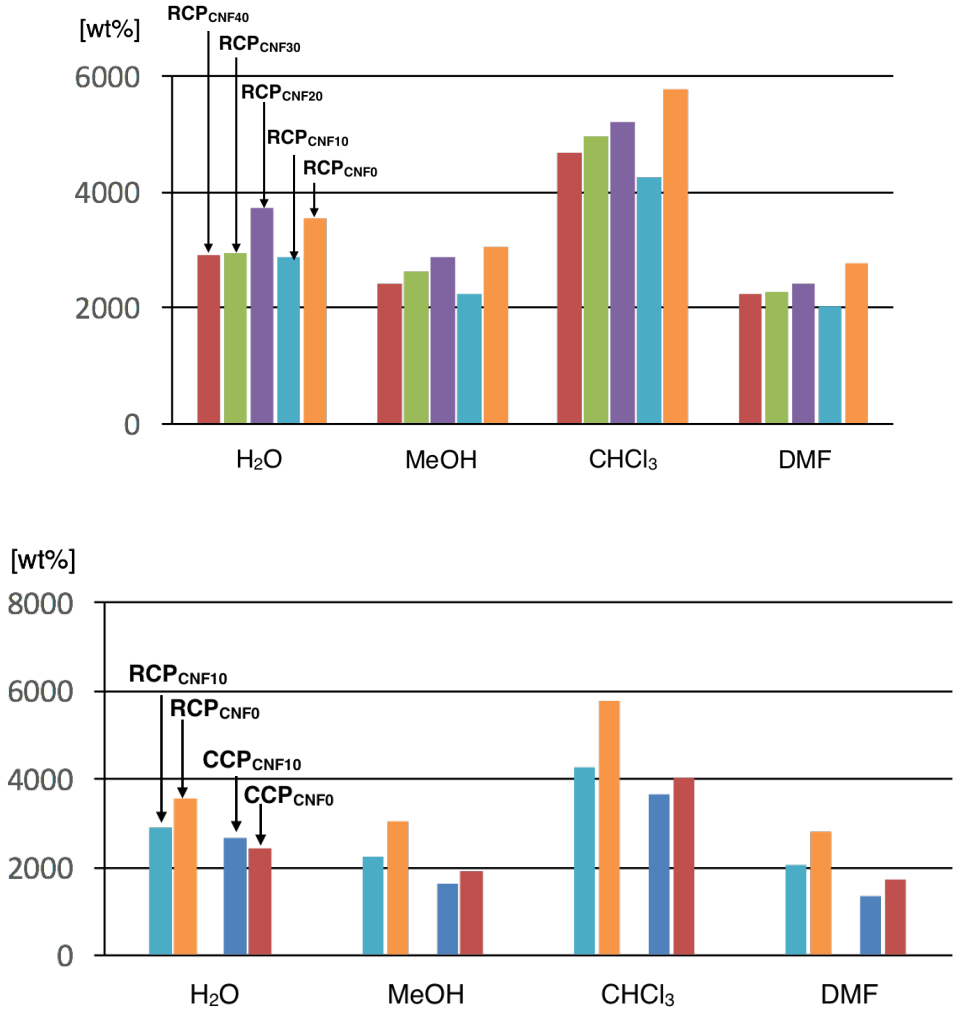


Figure 4-17. Swelling ratio of (upper) RCPs prepared with CNF and (lower) CCPs prepared with CNF.

続いて、CNF の添加による RCP の物性への効果をさらに詳細に調査すべく、得られた各架橋体を 50 wt%の水に膨潤させた試験片を用いる膨潤引張試験を行った。その結果を CCP の引張試験の結果と併せて ***Figure 4-18*** および ***Table 4-3*** にまとめる。引張試験の結果から、

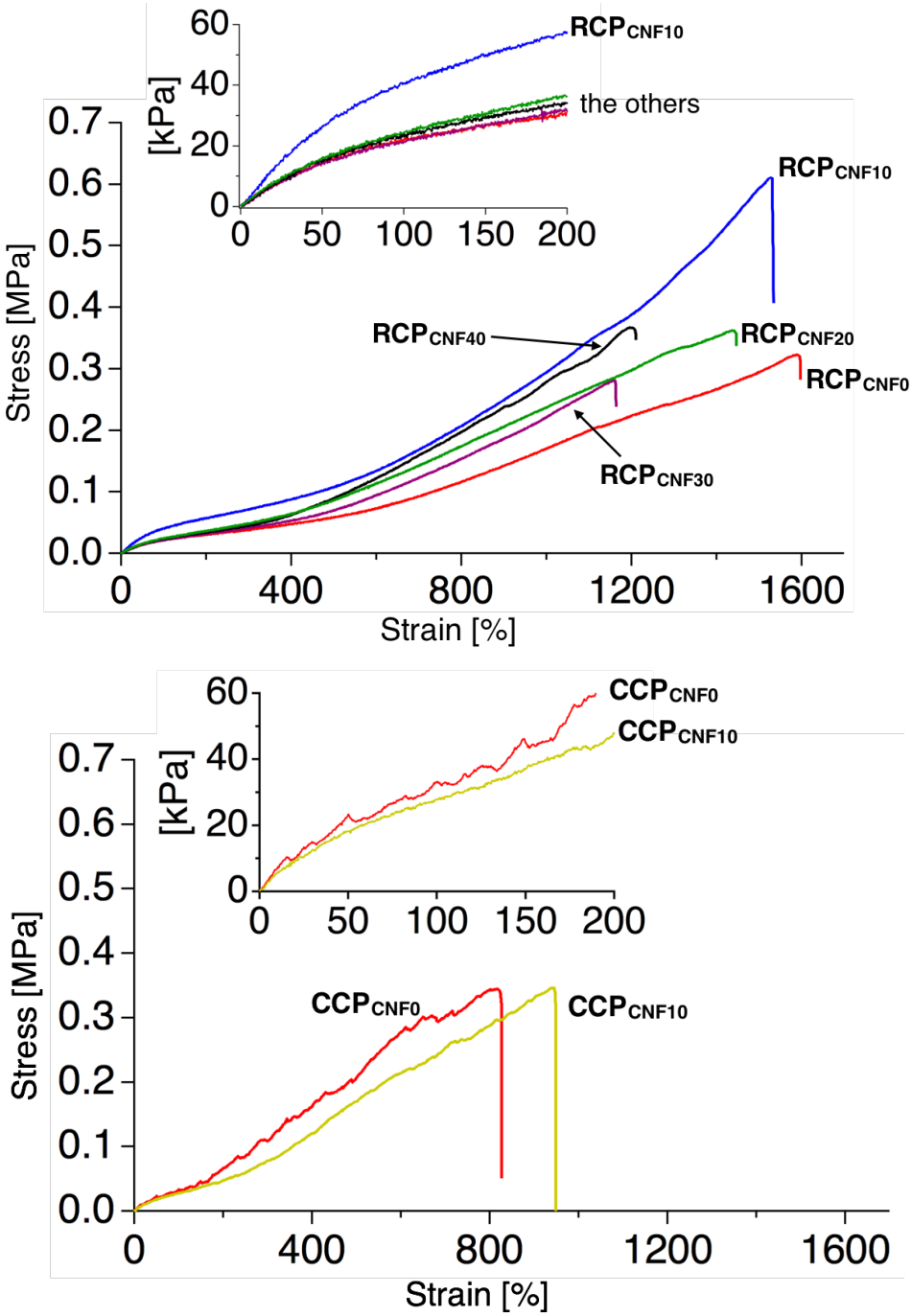


Figure 4-18. S-S curves of (upper)RCPs and (lower) CCPs with and without CNF (50 wt% water-containing, elongation rate: 10 mm min^{-1}). Enlarged view of the initial region of S-S curves are inserted to the top right of the figure.

Table 4-3. Results of tensile tests for CCPs and RCPs swollen with H_2O.

Entry	Network polymer	Young's modulus [Pa]	Fracture energy $\times 10^{-7}$ [J m^{-3}]
1	**RCP$_{CNF40}$**	377	17.9
2	**RCP$_{CNF30}$**	343	13.0
3	**RCP$_{CNF20}$**	414	23.8
4	**RCP$_{CNF10}$**	632	36.1
5	**RCP$_{CNF0}$**	389	21.8
6	**CCP$_{CNF10}$**	576	15.3
7	**CCP$_{CNF0}$**	722	14.3

CNF を添加した RCP の中では **RCP$_{CNF10}$** のみが高いヤング率および破断エネルギーを示すことが明らかとなった。これは先の予想通り、フィラーである CNF が架橋体中に均一に分散しており、それによって架橋体の硬化および高強度化が起こったことを強く示唆している。さらに **RCP$_{CNF0}$** と比較しても破断伸びがほとんど低下していないことから、延伸性を損なうことなく RCP の高強度化が達成された。また、CNF を多く添加した **RCP$_{CNF30}$** および **RCP$_{CNF40}$** は破断伸びが低下し、架橋体としては弱くなっていることが明らかとなった。これは、フィラーである CNF が過剰に存在することで凝集してしまい、それによって強度が低下したことを示唆している。実際にフィラーを過剰に添加すると架橋体の強度が低下するという報告もあるため、[12] 本系でも類似の事象が起こっていると思われる。一方、CCP では CNF の有無に関わらず引張試験の結果に大きな差は見られなかった。膨潤度測定の結果もあまり差がなかったことを考慮すると、やはり CCP と CNF との間に相互作用が働かず、合成後の洗浄過程において CNF が抜けてしまったと考えられる (***Figure 4-19***)。

以上の結果より、γ-CD および PTHF 型マクロモノマーを超分子架橋剤として用いた RCP は、CD の存在によって CNF を架橋体中に取り込めることが示された。得られた架橋体の膨潤度測定の結果、CNF の添加量が増加するほど膨潤度は低下する傾向にあることが示された。これは、架橋体に取り込まれた CNF が CD と相互作用し、擬似的な架橋点として働いたためであると考えられる。さらに、**RCP$_{CNF10}$** については CNF の添加量が少ないにも関わらず全 RCP の中で最も低い膨潤度を示し、引張試験では他の RCP よりも高いヤング率および破断強度を示した。これは、CNF が凝集せずに均一に分散できたためであると考えられる。逆に **RCP$_{CNF30}$** や **RCP$_{CNF40}$** では CNF の凝集によって引張に対する破断強度が低下しており、一般的なフィラーを導入した際に見られる現象が CD 含有 RCP–CNF 系でも観察された。一方、CD を有さない CCP では CNF との相互作用が弱く、CNF が架橋体内部に固定化できないために CCP の洗浄過程において CNF が CCP 外に流出してしまい、その結果膨潤度試験や引張試験において、CNF を導入していない CCP との差が見られないことが示唆された。以上の結果から、CD 含有 RCP の修飾として CD 上の水酸基を起点とする CNF の導入および高強度化を達成した。

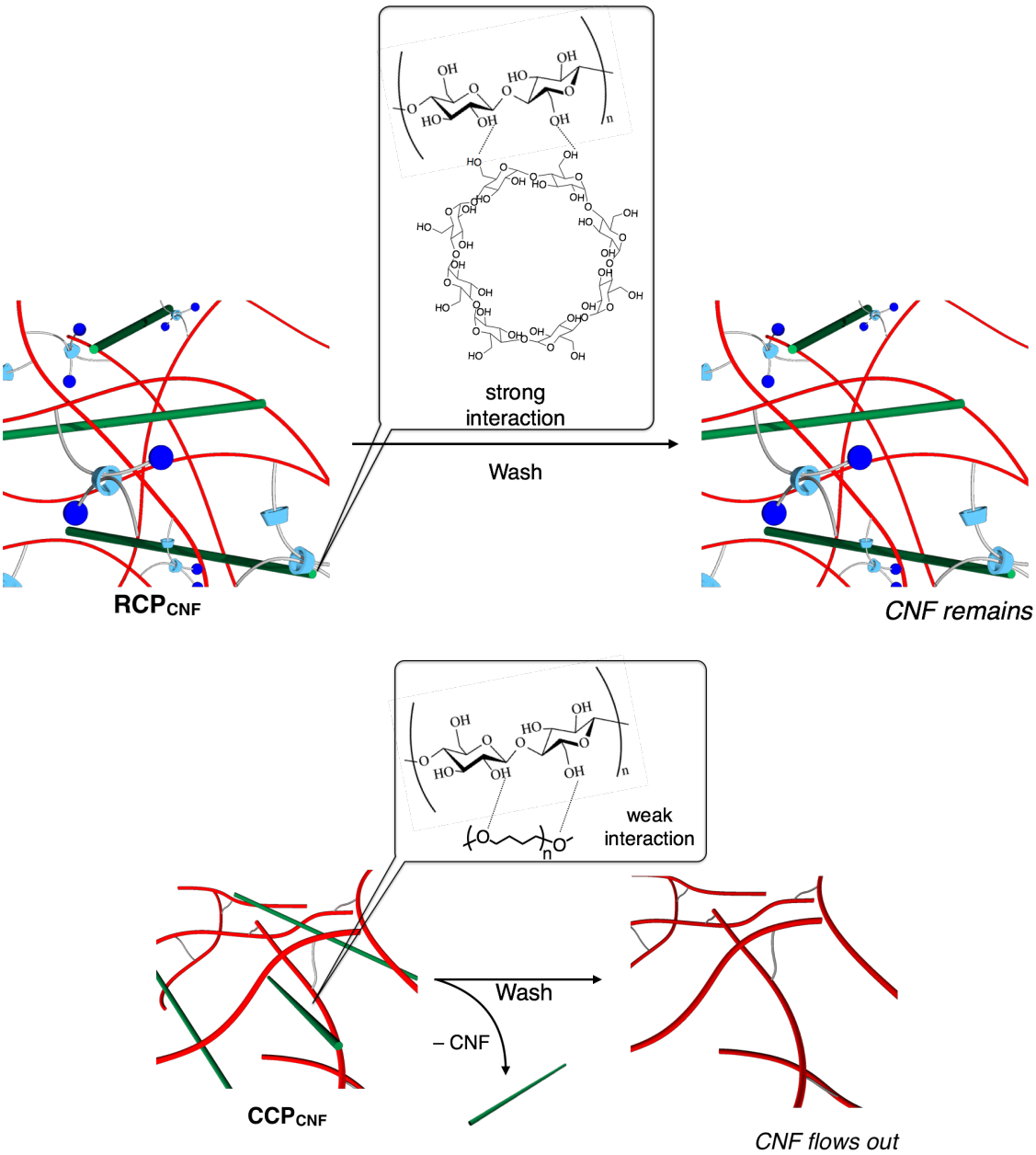


Figure 4-19. Plausible effect of γ-CD on CNF-retaining ability of the network polymer.

第 3 節　結論

本節では CD 含有 RCP の機能化と動的特性評価を目的として、AIE 色素であるテトラフェニルエチレン(TPE)の RCP への導入、および有機フィラーであるセルロースナノファイバー(CNF)の添加とそれによる RCP の物性変化について検討した結果について述べた。

まず TPE を蛍光プローブとして CD 上に導入した系では、RCP 中で溶媒や外力に応答する CD の動的な特性を蛍光として観測、評価することができた。この変化は用いる幹ポリマーの種類に依存せず、かつ本来ならば TPE が凝集するような溶媒雰囲気下でも蛍光発光が観測されなかったことから、CD の運動性に起因するものであることが示された。さらに、ロタキサン架橋構造を有するエラストマー中に TPE を導入し、引張応力をかけたところ蛍光強度の増大が見られたため、RCP の引張状態ではロタキサン架橋点の軸末端に CD が局在化していること、およびそれによって TPE の AIE 特性がより強く発揮され、蛍光強度が増大していることが示唆された。

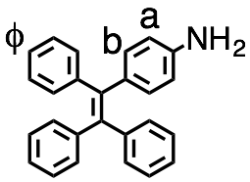
一方、CNF を導入した系では、CNF の添加とともに膨潤度が低下していく挙動が RCP のみに観測された。CCP との構造の差異はほとんどなく、架橋様式を除けば CD の存在の有無のみが異なることから、CNF は CD 上の水酸基と相互作用することによって架橋体中に取り込まれているであろうことが示唆された。さらに、RCP については CNF をある一定量添加したところで、他の RCP と比較して、引張試験における破断伸びを損なうことなく、最も高い破断強度を示した。これは、CNF がフィラーとして凝集することなく適切に分散した結果であると考えられ、また膨潤度とも相関がとれた。以上のことから、CD 上の水酸基を足がかりとする CNF による RCP の高強度化が達成された。

以上のように、超分子架橋剤を用いて得られるビニル型 RCP について、CD 上の水酸基を足がかりとする機能化が達成された。このことは CD 含有ロタキサン架橋剤を用いて得られる RCP のさらなる発展の可能性を示しており、簡便にロタキサン架橋構造が高分子中に導入できるという本手法の強みと相まって RCP の材料への応用展開の幅を大きく広げるものであるため、大変意義深い成果であると言える。

第 4 節　実験

本節では、CNF の 1 wt%水溶液を単に CNF aq.と表記する。

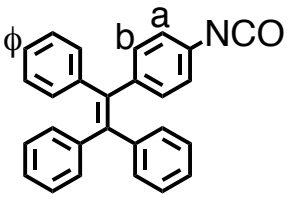
TPE-NH_2 の合成



あらかじめ亜鉛粉末を 1% HCl、H_2O、EtOH (あらかじめ MS3A で脱水したもの)、ジエチルエーテルの順にこれらの溶媒で洗浄したのちに真空乾燥させた。あらかじめ減圧下ヒートガンで炙り乾燥させた 3 つ口ナスフラスコ(200 mL)に先の亜鉛粉末 (1.6 g, 24 mmol)を入れ、そこへ脱水 THF (40 mL)を加えた。その後フラスコを NaCl 入りの氷浴で–5〜0 °C まで冷却し、そこへ $TiCl_4$ (1.3 mL, 12 mmol)をゆっくり加えた。これを室温まで徐々に昇温し 30 分撹拌したのちに 2 時間半還流した。その後再び溶液を NaCl 入りの氷浴で–5〜0 °C まで冷却し、そこへピリジン (MS3A で脱水したもの、0.5 mL, 6.0 mmol)を加え 10 分撹拌した。そこへベンゾフェノン(0.24 g, 1.3 mmol)と 4-アミノベンゾフェノン (0.22 g, 1.1 mmol)の脱水 THF 溶液 (15 mL)をゆっくり加え、その後原料のスポットが TLC で消失するまで、6 時間ほど還流した。その後溶液を室温まで冷却したのちに 10% K_2CO_3 でクエンチし、そこへジクロロメタンを加えて粗生成物を抽出した。その後 $MgSO_4$ で有機層を乾燥し、ろ過、濃縮したのちにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Eluent: *n*-Hexane/ AcOEt = 10/1→5/1)で精製することで 0.38 g (46 μmol, 42%)のモノアミノ TPE を黄色固体として得た。

TPE-NH_2: yellow powder; ^{1}H NMR (300 MHz, 298K, $CDCl_3$): δ 7.13–6.98 (m, 15H, ϕ), 6.80 (d, J = 8.5 Hz, 2H, b), 6.42 (d, J = 8.5 Hz, 2H, a), and 3.58 (br, 2H, -NH_2) ppm; IR (KBr): ν 3473, 3384, 3213, 3076, 3049, 3024, 2924, 2854, 1954, 1892, 1820, 1734, 1618, 1512, 1491, 1442, 1286, 1178, 1153, 1124, 1074, 1028, 974, 916, 847, 825, 775, 764, 748, 731, 702, 633, 607, and 571 cm^{-1}.

TPE-NCO の合成

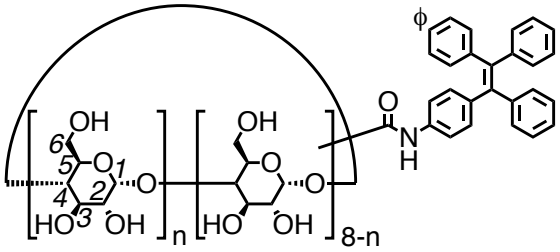


トリホスゲン (0.57 g, 1.9 mmol)をトルエン (15 mL)に溶解させ、そこに **TPE-NH_2** (0.10 g, 0.29 mmol)のトルエン溶液 (5 mL)を滴下したのちに 3 時間還流した。その後室温まで冷却し飽和 $NaHCO_3$ 水溶液 (20 mL)を加えて 1 時間ほど激しく撹拌した。有機層を取り出しさ

らに飽和 $NaHCO_3$ 水溶液で 3 回洗浄したのちに、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮することで 0.11 g の **TPE-NCO** を黄色固体として定量的に得た。

TPE-NCO: yellow powder; ^{1}H NMR (300 MHz, 298K, $CDCl_3$): δ 7.20–6.97 (m, 17H, b and ϕ), 6.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, b), 6.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, a), and 3.59 (br, 2H, -NH_2) ppm; IR (KBr): ν 3651, 2964, 2260, 1261, 1097, 1022, 802, and 700 cm^{-1}.

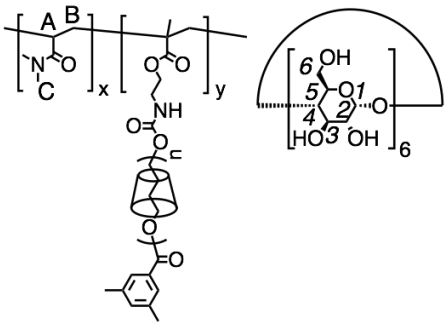
γ-CD-TPE の合成



γ-CD (13 mg, 10 μmol) を脱水 DMF (0.10 mL)に溶解させ、そこへ **TPE-NCO** (11 mg, 30 μmol)およびジラウリン酸ジブチルすず (3.0 μL, 5.0 μmol)を加えて室温で一晩撹拌した。その後反応溶液をアセトンでメスアップし、析出した沈殿をろ過したのちに真空で乾燥させることで、CD1 個あたり平均で 1.5 個の TPE が置換された 16 mg の**γ-CD-TPE** (8.5 mmol, 85%)を白色固体として得た。

γ-CD-TPE: white powder; ^{1}H NMR (500 MHz, 298K, DMSO-d_6): δ 7.32–6.91 (m, 30H, ϕ), 6.00–5.34 (m, 18H, 2°-OH of CD and C(*3*)H of TPE-substituted unit), 4.98–4.95 (m, 8H, C(*1*)H), 4.83–4.49 (m, 12H, 1°-OH of CD and C(*6*)H–C(*4*)H, C(*2*)H of TPE-substituted unit), and 3.88–3.34 (m, C(*6*)H–C(*2*)H, overlapped with H_2O) ppm.

Poly(DMAA)-*ran*-PR の合成

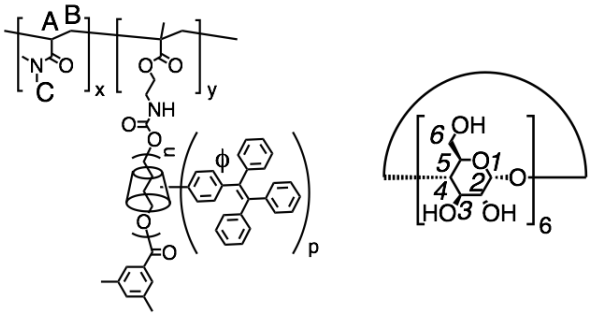


TBM_{PTHF15} (28 mg, 20 μmol)とα-CD (29 mg, 30 μmol)を H_2O (0.5 mL)に溶解させ、DMAA (1.0 g, 10 mmol)および IRGACURE® 500 (40 μL)を加えて凍結脱気操作を 3 回行った。その後系内を Ar で置換し、撹拌しながら UV 光を照射した。1 分ほどで溶液の粘性が上昇したため反応溶液に水を加えて希釈したのちにアセトンに投入し、析出した固体をろ過した。

続いて、得られた固体をクロロホルム中に加え、不溶部をろ別した。その後ろ液を濃縮することで 30 mg の **Poly(DMAA)-*ran*-PR** を白色固体として得た。

Poly(DMAA)-*ran*-PR: white powder; ^{1}H NMR (500 MHz, 298K, D_2O): δ 4.93-4.92 (m, 6H, C(*1*)H), 3.88–3.71 (m, 24 H, C(*6*)H, C(*5*)H, and C(*3*)H), 3.51–3.44 (m, 12H, C(*4*)H and C(*2*)H), 3.00–2.80 (m, 232H, A, C and -O-CH_2-CH_2-CH2-CH_2- of PTHF), and 1.58–1.15 (m, 80H, B and -O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- of PTHF) ppm.

Poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE の合成



Poly(DMAA)-*ran*-PR (6.0 mg, 1.4 μmol for α-CD unit)および **TPE-NCO** (10 mg, 27 μmol)を脱水 DMF (50 μL)に溶解させ、ジラウリン酸ジブチルすず (1.5 μL, 2.5 μmol)を加えて室温で一晩撹拌した。その後反応溶液をアセトンでメスアップし、析出した固体をろ取した。それを真空乾燥することで CD1 ユニットあたり 2.7 個の TPE が導入された (CD の 1 位の水酸基由来のシグナルを 6 とすると TPE 由来のシグナルの積分は約 52 となり、TPE1 ユニットあたりプロトンは 19 個であることから、52/19 = 2.7) **Poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** (3.0 mg, 35%)を白色固体として得た。

Poly(DMAA)-*ran*-PR: white powder; ^{1}H NMR (500 MHz, 298K, DMSO-d_6): δ 7.27-6.89 (m, 52H, ϕ), 6.11–5.45 (m, 8H, 2°-OH of CD and C(*3*)H of TPE-substituted unit), 5.09–4.68 (m, 6H, C(*1*)H), 4.69–4.15 (m, 12 H, 1°-OH of CD and C(*6*)H–C(*4*)H, C(*2*)H of TPE-substituted unit), 3.85–3.31 (m, C(*4*)H and C(*2*)H, overlapped with H_2O), 3.09–2.25 (m, A, C and -O-CH_2-CH_2-CH2-CH_2- of PTHF, overlapped with DMSO), and 1.79–1.18 (m, B and -O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- of PTHF) ppm.

TPE-RCP$_{15}$ の合成

あらかじめ乾燥させた **RCP$_{15}$** (0.11 g)に **TPE-NCO** (20 mg, 54 μmol)および DBTDL (3.0 μL, 5.0 μmol)を溶解させた脱水 DMF (100 μL)を加え、密閉容器中で一晩静置した。その後、**RCP$_{15}$** をクロロホルムとアセトンに交互に浸漬させ、このサイクルをもう一度繰り返したのちに室温で一晩乾燥、さらに減圧下 80 °C で一晩乾燥させることで 0.11 g の **TPE-RCP$_{15}$** を無色の固体として得た。

TPE-RCP$_{15}$: colorless solid; T_{d5} 382 °C; T_g 123 °C.

TPE-RCP$_{H15}$の合成

(a) IRGACURE® 500 を開始剤とする **TPE-RCP$_{H15}$** の合成検討

γ-CD-TPE (5.6 mg, 3.0 μmol)および **TBM$_{PTHF15}$** (6.2 mg, 4.0 μmol)を H_2O (0.1 mL)に溶解させ、そこへ 2-ヒドロキシエチルアクリレート (0.23 g, 2.0 mmol)および IRGACURE® 500 (10 μL)を加えて脱気したのちに UV 光を照射したが、反応は進行しなかった。

(b) VA-044 を開始剤とする **TPE-RCP$_{H15}$** の合成

γ-CD-TPE (5.6 mg, 3.0 μmol)および **TBM$_{PTHF15}$** (6.2 mg, 4.0 μmol)を H_2O (0.1 mL)に溶解させ、そこへ 2-ヒドロキシエチルアクリレート (0.23 g, 2.0 mmol)および VA-044 (1.0 mg, 3.1 μmol)を加えて脱気したのちに溶液をプラスチックシリンジ内に入れ、シリコーンゴムで栓をした状態で 45 °C の水浴に漬け、2 日間反応させた。その後得られた固体を取り出し、水、アセトン、メタノール、THF にそれぞれ 12 時間ずつこの順に浸漬させることで未反応物を取り除いた。その後固体を室温で一晩、さらに減圧下 80°C で一晩乾燥させることで 0.20 g の **TPE-RCP$_{H15}$** (82%)を無色の固体として得た。

TPE-RCP$_{H15}$: colorless solid; T_{d5} 298 °C; T_g –7 °C.

RCP$_{CNF0}$の合成

あらかじめ水 (0.75 mL)と DMAA (1.5 g)を混合し、均一になるまで撹拌した。ここから 1.5 mL を取り、**TBM$_{PTHF15}$** (28 mg, 20 μmol)およびγ-CD (20 mg, 15 μmol)と混合したのちに IRGACURE® 500 (40 μL)を加え凍結脱気したのちに系内を Ar 置換した。この溶液に UV 光を 5 分間照射しその後室温で 12 時間静置した。得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ浸漬させることで洗浄したのちに室温で乾燥後、減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 0.96 g (94%)の **RCP$_{CNF0}$** を無色の固体として得た。

RCP$_{CNF0}$: colorless solid; T_{d5} 380 °C; T_g 124 °C.

RCP$_{CNF10}$の合成

あらかじめ CNF aq. (75 μL)と水 (0.68 mL)を DMAA (1.5 g)と混合し、均一になるまで撹拌した。ここから 1.5 mL を取り、**TBM$_{PTHF15}$** (28 mg, 20 μmol)およびγ-CD (20 mg, 15 μmol)と混合したのちに IRGACURE® 500 (40 μL)を加え凍結脱気したのちに系内を Ar 置換した。この溶液に UV 光を 5 分間照射しその後室温で 12 時間静置した。得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ浸漬させることで洗浄したのちに室温で乾燥後、減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 1.0 g (97%)の **RCP$_{CNF10}$** を無色の固体として得た。

RCP$_{CNF10}$: colorless solid; T_{d5} 383 °C; T_g 125 °C.

RCP$_{CNF20}$の合成

あらかじめ CNF aq. (0.15 mL)と水 (0.60 mL)を DMAA (1.5 g)と混合し、均一になるまで撹拌した。ここから 1.5 mL を取り、**TBM$_{PTHF15}$** (28 mg, 20 μmol)およびγ-CD (20 mg, 15 μmol)と混合したのちに IRGACURE® 500 (40 μL)を加え凍結脱気したのちに系内を Ar 置換した。この溶液に UV 光を 5 分間照射しその後室温で 12 時間静置した。得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ浸漬させることで洗浄したのちに室温で乾燥後、減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 0.98 g (93%)の **RCP$_{CNF20}$** を無色の固体として得た。

RCP$_{CNF20}$: colorless solid; T_{d5} 387 °C; T_g 123 °C.

RCP$_{CNF30}$の合成

あらかじめ CNF aq. (0.23 mL)と水 (0.53 mL)を DMAA (1.5 g)と混合し、均一になるまで撹拌した。ここから 1.5 mL を取り、**TBM$_{PTHF15}$** (28 mg, 20 μmol)およびγ-CD (20 mg, 15 μmol)と混合したのちに IRGACURE® 500 (40 μL)を加え凍結脱気したのちに系内を Ar 置換した。この溶液に UV 光を 5 分間照射しその後室温で 12 時間静置した。得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ浸漬させることで洗浄したのちに室温で乾燥後、減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 0.95 g (90%)の **RCP$_{CNF30}$** を無色の固体として得た。

RCP$_{CNF30}$: colorless solid; T_{d5} 386 °C; T_g 124 °C.

RCP$_{CNF40}$の合成

あらかじめ CNF aq. (0.30 mL)と水 (0.45 mL)を DMAA (1.5 g)と混合し、均一になるまで撹拌した。ここから 1.5 mL を取り、**TBM$_{PTHF15}$** (28 mg, 20 μmol)およびγ-CD (20 mg, 15 μmol)と混合したのちに IRGACURE® 500 (40 μL)を加え凍結脱気したのちに系内を Ar 置換した。この溶液に UV 光を 5 分間照射しその後室温で 12 時間静置した。得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ浸漬させることで洗浄したのちに室温で乾燥後、減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 0.99 g (94%)の **RCP$_{CNF40}$** を無色の固体として得た。

RCP$_{CNF40}$: colorless solid; T_{d5} 382 °C; T_g 123 °C.

CCP$_{CNF0}$の合成

PTHF-diMA (23 mg, 10 μmol)と水 (0.5 mL)を DMAA (1.0 g, 10 mmol)と混合しそこへ IRGACURE® 500 (40 μL)を加えて凍結脱気したのちに系内を Ar 置換した。この溶液に UV 光を 5 分間照射しその後室温で 12 時間静置した。得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ浸漬させることで洗浄したのちに室温で乾燥後、減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 1.0 g の **CCP$_{CNF0}$** を無色の固体として定量的に得た。

CCP$_{CNF0}$: colorless solid; T_{d5} 213 °C; T_g 98 °C.

CCP$_{CNF10}$の合成

あらかじめ CNF aq. (75 μL)と水 (0.68 mL)を DMAA (1.5 g)と混合し、均一になるまで撹拌した。ここから 1.5 mL を取り、**PTHF-diMA** (23 mg, 10 μmol)と混合したのちに IRGACURE® 500 (40 μL)を加え凍結脱気したのちに系内を Ar 置換した。この溶液に UV 光を 5 分間照射しその後室温で 12 時間静置した。得られた固体を水、アセトン、MeOH、THF にそれぞれ浸漬させることで洗浄したのちに室温で乾燥後、減圧下 80 °C で 12 時間乾燥させることで 0.99 g (97%)の **CCP$_{CNF10}$** を無色の固体として得た。

CCP$_{CNF10}$: colorless solid; T_{d5} 377 °C; T_g 107 °C.

参考文献

1. Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485-487.

2. J. Araki, N. Sainou, *Polymer* **2015**, *74*, 133-143.

3. J. Araki, T. Kataoka, K. Ito, *Soft Matter* **2008**, *4*, 245-249.

4. X. Li, H. Kang, J. Shen, L. Zhang, T. Nishi, K. Ito, C. Zhao, P. Coates, *Polymer* **2014**, *55*, 4313-4323.

5. R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, H. Ichijo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5134-5135.

6. H. Zhou, Y. Wang, Z. Zheng, X. Ding, Y. Peng, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6372-6374.

7. T. Sakai, H. Murayama, S. Nagano, Y. Takeoka, M. Kidowaki, K. Ito, T. Seki, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2023-2025.

8. A. Garavand, A. Dadkhah Tehrani, *Carbohydr. Polym.* **2016**, *152*, 196-206.

9. (a) Z. Zhao, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23726-23740; (b) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, *29*, 4332-4353.

10. Y. Dong, J. W. Y. Lam, A. Qin, J. Liu, Z. Li, B. Z. Tang, J. Sun, H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 011111.

11. (a) X.-F. Duan, J. Zeng, J.-W. Lü, Z.-B. Zhang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9873-9876; (b) J.-B. Xiong, W.-Z. Xie, J.-P. Sun, J.-H. Wang, Z.-H. Zhu, H.-T. Feng, D. Guo, H. Zhang, Y.-S. Zheng, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3720-3726.

12. C. Liu, G. Xiang, Y. Wu, S. J. Barrow, M. J. Rowland, D. E. Clarke, G. Wu, O. A. Scherman, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 6485-6489.

第 5 章

総括

本論文は、シクロデキストリン(CD)とポリエーテル型マクロモノマーからなる超分子架橋剤(VSC)を用いるビニル型ロタキサン架橋高分子(RCP)の合成とその特性評価を行った結果について述べたものである。本章では各章で得られた結果を総括し、今後の展望について述べる。

第 1 章「緒論」では、ロタキサン架橋構造を有する高分子の合成法や得られる架橋高分子の特性について既報を概観し、本研究の意義、目的について記述した。CD 含有(ポリ)ロタキサンは RCP の簡便な合成のための足がかりとして適しており、RCP の特性に関する研究についても CD を用いた系が最も盛んに行われているが、この手法では幹ポリマーとして用いることができる高分子の種類に制限があったり、架橋方法の特性上、ロタキサン架橋の効果を生かしきれなかったりするといった問題点に言及した。汎用高分子中へのロタキサン架橋構造の導入と応用展開を目指す上で、簡便に合成でき、かつ汎用性の高いロタキサン架橋剤の合成と、それを用いて得られる架橋高分子の特性を明らかにする必要がある。本研究は、CD 含有超分子架橋剤を用いてその課題に取り組むことを記述した。また、CD を用いることで可能となることが期待される RCP の機能化についても言及し、RCP の応用展開の可能性について述べた。これらの背景、意義に基づき第 2 章以降の検討を進めた (***Figure 5-1***)。

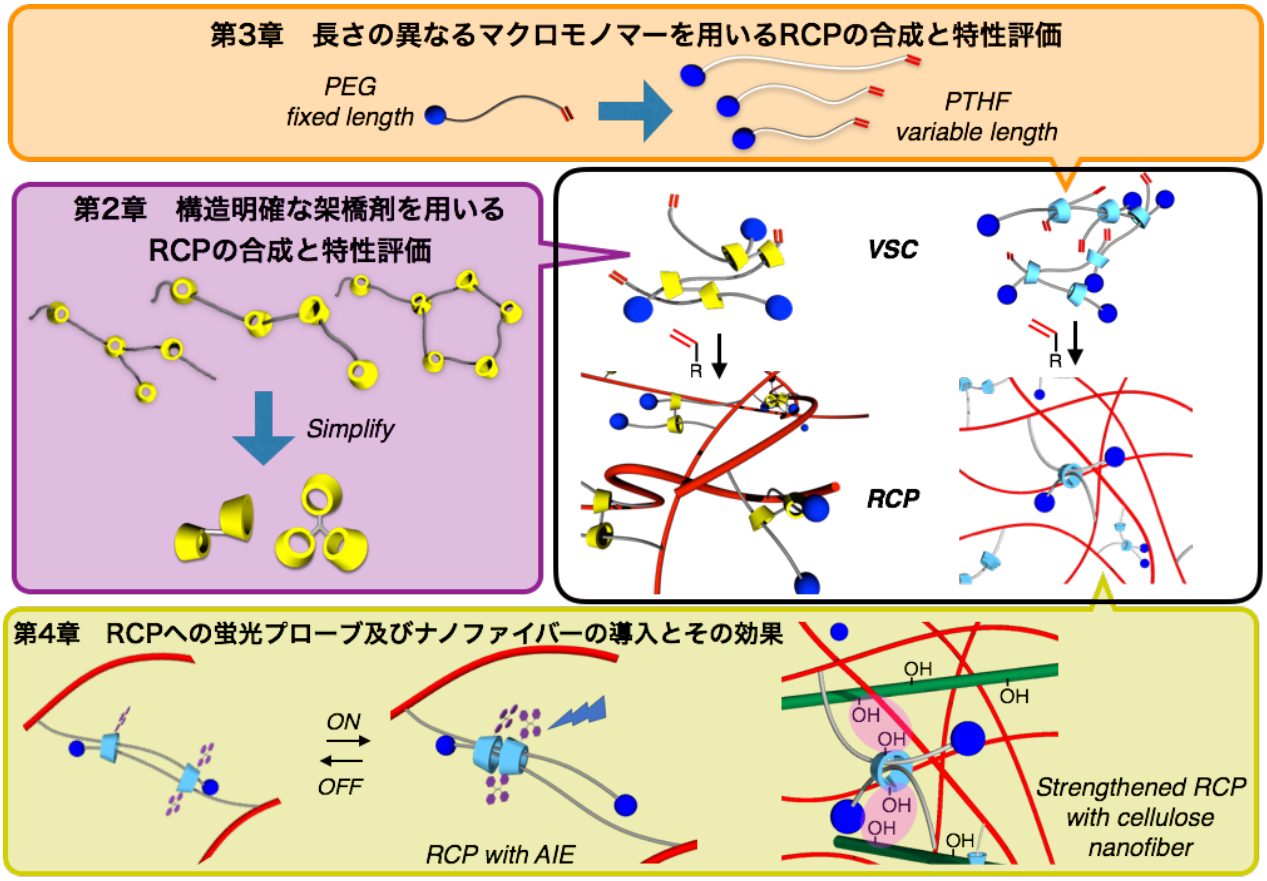


Figure 5-1. Outline of the present work

第 2 章「α-シクロデキストリン二量体および三量体を輪成分とするビニル型超分子架橋剤の構造とそれを用いて得られるロタキサン架橋高分子の特性」では、VSC に用いることができる構造明確な輪成分として、過去の研究で用いられていたα-CD オリゴマーに代わりα-CD の二量体および三量体を合成し、それを用いる RCP の合成と特性評価を行った結果について記述した (***Figure 5-2***)。DOSY 解析の結果、架橋剤を構成する各コンポーネントの濃度が高ければ高いほど、またα-CD 三量体のような大きなα-CD オリゴマーを用いるほど、超分子架橋剤のサイズも大きくなることが示された。さらに、得られる RCP の特性は VSC の構造を反映しており、特に引張試験からは VSC の添加量を増加させるごとに架橋点まわりでの高分子鎖の可動域の増大に起因すると考えられる延伸性の増加が見られた。本章で得られた知見は、VSC の構造が架橋体内部でも保たれており、かつ RCP はその構造に応じた特性を有することを示すものであり、今後の超分子架橋剤を設計する指針となりうる点で意義深いものである。

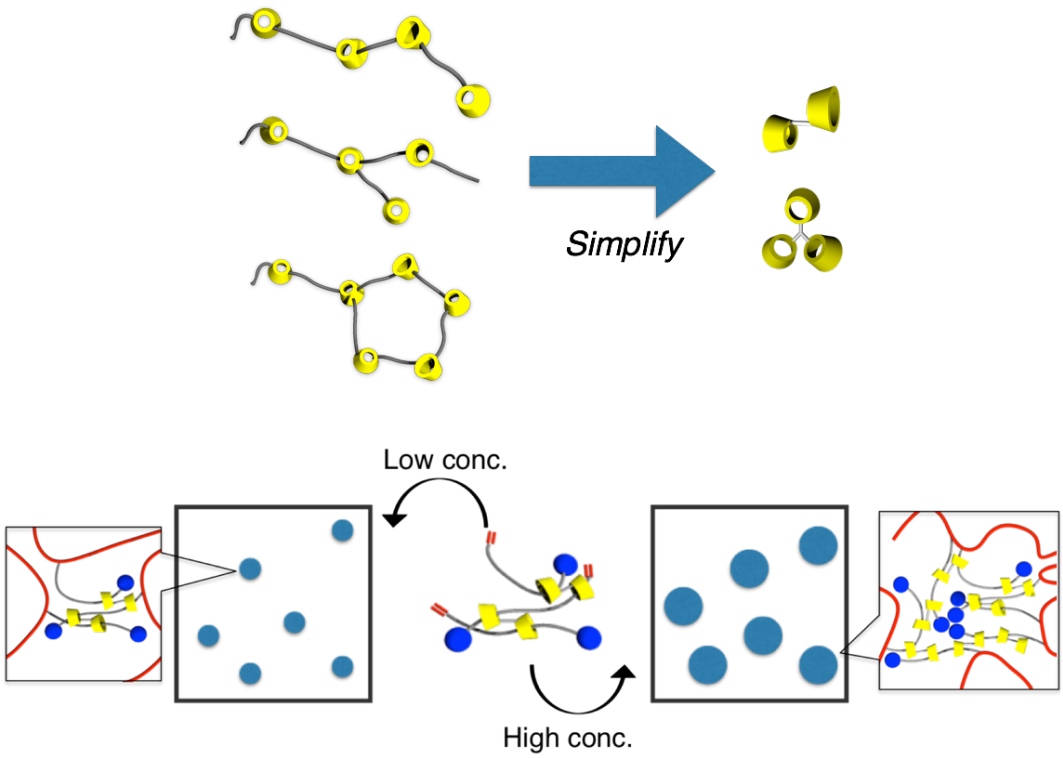


Figure 5-2. Simplification of α-CD oligomer to α-CD dimer and trimer and the dependence of the VSC structure on the concentration and the number of α-CD in α-CD oligomer

第 3 章「γ-シクロデキストリンとポリテトラヒドロフラン型マクロモノマーを用いる超分子架橋剤の創製およびそれを用いるロタキサン架橋高分子の合成と特性」では、簡便に合成でき、かつ長さを自在に制御できるマクロモノマーとして PTHF 型マクロモノマーを新たに設計、合成し、それを用いる RCP の合成と得られた RCP の特性評価を行った結果

について記述した。本章で設計したマクロモノマーは水中でγ-CD と混合することで超分子架橋剤として振る舞い、さらにビニルモノマーのラジカル重合系に添加することで対応する架橋体を高収率で与えることを明らかとした。本手法の開発により、従来の PEG 型マクロモノマーを用いるよりも簡便にビニル型 RCP が合成できるようになった点は RCP の応用展開を考える上で非常に意義深いものである。また、長さの異なるマクロモノマーを用いて RCP を合成したところ、長いマクロモノマーを用いるほど得られる架橋体は高延伸性、高強度を示し、架橋点における高分子鎖の可動性が架橋体の特性に直接影響を及ぼしていることが示された (***Figure 5-3***)。さらに、短鎖の共有結合型架橋剤を用いた場合には見られない、膨潤溶媒に依存する RCP の力学特性の変化が観察され、架橋点における超分子的な相互作用もまた RCP の特性に大きな影響を与えていることが明らかとなった。さらに、PNIPAM を上述の VSC で架橋したところ CCP よりも迅速な温度相転移を示したことから、ロタキサン架橋によって幹ポリマーの外部刺激応答性を改変できることが示唆された。こうした知見は、VSC 作製の簡便化と併せてビニル型 RCP の応用の可能性を高めるものであり、大変意義深い。なお本研究では、この手法を用いて得られる RCP のさらなる機能化についても第 4 章で論じている。さらに、架橋点に高分子鎖の可動性を生み出さないロタキサン構造を導入した CCP や、ロタキサン架橋と共有結合架橋が混在する HCP を合成し、それらの物性を比較検討することで架橋点に高分子鎖の可動性を賦与するロタキサン構造の重要性について述べた (***Figure 5-4***)。この結果は CD 含有 VSC を用いる RCP 合成の意義を再確認させるものであり、非常に重要な結果である。

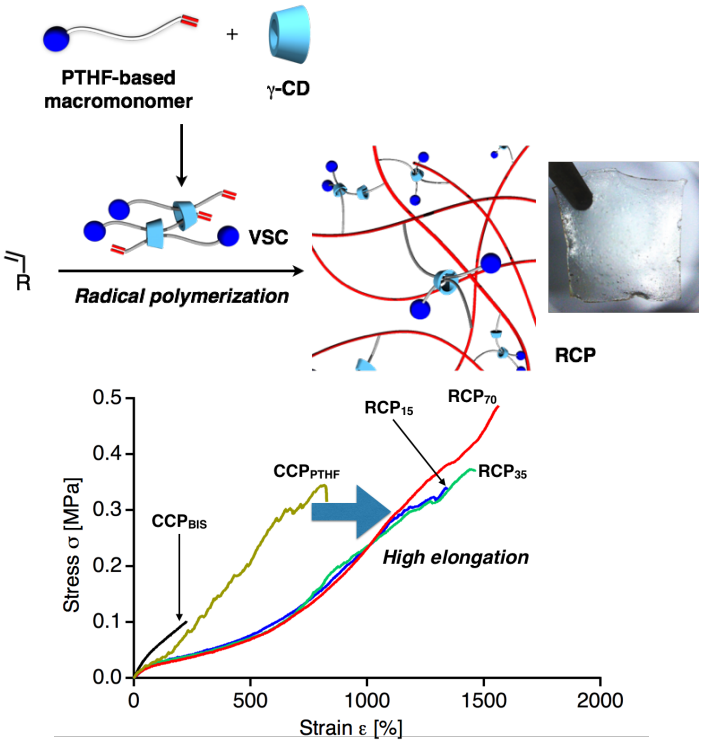


Figure 5-3. Synthesis and property of RCPs cross-linked by VSCs composed of γ-CD and PTHF-based macromonomer

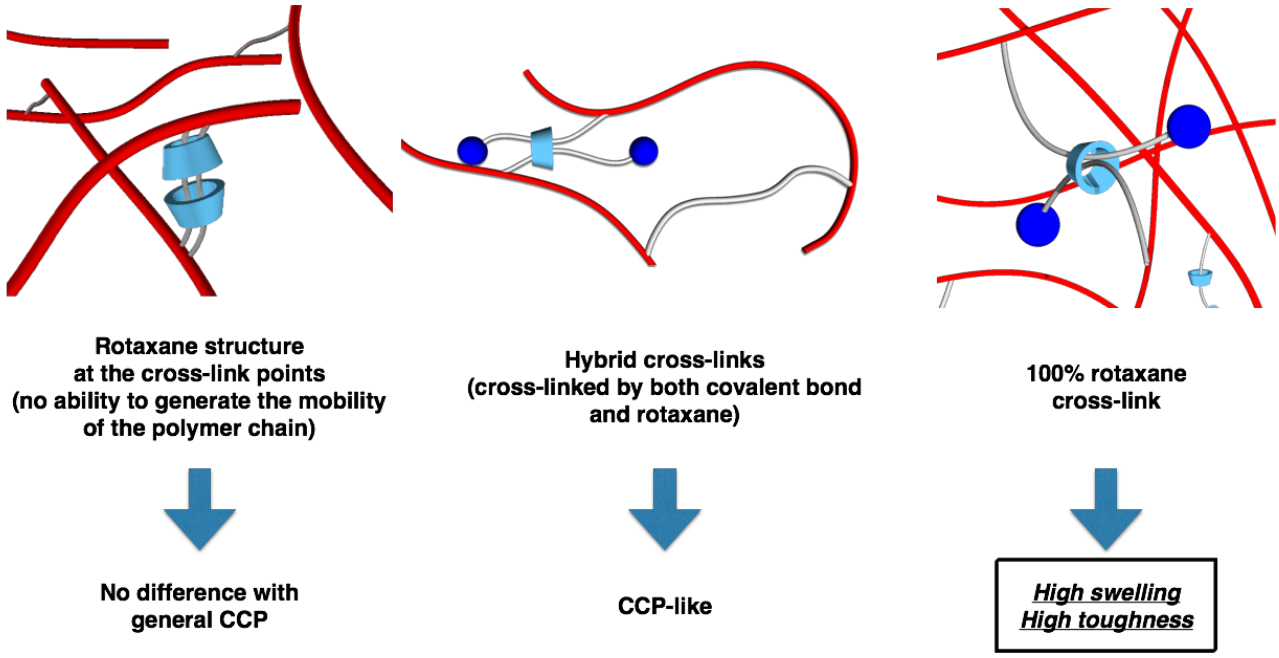


Figure 5-4. Structure-dependent property of cross-linked polymers having rotaxane structures in the cross-link points

第 4 章「CD 含有ロタキサン架橋高分子の機能化と動的特性評価 : 蛍光プローブ及びナノファイバーの導入とその効果」では架橋点に導入されている CD を足がかりとする RCP の動的特性評価とその機能化を行うべく、凝集発光性の色素であるテトラフェニルエチレンを蛍光プローブとして導入することによる RCP 中の CD の動的特性評価、およびセルロースナノファイバーの導入による RCP の高強度化について記述した (***Figure 5-5***)。TPE を導入した RCP は、溶媒に膨潤させた状態でも CD の運動性の低下に応じて蛍光発光を示した。さらにエラストマー中の CD に TPE を導入したところ、CD の軸末端への局在化に起因すると思われる蛍光強度の増大が観測され、これらのことから TPE を蛍光プローブとして CD 上に修飾することで RCP 中の CD の動的挙動を、蛍光を用いて評価できることが示された。一方、CNF の導入については、RCP への一定量の CNF の添加によって破断伸びを損なうことなく破断応力や破断エネルギーが大きな RCP が得られた。また、CCP ではこのような物性の変化が見られないこと、および RCP への過剰な CNF の添加が架橋体の脆弱化を引き起こすことも明らかとなった。これらのことから、CD 上の水酸基と CNF との相互作用により RCP 中のみに CNF が効率よく導入されているであろうこと、および適切な分量のフィラーの添加によって RCP の強靭化が可能であることが示された。これらの機能化と動的特性評価が達成されたことは、第 3 章で示した簡便な VSC の合成と相まって RCP の応用の幅を大きく広げるものであり、大変意義深い。

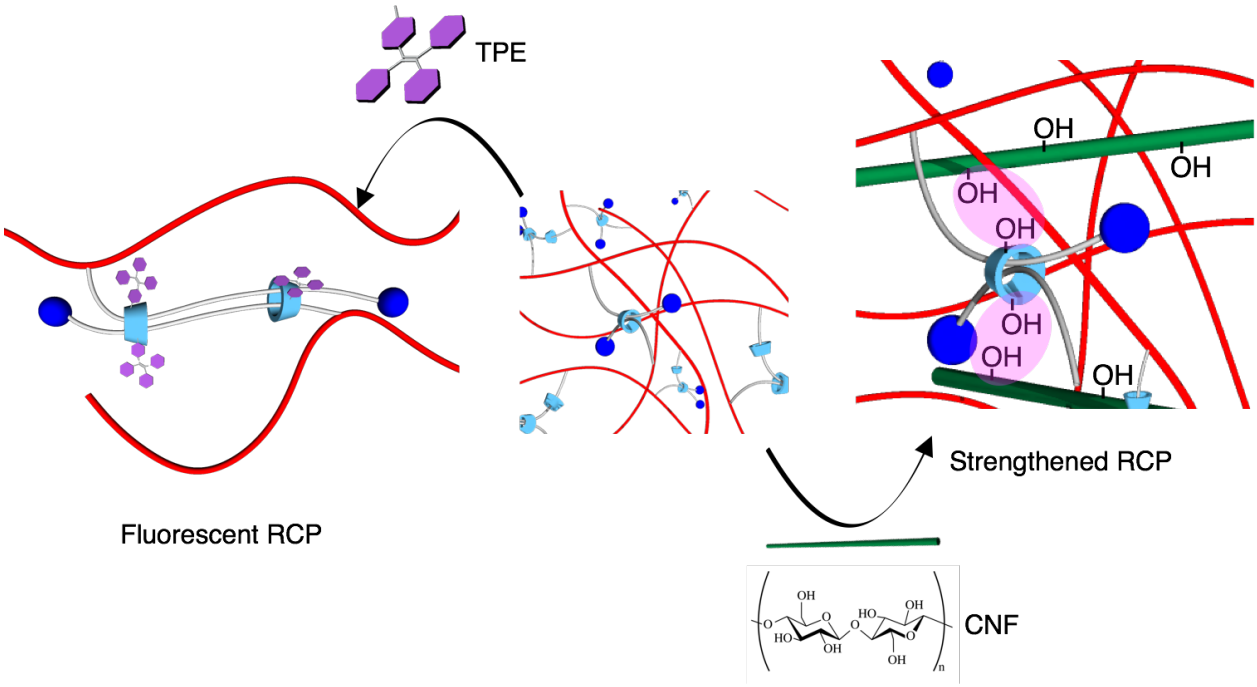


Figure 5-5. Functionalization of RCP with CNF or TPE.

上述のように本研究では、「CD 含有超分子架橋剤を用いて得られるロタキサン架橋高分子の特性を明らかにする」という本論文の掲げる目標に対して明確な知見が得られた。特に、従来の CD 含有ロタキサン架橋高分子の合成に必要なロタキサンの末端封鎖および単離といった煩雑なプロセスを排除し、なおかつ長さを自在に調節できるマクロモノマーの簡便な合成方法を確立したことは、今後の応用展開を計る上で有意義である。また、DOSY 測定を超分子架橋剤の解析へと応用することで架橋剤の構造をある程度推測できるようになった点は重要である。これにより、あらかじめ架橋剤の構造を推測し、またそれが架橋体にどのような物性を付与するかを推測できるため、試行錯誤のプロセスを排除できる。さらに第 4 章で示した結果から、CD 上の水酸基を起点とする RCP のさらなる機能化が可能であると考えられる。本研究では非共有結合型の相互作用による凝集発光や強靭化に焦点を当てたが、可塑剤の導入によるさらなる柔軟性の付与や、凝集消光するような機能化なども行える余地がある。加えて、第 3 章で示したような外部刺激に対する幹ポリマーの応答性を改変する効果と蛍光特性を組み合わせることで、刺激に迅速に応答し、かつその応答による架橋体内部の構造変化を蛍光として取り出せるような材料が開発できる。

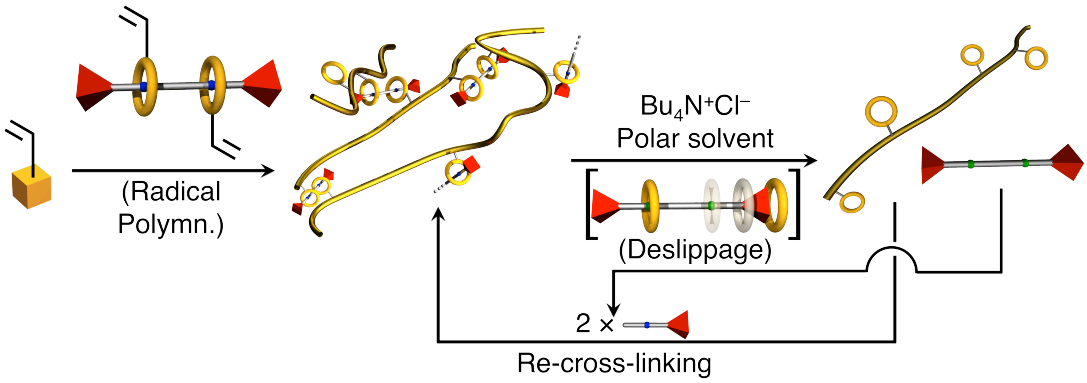
CD は比較的安価な素材であるため、実際にポリロタキサンとして実用化されている。本研究では CD の特性を活かしたロタキサン架橋高分子の合成と、得られるロタキサン架橋高分子のユニークな性質について、その一端を明らかにした。このような特徴を生かした今後の化学的、あるいは材料科学的な研究の発展を期待する。

Appendix

サイズ相補性[3]ロタキサンを架橋点に有する ネットワークポリマーの解架橋及び再架橋

第1節　緒言

近年、基盤となるような材料への架橋ポリマーの普及が進む中、それらのリサイクルが重要な問題となっている。[1] 見込みのある方法としては、動的共有結合化学 (Dynamic covalent chemistry, DCC) に基づく、可逆的な架橋を用いることがあげられる。[2,,3] 例えば、ChenらはDiels-Alder反応を用いると熱可逆的な架橋が効率よく行えることを報告している。[4] 一方で、水素結合のような分子間相互作用によって構成された超分子ゲルは、[2]特定の刺激によって、共有結合を切断することなく解架橋を効率よく行うことができる。[2, 3d, 5-7] しかし、本来の超分子ゲルは、分子間相互作用を強固に保つことができる限定された環境下でしか安定に存在できない。というのも、例えば水素結合によって構造を維持している超分子ゲルは一般に、高極性の溶媒下におかれるとその結合力が弱まり、ゲルとしての構造を保てなくなる。ロタキサン架橋高分子 (RCP) は分子間相互作用だけでなく、機械的な制約によっても安定化された超分子ゲルである。[8] Takataらはかつて、主鎖にポリクラウンエーテルを、架橋剤に、中央にスルフィド結合をもつビスアンモニウムをもつ、DCCに基づいた、可逆的に架橋できるRCPを報告している。[9] この報告は、架橋ポリマーのリサイクルという観点において新たな衝撃を与えるものであったが、反応が遅いという不利な点を抱えていた。そこで本検討では、効率的に解架橋を行うことができるRCPへの新しいアプローチを考案した。それは、架橋剤となる軸成分が、幹ポリマーに結合している輪成分の空孔とサイズ相補的な末端置換基をもつように分子設計を行うというものである。サイズ相補性とは、お互いの大きさがほぼ等しいという意味であり、今回は輪成分の内孔の大きさと軸成分の末端置換基の大きさがほぼ一致しているということを意味している。このサイズ相補的な末端置換基によって、ロタキサンからの輪成分のデスリッピングが遅くなり、結果として速度論的にロタキサン骨格が安定化されることになる。[10] このように、このRCPは通常の環境下ではネットワーク構造を安定化するが、もし輪成分のデスリッピングが促進されるような特定の環境下におくと、解架橋を行うことができる。解架橋が共有結合の切断を伴わずに達成されるため、このRCPは幹ポリマーを傷つけることなく、選択的に分解することができる。そのうえ、RCPの安定性および解架橋能は、軸成分に導入する末端置換基の大きさによって調節することができる。そこで、本研究では、様々な末端置換基をもつ[3]ロタキサンを合成し、それを架橋剤として用いることで種々のRCP合成を目指すとともに、それらの物性評価を行った。また、サイズ相補性[3]ロタキサンを架橋剤として用いる系では塩の添加による解架橋および回収した幹ポリマーの再架橋を検討した(***Scheme A-1***)。



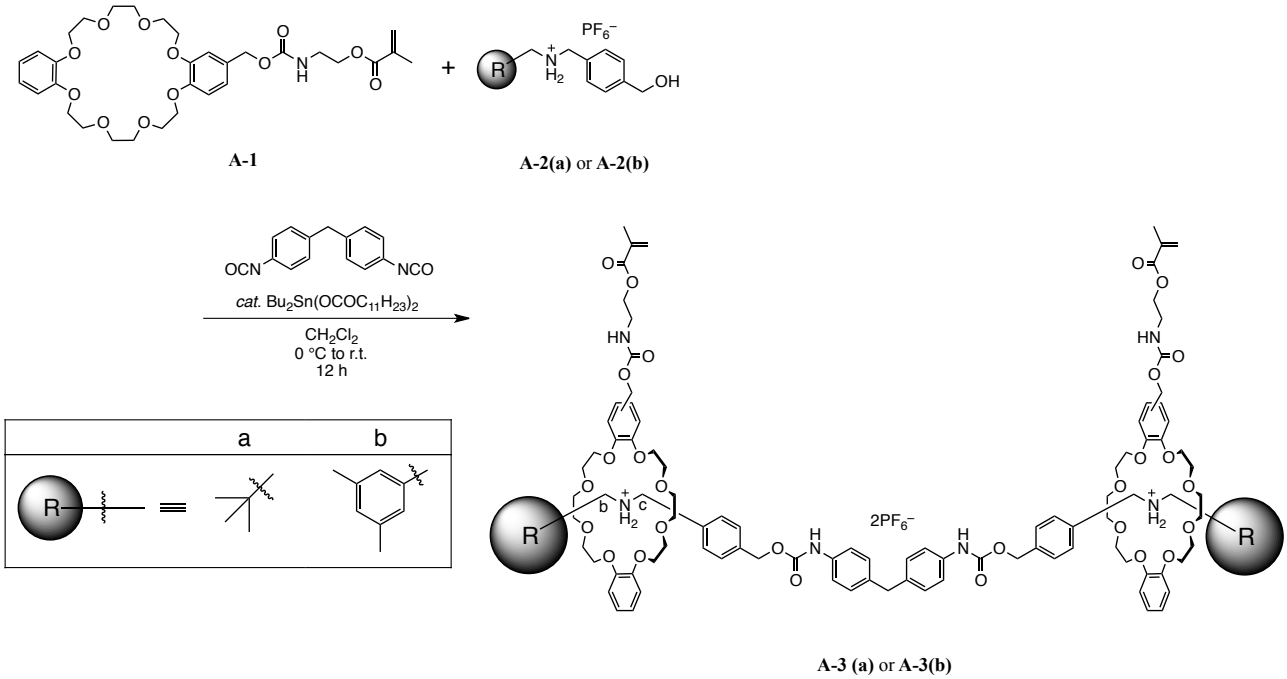
Scheme A-1.

第 2 節.結果と考察

第 1 項.サイズ相補性[3]ロタキサン型架橋剤の合成とデスリップ挙動の精査

Takata らは、ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルを輪成分とし、*tert*-Bu 基を軸成分の末端封鎖基としたロタキサンが、DMSO 中テトラブチルアンモニウムフロリド(TBAF)を添加し、加熱することで HSAB 則に基づくアニオン交換反応が起こり、速やかに輪成分と軸成分とに分解することを報告している[11]。そこで本検討では、***Scheme A-2*** に従って[3]ロタキサン **A-3(a)**および末端にかさ高い基を有する[3]ロタキサン **A-3(b)**を合成し、それらのデスリップ挙動を精査した。

Scheme A-2.



生成はそれぞれ ^{1}H NMR によって確認した(***Figure A-1, A-2***)。

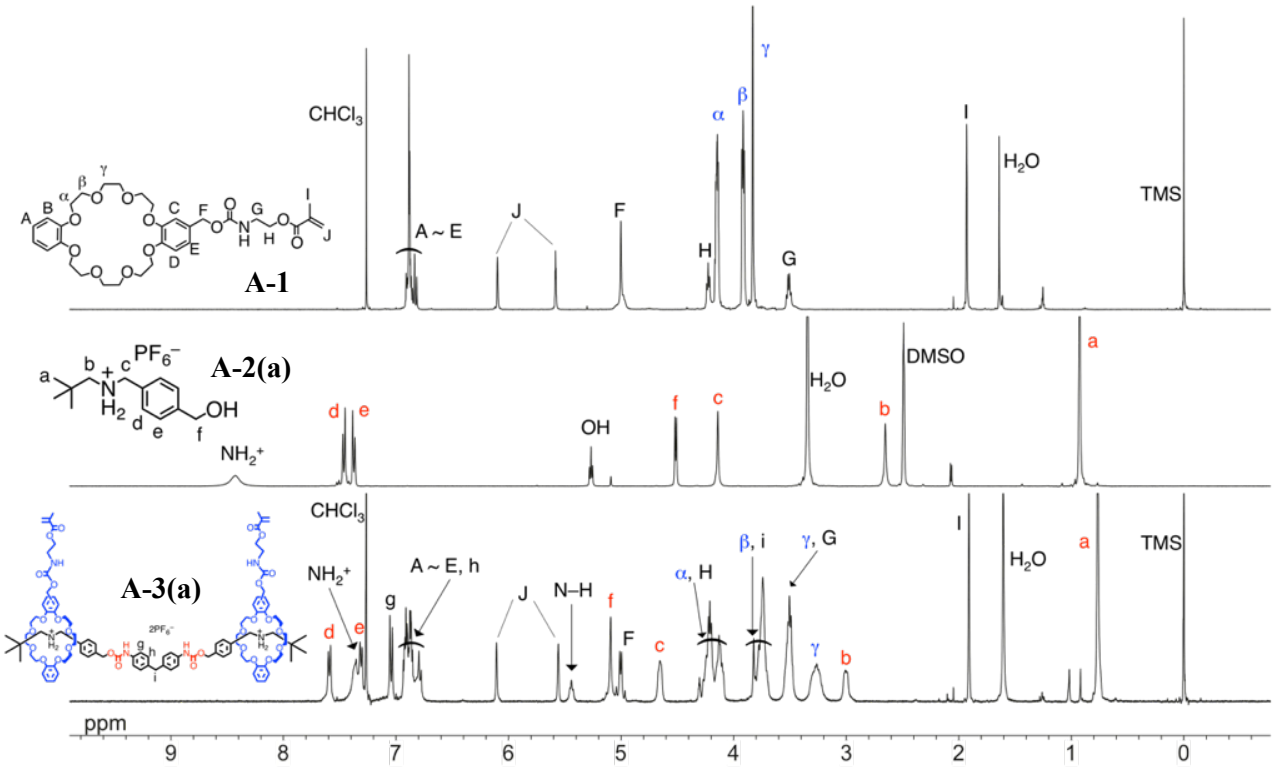


Figure A-1. ^{1}H NMR spectra of **A-1**, **A-2(a)**, and **A-3(a)** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$ for **A-1** and **A-3(a)** and DMSO-d_6 for **A-2(a)**).

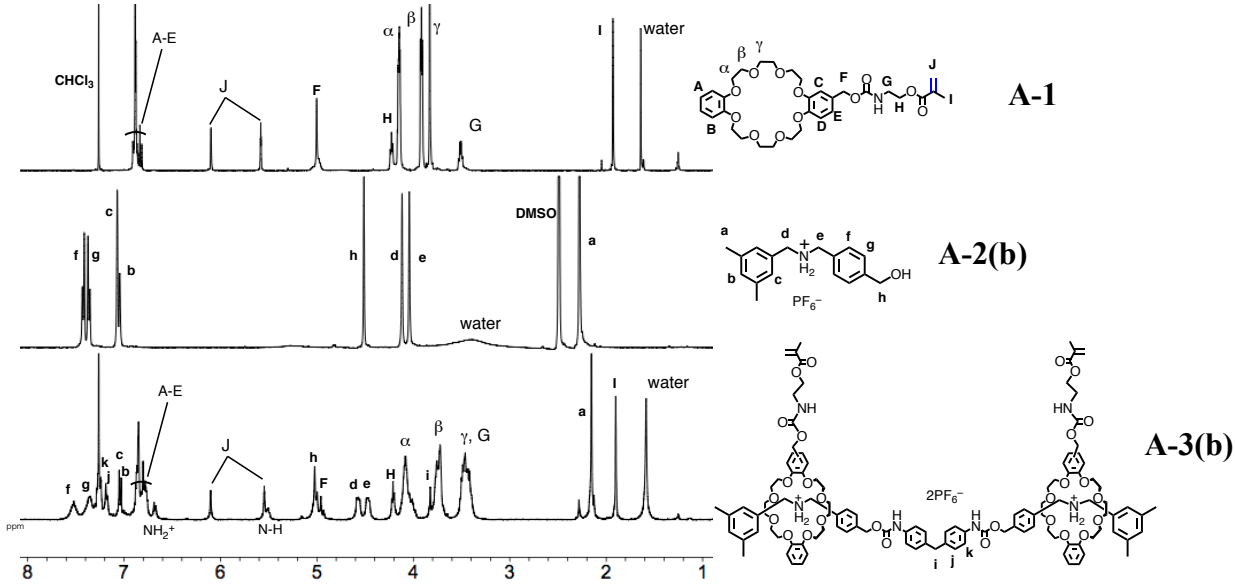
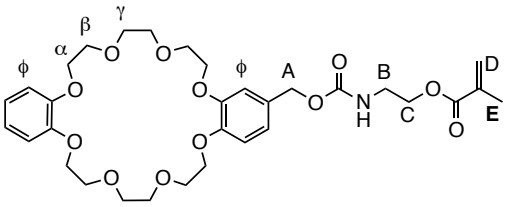


Figure A-2. ^{1}H NMR spectra of **A-1**, **A-2(b)**, and **A-3(b)** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$ for **A-1** and **A-3(b)** and DMSO-d_6 for **A-2(b)**).

こうして、**A-3(a)**および **A-3(b)**の生成を確認したため、分解性およびそうでない架橋点と

して用いるべく、分解性の検討を行った。それに先立ち、TBAF が輪成分に何らかの影響を及ぼすかどうかを知るため、まずは **A-1** を DMSO-d_6 に溶解させ TBAF を加え、60 °C で加熱しながら ^{1}H NMR スペクトルの変化を追った。その結果を ***Figure A-3*** に示す。



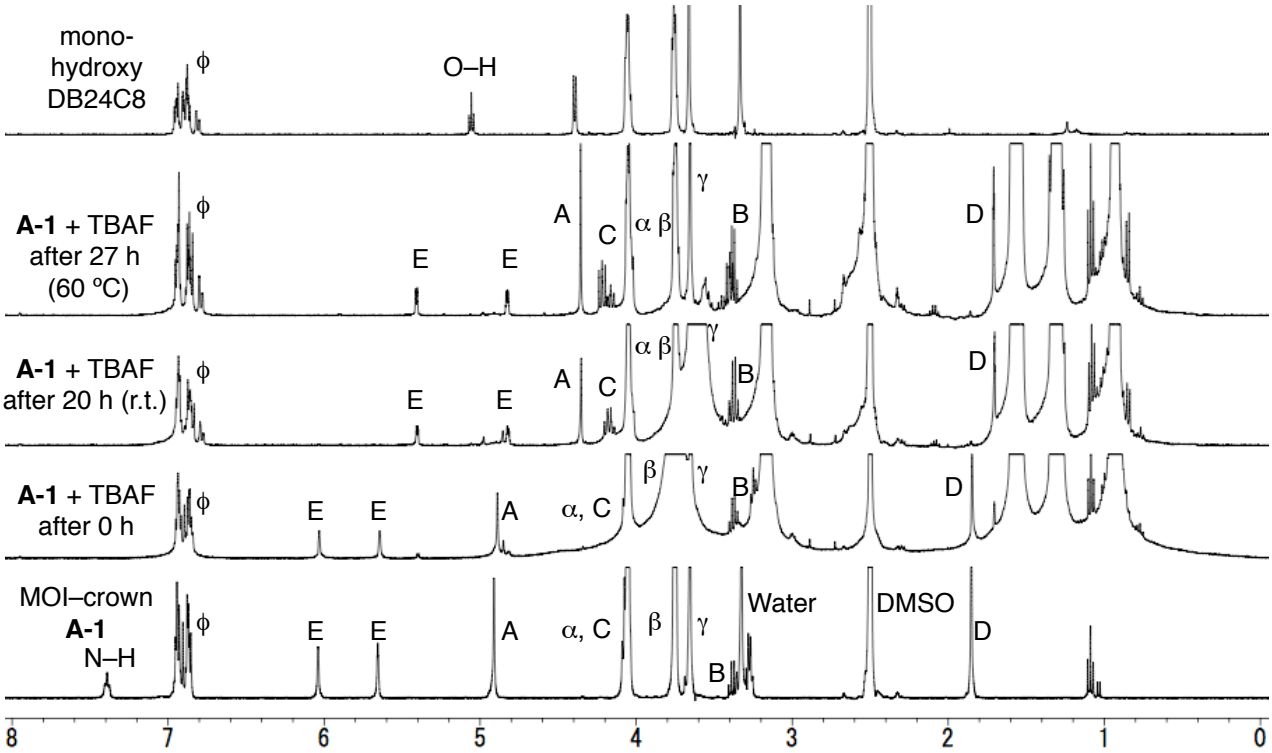
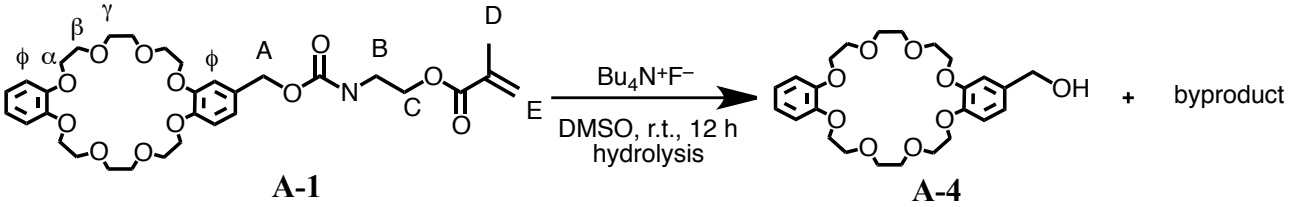


Figure A-3. Sequential change of ^{1}H NMR spectra of **A-1** according to addition of TBAF (400 MHz, 298 K, DMSO-d_6).

このように、TBAF の添加によって輪成分が分解し DB24C8 のベンジルアルコール体へと変化していることが示唆された(***Scheme A-3***)。

Scheme A-3.



これは、フッ素アニオンがもつ塩基性のために **A-1** 中のウレタン結合が切断されたためであると考えられる。そこで、TBAF のようにソフトなカチオンとハードなアニオンからなる塩で、かつ塩基性を示さないテトラブチルアンモニウムクロリド(TBACl)を用いることを検討した。先ほどと同様、輪成分 **A-1** と TBACl を DMSO-d_6 に溶解させ、60 °C で加熱しながら ^{1}H NMR スペクトルの変化を追った。その結果を ***Figure A-4*** に示す。

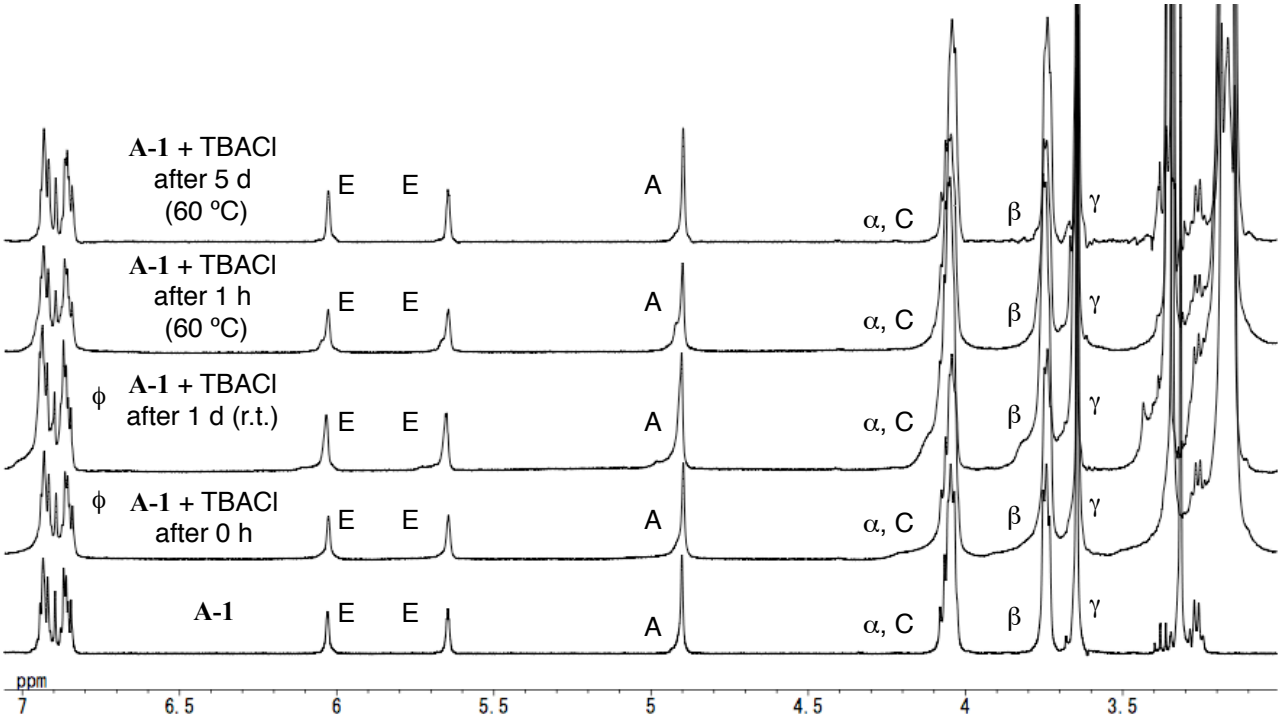
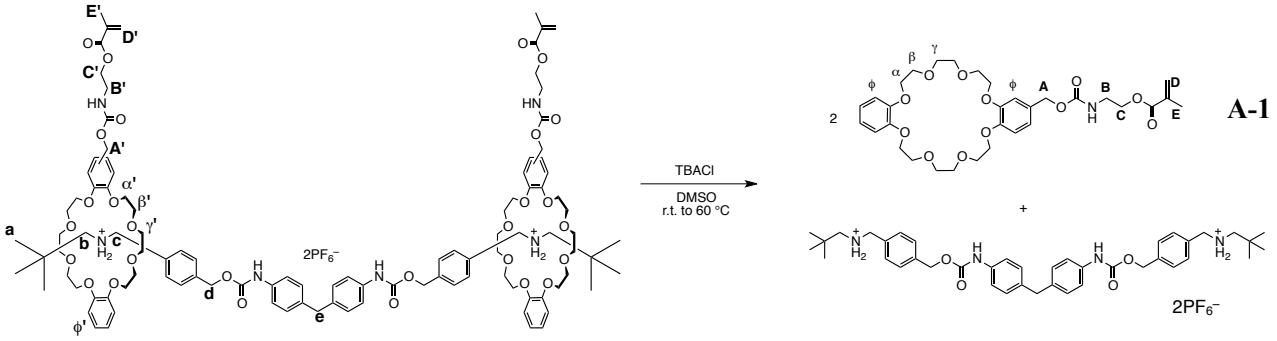


Figure A-4. Sequential change of ^{1}H NMR spectra of **A-1** according to addition of TBACl (400 MHz, 298 K, DMSO-d_6).

このように、^{1}H NMR に変化が見られないため、**A-1** は TBACl によって分解されないことが示された。続いて、[3]ロタキサン **A-3(a)**および **A-3(b)**の TBACl による分解試験を行った(***Scheme A-4(a), (b)***)。もし **A-3(a)**がサイズ相補的であれば、**A-3(a)**のみ分解が見られるはずである。そこで **A-3(a)**および **A-3(b)**を DMSO-d_6 にそれぞれ溶解させ、TBACl を加えて 60 °C で加熱した際の ^{1}H NMR の変化を追った。その結果を ***Figure A-5(a), (b)***に示す。

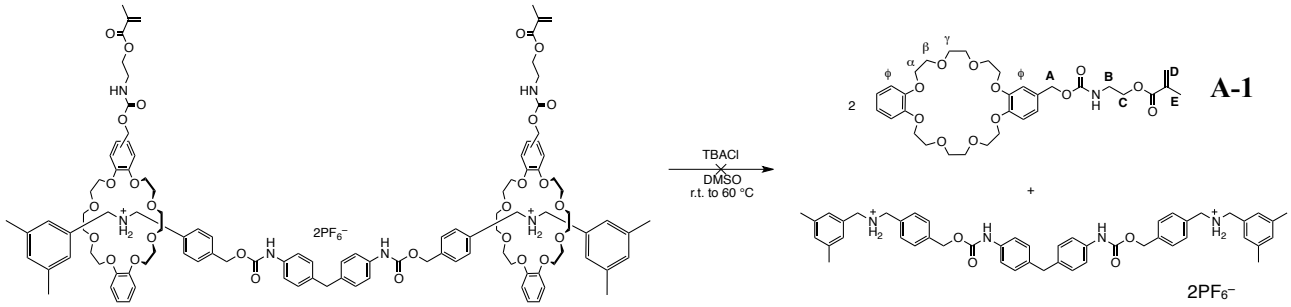
Scheme A-4.

(a)



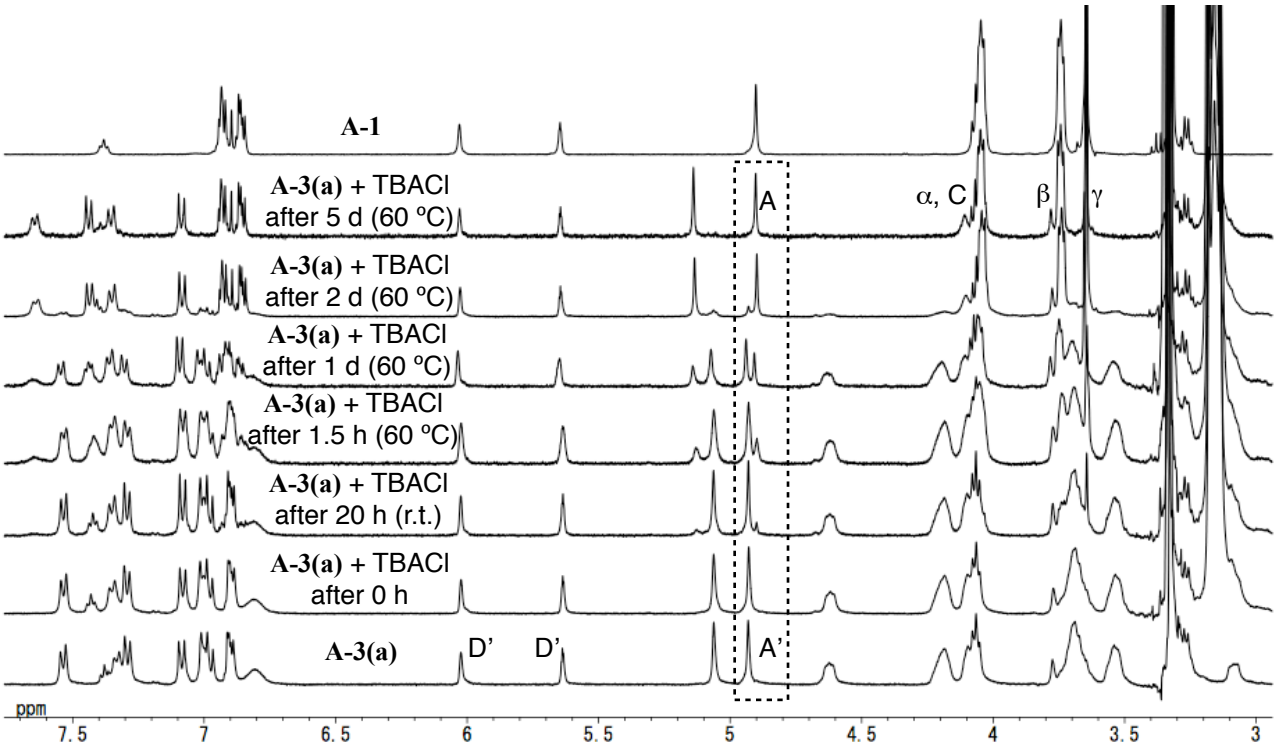
A-3(a)

(b)



A-3(b)

(a)



(b)

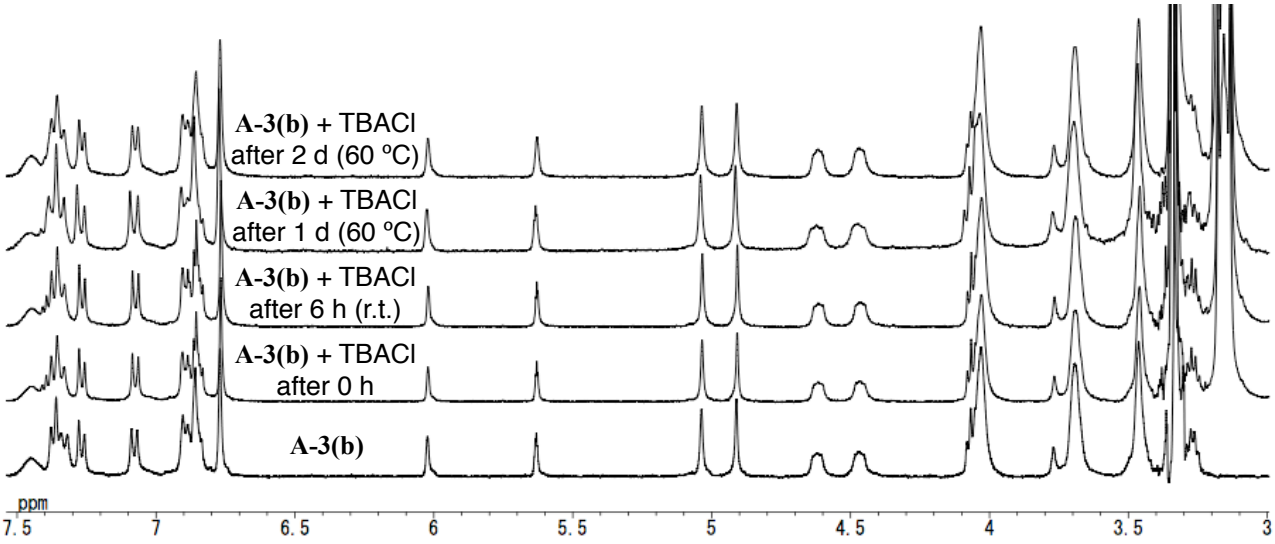


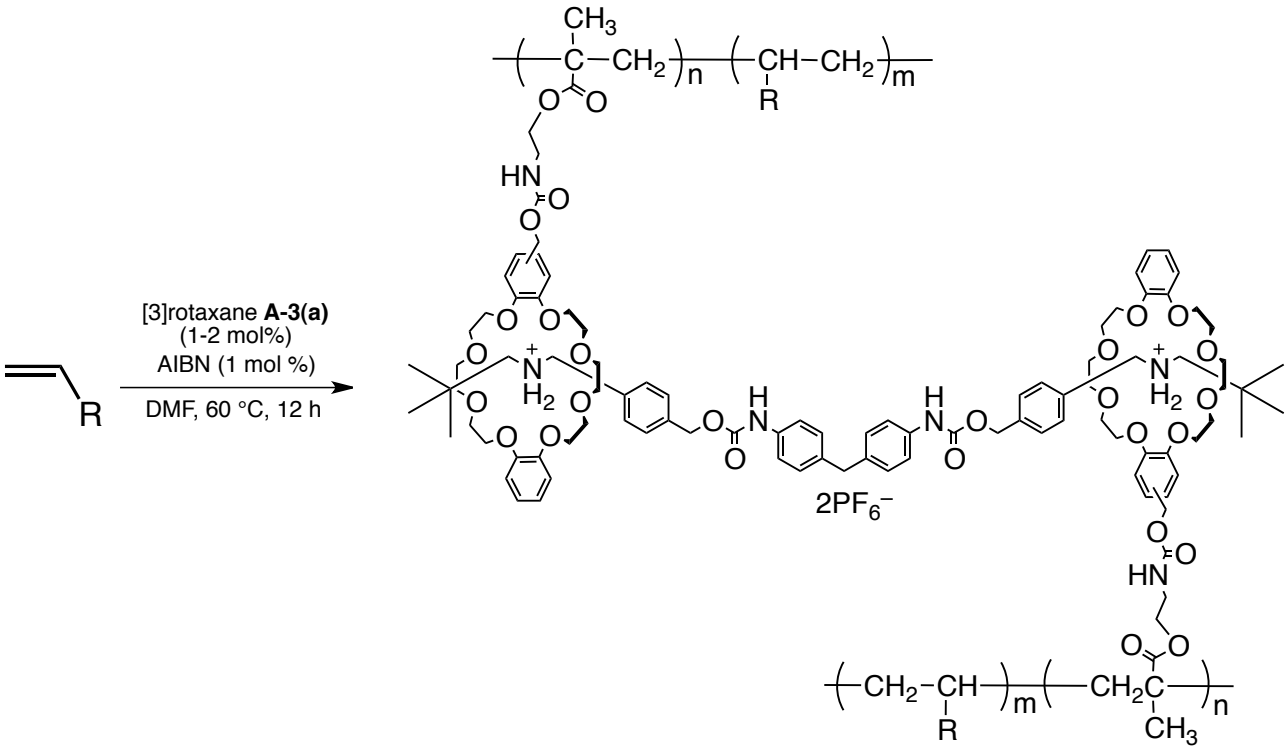
Figure A-5. Sequential change of ^{1}H NMR spectra of (a)**A-3(a)** and (b)**A-3(b)** according to addition of TBACl (400 MHz, 298 K, DMSO-d_6).

このように、サイズ相補性[3]ロタキサン **A-3(a)**では TBACl の添加に伴い緩やかな分解が起こり、60 °C に加熱することでおよそ 2 日後にはもとの[3]ロタキサンに由来する A'のピークがほぼ消失し、デスリッピング後の生成物である輪成分 **A-1** に由来するシグナル A が大部分を占めるようになる。このことから、過剰の TBACl 存在下では、**A-3(a)**は HSAB 則に基づく対アニオン交換反応に伴い速やかにデスリッピングを起こすことが示された。一方、かさ高い末端封鎖基を有する[3]ロタキサン **A-3(b)**では TBACl の添加および加熱に伴う ^{1}H NMR スペクトルの変化は観測されなかった。これは対アニオン交換反応が進行しても、末端基がかさ高いために輪成分がデスリッピングできなかったことを示している。よって、[3]ロタキサン **A-3(a)**のみがサイズ相補的であり、TBACl の添加によって DMSO などの高極性溶媒中でデスリッピング反応を起こすことがわかった。

<u>第 2 項.サイズ相補性[3]ロタキサン型架橋剤を用いる RCP の合成と解架橋および再架橋</u>

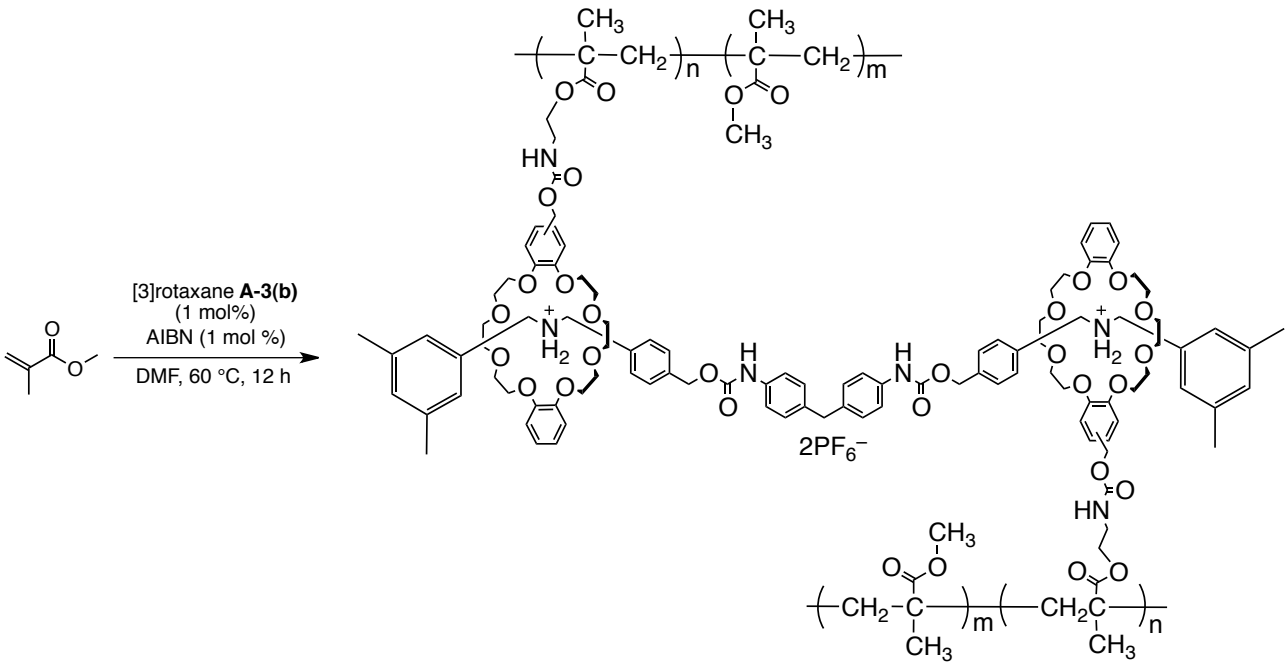
2-1 で、[3]ロタキサン **A-3(a)**がサイズ相補的であり、塩の添加というマイルドな刺激によってデスリッピング反応を起こし輪成分と軸成分に分解することを示した。そこで、**A-3(a)**を架橋剤としてビニルモノマーの重合系に添加することで RCP を合成した。得られた RCP の安定性および分解性についても精査し、リサイクルされたポリマーの再架橋についても検討した。まずは、[3]ロタキサン **A-3(a)**を架橋剤とし、メタクリル酸メチル(MMA)およびアクリル酸 *n*-ブチル(BA)をモノマーとして、ラジカル重合を行った(***Scheme A-5***)。

Scheme A-5.



ビニルモノマーと[3]ロタキサン架橋剤 **A-3(a)**および AIBN を DMF に溶解させ、凍結脱気した後に 60 °C で 12 時間加熱することで RCP を得た。また、対照実験として[3]ロタキサン A-3(b)を架橋剤とした RCP についても合成した(***Scheme A-6***)。

Scheme A-6.



得られた RCP を ***Table A-1*** に示す。

Table A-1. Synthesis of RCPs.

code	monomer	cross-linker (mol%)	yield (%)
RCP-1	MMA	**A-3(a)** (1.0)	97
RCP-2	MMA	**A-3(a)** (2.0)	100
RCP-3	BA	**A-3(a)** (1.0)	80
RCP-4	MMA	**A-3(b)** (1.0)	73

このように、いずれも良好な収率で RCP を得ることができた。また、得られた各 RCP の重量膨潤度を測定した。その結果を ***Table A-2*** に示す。

Table A-2. Swelling ratio of **RCP**s with various solvents.

Solvent	**RCP–1** (%)[a]	**RCP–2** (%)[a]	**RCP–3** (%)[a]	**RCP–4** (%)[a]
$CHCl_3$	4700	870	1760	860
Toluene	480	470	640	250
MeOH	140	260	170	150
H_2O	260	190	120	260
N,*N*-dimethylformamide	7300	780	1210	1060

※ a) (重量膨潤度[%]) = 100 × ((膨潤時の重量) – (乾燥時の重量)) / (乾燥時の重量)

このように、各 RCP ともに各種溶媒に対し溶解することなく膨潤したため、ネットワーク構造を形成していることがわかった。特に、**RCP1-3** はサイズ相補性のロタキサンを架橋剤として用いているにも関わらず、DMF のような高極性溶媒中でも安定に存在し続けられることがわかった。また、**RCP-3** については動的粘弾性試験を行った。併せて同様の仕込み比で化学架橋されたゲルについても合成を行い、動的粘弾性を測定したのでその結果も併せて ***Figure A-6*** に示す。いずれも測定用のフィルムの合成には、AIBN の代わりに IRGACURE® 500 ((1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルケトンとベンゾフェノンの重量比 1:1 混合物)をラジカル重合の光開始剤として用い、鋳型の中で重合反応を行うという手法を用いている。

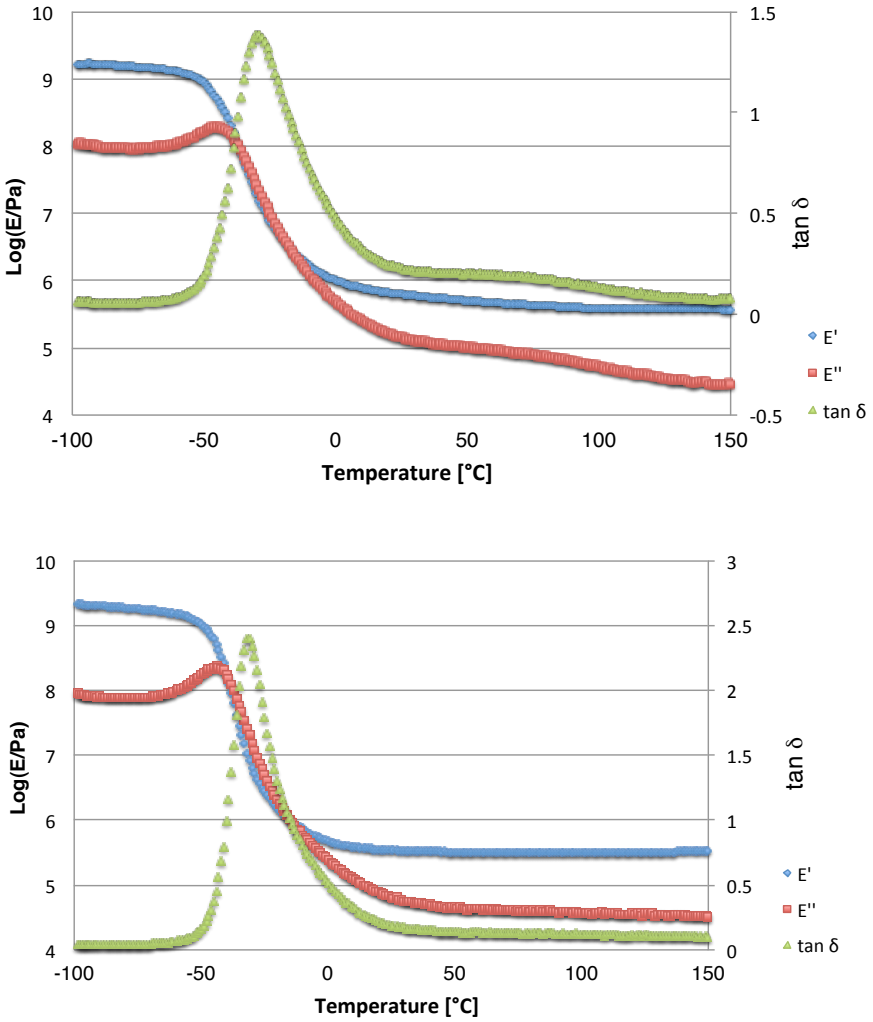
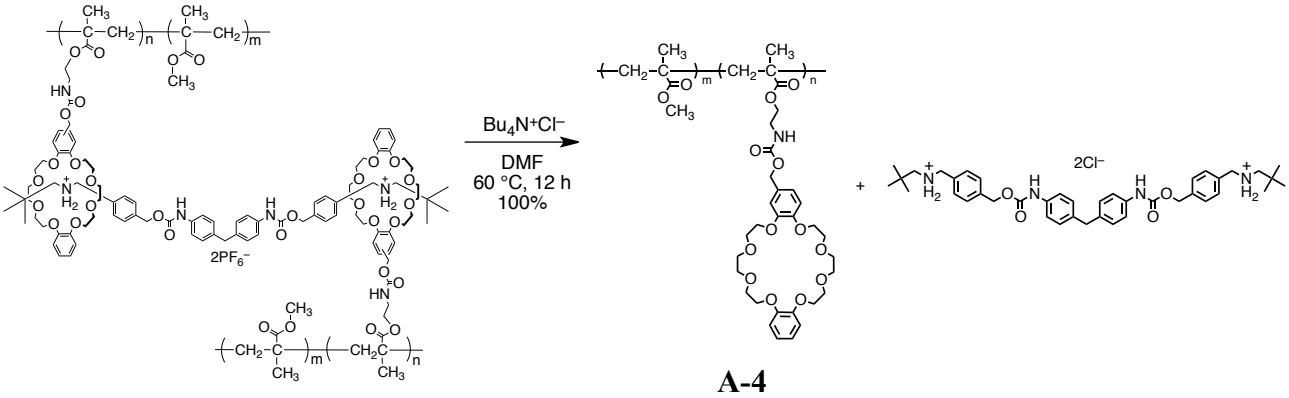


Figure A-6. DMA profiles of **RCP-3** (upper) and chemical gel (lower).

このように、**RCP-3** は化学架橋体と同様の弾性率を示したことからも、[3]ロタキサン架橋剤 **A-3(a)**を用いて得られた RCP は化学的・物理的に安定であることが示された。続いて、**RCP-1** を用いて TBACl による解架橋試験を行った(***Scheme A-7***)。

Scheme A-7.



あらかじめ DMF に一晩浸漬させ、**RCP-1** を膨潤させた。この溶液に TBACl を加え、60 °C で 24 時間加熱した。その結果、溶媒不溶の成分は消失していた(***Figure A-7***)。そこで、DMF を留去し、crude をクロロホルムに溶かしたものを水で洗浄し、得られた固体の ^{1}H NMR および SEC を測定した。その結果を ***Figure A-8*** および ***A-9*** に示す。

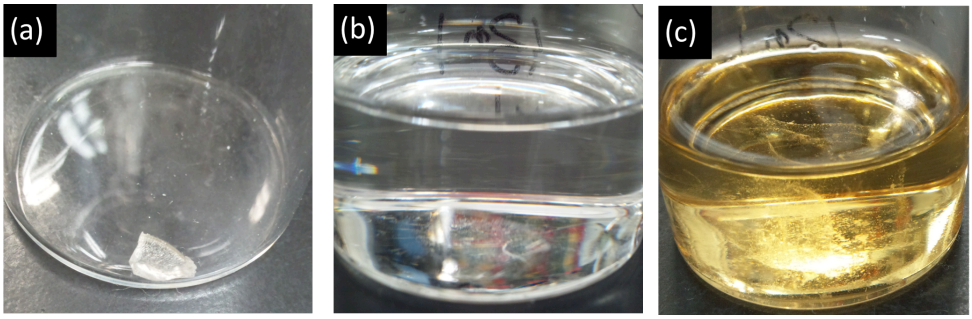


Figure A-7. Photographs of **RCP-1** (a) dry state, (b)swollen state in DMF, (c) after degradation

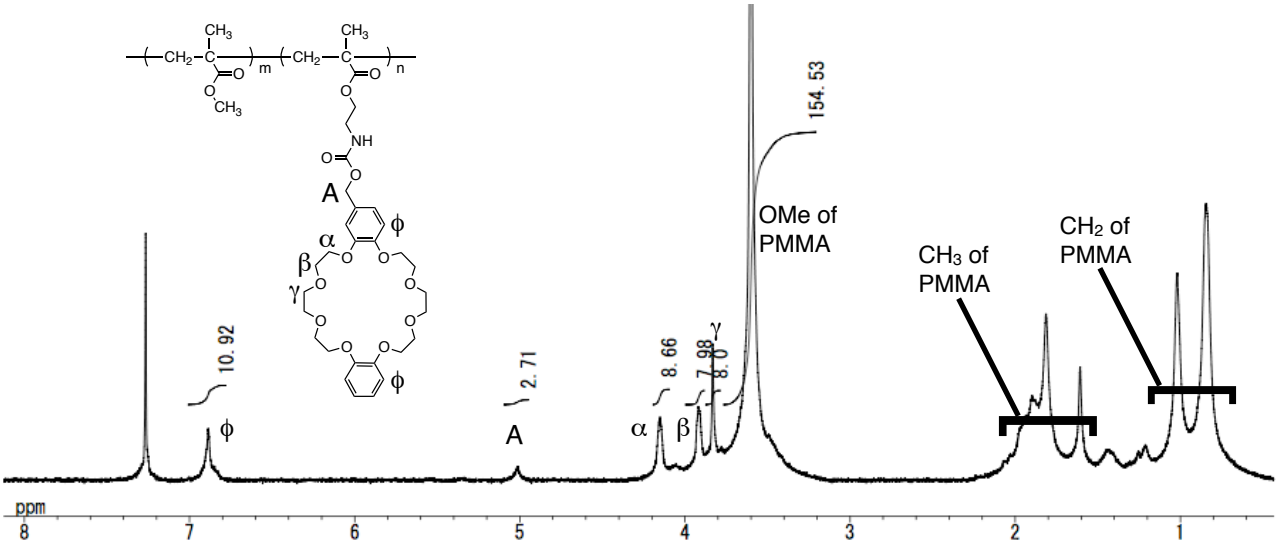


Figure A-8. ^{1}H NMR spectrum of the copolymer **A-4** obtained as a degradated product from **RCP-1** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$).

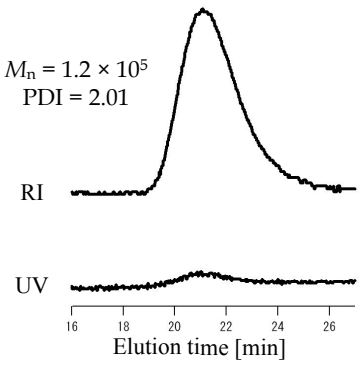
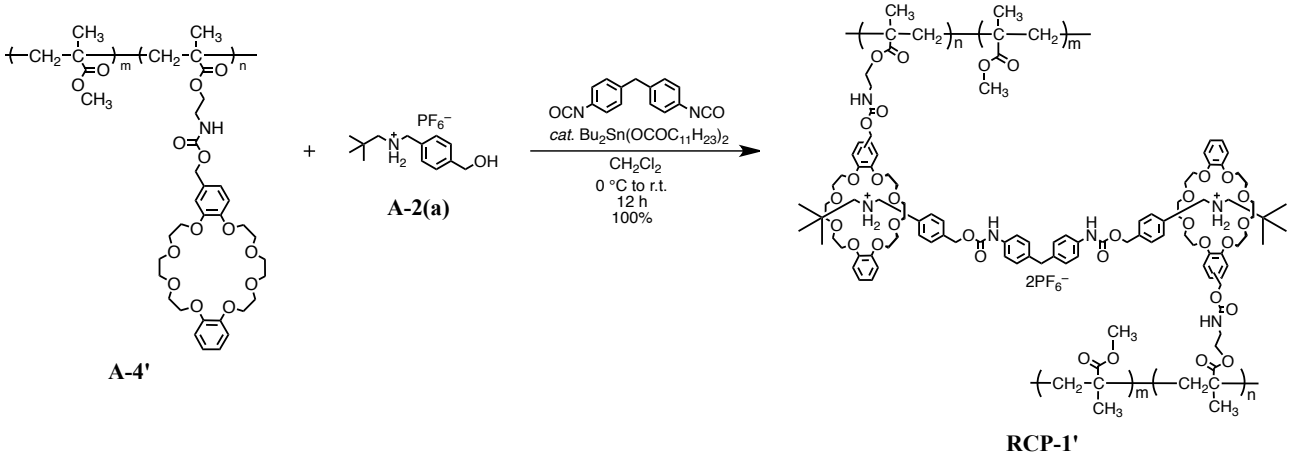


Figure A-9. SEC chart of **A-4** (solvent: THF, PSt standard).

このように、***Figure A-8*** からは主鎖である PMMA 由来のシグナルならびにクラウンエーテルに由来するシグナルが観測され、***Figure A-9*** からは単峰性のピークが得られたため、幹ポリマーの切断を起こすことなく、軸成分のデスリッピング反応に伴う解架橋反応が進行したことが示された。なお、^{1}H NMR の積分比から算出された共重合比はおよそ m:n = 50:1 であり、ほぼ仕込み比通りに重合が進行していたことが示唆された。

続いて、分解生成物であるコポリマー**A-4** が再架橋可能であるかどうかを検討した(***Scheme A-8***)。

Scheme A-8.



共重合比がおよそ m:n = 20:1 であるコポリマー**A-4'**を塩化メチレンに溶解させ、軸成分**A-2(a)**を加えて 0 °C で錯形成させた。そこへ 4,4-ジフェニルメチレンジイソシアナートを加え、室温で 12 時間放置したところ、**RCP-1'**が得られた(***Figure A-10***)。得られた **RCP-1'** は各種溶媒に対し溶解することなく膨潤したため、再架橋反応の進行を確認した。

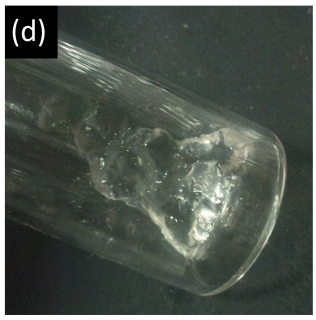


Figure A-10. Recross-linked polymer **A-4'**.

以上により、サイズ相補性[3]ロタキサン型架橋剤 **A-3(a)**をビニルモノマーの重合系に添加することで対応する RCP が得られること、得られる RCP が化学架橋体と比較して十分に安定であること、および何度でも解架橋–再架橋が可能であることが示された。

第 3 節. 結論

本研究では、幹ポリマーを破壊せずに分解できる架橋点をビニルポリマー中に導入することを目的とし、サイズ相補性[3]ロタキサン型架橋剤を用いるマイルドな条件下での解架橋および得られた幹ポリマーの再架橋を達成した。本検討で用いているサイズ相補性ロタキサンは高極性溶媒中でも分解することなく架橋体の構造を維持できる一方で、テトラブチルアンモニウムクロリドの添加によって速やかに分解できるため、ネットワークポリマーの安定性を損なうことなく選択的な分解性を付与したという点では、従来の共有結合型の架橋体や物理架橋体では実現困難であることを、ロタキサン構造の導入によって達成した結果であると位置づけられる。さらに本研究で用いている[3]ロタキサン型架橋剤は様々なビニルポリマーの重合系に添加でき、対応する RCP を与えるため汎用性に富んでいる。さらに輪成分に導入する官能基の種類を変えることでビニル重合系以外への展開も期待できる。また、分解生成物の幹ポリマーに対しては、軸成分の原料を添加することで架橋体を再生できるため、何度でも架橋–解架橋を繰り返すことができる。これまでの可逆なゾル–ゲル転移を起こす系では物理架橋構造を用いるのが一般的であったため、こうしたロタキサン構造による可逆な転移を起こす系の開発は、架橋材料の今後の発展に寄与することが期待される。

第４節. 実験

輪成分 **A-1** および軸成分 **A-2(a), (b)**は既報[12]に従って合成した。

サイズ相補性[3]ロタキサン **A-3(a)**の合成

輪成分 **A-1** (0.38 g, 0.60 mmol)、軸成分 **A-2(a)** (0.21 g, 0.6 mmol)を乾燥 CH_2Cl_2 (3.0 mL)に溶解させ、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (0.075 g, 0.3 mmol)、ジラウリン酸ジブチルすず (22.7 μL, 38.3 nmol)を 0 ºC で加え、室温で 12 時間撹拌した。溶液を濃縮した後、シリカゲルクロマトグラフィー (Eluent: CH_2Cl_2 / MeOH = 30 / 1)で分離精製することにより、0.47 g (0.21 mmol, 70.4 %)の[3]ロタキサン **A-3(a)**を白色個体として得た。

A-3(a): white solids; mp 110.4–111.7 ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) δ 7.59 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, d), 7.36 (br, 4H, NH_2^+), 7.31 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, e), 7.04 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, g), 6.93–6.78 (m, 18H, A–E, and h), 6.11 (s, 2H, J), 5.56 (s, 2H, J'), 5.44 (br, 4H, N–H), 5.09 (s, 4H, f), 5.04–5.00 (m, 4H, F), 4.65(br, 4H, c), 4.30–4.13 (m, 20H, α, and H), 3.82–3.74 (m, 18H, β, and i), 3.52–3.26 (m, 20H, γ, and G), 3.00 (br, 4H, b), 1.91 (s, 6H, I), 0.76 (s, 18H, a) ppm; IR (KBr) 3401, 3485, 2952, 1718, 1595, 1517, 1253, 1223, 1127, 1101, 1056, 843, 558 cm^{-1}; ESI–TOF MS: calc'd for $C_{105}H_{140}N_6O_{28}^{2+}$ $[M–2PF_6^-]^{2+}$ 966.9869, Found 966.9885.

[3]ロタキサン **A-3(b)**の合成

輪成分 **A-1** (0.060 g, 0.15 mmol)、軸成分 **A-2(b)** (0.095 g, 0.15 mmol)を乾燥 CH_2Cl_2 (0.75mL)に溶解させ、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (0.019 g, 0.075 mmol)、ジラウリン酸ジブチルすず (6.0 μL, 10 μmol)を 0 ºC で加え、室温で 12 時間撹拌した。溶液を濃縮した後、HPLC で分離精製することにより、100 mg (0.043 mmol, 29 %)の[3]ロタキサン **A-3(b)**を白色個体として得た。

A-3(b): white solids; mp 170.2–172.0 ºC; ^{1}H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$): δ 7.52 (br, 4H, f), 7.35 (br, 4H, g), 7.24 (br, 4H, k), 7.19–7.17 (m, 4H, j), 7.05 (s, 4H, c), 7.03 (s, 2H, c), 6.88–6.67 (m, 14H, A~E and NH_2^+), 6.10 (s, 2H, J), 5.55 (s, 2H, J'), 5.50 (br, 2H, N–H), 5.02 (s, 4H, h), 5.00–4.93 (m, 4H, F), 4.57 (br, 4H, d), 4.47 (br, 4H, e), 4.22–4.20 (t, *J* = 5.2 Hz, 4H, H), 4.08–4.01 (m, 16H, α), 3.82–3.72 (m, 18H, β and i), 3.50–3.42 (m, 20H, γ and G), 2.15 (s, 12H, a), 1.90 (s, 6H, I) ppm; IR (KBr) 3399, 3158, 3068, 2926, 1719, 1596, 1517, 1458, 1315, 1253, 1170, 1125, 1104, 1059, 953, 843, 558cm^{-1}; ESI-TOF MS: calc'd for $C_{113}H_{140}N_6O_{28}^{2+}$ $[M–2PF_6^-]^{2+}$ 1014.9869, Found 1014.9869.

輪成分 **A-1** の TBAF による分解性の検討

輪成分 **A-1** (5.0 mg, 7.9 μmol)を NMR チューブに取り、そこに TBAF (15 mg, 57 μmol)を加え、重 DMSO(0.5 mL)中で一晩(20 h)静置した後に 60 ºC に加熱(7 h)した。その結果、輪成分の分解が示唆された。

輪成分 **A-1** の TBACl による分解性の検討

輪成分 **A-1** (5.0 mg, 7.9 μmol)を NMR チューブに取り、そこに TBACl (5 mg, 18 μmol)を加え、重 DMSO(0.5 mL)中で一晩(20 h)静置した後に 60 ºC に加熱(7 h)した。その結果、輪成分は分解しないことが示唆された。

[3]ロタキサン **A-3(a)**の TBACl による分解性の検討

A-3(a) (5.2 mg, 2.3 μmol)と TBACl (64 mg, 230 μmol)を重 DMSO (0.5 mL)に溶解させ、一晩(20 h)静置した後に 60 ºC に加熱(7 h)した。その結果、デスリッピング反応の進行に伴うロタキサンの分解が示唆された。

[3]ロタキサン **A-3(b)**の TBACl による分解性の検討

A-3(b) (5.3 mg, 2.3 μmol)と TBACl (64 mg, 230 μmol)を重 DMSO (0.5 mL)に溶解させ、一晩(20 h)静置した後に 60 ºC に加熱(7 h)した。その結果、デスリッピング反応は進行せず、ロタキサンは分解しないことが示唆された。

RCP 1-4 の合成(general method)

MMA (0.51 mL, 4.8 mmol)、AIBN (7.9 mg, 48 μmol)、[3]ロタキサン **A-3(a)** (108 mg, 48 μmol)を DMF (0.48 mL)に溶解させ、凍結脱気をした。この溶液をポリプロピレン製のシリンジに入れ、60 °Cで12時間加熱した。得られたゲルはクロロホルムとメタノールに交互に浸漬させることによって洗浄し、室温で1日乾燥させた後に真空中で1日乾燥することで**RCP-1** (0.576 g, 97%)を白色固体として得た。

同様の手法により、MMA(0.26 mL, 2.4 mmol)、AIBN (3.9 mg, 24 μmol)、[3]ロタキサン **A-3(a)** (108 mg, 48 μmol)、DMF(0.24 mL)を用いることで定量的に**RCP-2**を白色固体として得た。

また、BA(0.62 g, 4.8 mmol)、AIBN (7.9 mg, 48 μmol)、[3]ロタキサン **A-3(a)** (108 mg, 48 μmol)、DMF(0.48 mL)を用いることで**RCP-3** (0.64 g, 80%)を白色固体として得た。

また、MMA(0.11 mL, 1.0 mmol)、AIBN (1.6 mg, 10 μmol)、[3]ロタキサン**A-3(b)** (23 mg, 10 μmol)、DMF (0.1 mL)を用いることで**RCP-4** (90 mg, 73%)を白色固体として得た。

RCP–1: a white solid; T_{d5} 413 °C; T_g 58 °C; IR (KBr) 3431, 2996, 2951, 1730, 1654, 1517, 1479, 1449, 1433, 1389, 1270, 1243, 1194, 1150, 1062, 990, 965, 844, 752, 560 cm^{-1}.

RCP–2: a white solid; T_{d5} 339 °C; T_g 55 °C; IR (KBr) 3431, 3192, 2996, 2951, 1732, 1596, 1518, 1450, 1389, 1242, 1149, 1059, 989, 963, 844, 752, 667, 588, 484 cm^{-1}.
RCP–3: a white solid; T_{d5} 358 °C; T_g –46 °C; IR (KBr) 3444, 2960, 2937, 2872, 1736, 1456, 1397, 1373, 1253, 1166, 1121, 1063, 945, 846, 742 cm^{-1}.
RCP–4: a white solid; T_{d5} 340 °C; T_g 118 °C; IR (KBr) 3442, 2998, 2952, 1732, 1521, 1489, 1450, 1389, 1271, 1244, 1195, 1149, 1059, 988, 845, 752 cm^{-1}.

BA を用いる化学架橋体の合成

BA (1.2 g, 9.3 mmol)、IRGACURE® 500 (3.0 mg)、ジエチレングリコールジメタクリレート (6.0 μL, 23 μmol)を DMF (0.2 mL)に溶解させ、凍結脱気した。その後、溶液をガラスの鋳型に流し込み UV 光を 10 分間照射した。得られた溶媒不溶の固体をクロロホルムとメタノールに交互に浸漬させて洗浄し、室温で 1 日乾燥させた後に 1 日かけて真空加熱乾燥することで化学架橋されたゲル (0.85 g, 70%)を白色固体として得た。

RCP-1 の分解反応

あらかじめ DMF (7.0 mL)に浸漬し、膨潤させた **RCP-1** (10.6 mg)の混合溶液に TBACl (200 mg, 0.70 mmol)を加え、60 °C で 12 時間撹拌した。得られた溶液を濃縮し、メタノールに再沈殿した。得られた固体をろ取し、クロロホルムに溶解させた後に水で洗浄した。有機層を $MgSO_4$ で乾燥した後にろ過し、溶液を濃縮したのちに真空乾燥することでコポリマー **A-4** を白色固体として定量的に得た。

A-4'を用いる **RCP-1'**への再架橋反応

A-4' (300 mg)をジクロロメタン(500 μL)に溶解させ、軸成分 **A-2(a)** (9.1 mg, 18 μmol)を加えて 3 時間撹拌し、錯形成を進行させた。そこへ 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (3.3 mg, 8.9 μmol)、ジラウリン酸ジブチルすず (5.0 μL, 8.0 μmol)を 0 ºC で加え、室温で 12 時間反応させた。その結果、溶媒不溶の固体である **RCP-1'**を白色固体として定量的に得た。

参考文献

[1] a) F. Sanda, T. Endo, *Eco Ind.* **2001**, *6*, 18–26; b) F. Sanda, T.Endo, *Polym. Recycl.* **1998**, *3*, 159–163; c) T. Endo, F. Sanda, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *240*, 171–180.
[2] For a related review, see: C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adima, C.N. Bowman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2643–2653.

[3] For related reviews, see: a) T.Maeda, H.Otsuka, A. Takahara, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *31*, 581–604; b) T. Endo, A Sudo, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 4847–4858; c) S. D. Bergman, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 41 – 62; d) J.-M. Lehn, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814–831.

[4] X. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. B. Shen, S. R. Nutt, K. SHeran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.

[5] For related reviews, see: a) W. H. Binder, R. Zirbs in *Hydrogen Bonded Polymers* (Ed.: W. Binder), Springer, Berlin, **2007**, pp. 1–71; b) G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala in *Hydrogen Bonded Polymers* (Ed.: W. Binder), Springer, Berlin, **2007**, pp. 113–178.

[6] For related reviews, see: a) M.-O. M. Piepenbrock, G. O. Lioyd, N. Clarke, J. W. Steed, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1960–2004; b) M.Suzuki, K. Hanabusa, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 967–975; c) H. Maeda, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11274–11282; d) B. M. McKenzie, S. J. Rowan in *Molecular Recognition and Polymers: Control of Polymer Structure and Self-Assembly* (Eds: V. M. Rottelo, S. Thayuvanavan), Wiley, Hoboken, **2008**, pp. 157–178.

[7] a) O. Kretschmann, S. W. Choi, M. Miyauchi, I. Tomatsu, A. Harada, H. Ritter, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4468–4472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4361–4365; b) A. Hashidzume, T. Tomaru, A. Harada, *Polymer,* **2006**, *47*, 6011–6027; c) S. Tamesue, Y. Takashima, H. Yamaguchi, S. Shinkai, A. Harada, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7623–7626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7461–7464.

[8] For related reviews, see: a) K. Mayumi, K. Ito, *Polymer* **2010**, *51*, 959–967; b) T.Takata, in *Bottom-Up Nanofabrication Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films, Vol. 2* (Eds: K. Ariga, H. S. Nalwa). American Scientific Publications, New York, **2009**, pp. 312–328; c) G. Wenz, B.-H. Han, A. Mueller, *Chem. Rev.* **2006**, *38*, 1–20; e) A. Harada, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 5113–5119; f) F. Huang, H. W. Gibson, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *44*. 982–1018

[9] a) T. Oku, Y. Furusho, T. Takata, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 984–987; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 966–969; b) T. Bilig, T. Oku, Y. Furusho, Y. Koyama, S. Asai, T. Takata, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8496–8503.

[10] P. R. Ashton, I. Baxter, M. C. T. Fyfe, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2297–2307.

[11] Y. Kohsaka, K. Nakazono, Y. Koyama, S. Asai, and T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4872–4875.

[12] K. Iijima, Y. Kohsaka, Y. Koyama, K. Nakazono, S. Asai, and T. Takata, *Polym. J.* **2014**, *46*, 67–72.

測定機器及び試薬・溶媒

■　測定機器

NMR スペクトル

JEOL AL-400 spectrometer

BRUKER SPECTROSPIN 300

Bruker biospin·AVANCE III HD500

IR スペクトル

JEOL FT/IR–460 plus spectorometer

MS スペクトル

Shimadzu AXIMA–CFR mass spectrometer (MALDI–TOF MS)

BRUKER microTOFII (ESI–TOF MS, 測定は東京工業大学技術部すずかけ台分析支援センターに依頼)

分析 SEC

(装置)

東ソー　HLC–8120GPC

東ソー　UV–8011 (UV 検出器)

viscotek Datamanager DM 400 (RI 検出器)

(カラム)

TSK guard column H_{XL}-L (Guard column)

TSKgel G2000H_{XL}

TSKgel GMH_{XL}

融点測定

MELTING POINT APPARATUS SMP3 (Stuart Scientific, Staffordshire, UK)

熱分析

Shimadzu DSC-60 (示差走査熱量測定)

Shimadzu TGA-50 (熱重量測定)

力学物性測定

Anton Paar MCR302 (治具：PP25) (動的粘弾性試験)

Shimadzu EZ-L 500N (引張試験)

SHIMADZU EZ graph (ロードセル ：50 N) (引張試験)

打抜刃 (No. 7, KOBUNSHI KEIKI CO., LTD.) (引張試験片作成)

UV 照射装置

USHIO Optical Modulex (電源)

USHIO INC. OPM2-250H (照射装置)

■ 溶媒・試薬

溶媒

以下に示す溶媒は市販の１級品を原則としてそのまま使用した。括弧内は章末に示す試薬メーカーの略号に対応する。

アセトン（関）

ジエチルエーテル（メ）

ヘキサン（関）

DMSO（和）

THF（ナ）（和）

ピリヂン（高）

メタノール（ナ）

アセトニトリル（関）

酢酸エチル（関）

DMF（和）

クロロホルム（信）

ジクロロメタン（旭）

4-メチルピリヂン（東）（和）

エタノール（甘）

NMR 測定用重水素化溶媒は以下のものを用いた。

$CDCl_3$ （関）（AC）（eu）

DMSO-d_6 （eu）

D_2O （eu）

無水 DMF と記載がある場合、以下の溶媒を用いた。

無水 DMF： *N*,*N*-dimethylformamide, anhydrous (99.8%) （A）

ジクロロメタンは、あらかじめ以下の処理で精製して用いた。

ジクロロメタン：一級ジクロロメタン（旭）に塩化カルシウムを加え 1 時間撹拌したのちにろ過し、あらかじめ乾燥したモレキュラーシーブス(4Å)で一晩乾燥させた。

THF : THF (脱水) (和)にあらかじめ乾燥したモレキュラーシーブス(4Å)を加え、一晩乾燥させたものを用いた。

水は、以下の処理で精製して用いた。

水：EYELA STILL ACE SA-2100A で蒸留して用いた。

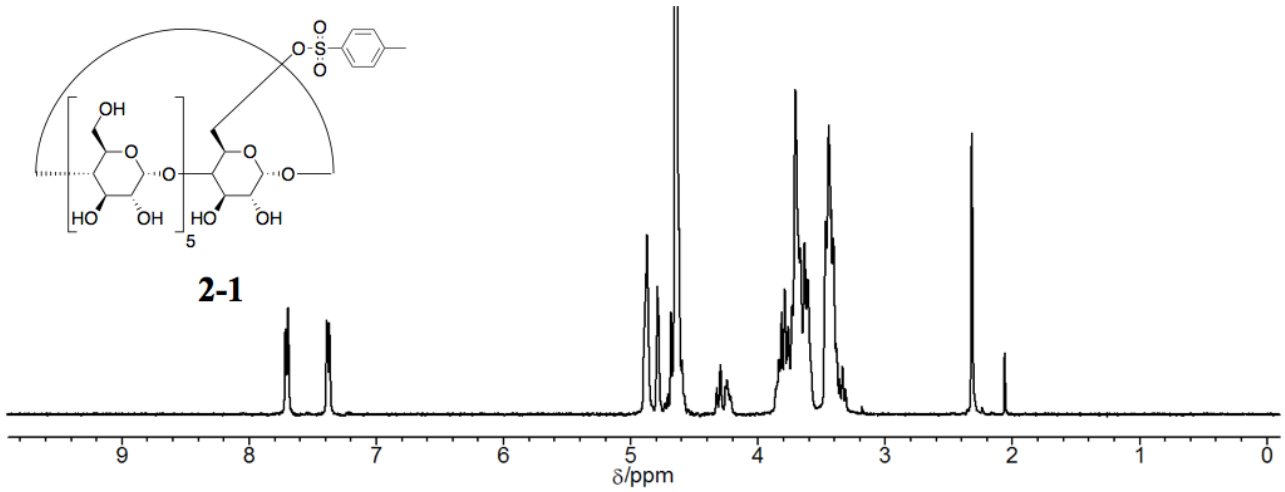
試薬

シリカゲルカラムクロマトグラフィーは Silica Gel 60 (球状)（関）を使用した。また、逆相カラムクロマトグラフィーには Cosmosil 75C_{18}-PREP（ナ）を使用した。また、シクロデキストリンは全て純正化学製のものを使用した。*N*,*N*-ジメチルアクリルアミドおよび 2-ヒドロキシエチルアクリレートはアルミナカラムに通して用いた。*N*-イソプロピルアクリルアミドは *n*-ヘキサンから再結晶して用いた。その他、実験項に特に記載がない限り、市販の試薬をそのまま用いた。

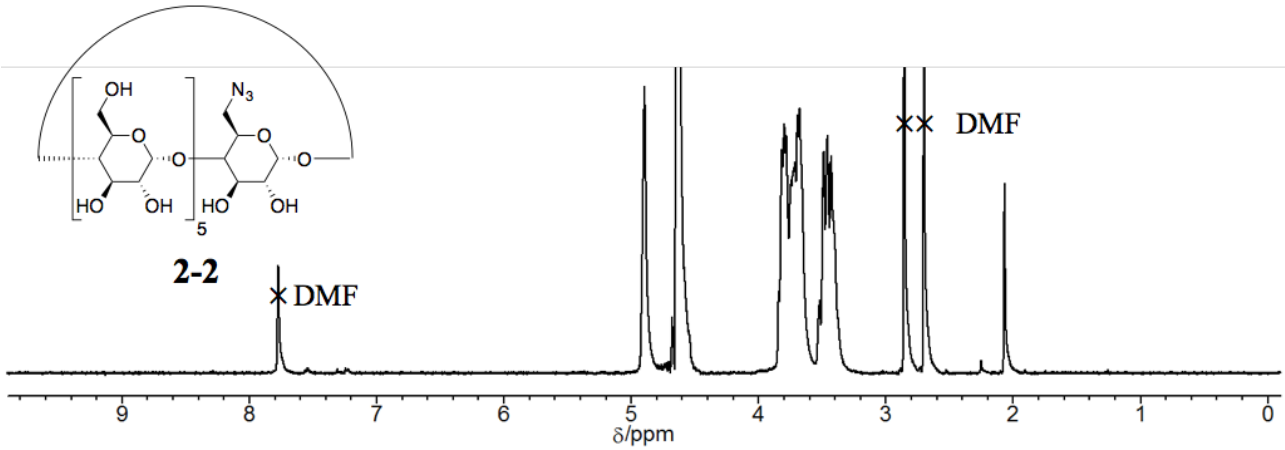
試薬会社を表す省略記号は以下のように対応している。

（関）	関東化学	（メ）	メルク	（和）	和光純薬工業
（信）	信越化学	（ナ）	ナカライテスク	（旭）	旭硝子
（高）	高橋純薬	（東）	東京化成工業	（甘）	甘糖化学産業
（AC）	ACROS	（eu）	euriso-top	（A）	Sigma–Aldrich

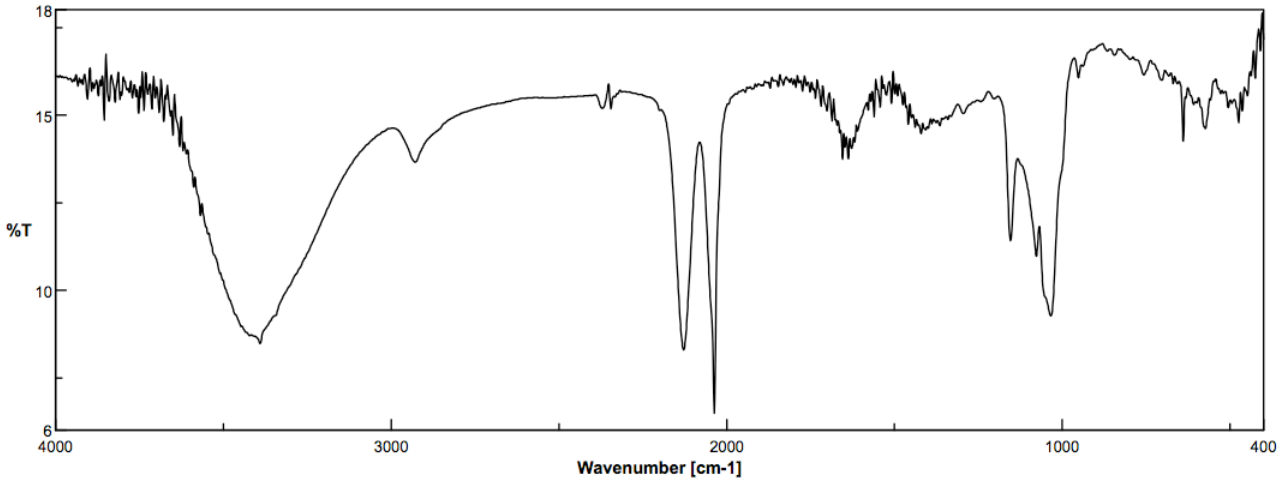
スペクトルチャート
および
その他の測定データ



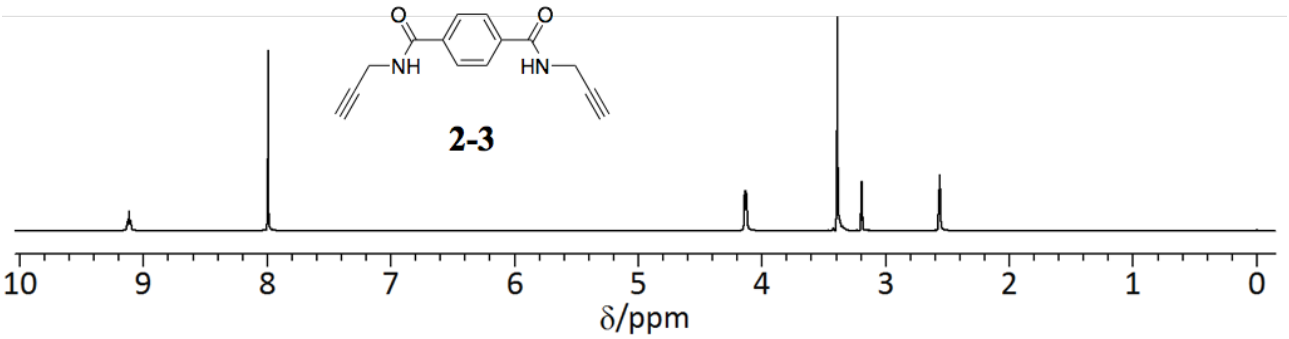
^{1}H NMR spectrum of **2-1** (400 MHz, 298 K, D_2O).



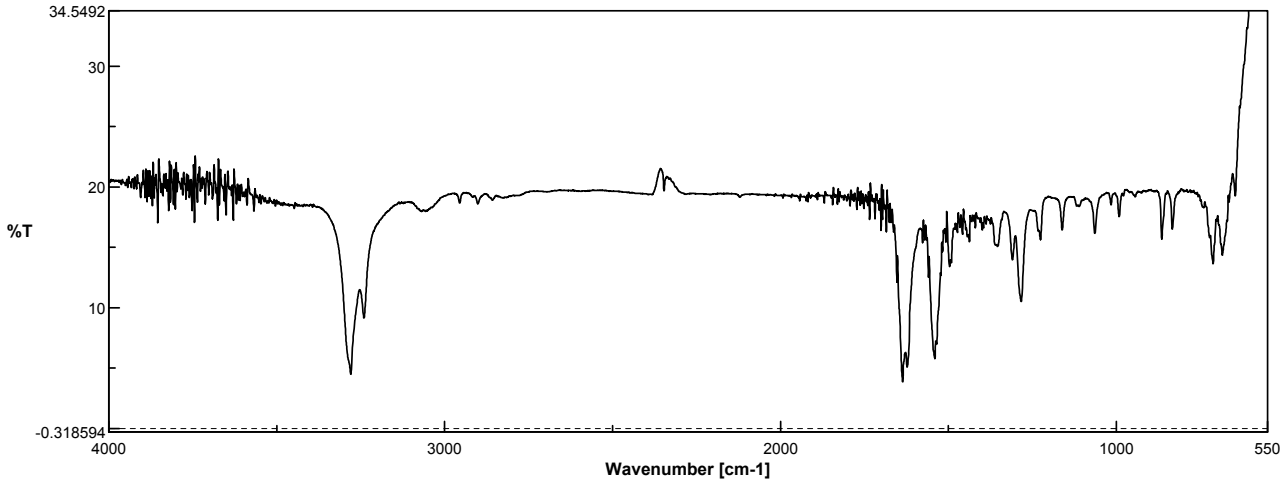
^{1}H NMR spectrum of **2-2** (400 MHz, 298 K, D_2O).



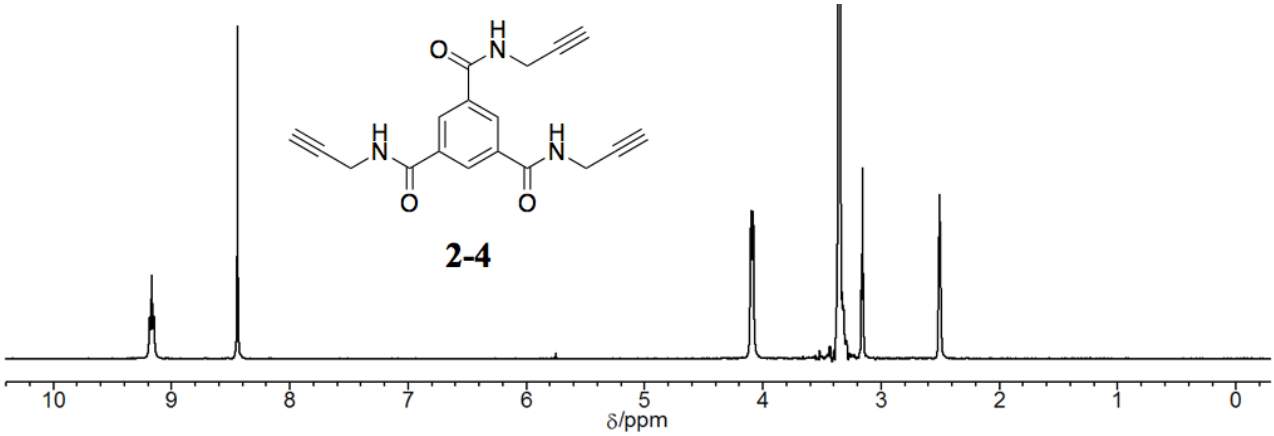
IR spectrum of **2-2** (KBr).



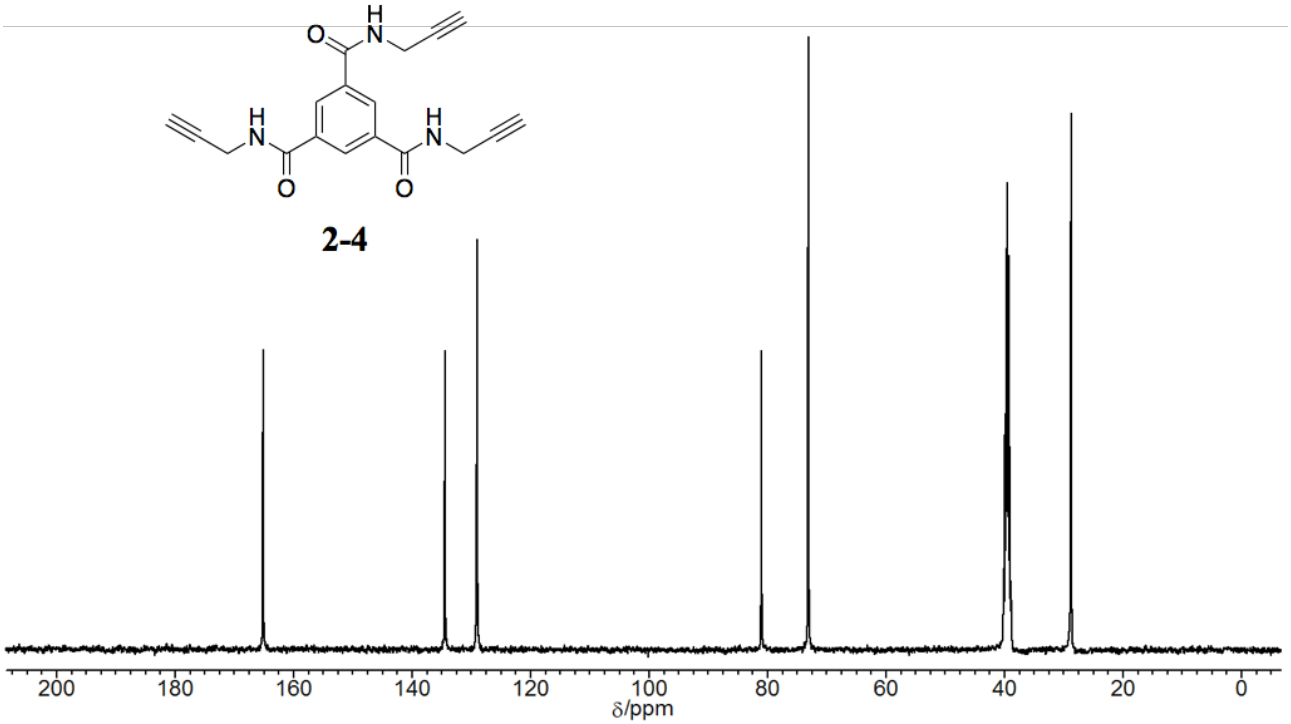
^{1}H NMR spectrum of **2-3** (400 MHz, 298 K, DMSO-d_6).



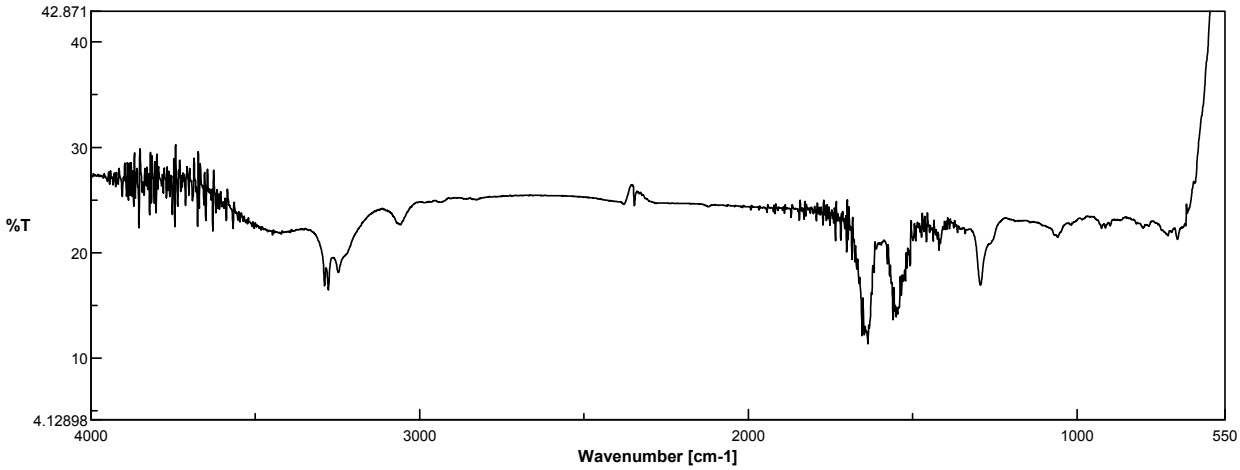
IR spectrum of **2-3** (KBr).



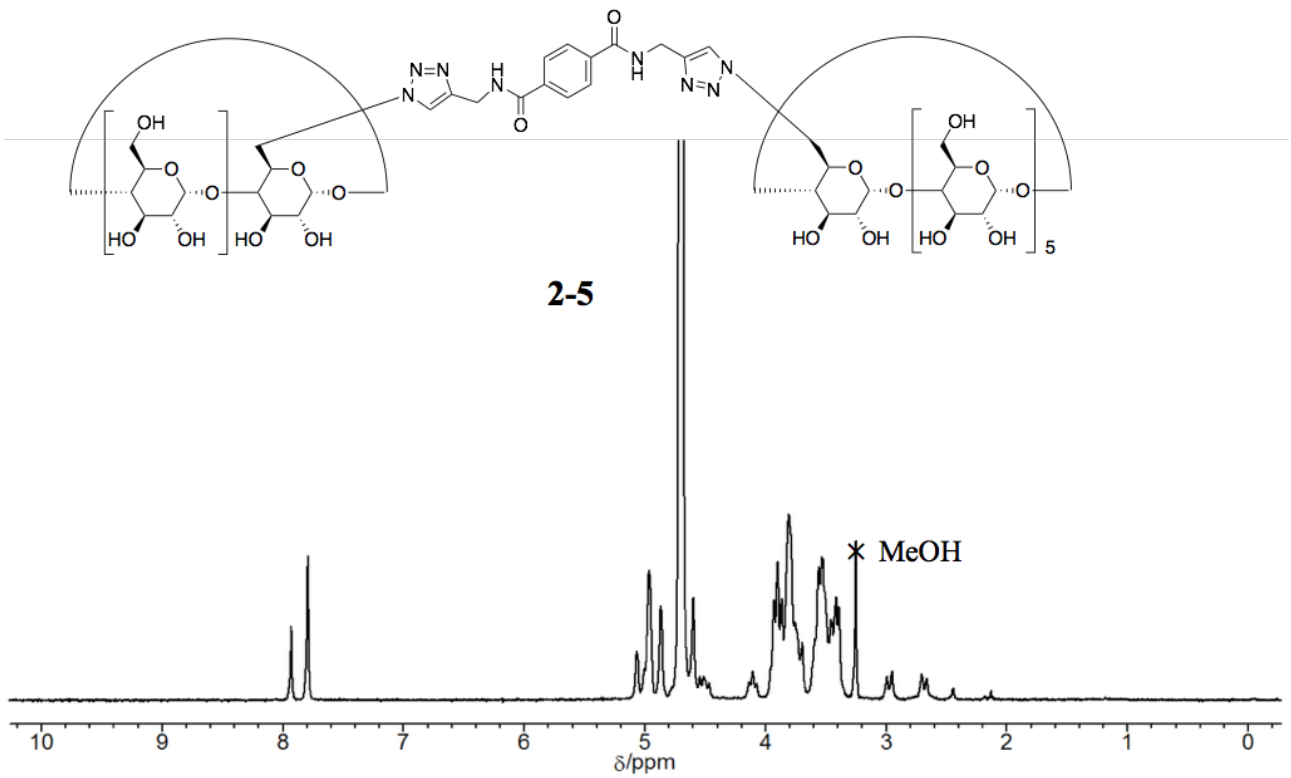
^{1}H NMR spectrum of **2-4** (300 MHz, 298 K, DMSO-d_6).



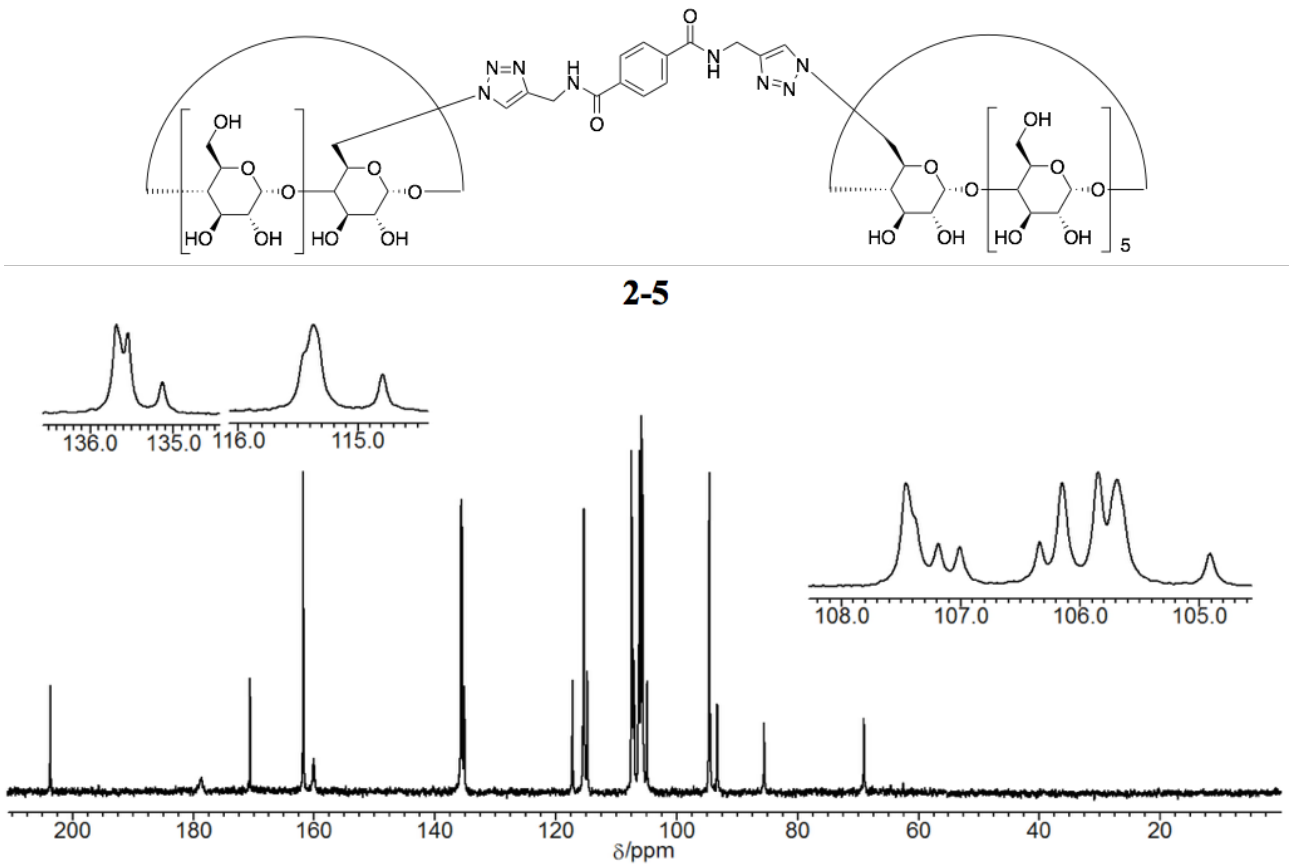
^{13}C NMR spectrum of **2-4** (100 MHz, 298 K, DMSO-d_6).



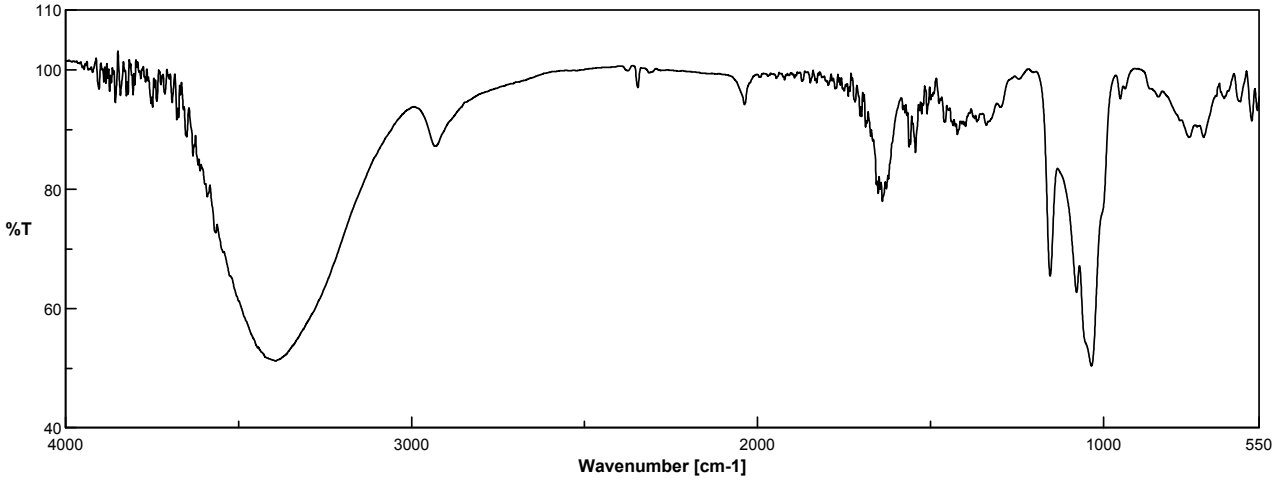
IR spectrum of **2-4** (KBr).



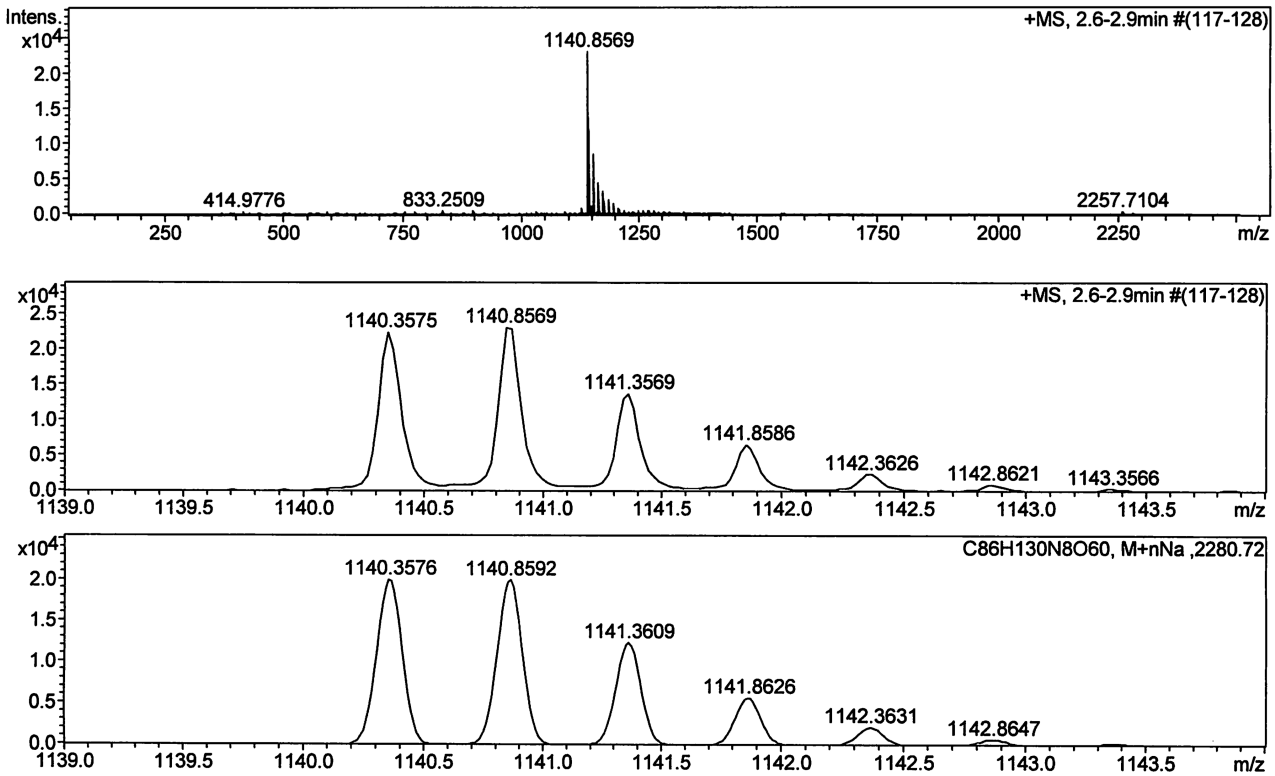
^{1}H NMR spectrum of **2-5** (300 MHz, 298 K, D_2O).



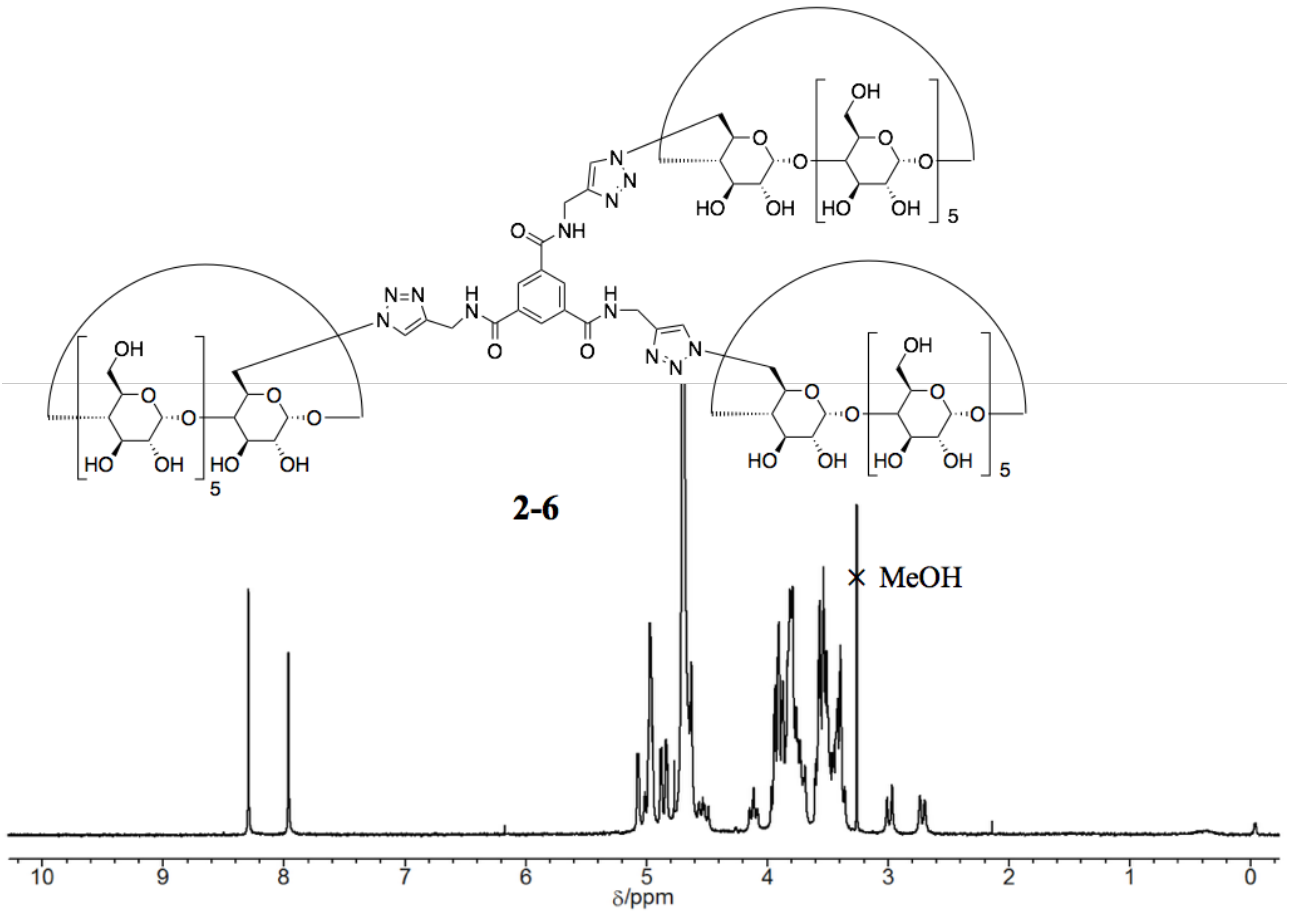
^{13}C NMR spectrum of **2-5** (100 MHz, 298 K, D_2O).



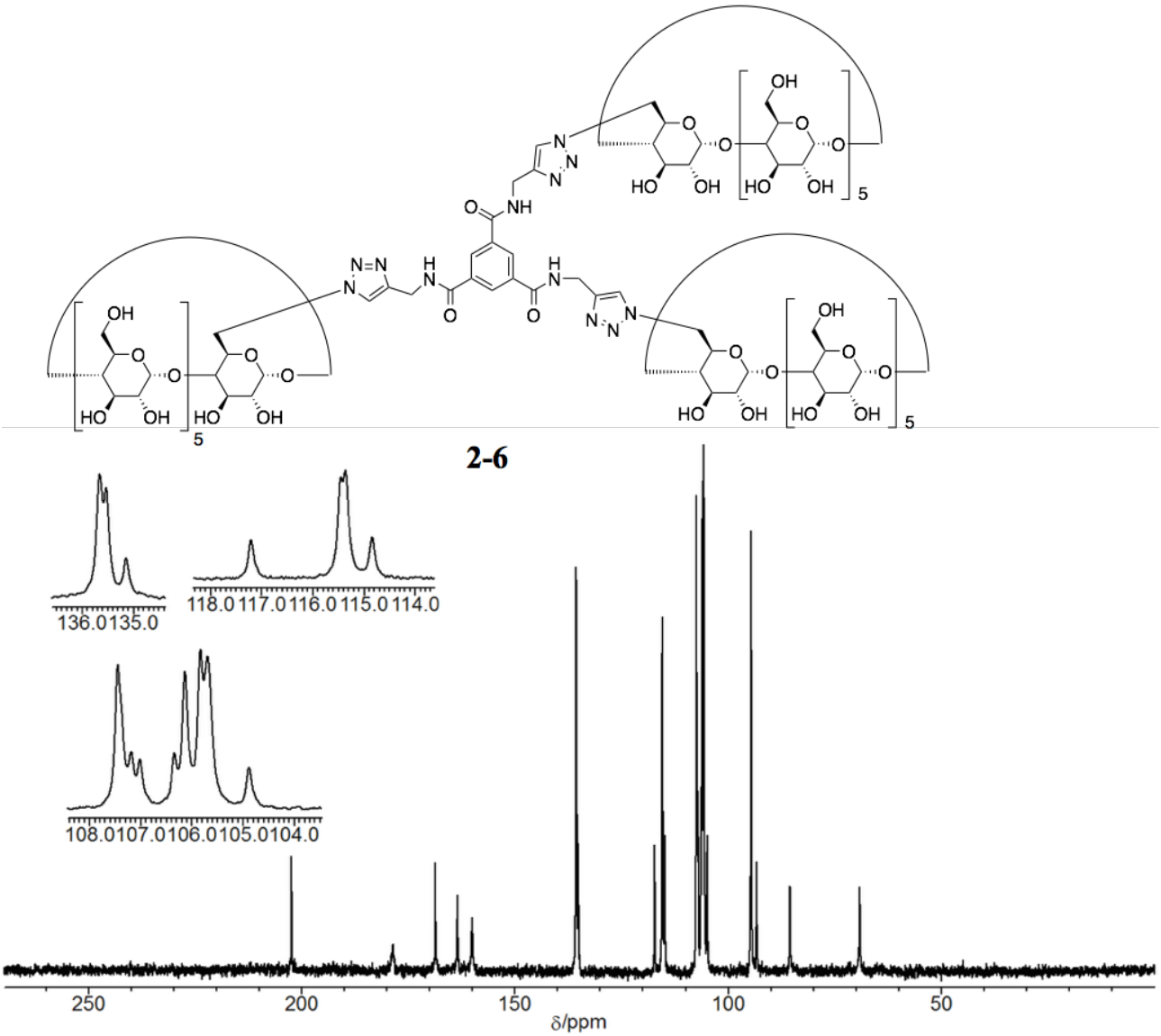
IR spectrum of **2-5** (KBr).



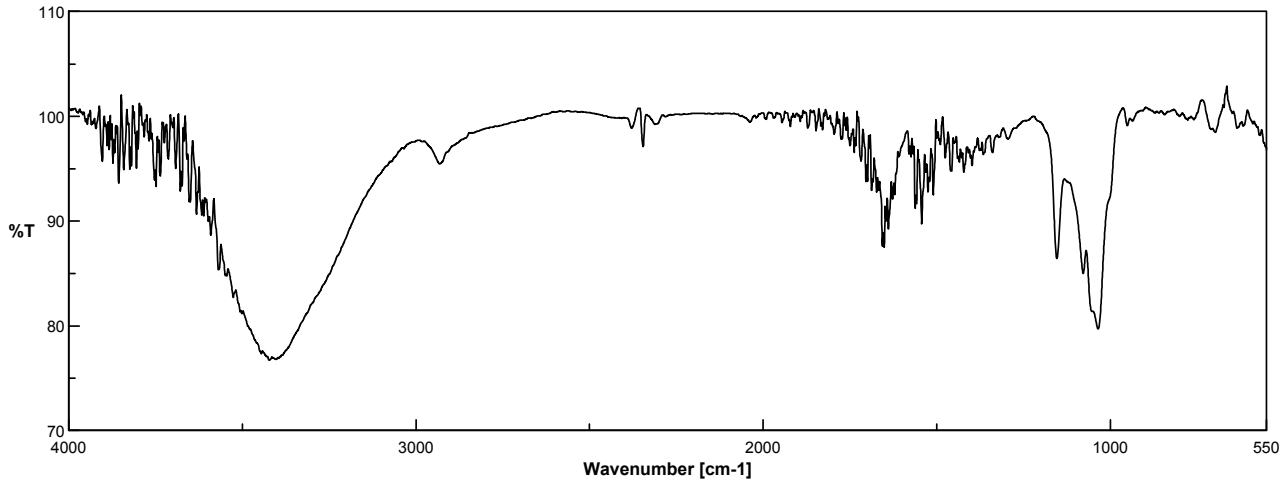
ESI–TOF MS spectra of **2-5** (upper: obtained spectrum (extended), middle: obtained (enlarged), and lower: expected (enlarged)).



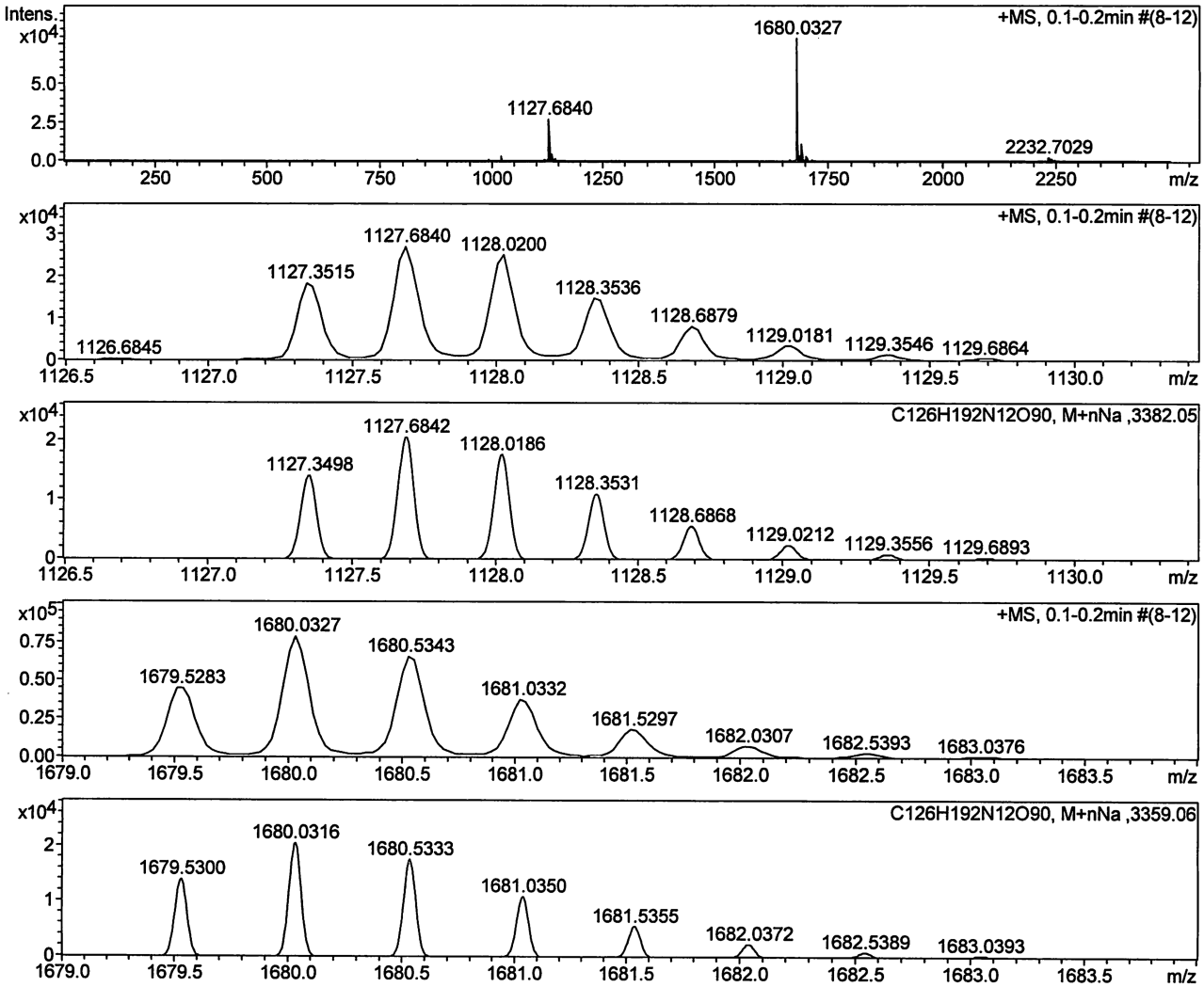
^{1}H NMR spectrum of **2-6** (300 MHz, 298 K, D_2O).



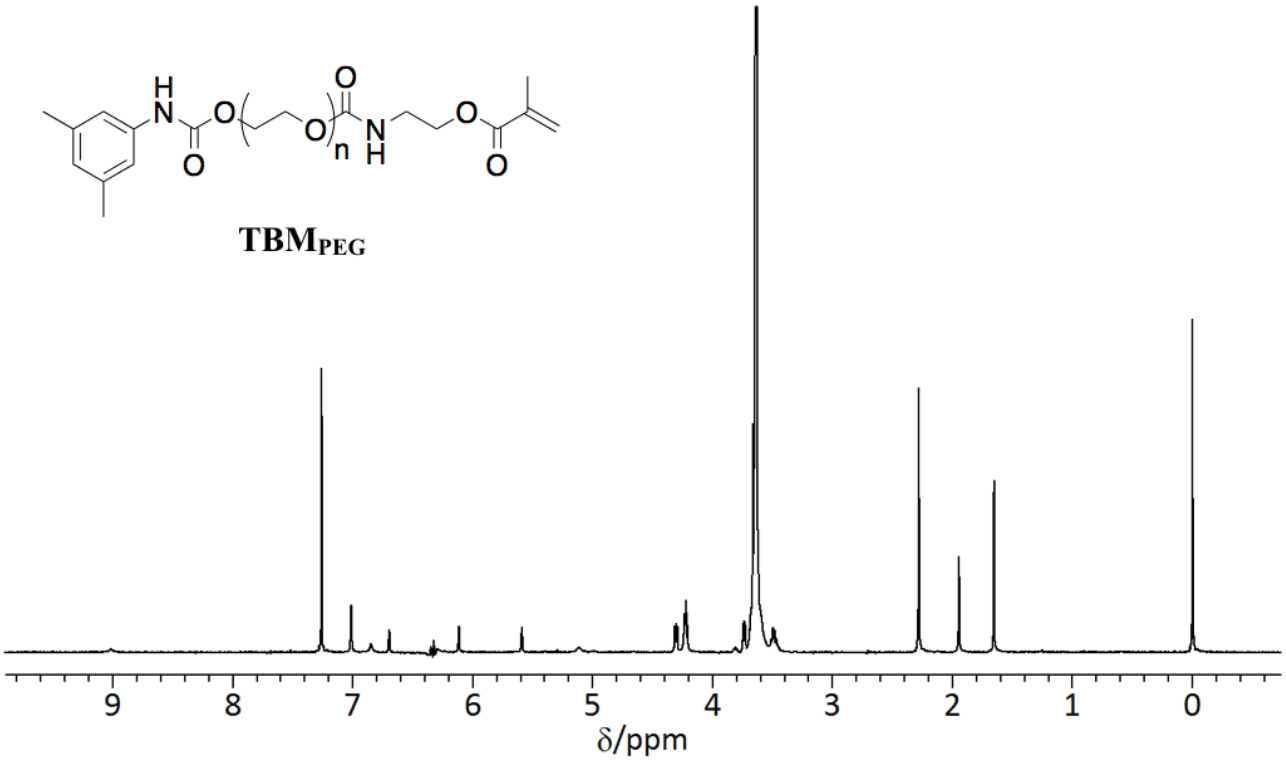
^{13}C NMR spectrum of **2-6** (100 MHz, 298 K, D_2O).



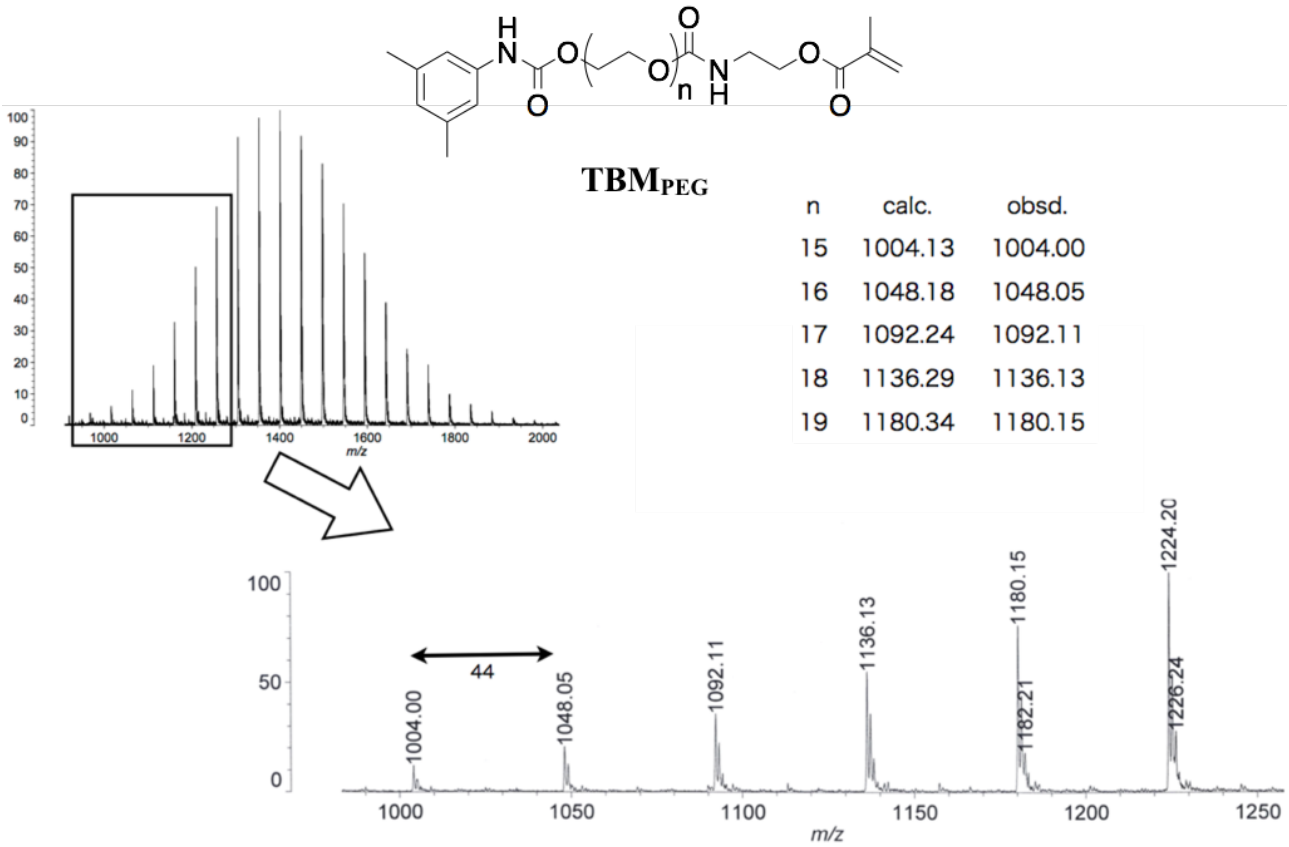
IR spectrum of **2-6** (KBr).



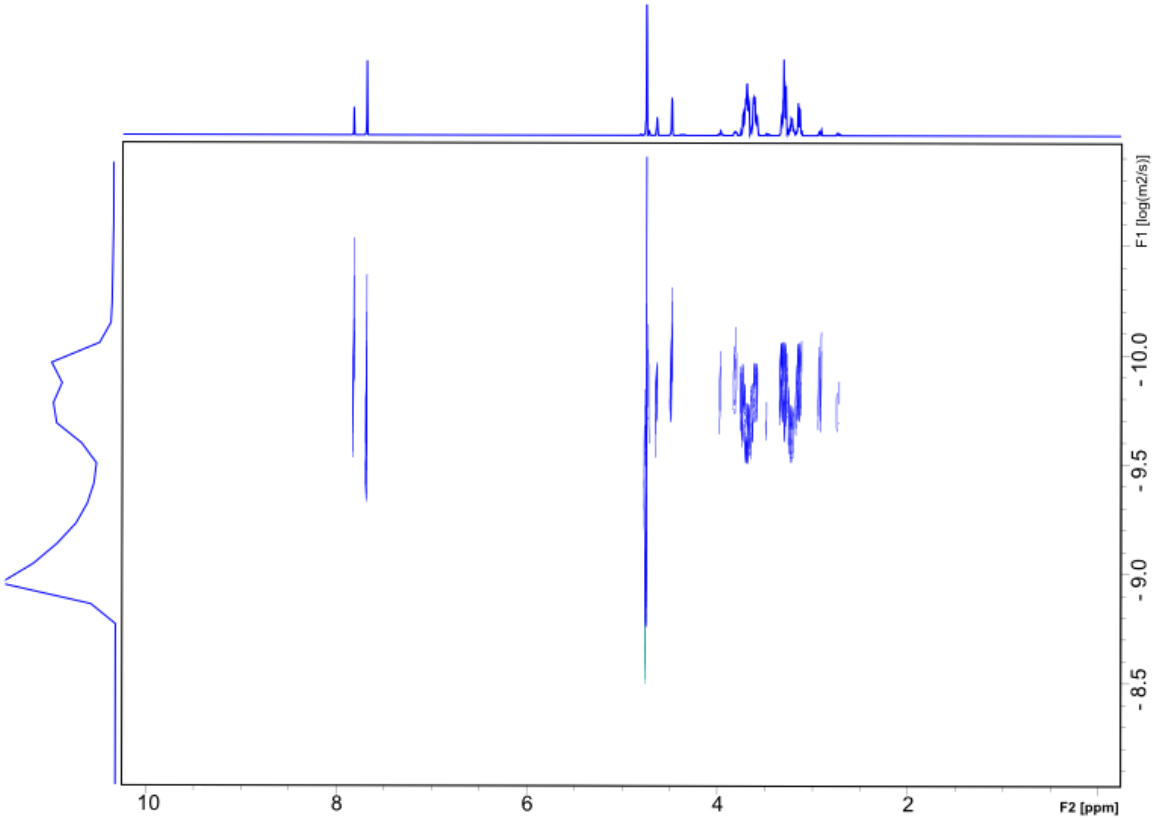
ESI–TOF MS spectra of **2-6** (upper: obtained spectrum (extended), middle: obtained (enlarged), and lower: expected (enlarged)).



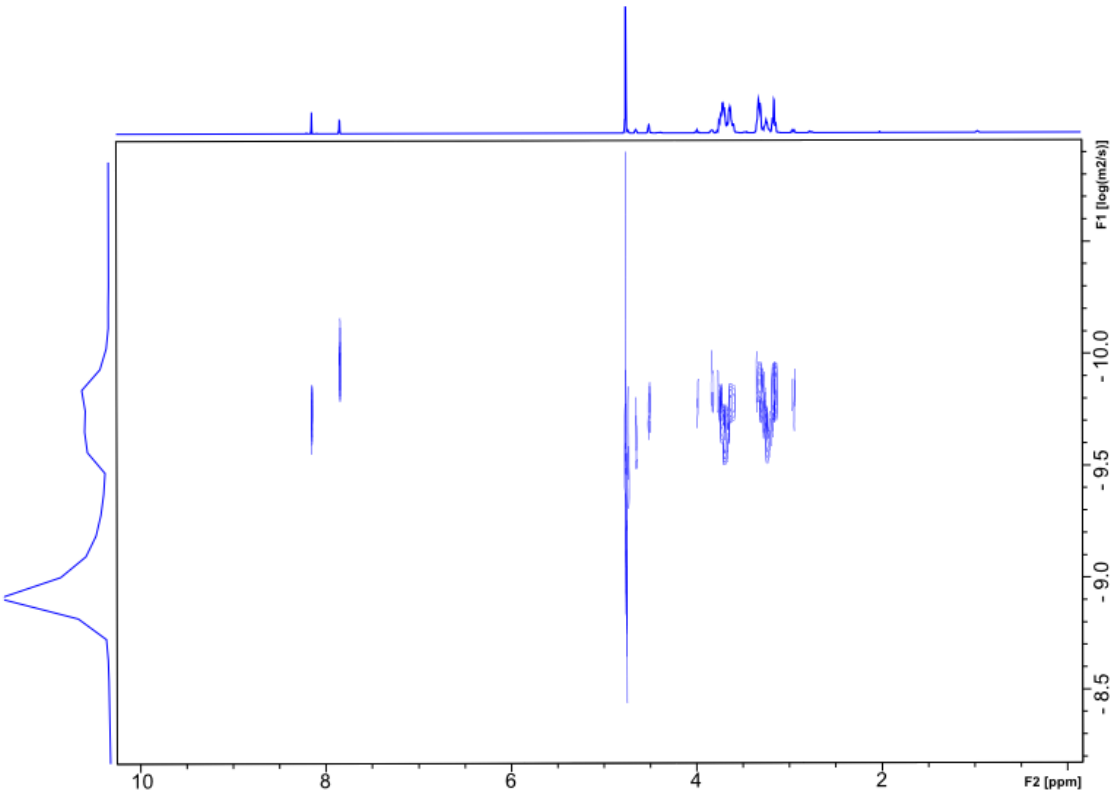
^{1}H NMR spectrum of **TBM$_{PEG}$** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



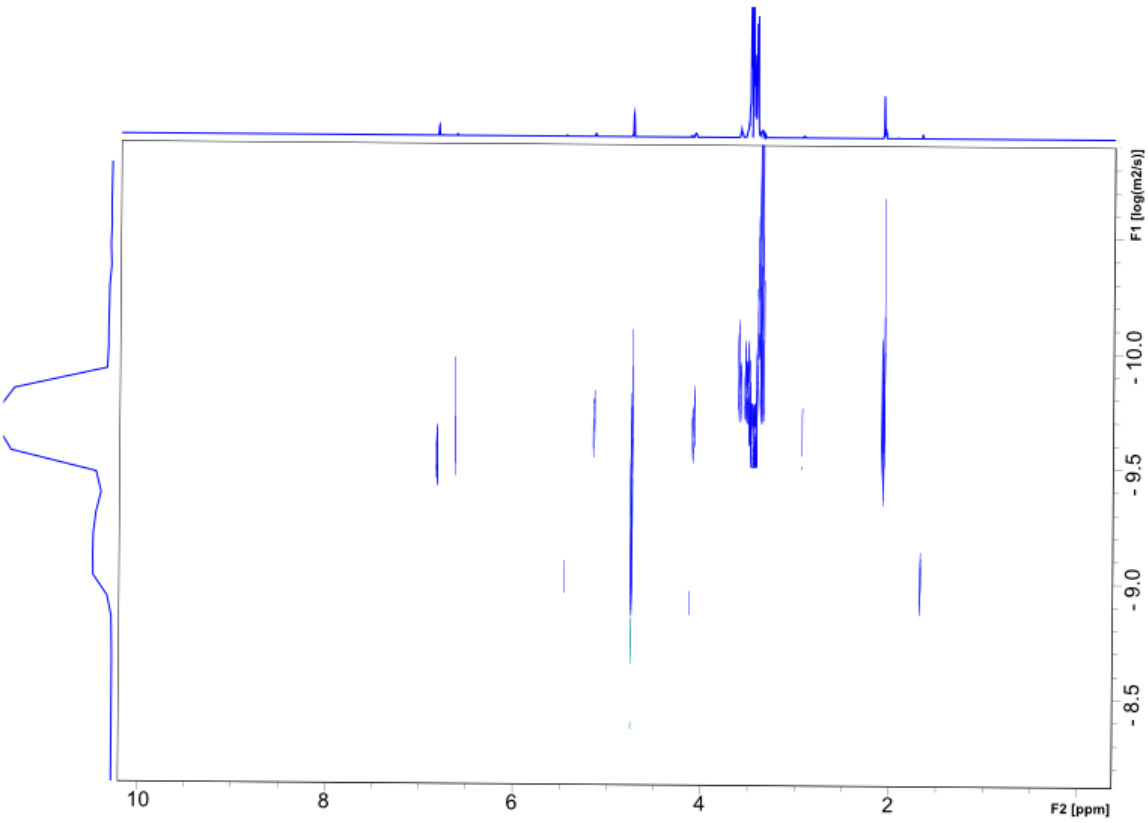
MALDI-TOF MS spectrum of **TBM$_{PEG}$** (matrix: dithranol; mode:reflectron).



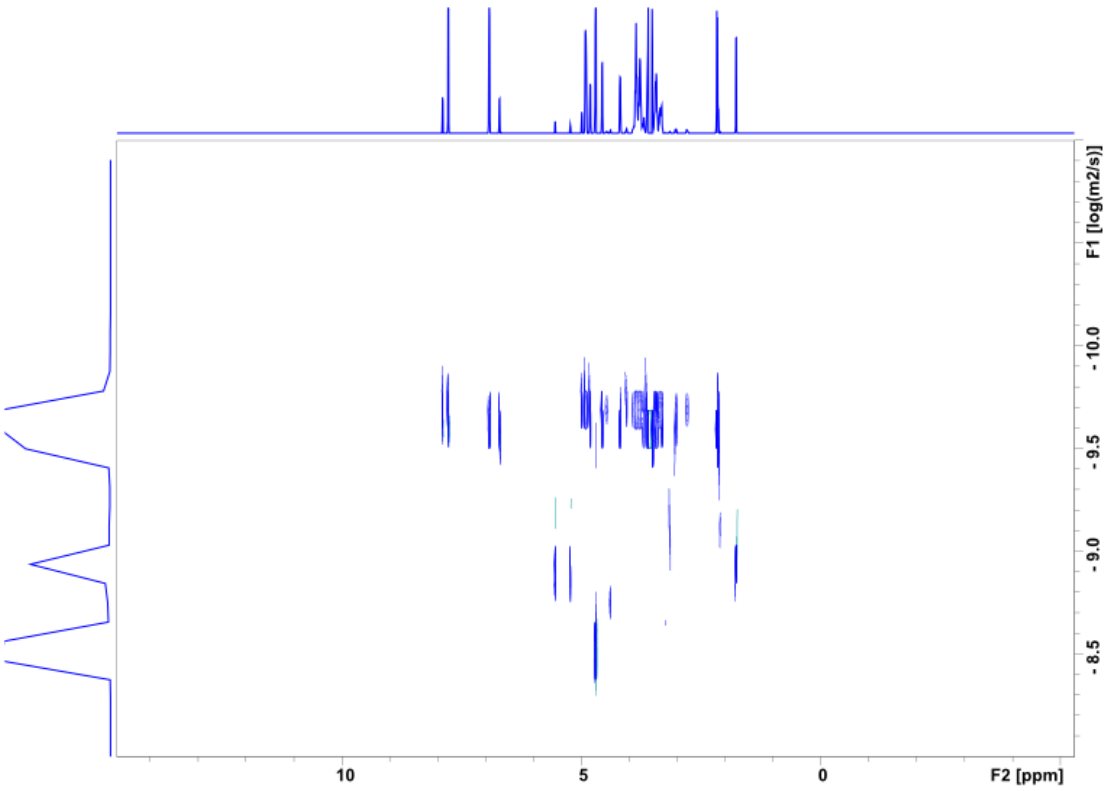
DOSY NMR spectrum of **2-5** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



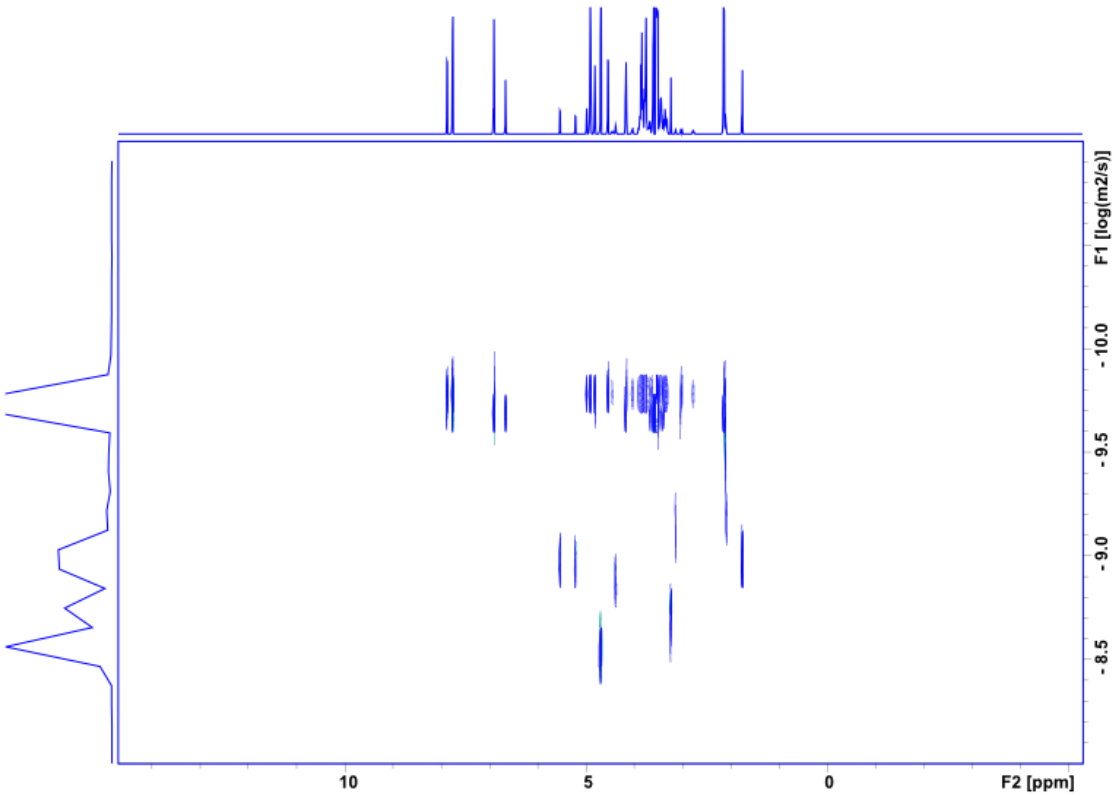
DOSY NMR spectrum of **2-6** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



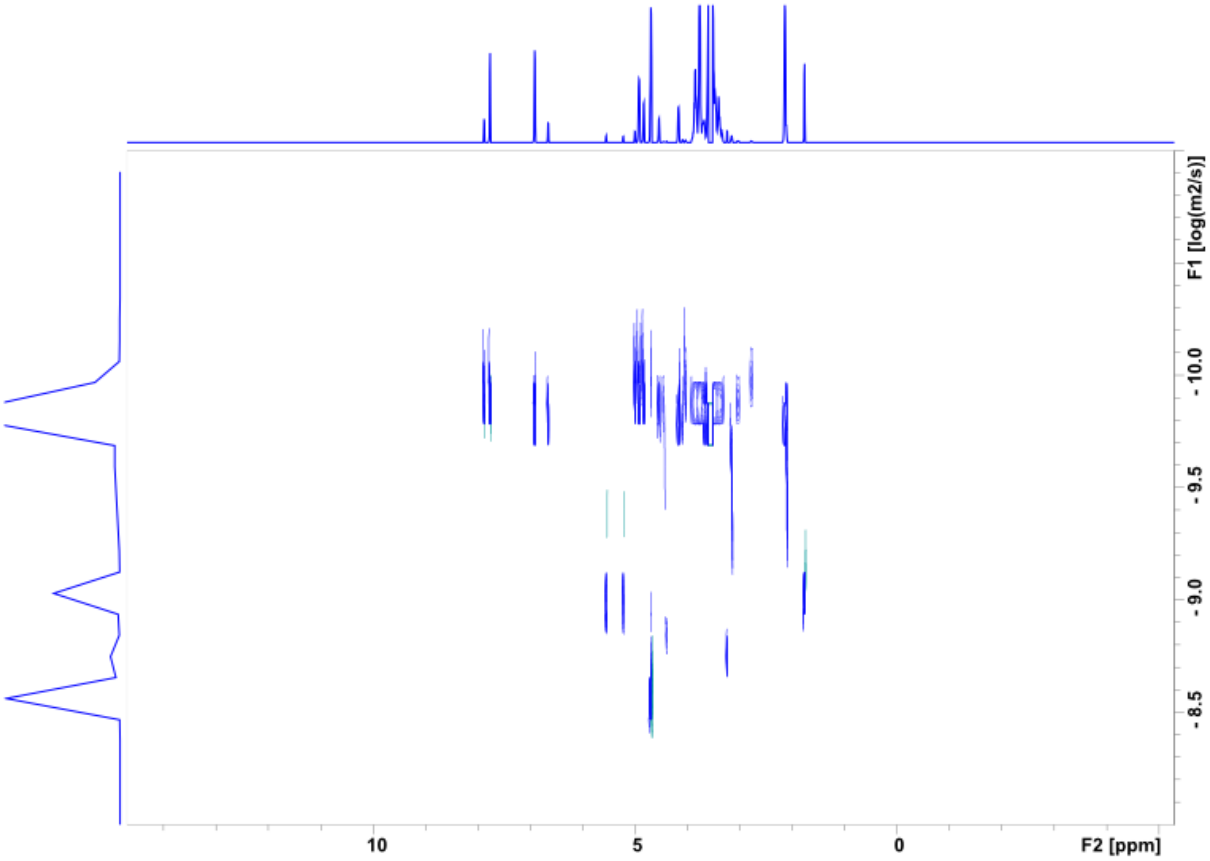
DOSY NMR spectrum of **TBM$_{PEG}$** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



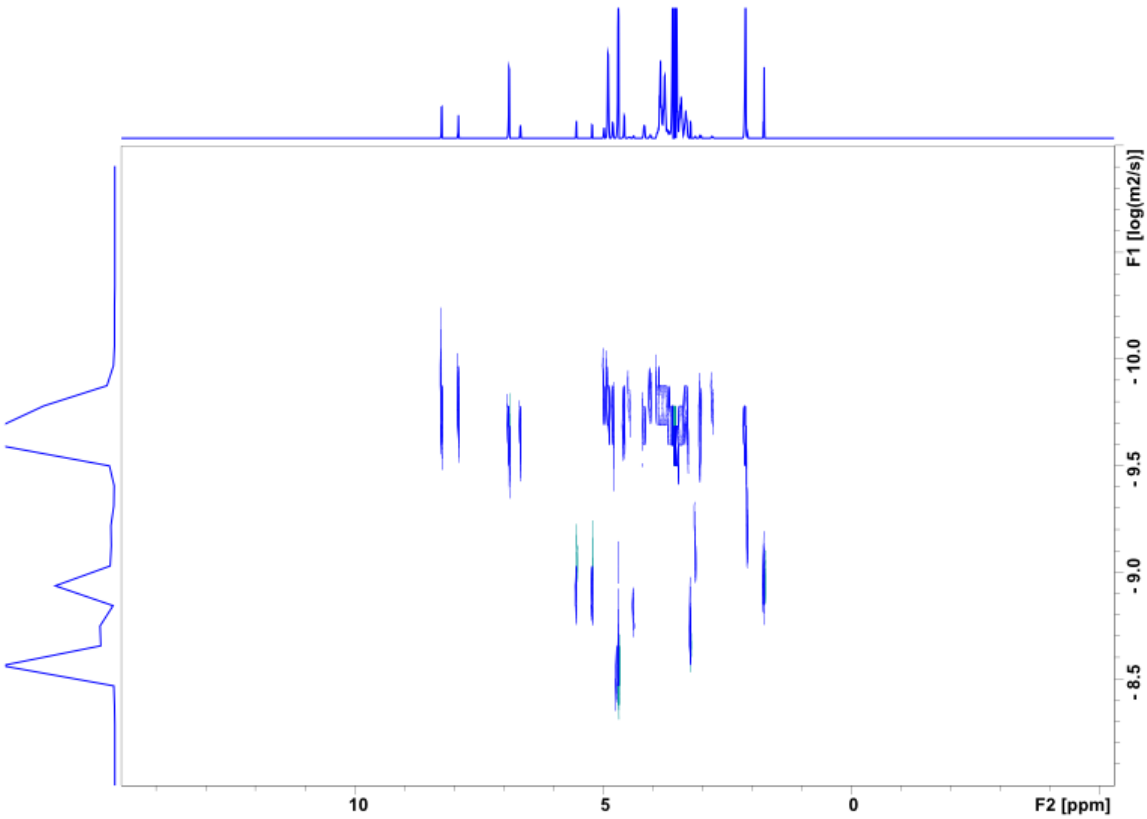
DOSY NMR spectrum of **VSCα^2-1** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



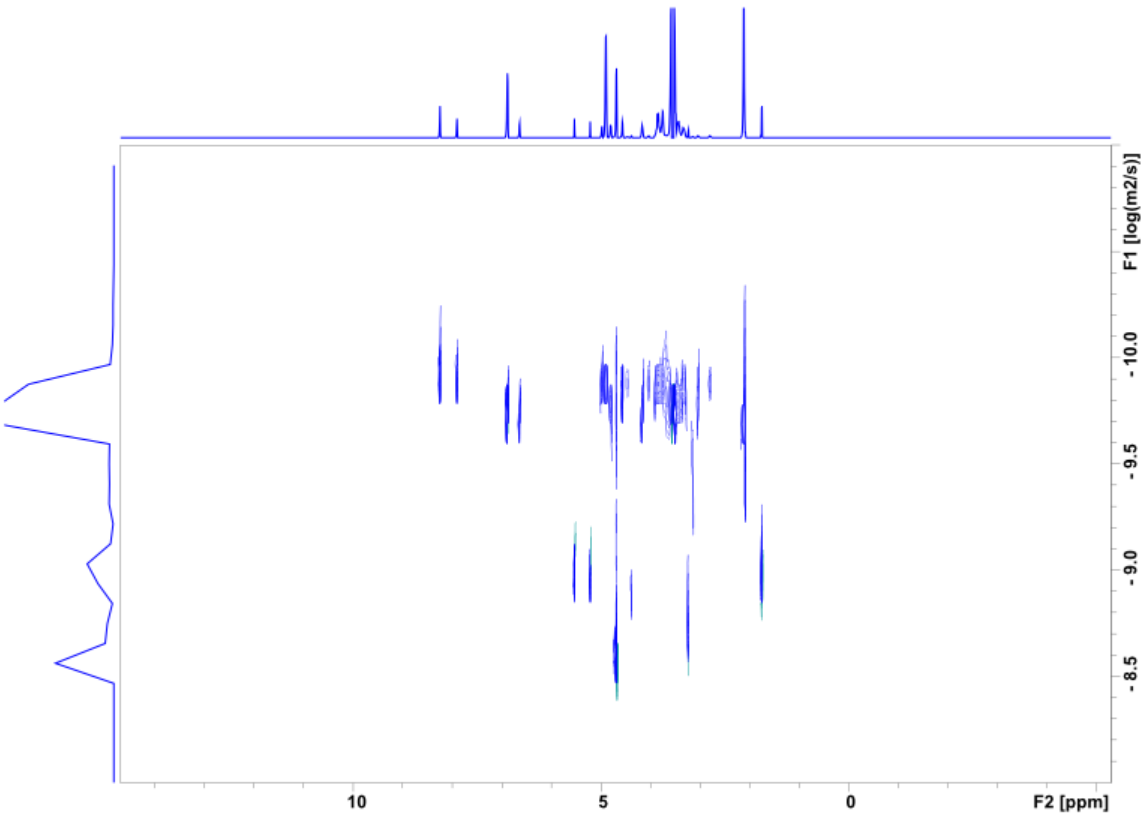
DOSY NMR spectrum of **VSCα²-2** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



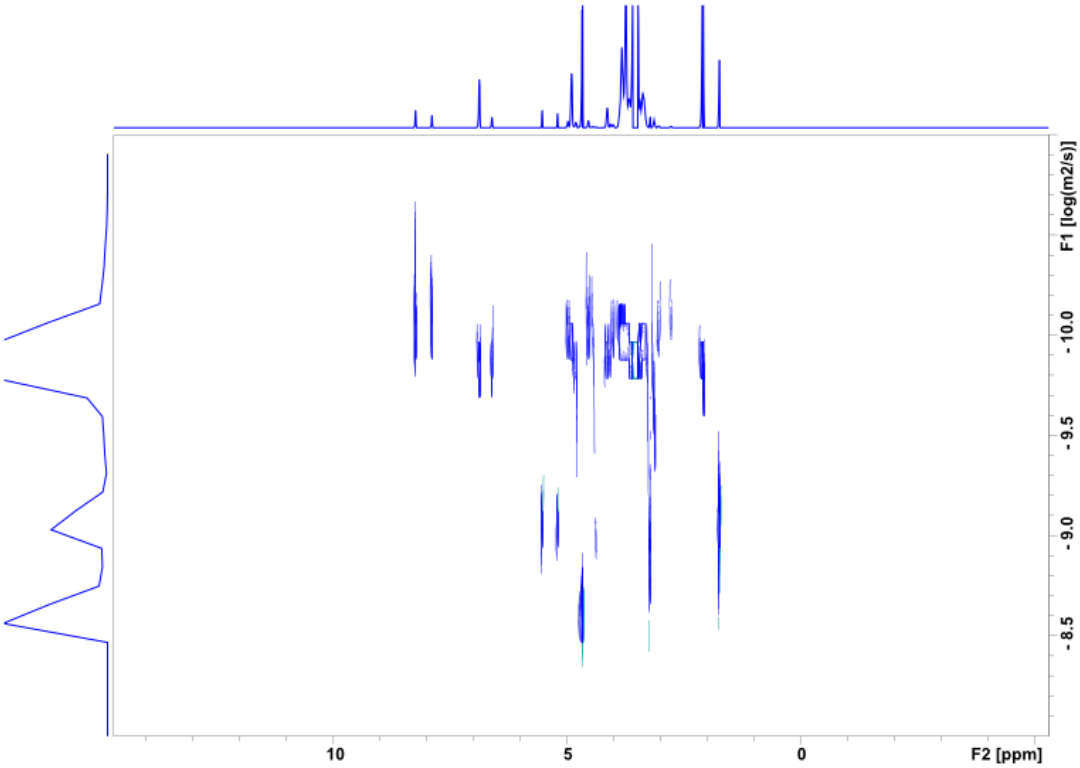
DOSY NMR spectrum of **VSCα²-3** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



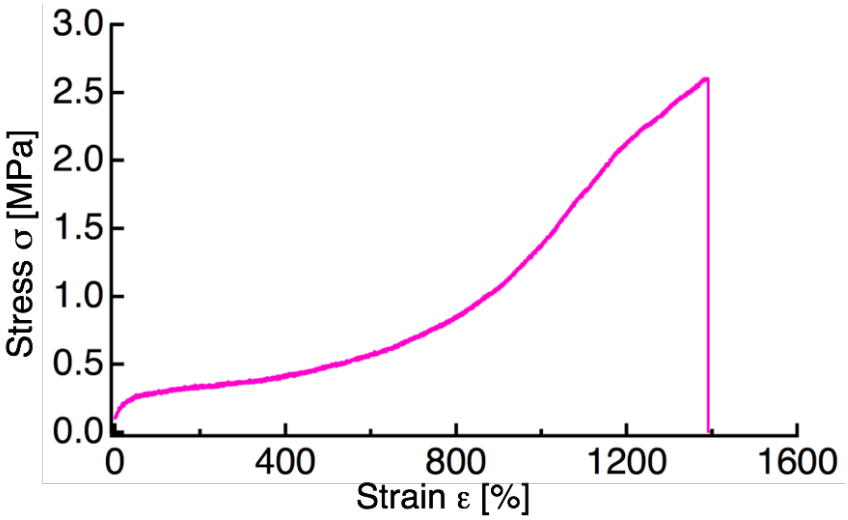
DOSY NMR spectrum of **VSCα^3-1** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



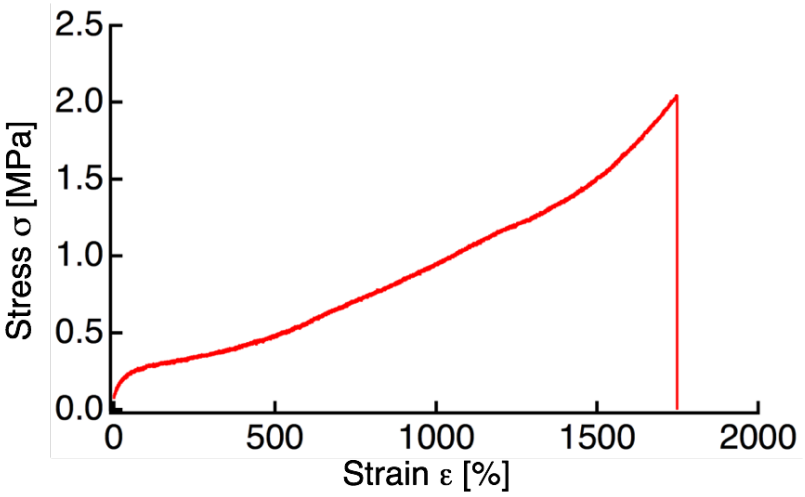
DOSY NMR spectrum of **VSCα^3-2** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



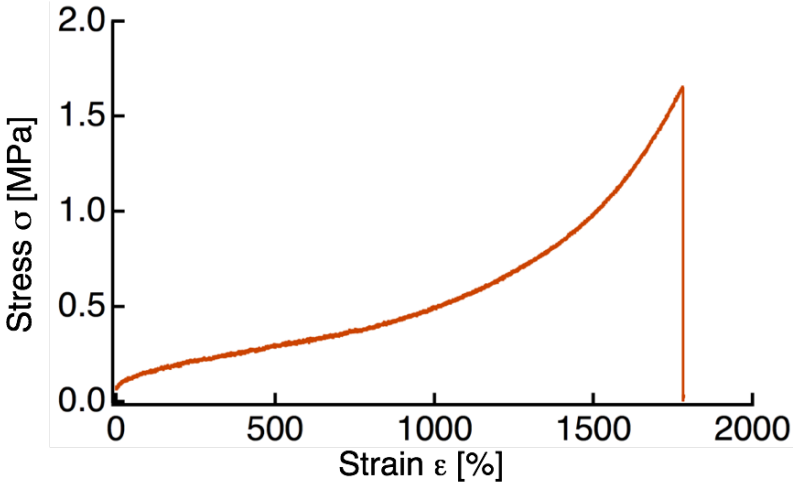
DOSY NMR spectrum of **VSCα^3-3** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



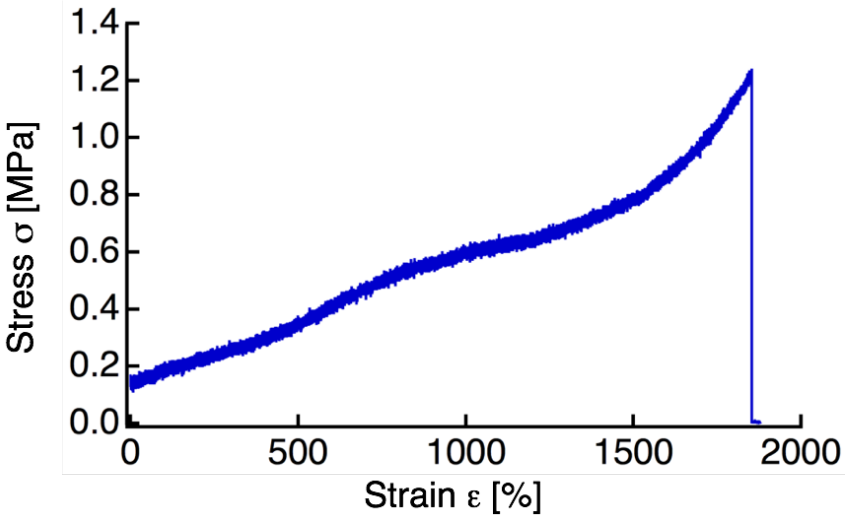
S-S curve of **RCPα^2-0.2** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



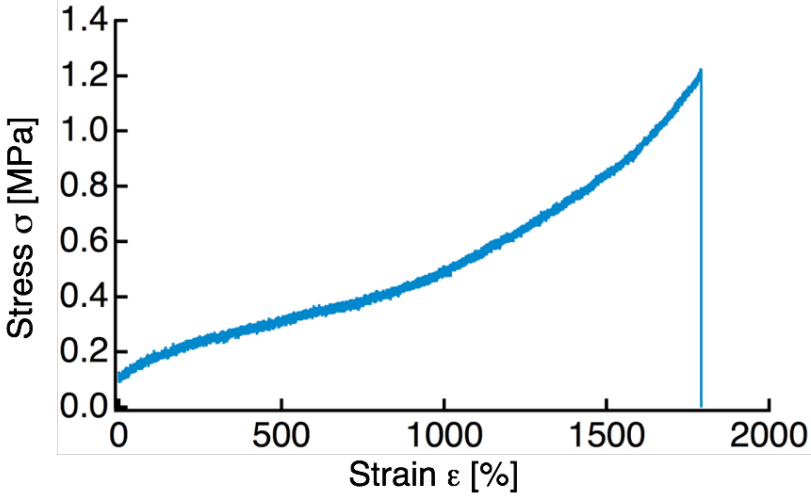
S-S curve of **RCPα²-0.3** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



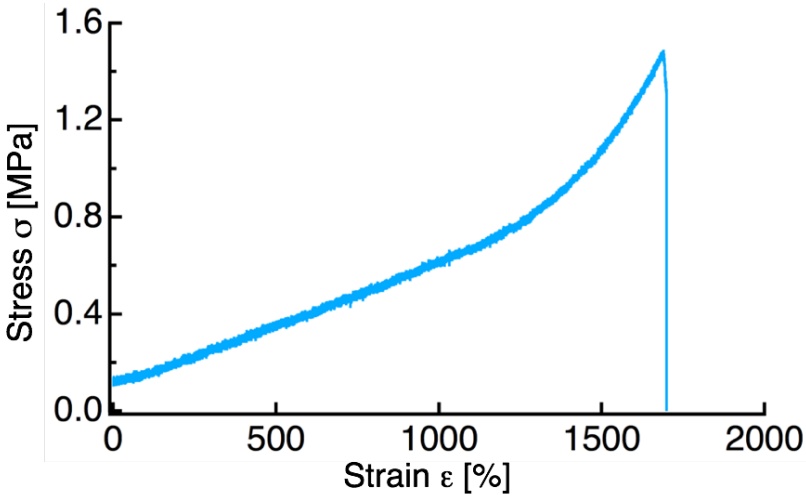
S-S curve of **RCPα²-0.5** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



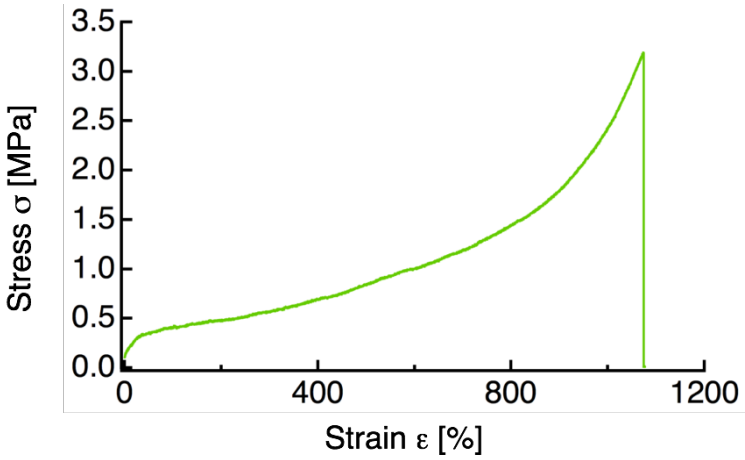
S-S curve of **RCPα³-0.2** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



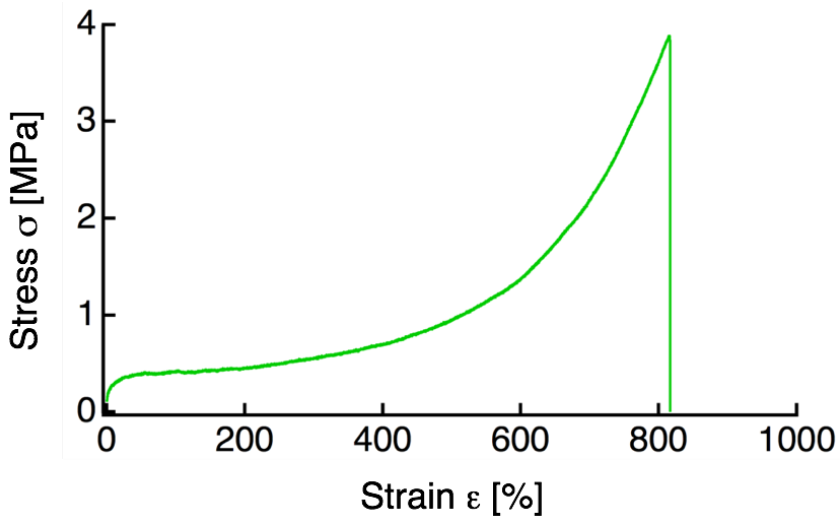
S-S curve of **RCPα³-0.3** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



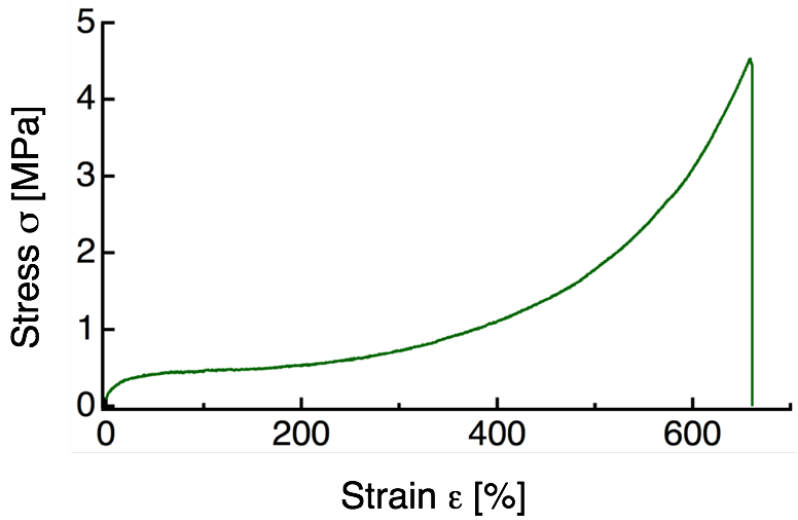
S-S curve of **RCPα³-0.5** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



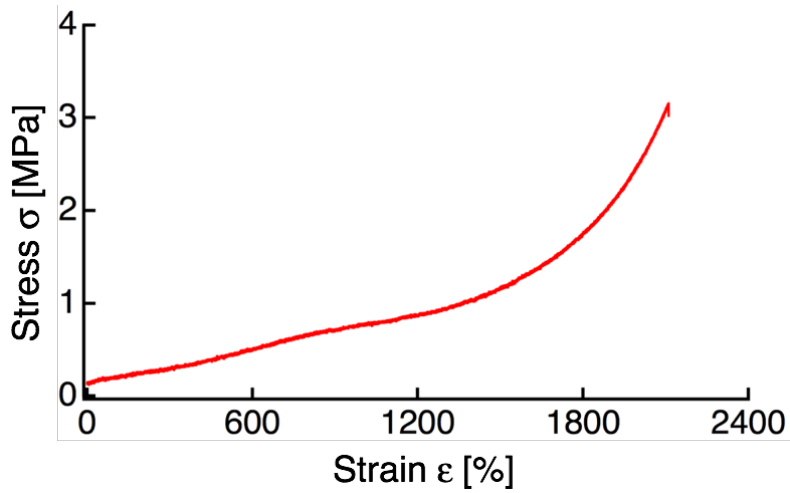
S-S curve of **CCP-0.2** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



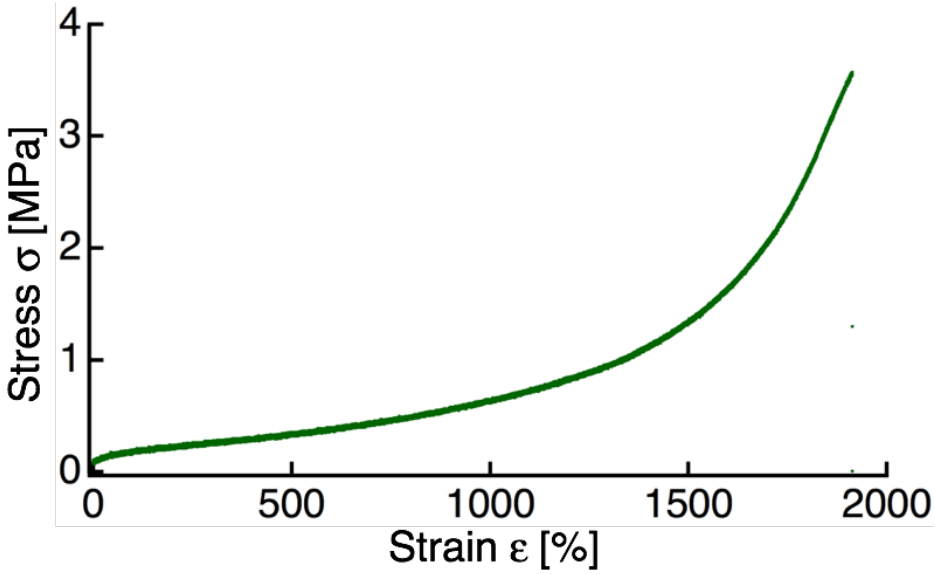
S-S curve of **CCP-0.3** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



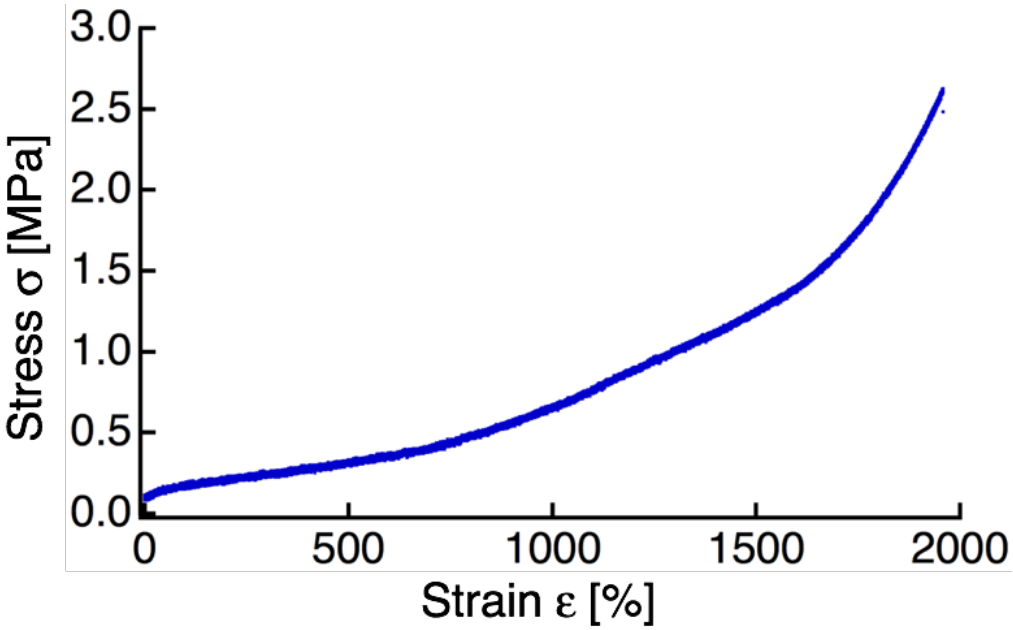
S-S curve of **CCP-0.5** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



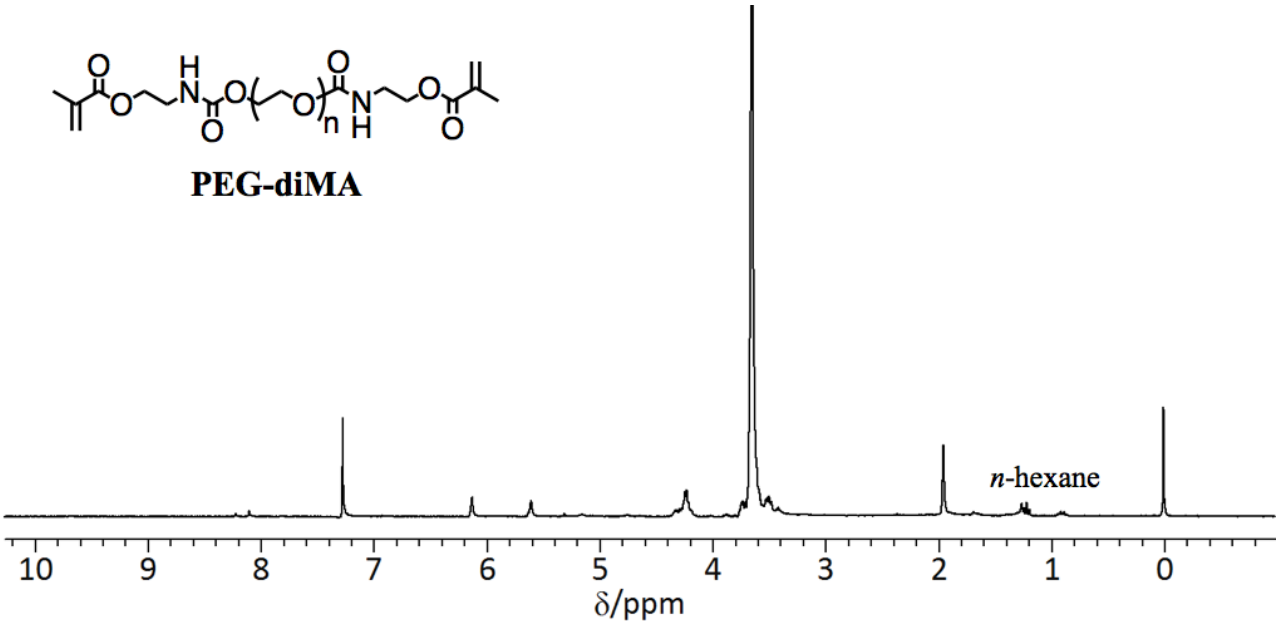
S-S curve of **RCPα^2-0.2_2** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



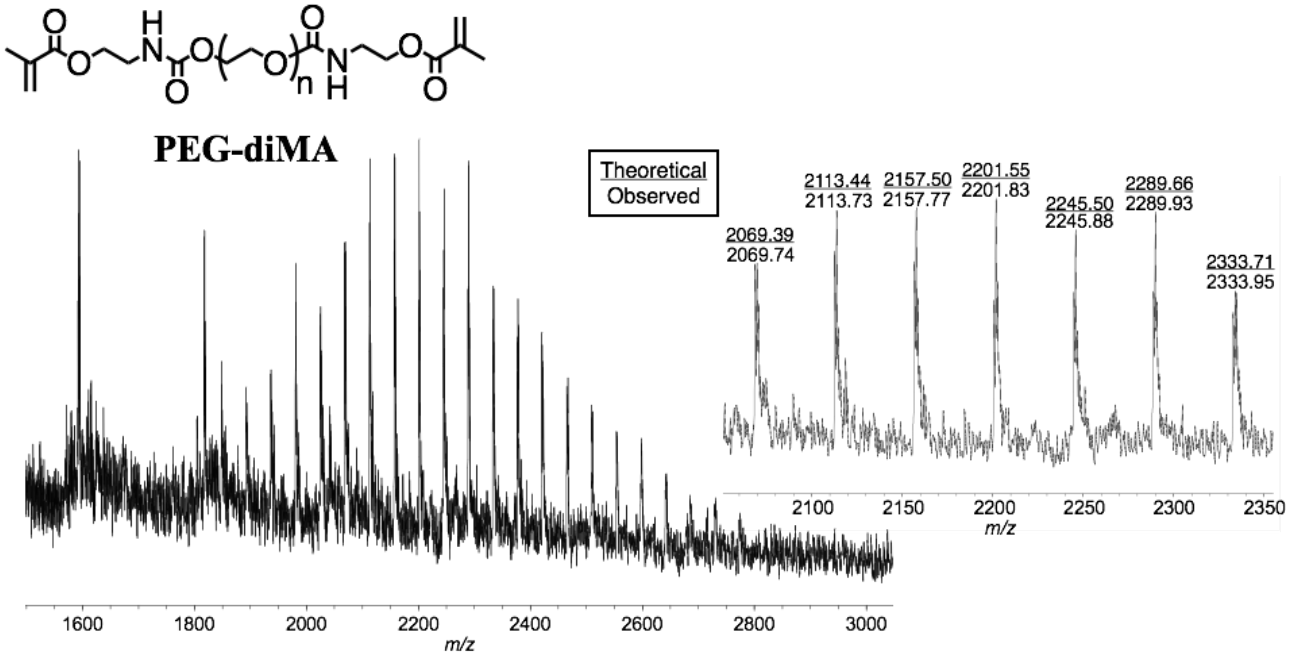
S-S curve of **RCPα²-0.3_2** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



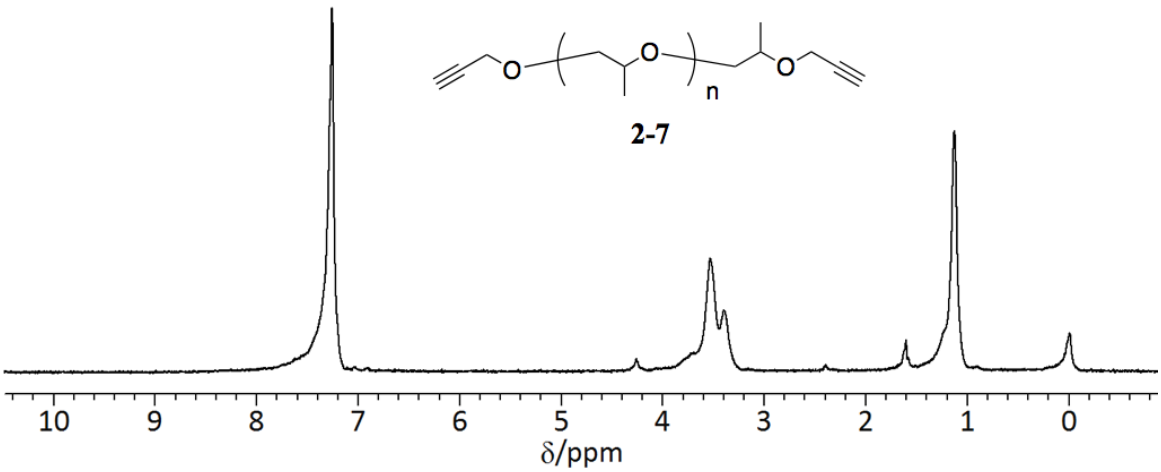
S-S curve of **RCPα²-0.5_2** (20 wt% water-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



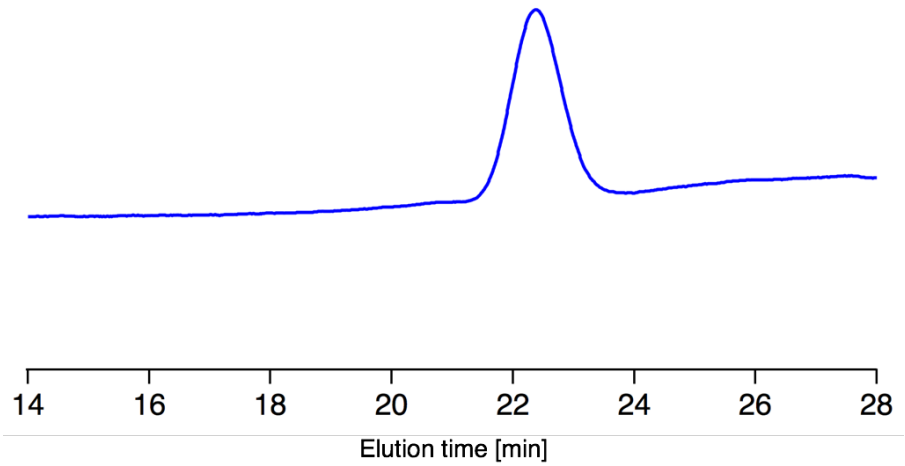
^{1}H NMR spectrum of **PEG-diMA** (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



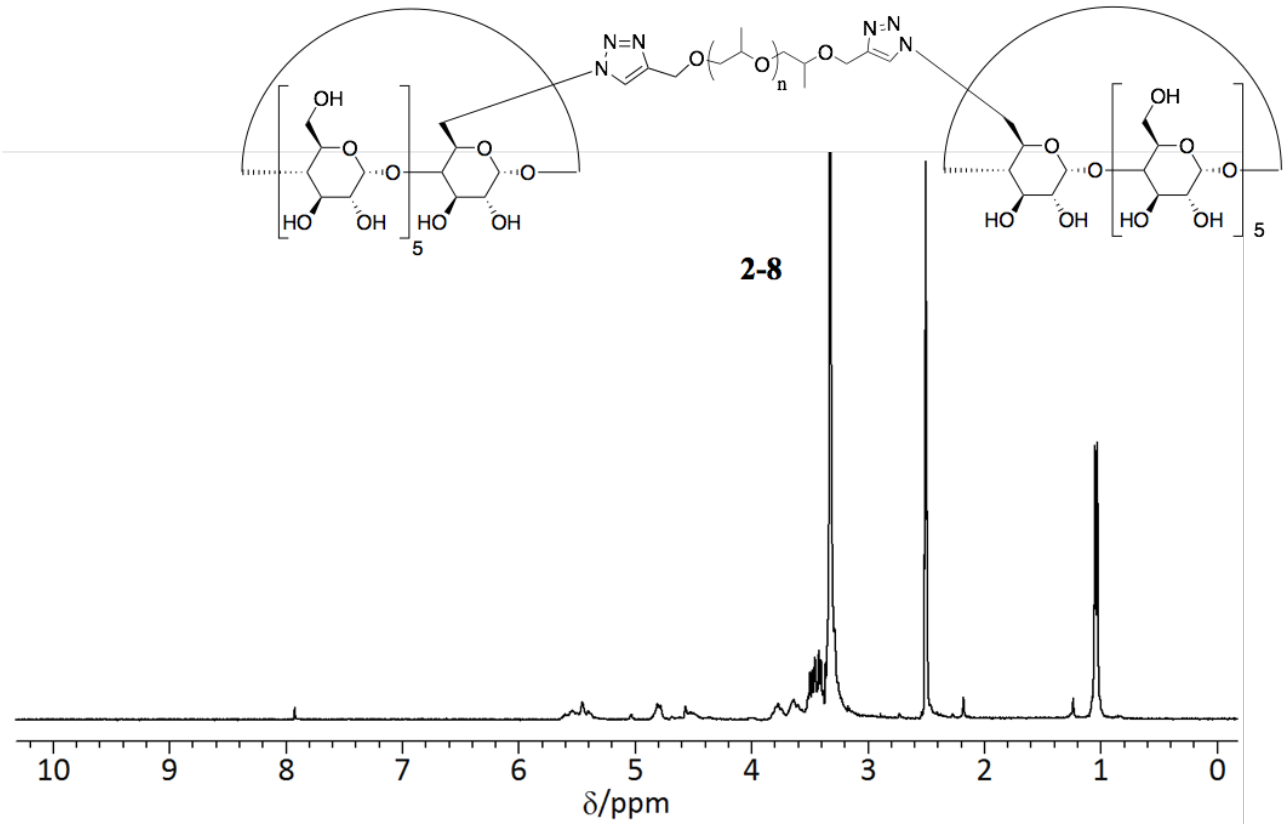
MALDI-TOF MS spectrum of **PEG-diMA** (matrix: dithranol; mode:reflectron).



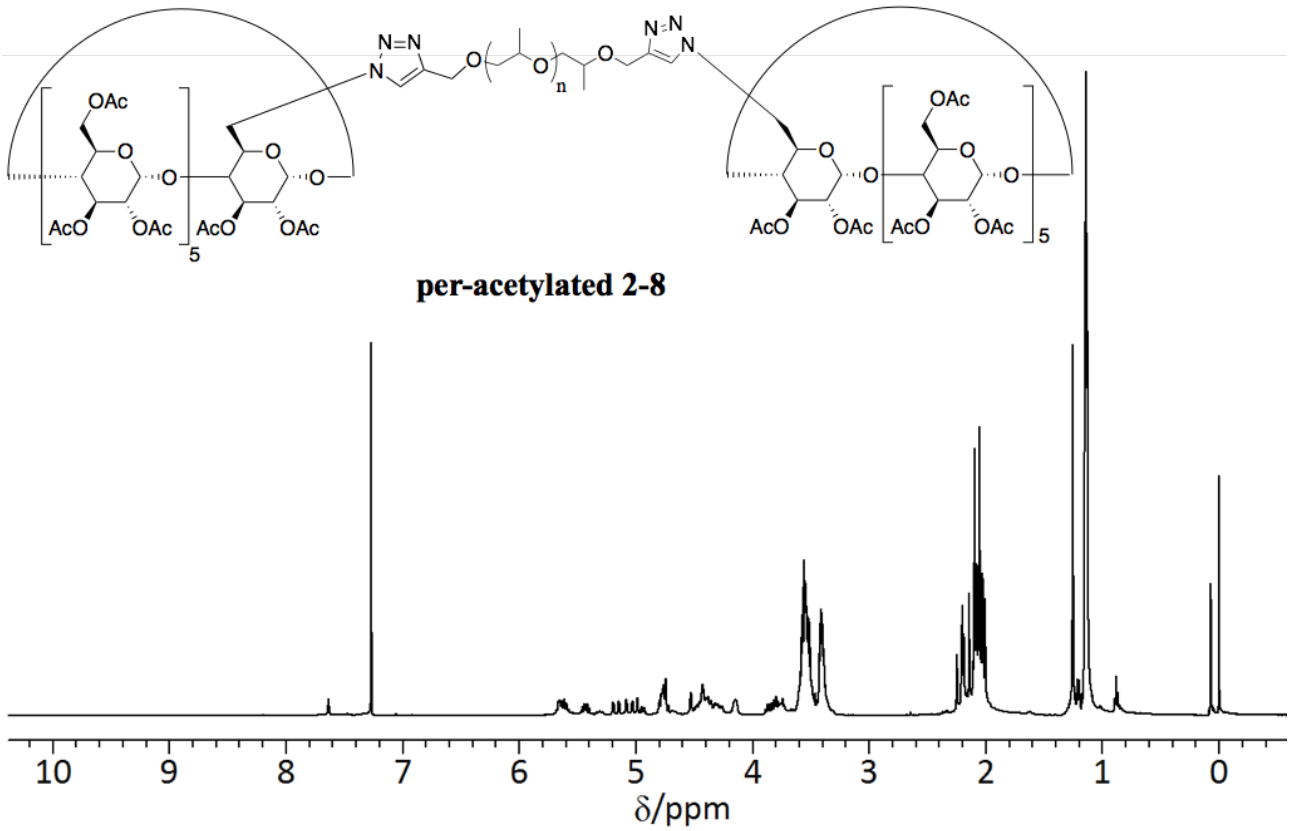
^{1}H NMR spectrum of **2-7** (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



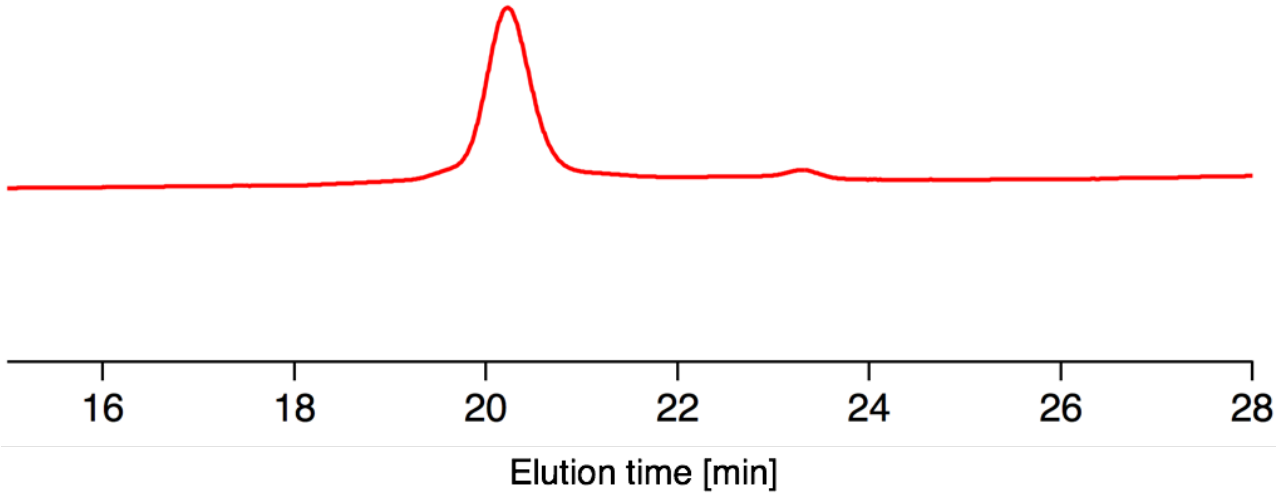
GPC chart of **2-7** (PSt standard, eluent: $CHCl_3$, flow rate: 0.75 mL min^{-1}).



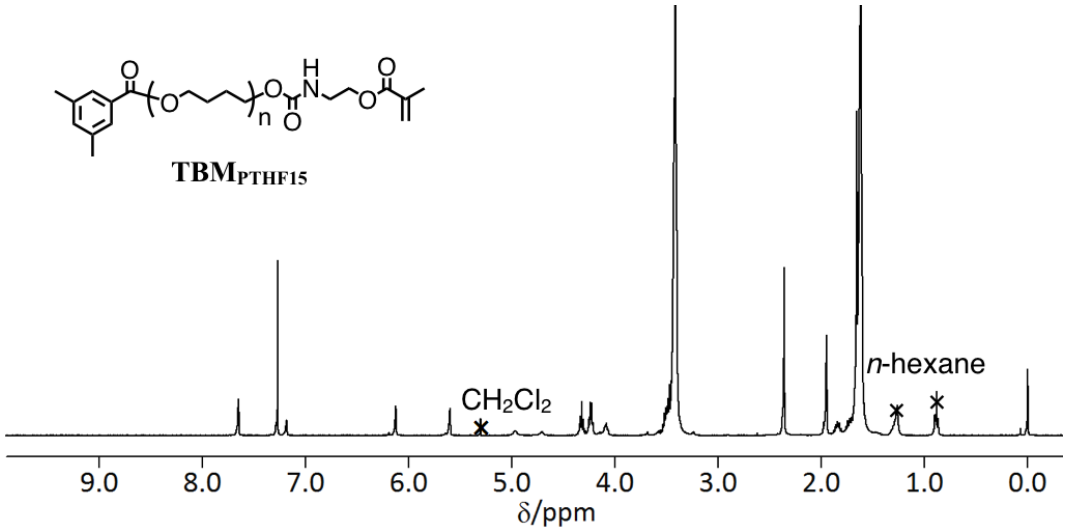
^{1}H NMR spectrum of **2-8** (300 MHz, 298 K, DMSO-d_6).



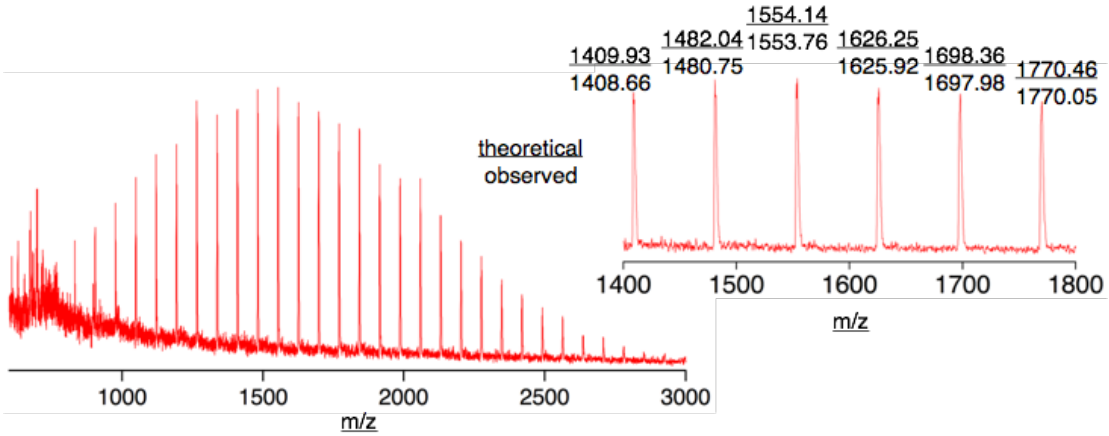
^{1}H NMR spectrum of **per-acetylated 2-8** (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



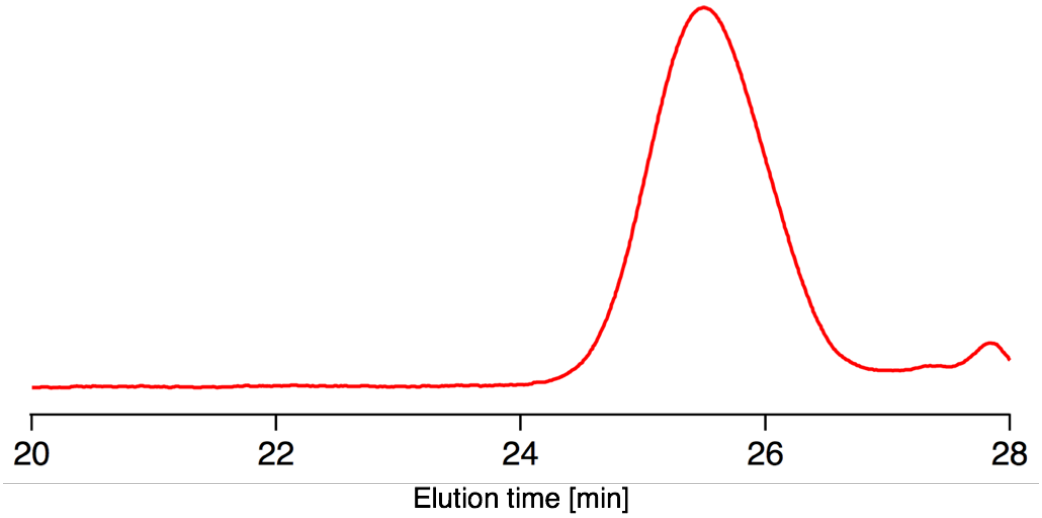
GPC chart of **per-acetylated 2-8** (PSt standard, eluent: $CHCl_3$, flow rate: 0.75 mL min^{-1}).



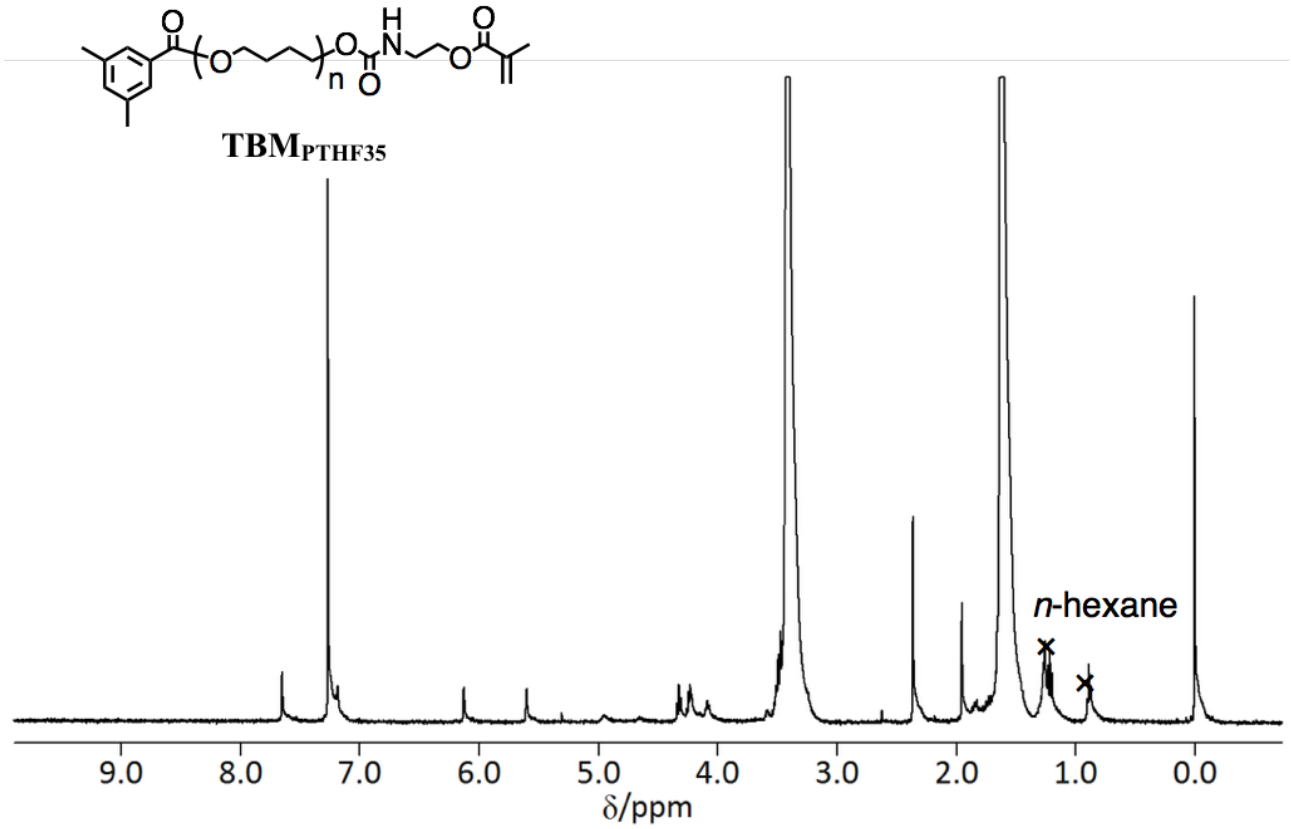
^{1}H NMR spectrum of **TBM_{PTHF15}** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



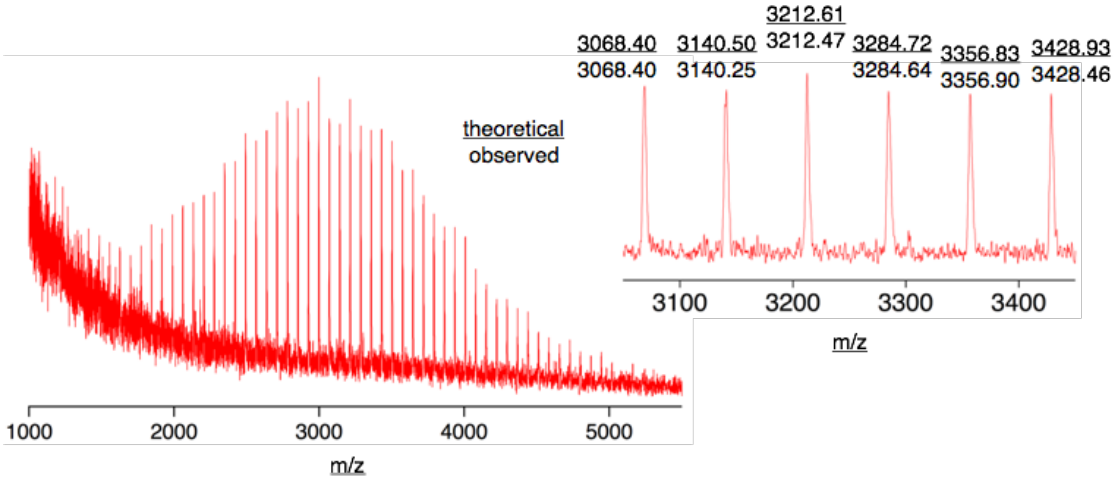
MALDI TOF-MS spectrum of **TBM_{PTHF15}** (matrix: dithranol; mode: reflectron).



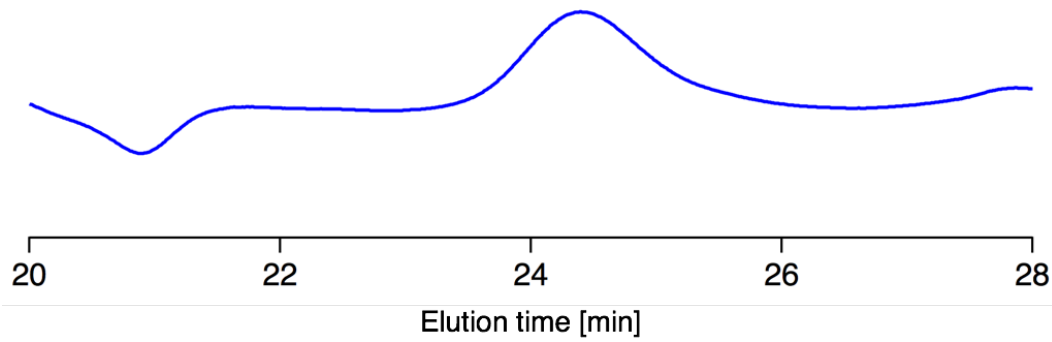
GPC chart of **TBM$_{PTHF15}$** (PSt standard, eluent: $CHCl_3$, flow rate: 0.75 mL min^{-1}).



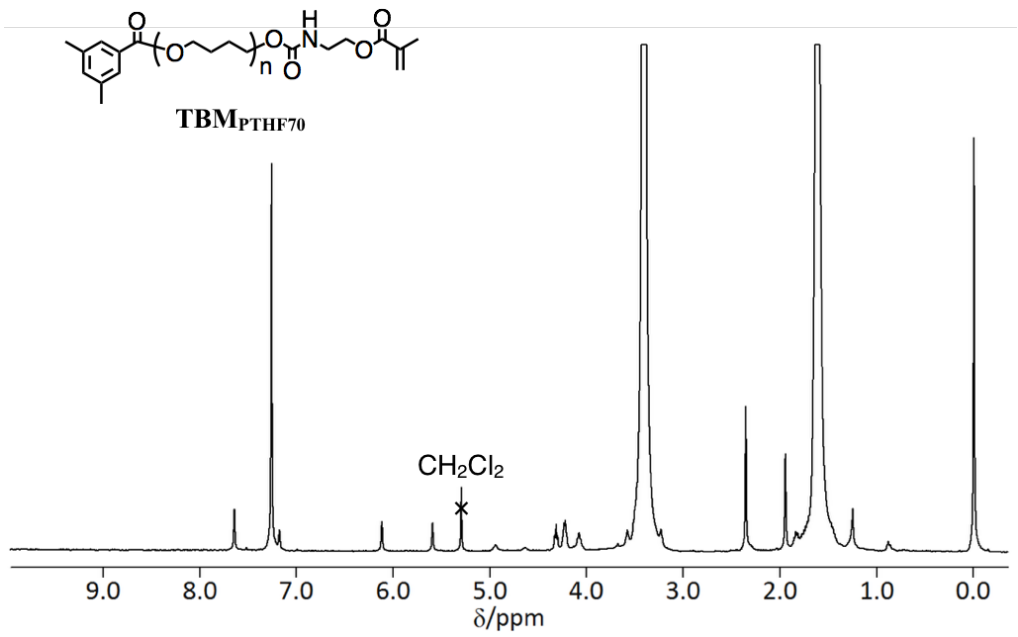
^{1}H NMR spectrum of **TBM$_{PTHF35}$** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



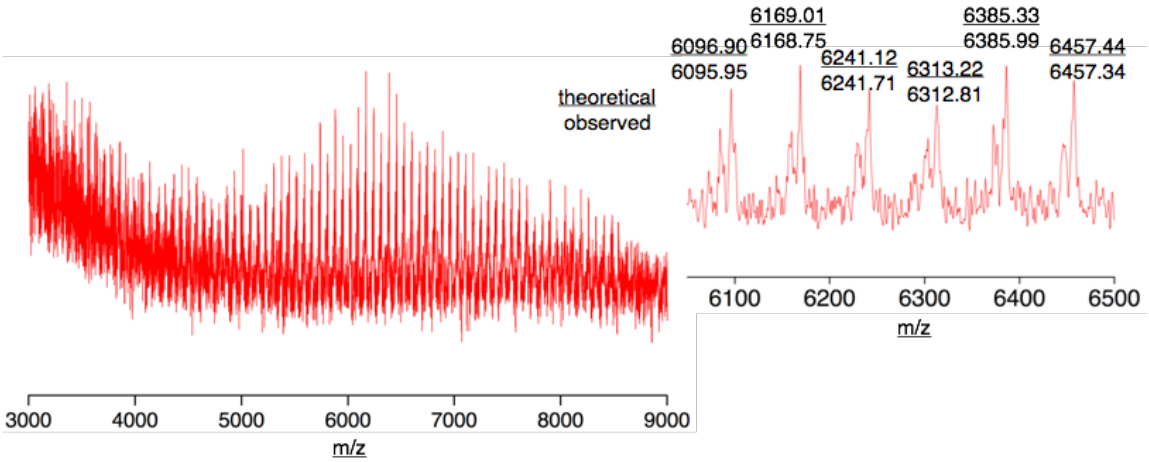
MALDI TOF-MS spectrum of **TBM$_{PTHF35}$** (matrix: dithranol; mode: reflectron).



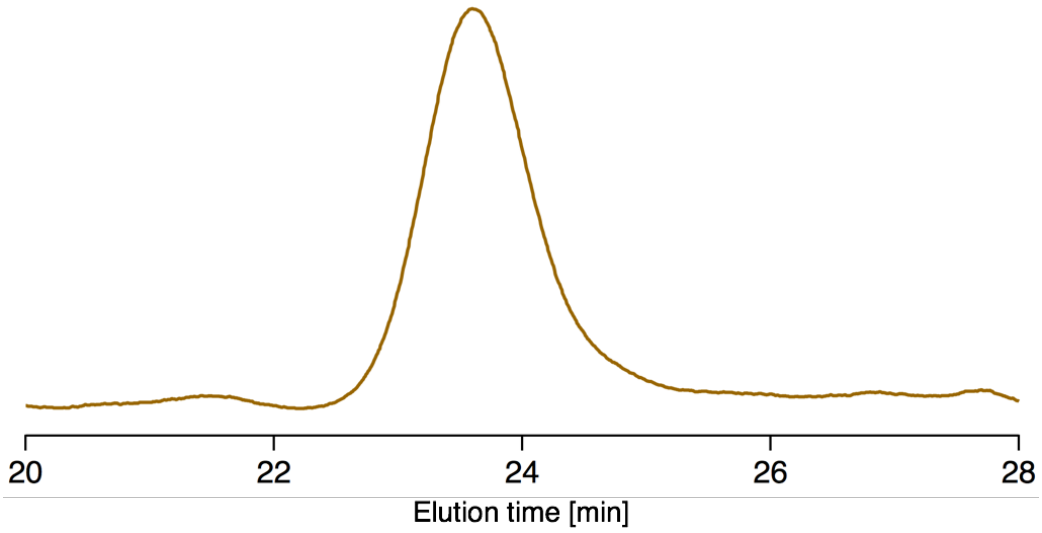
GPC chart of **TBM$_{PTHF35}$** (PSt standard, eluent: $CHCl_3$, flow rate: 0.75 mL min^{-1}).



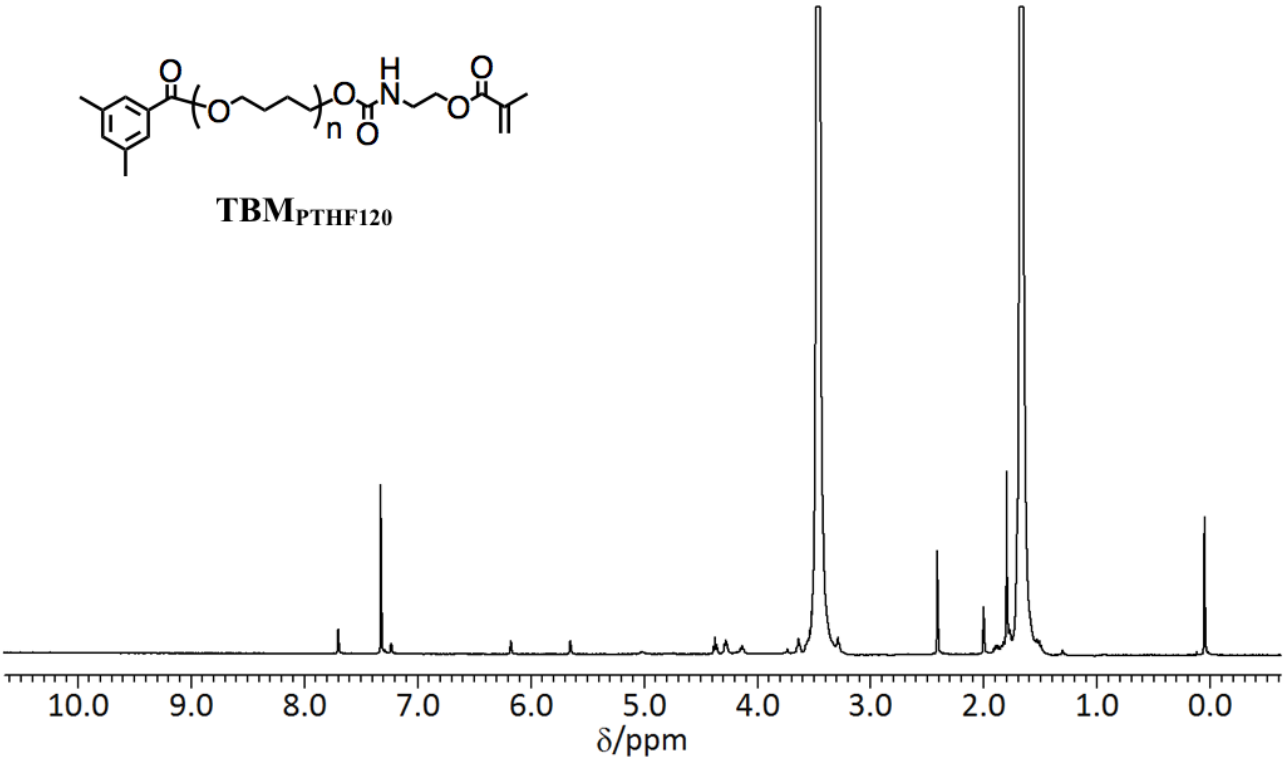
^{1}H NMR spectrum of **TBM$_{PTHF70}$** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



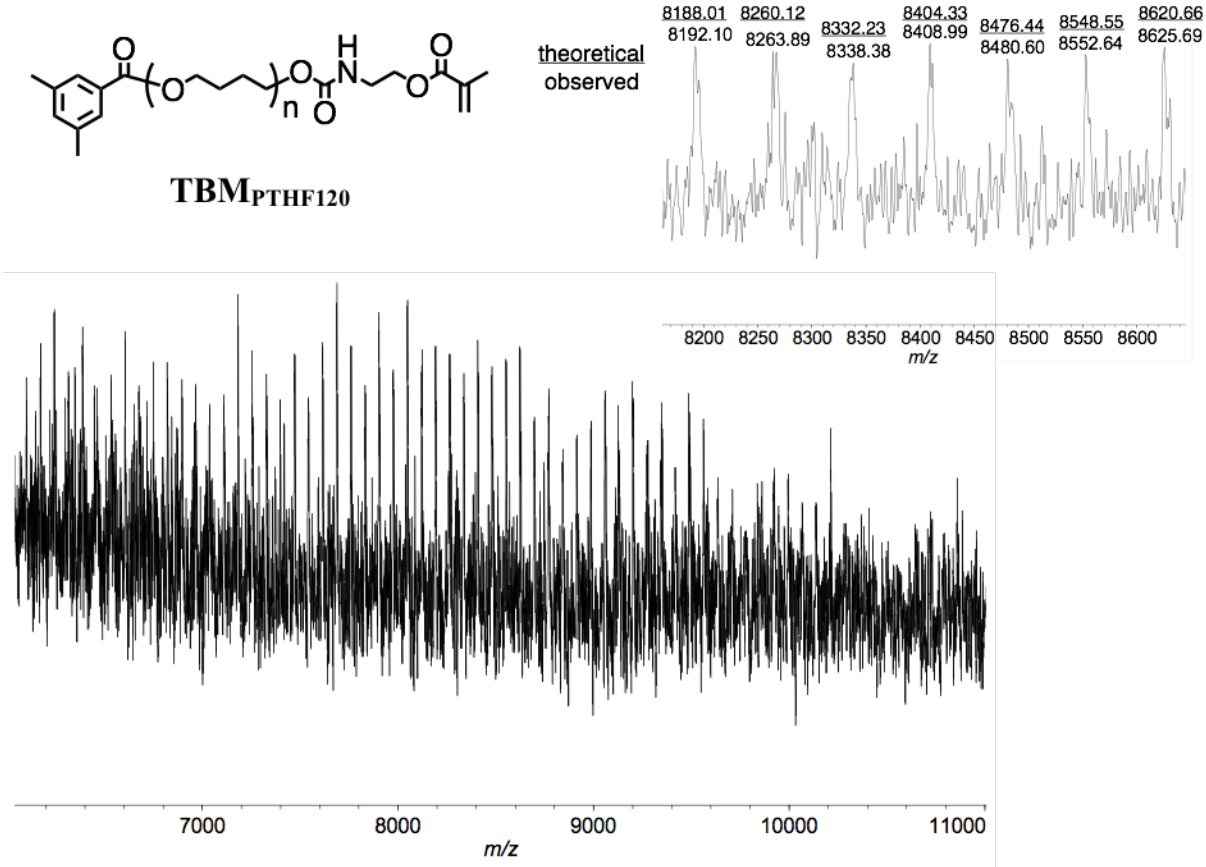
MALDI TOF-MS spectrum of $\mathbf{TBM_{PTHF70}}$ (matrix: dithranol; mode: reflectron).



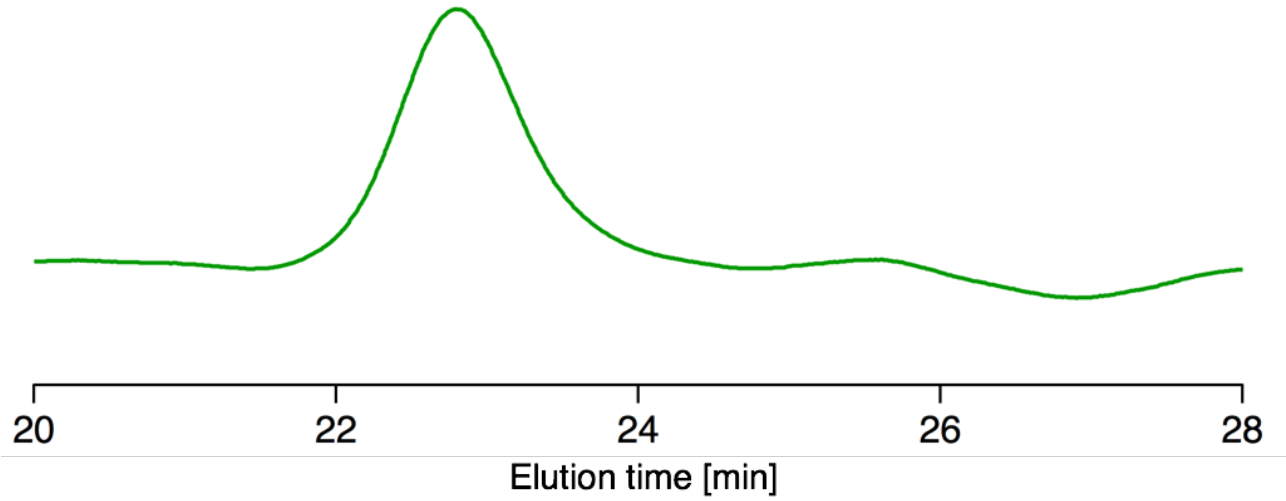
GPC chart of $\mathbf{TBM_{PTHF70}}$ (PSt standard, eluent: $CHCl_3$, flow rate: 0.75 mL min^{-1}).



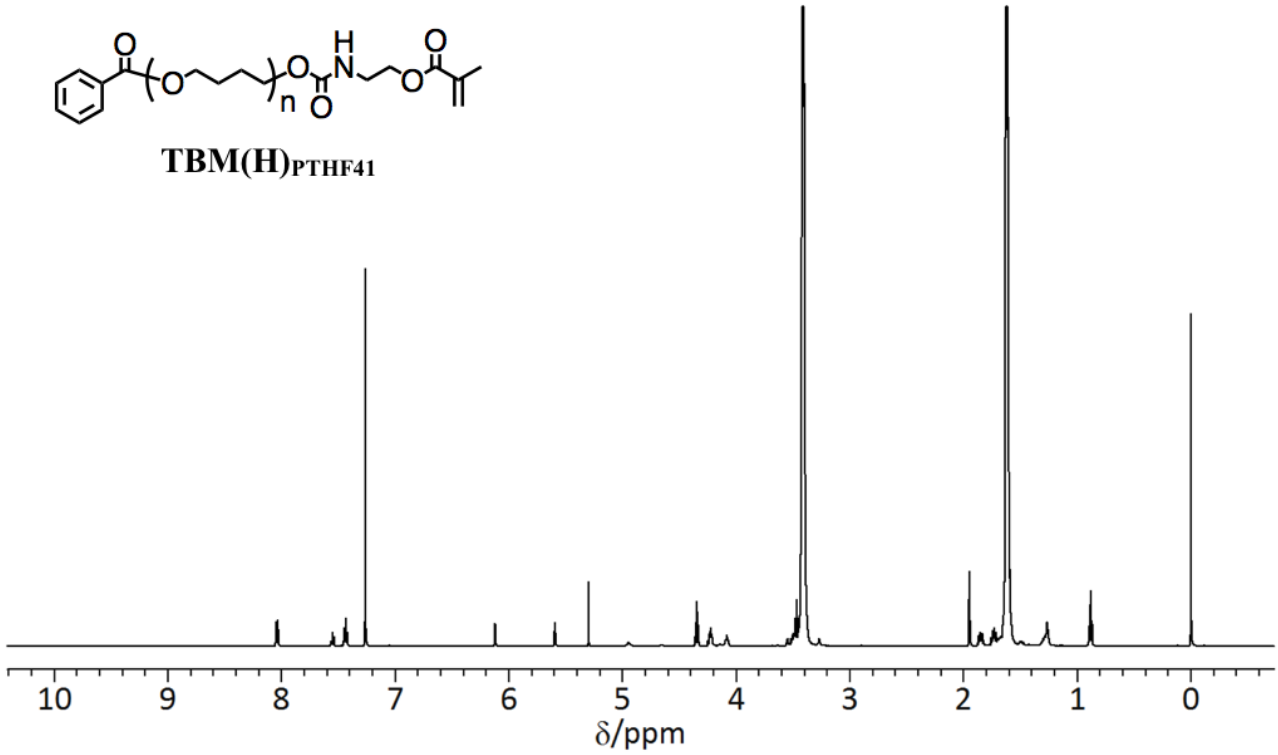
^{1}H NMR spectrum of **TBM$_{\mathbf{PTHF120}}$** (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



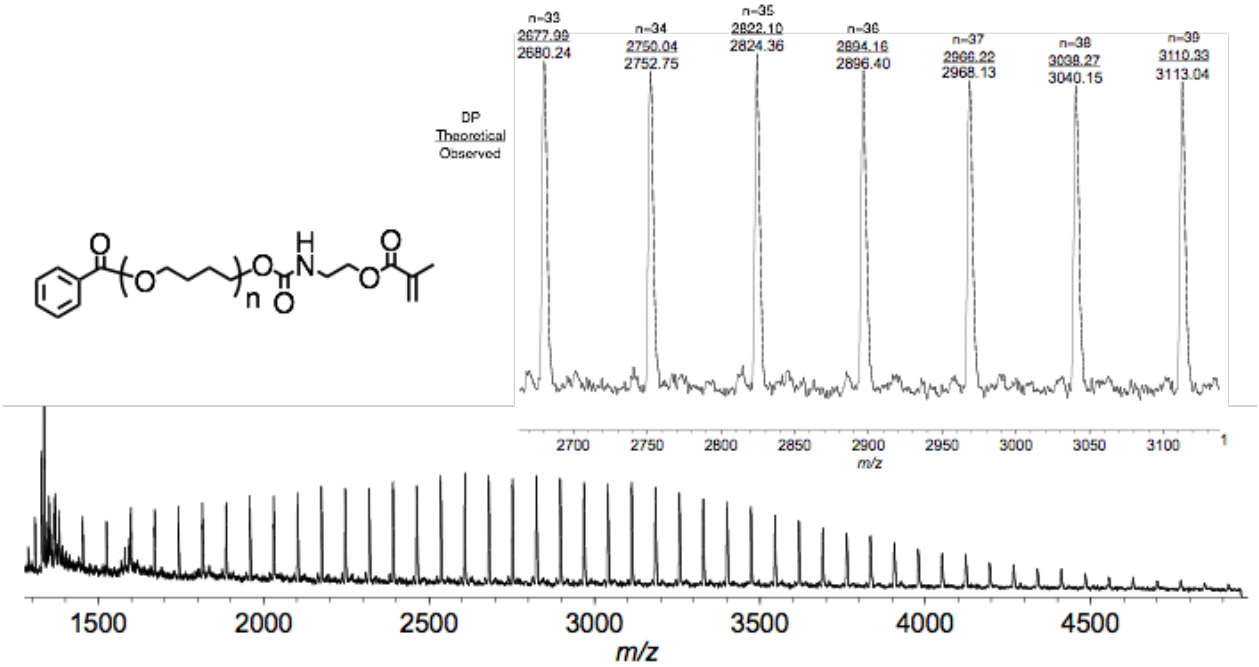
MALDI TOF-MS spectrum of **TBM$_{\mathbf{PTHF120}}$** (matrix: dithranol; mode: reflectron).



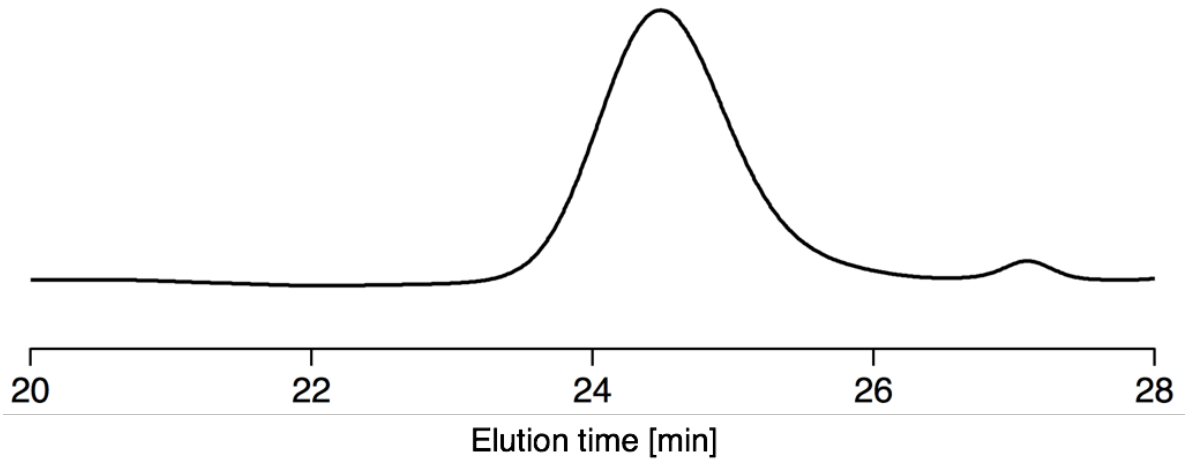
GPC chart of **TBM$_{PTHF120}$** (PSt standard, eluent: $CHCl_3$, flow rate: 0.75 mL min^{-1}).



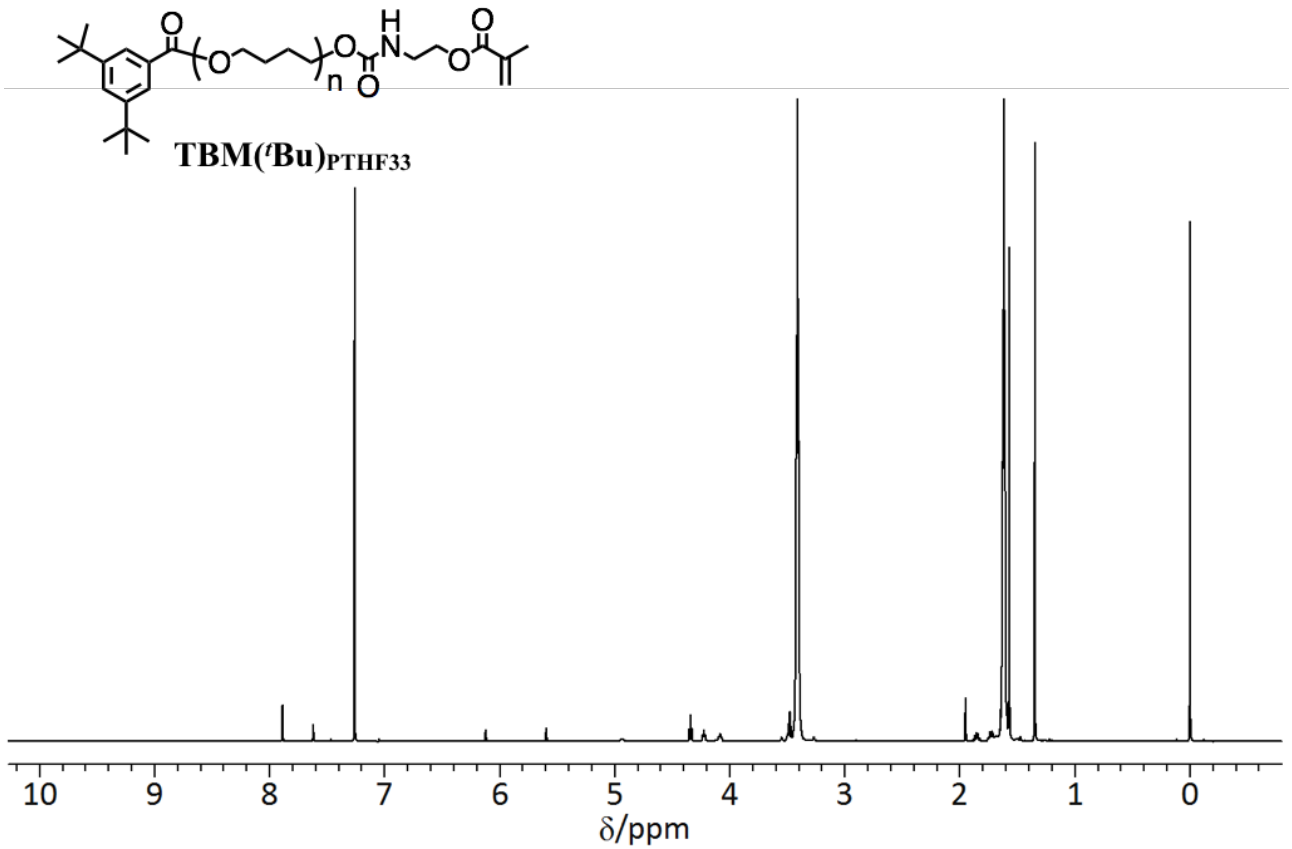
^{1}H NMR spectrum of **TBM(H)$_{PTHF41}$** (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



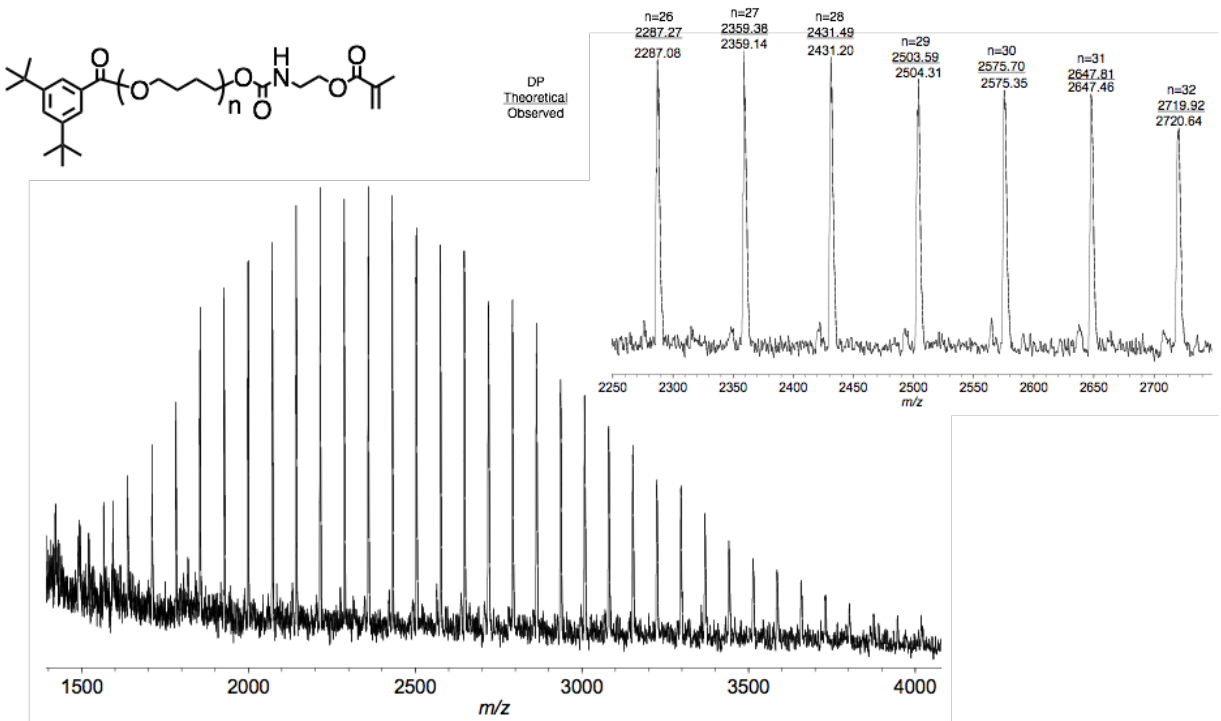
MALDI TOF-MS spectrum of **TBM(H)$_{PTHF41}$** (matrix: dithranol; mode: reflectron).



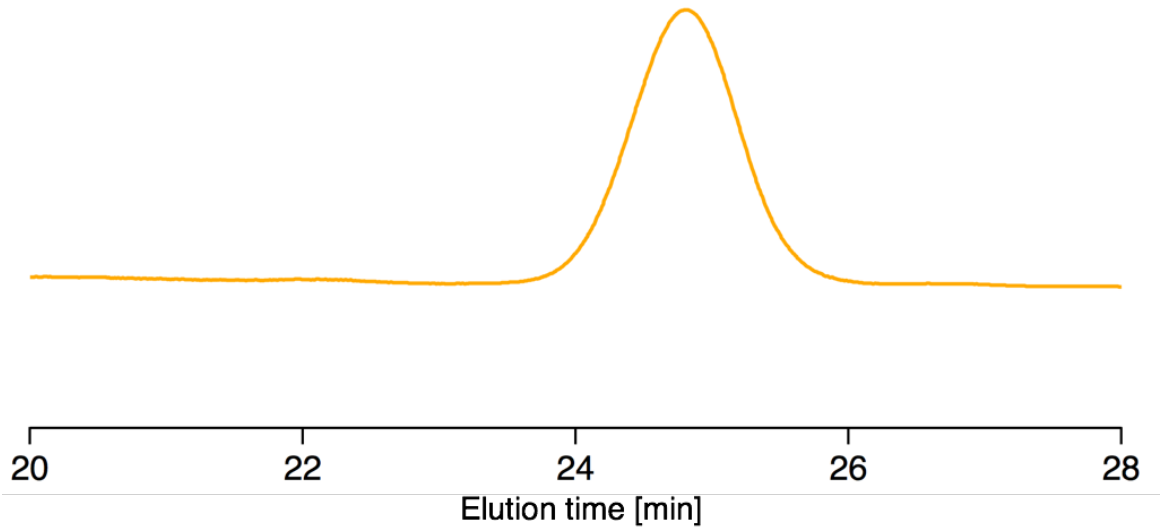
GPC chart of **TBM(H)$_{PTHF41}$** (PSt standard, eluent: $CHCl_3$, flow rate: 0.75 mL min^{-1}).



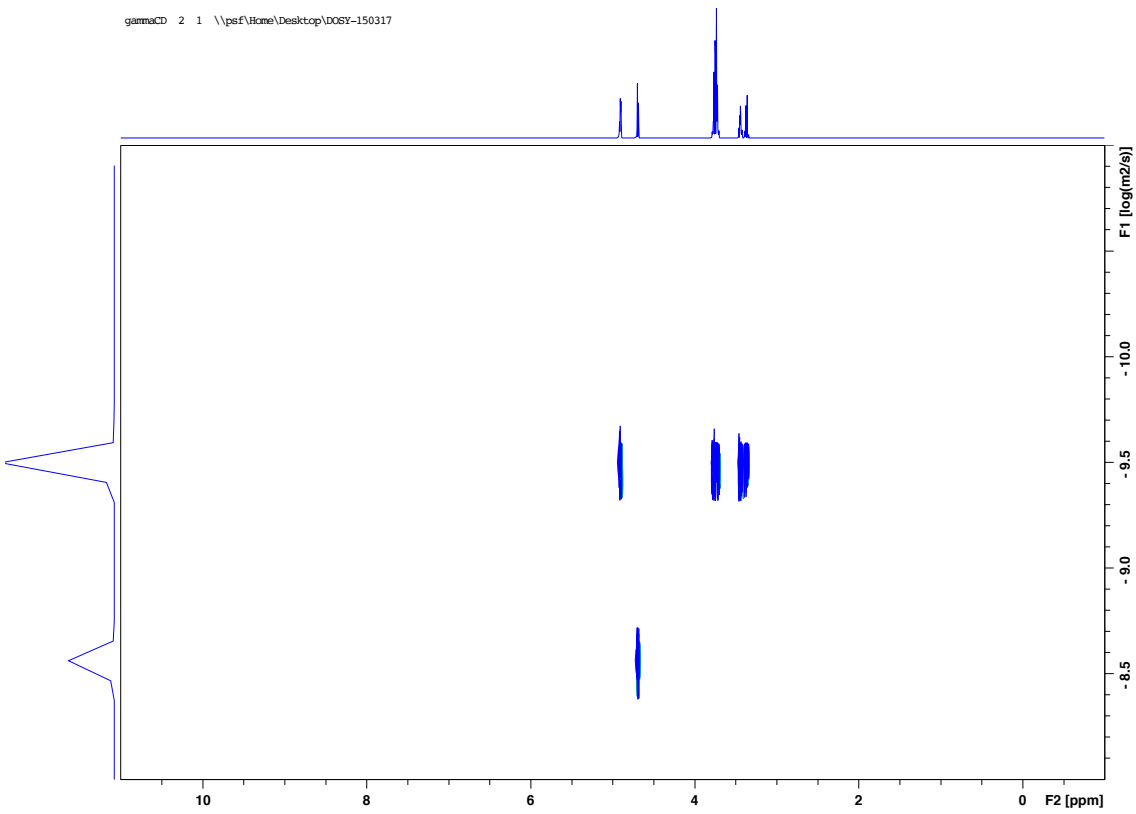
^{1}H NMR spectrum of **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



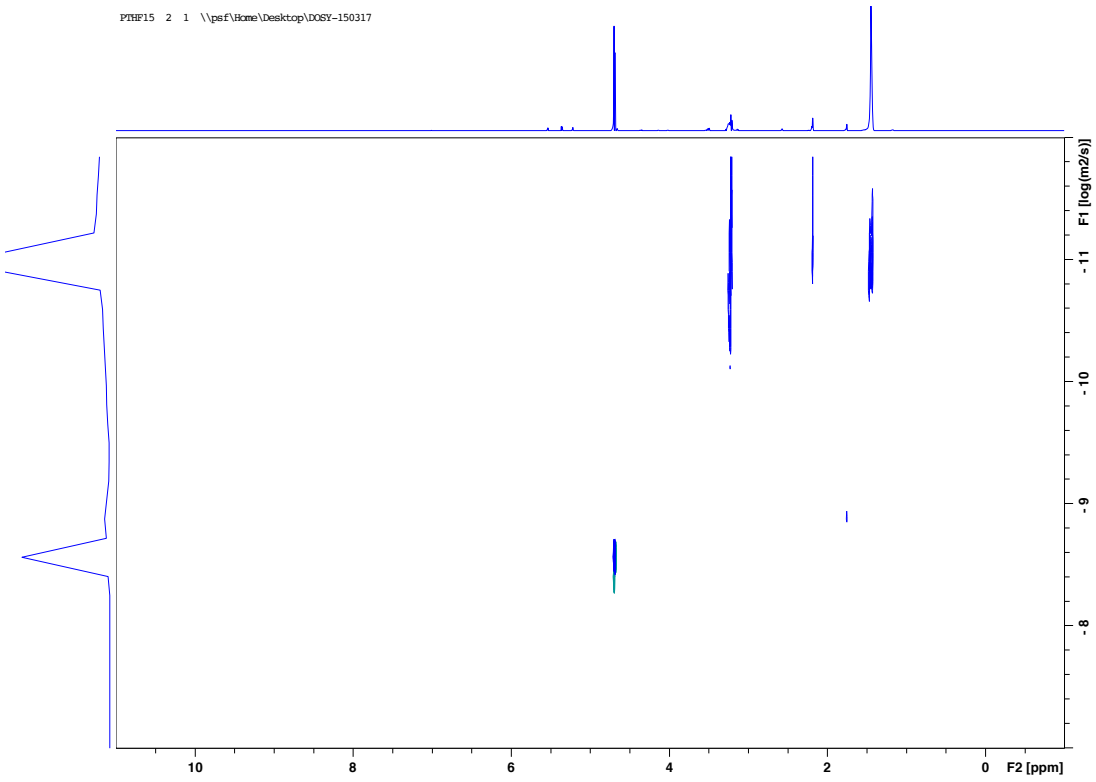
MALDI TOF-MS spectrum of **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** (matrix: dithranol; mode: reflectron).



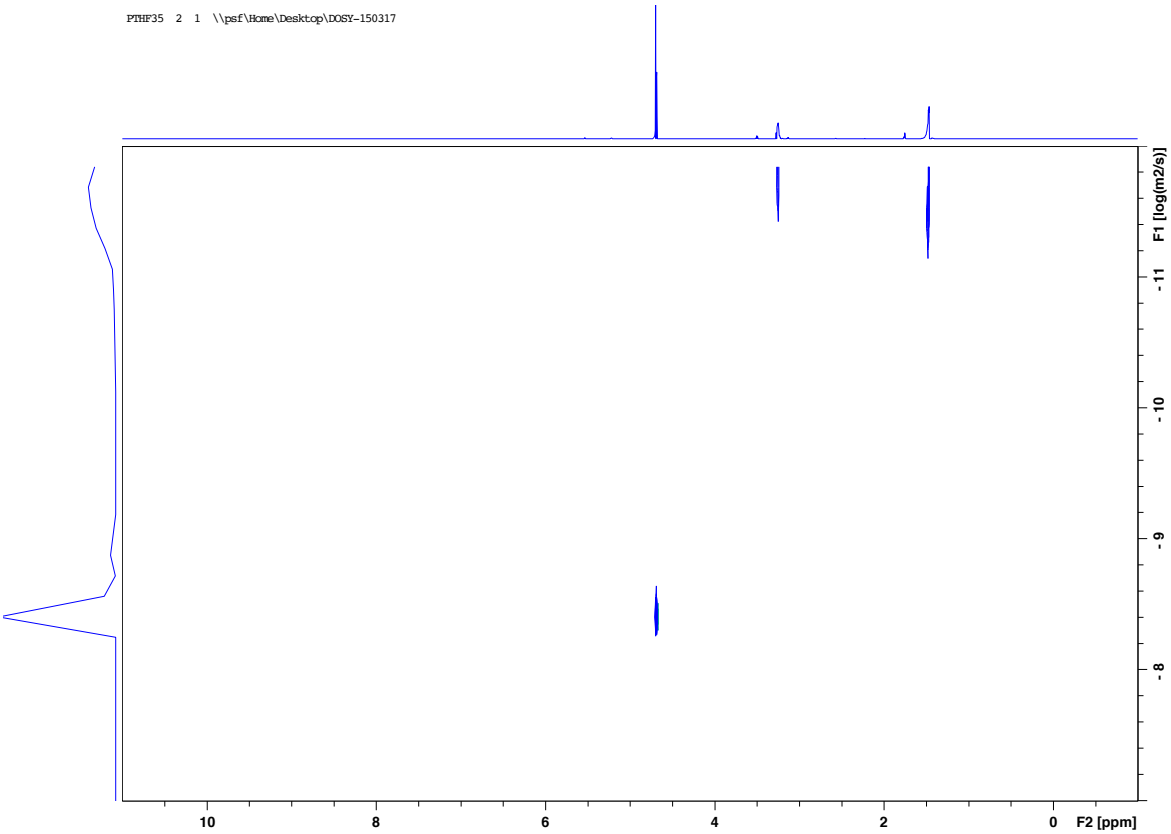
GPC chart of **TBM(^{t}Bu)$_{PTHF33}$** (PSt standard, eluent: $CHCl_3$, flow rate: 0.75 mL min^{-1}).



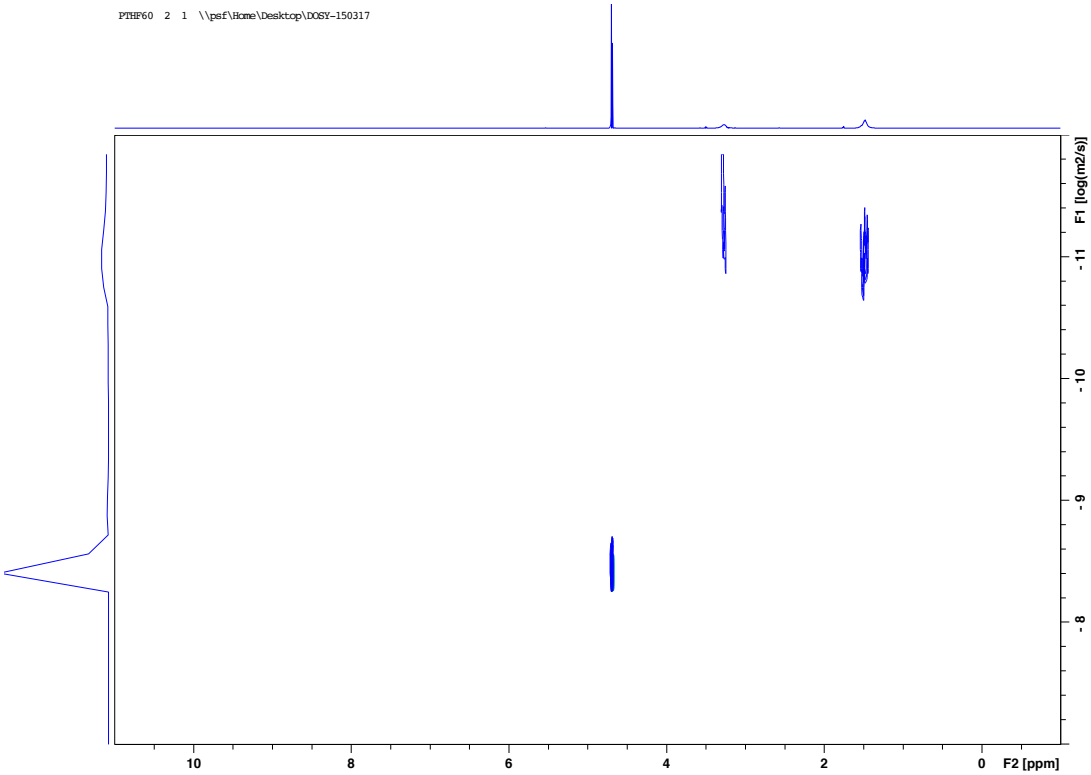
DOSY NMR spectrum of γ-CD (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



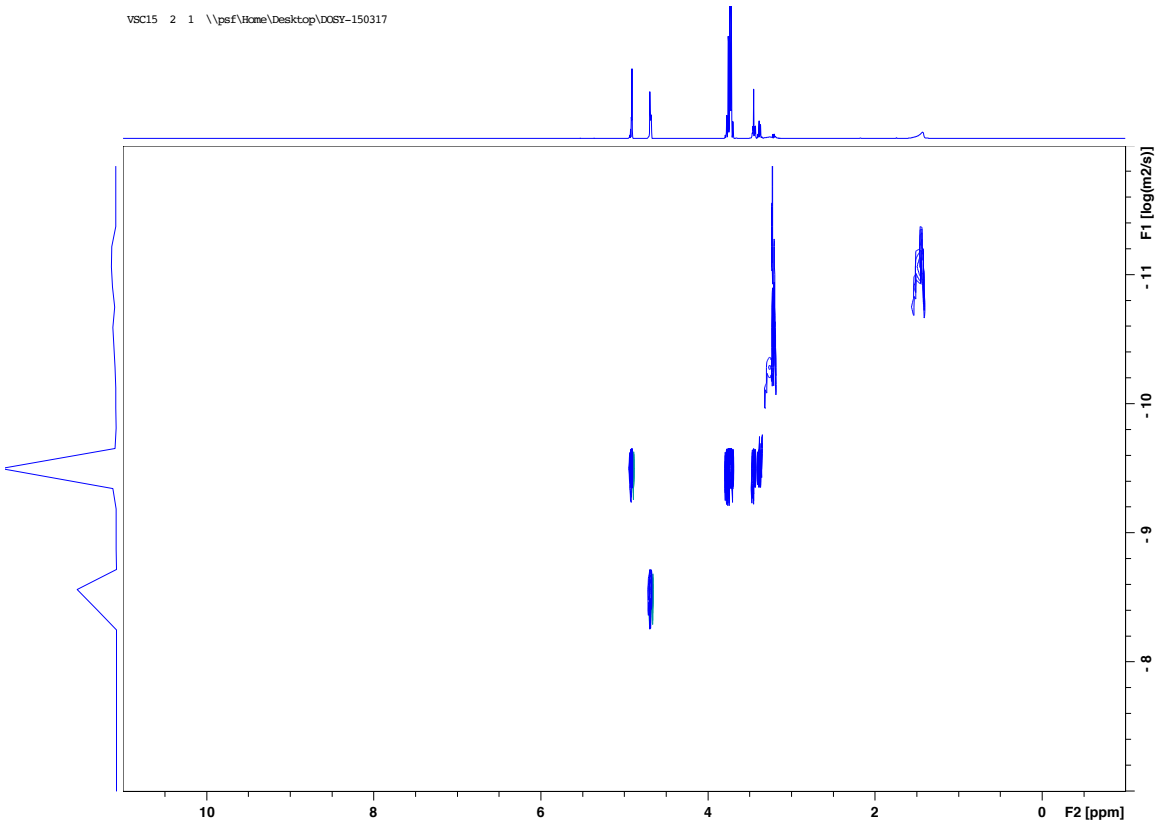
DOSY NMR spectrum of **TBM$_{PTHF15}$** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



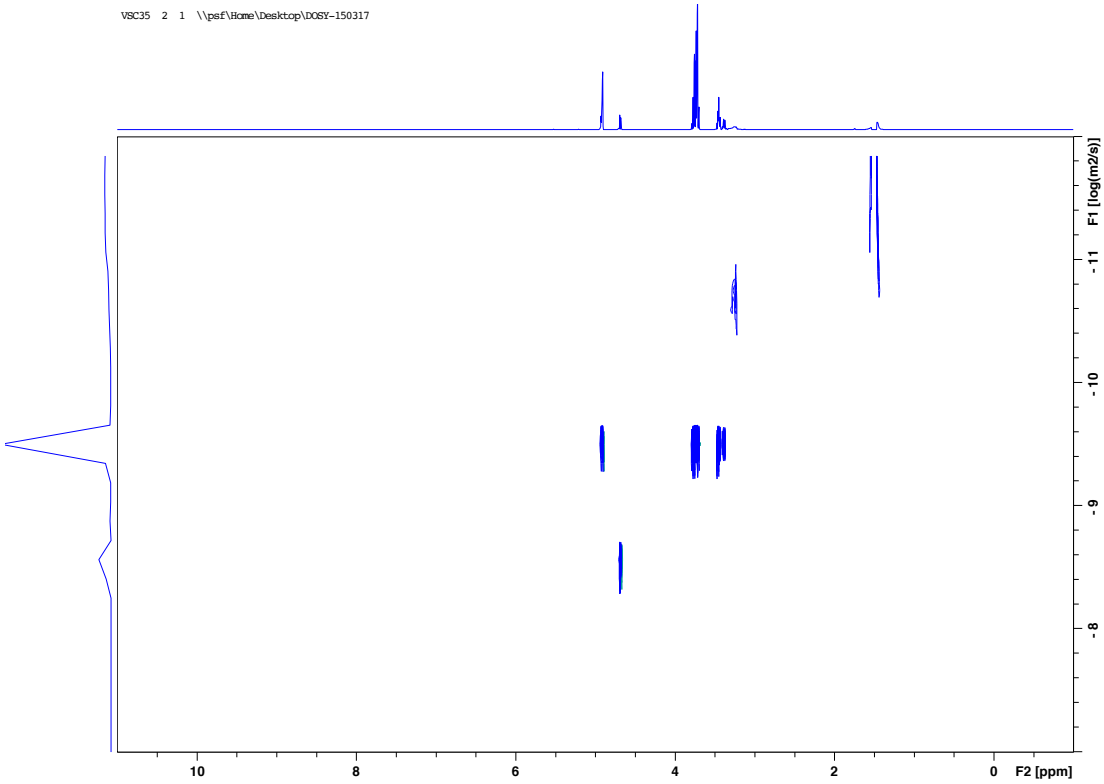
DOSY NMR spectrum of **TBM$_{PTHF35}$** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



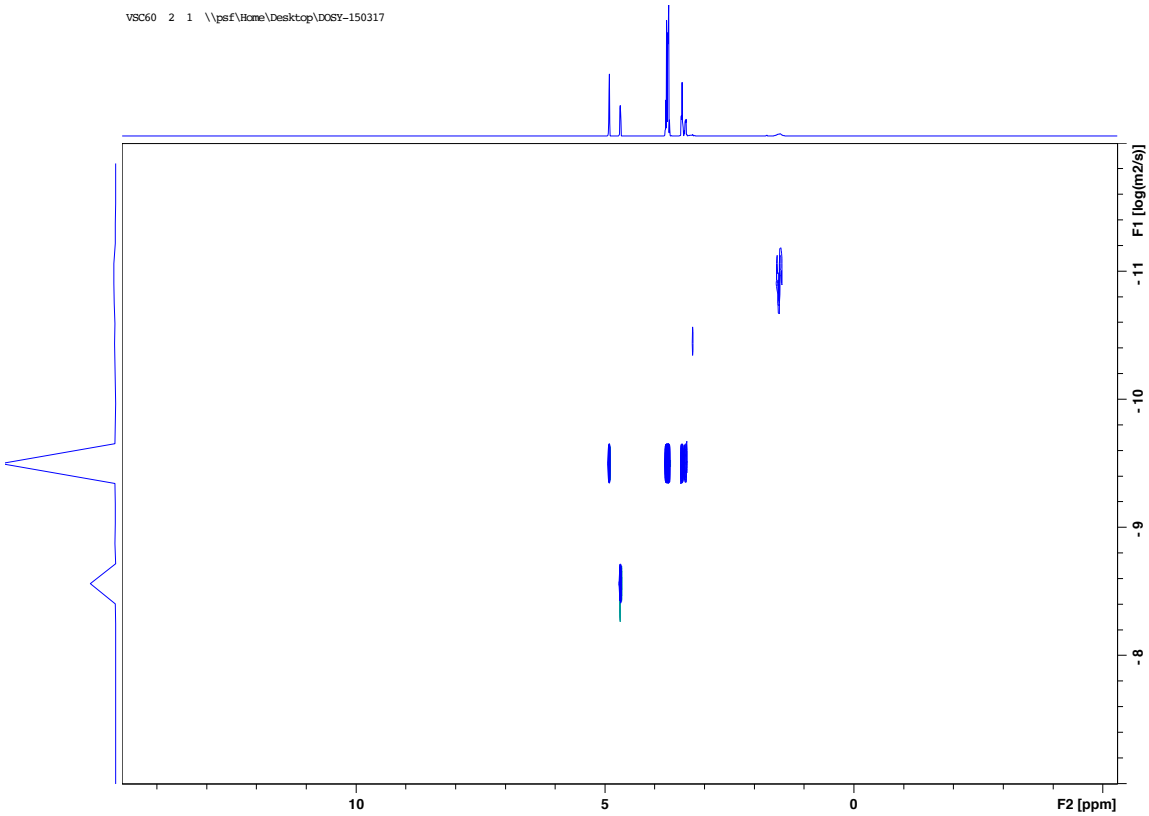
DOSY NMR spectrum of **TBM$_{PTHF70}$** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



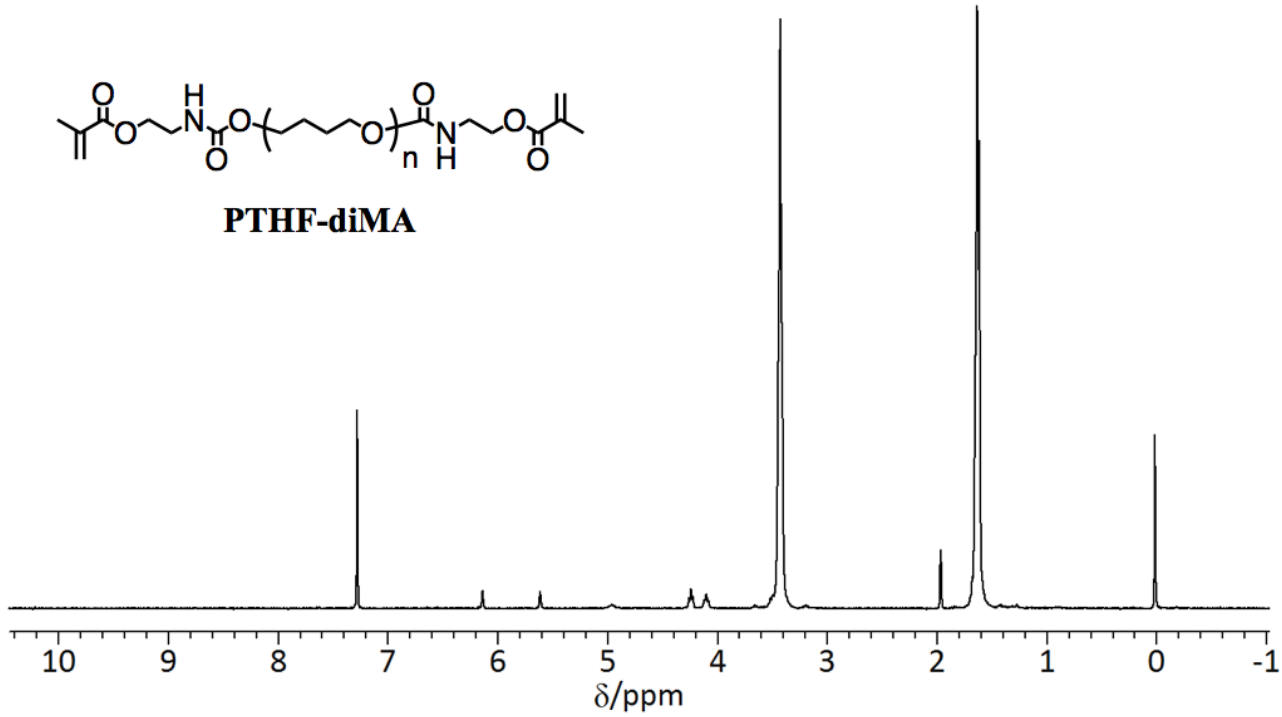
DOSY NMR spectrum of **VSC-1** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



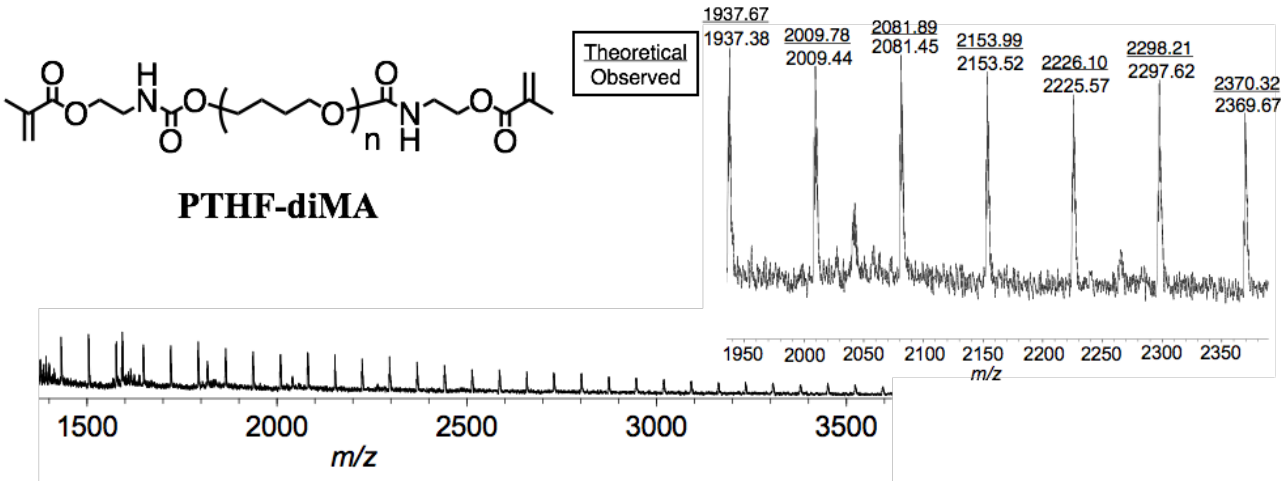
DOSY NMR spectrum of **VSC-2** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



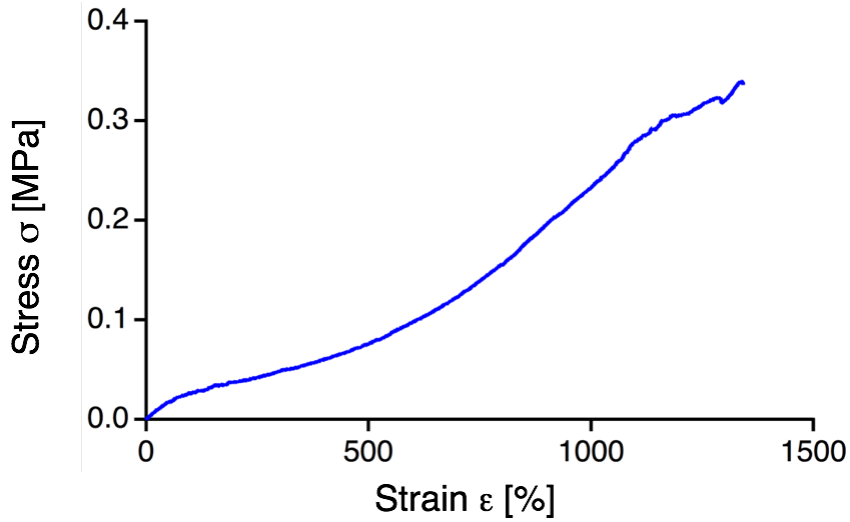
DOSY NMR spectrum of **VSC-3** (500 MHz, 298 K, 0.1 M NaOD).



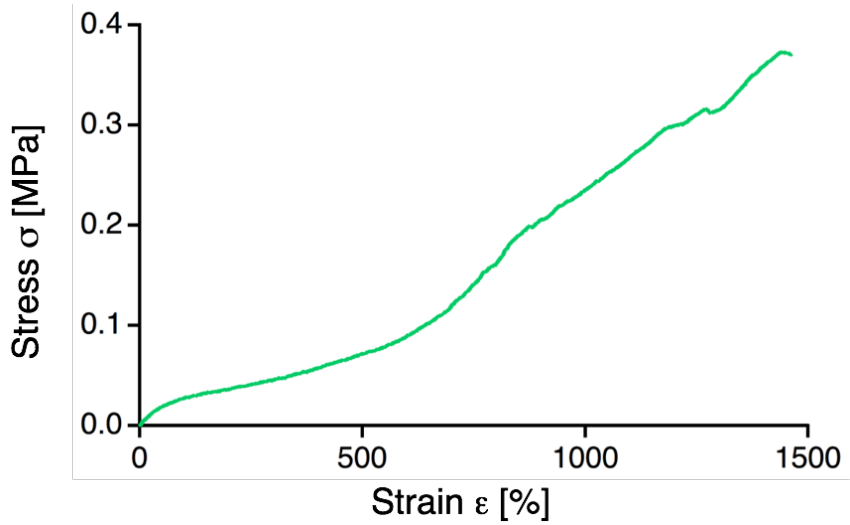
^{1}H NMR spectrum of **PTHF-diMA** (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



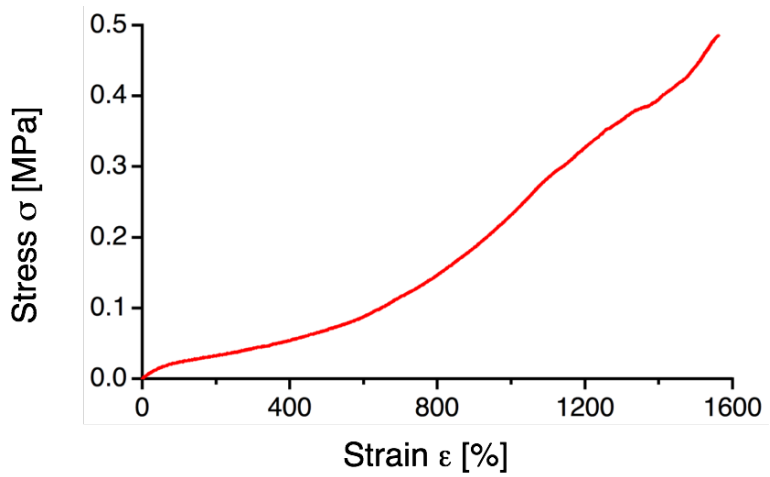
MALDI TOF-MS spectrum of **PTHF-diMA** (matrix: dithranol; mode: reflectron).



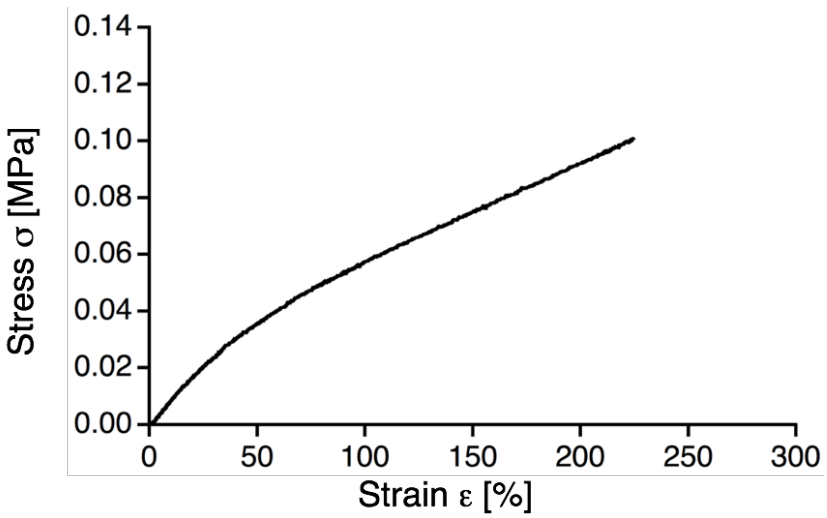
S-S curve of **RCP$_{15}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



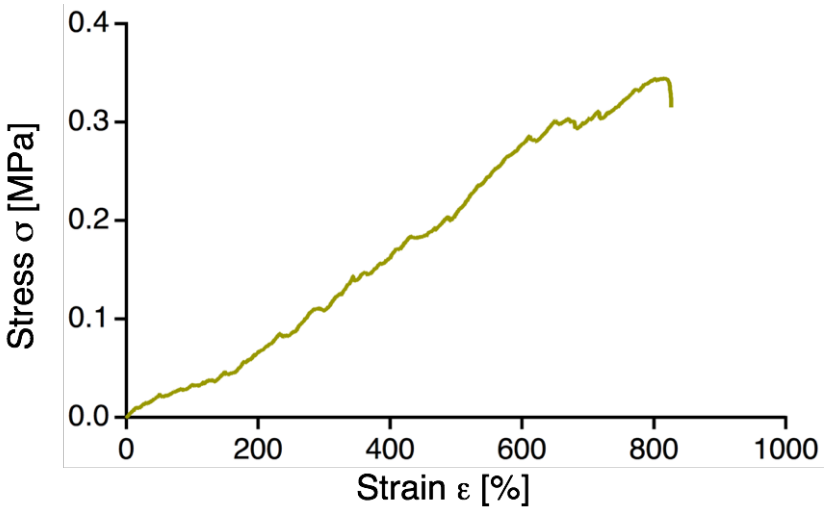
S-S curve of **RCP$_{35}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



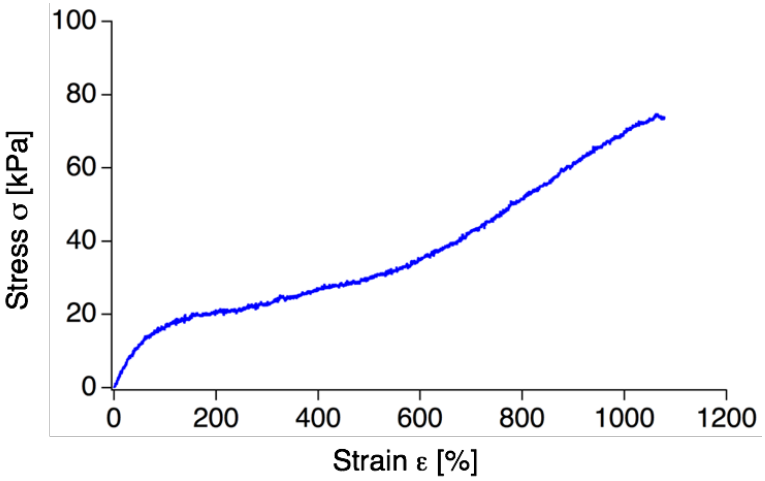
S-S curve of **RCP$_{70}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



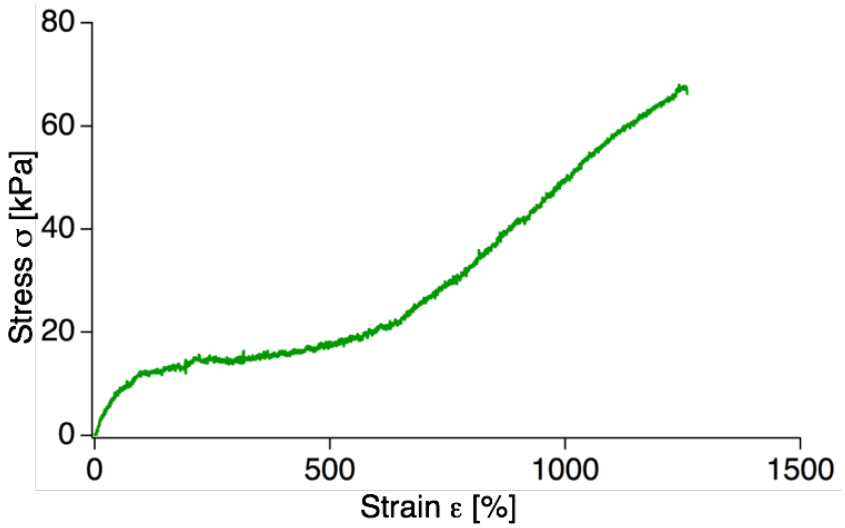
S-S curve of **CCP$_{BIS}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



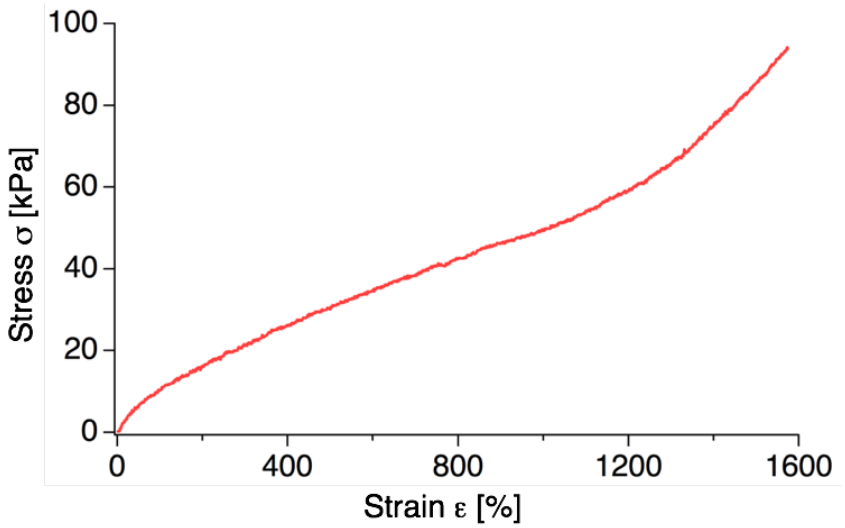
S-S curve of **CCP$_{PTHF}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



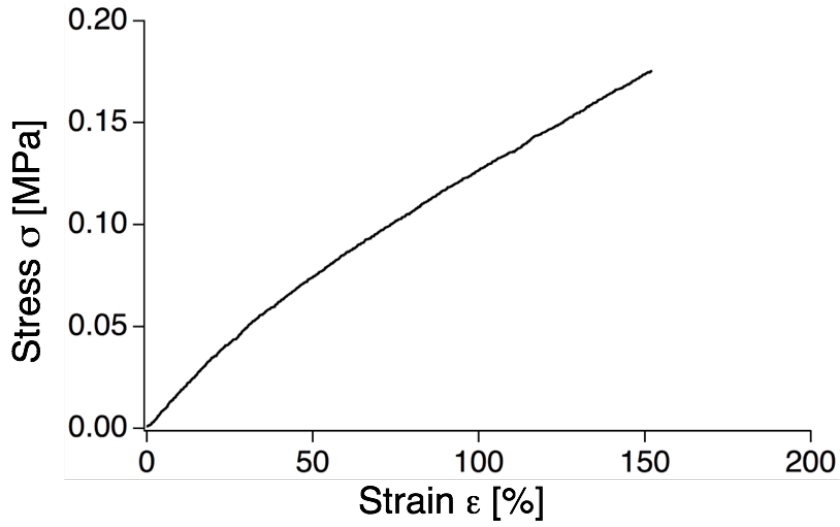
S-S curve of **RCP$_{15}$** (50wt % DMF-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



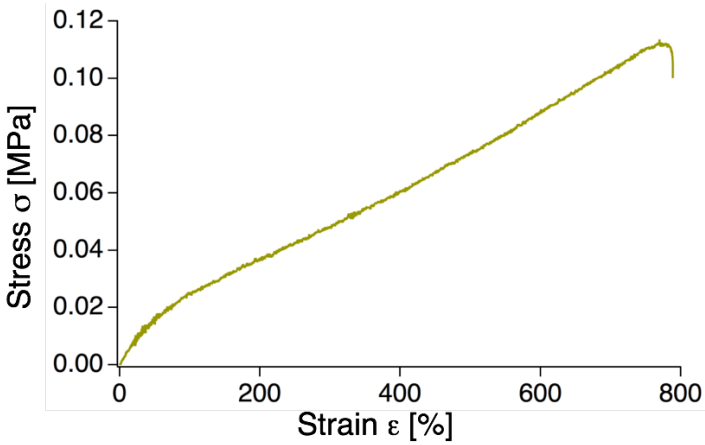
S-S curve of **RCP$_{35}$** (50wt % DMF-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



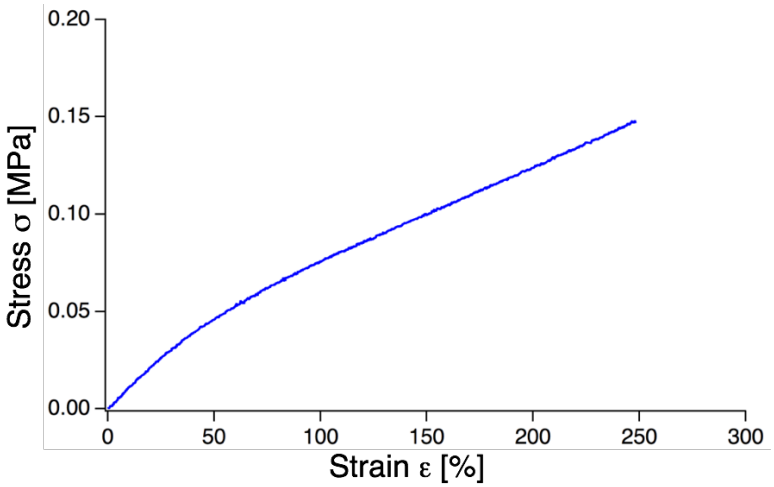
S-S curve of **RCP$_{70}$** (50wt % DMF-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



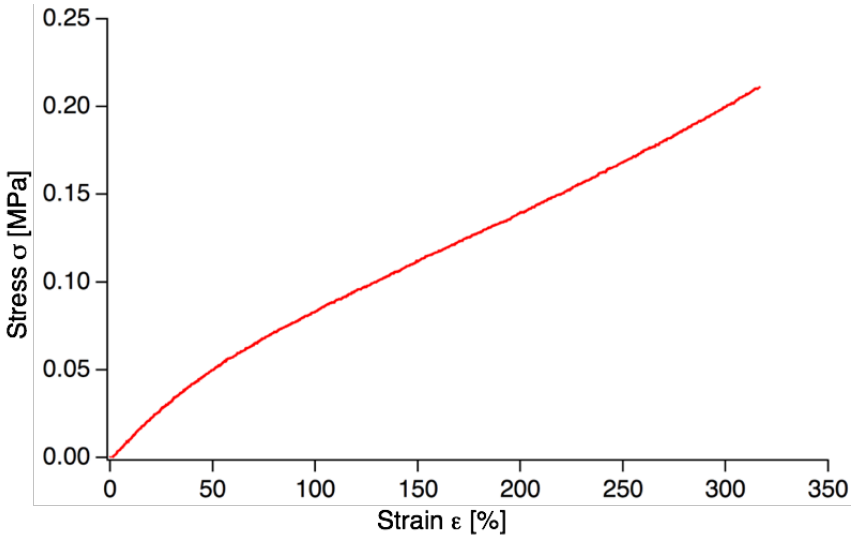
S-S curve of **CCP$_{BIS}$** (50wt % DMF-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



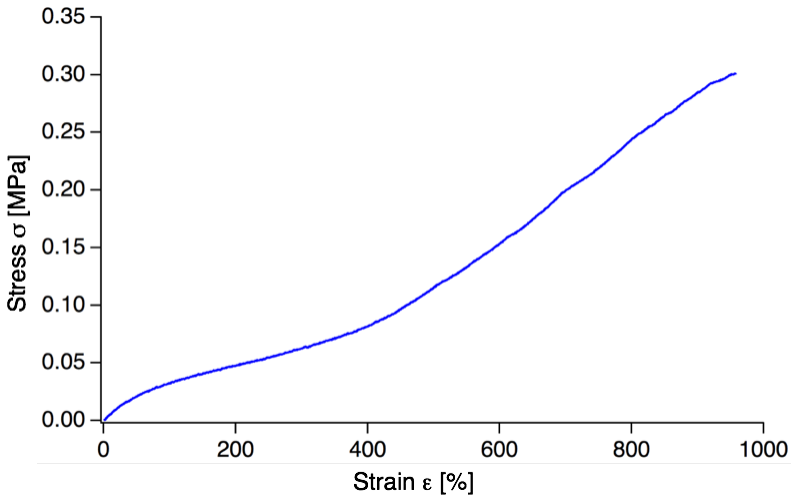
S-S curve of **CCP$_{PTHF}$** (50wt % DMF-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



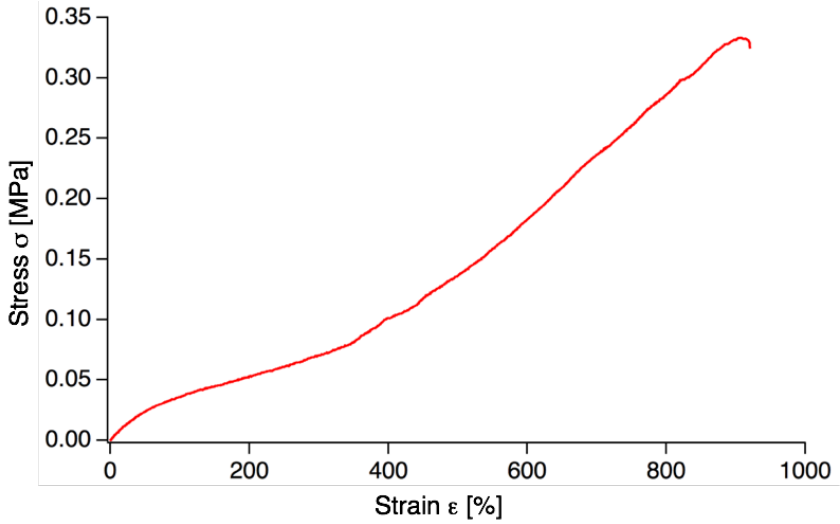
S-S curve of **CCP $_{PEG}$-γ(–)** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



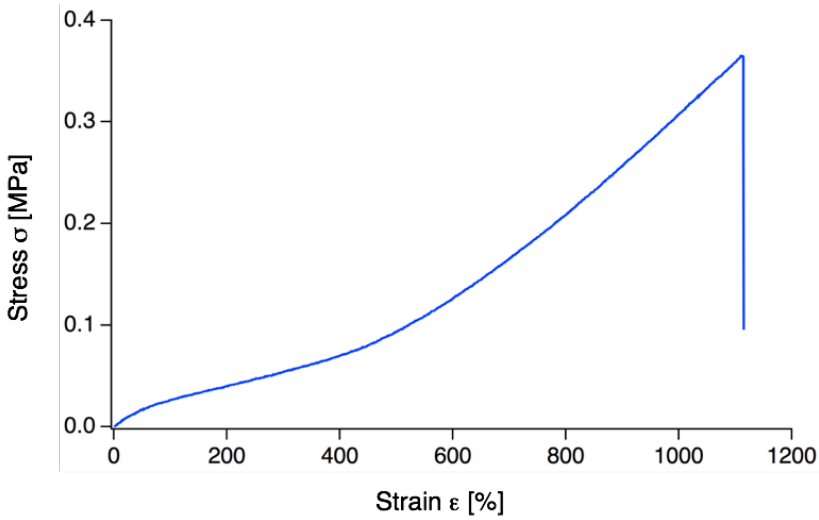
S-S curve of **CCP $_{PEG}$-γ(+)** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



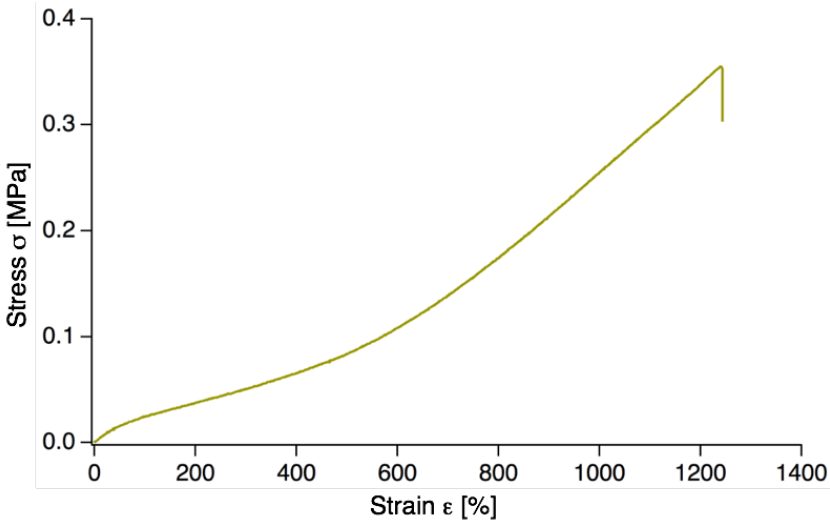
S-S curve of **CCP** $_{PTHF}$**-γ(–)** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



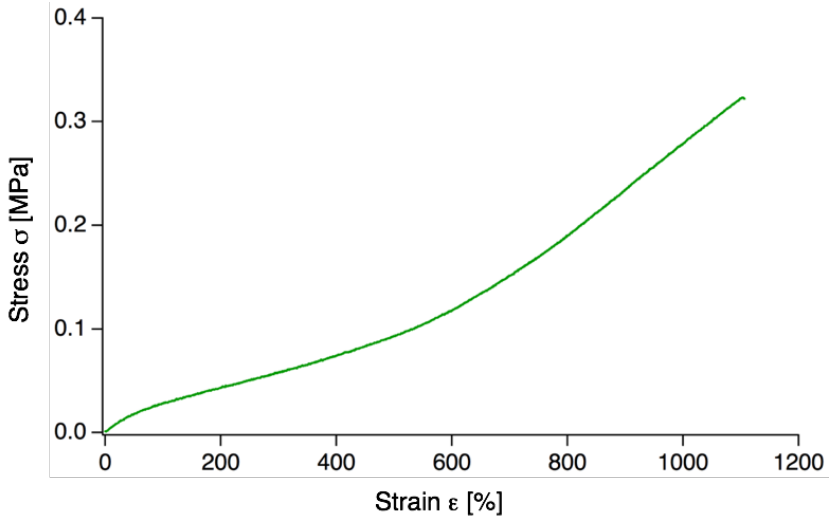
S-S curve of **CCP** $_{PTHF}$**-γ(+)** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



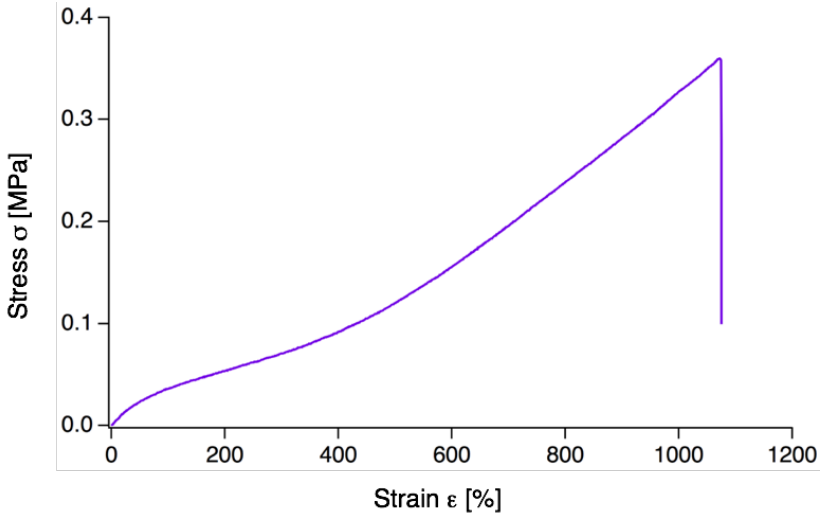
S-S curve of **CCP** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



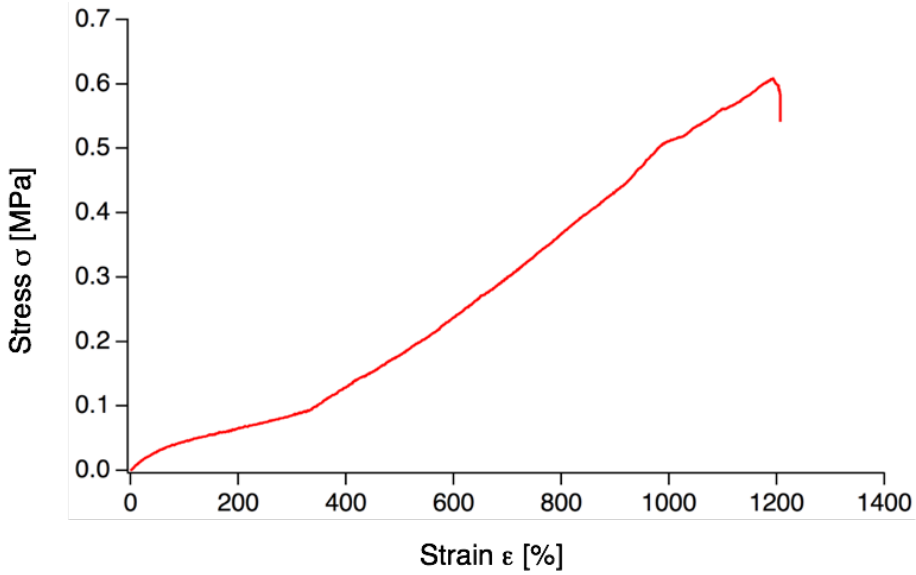
S-S curve of **HCP$_{33}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



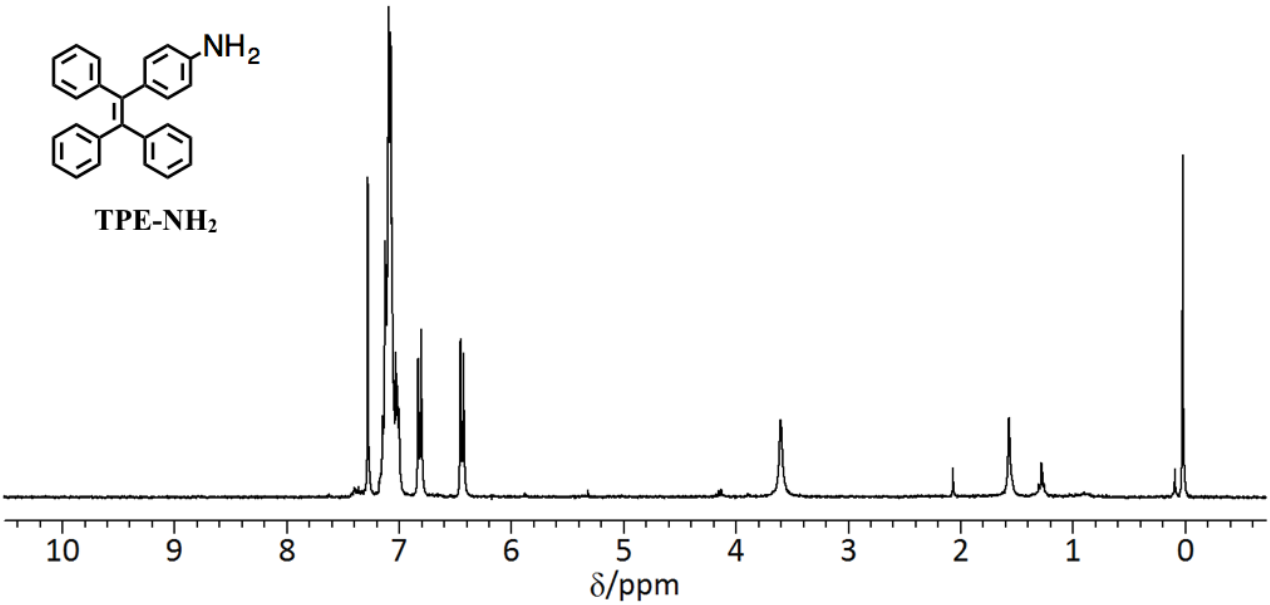
S-S curve of **HCP$_{50}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



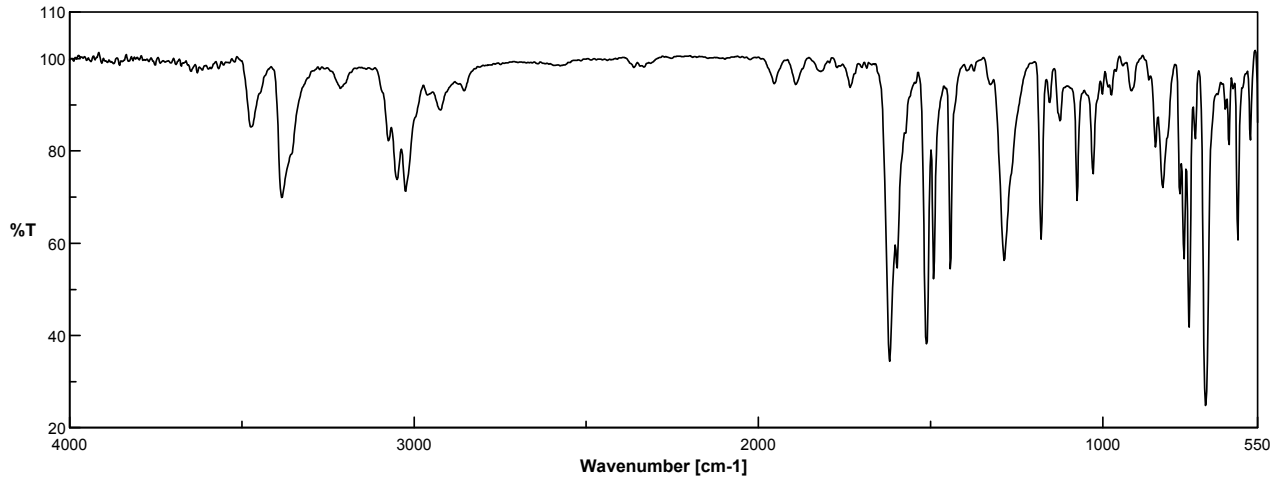
S-S curve of **HCP$_{67}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



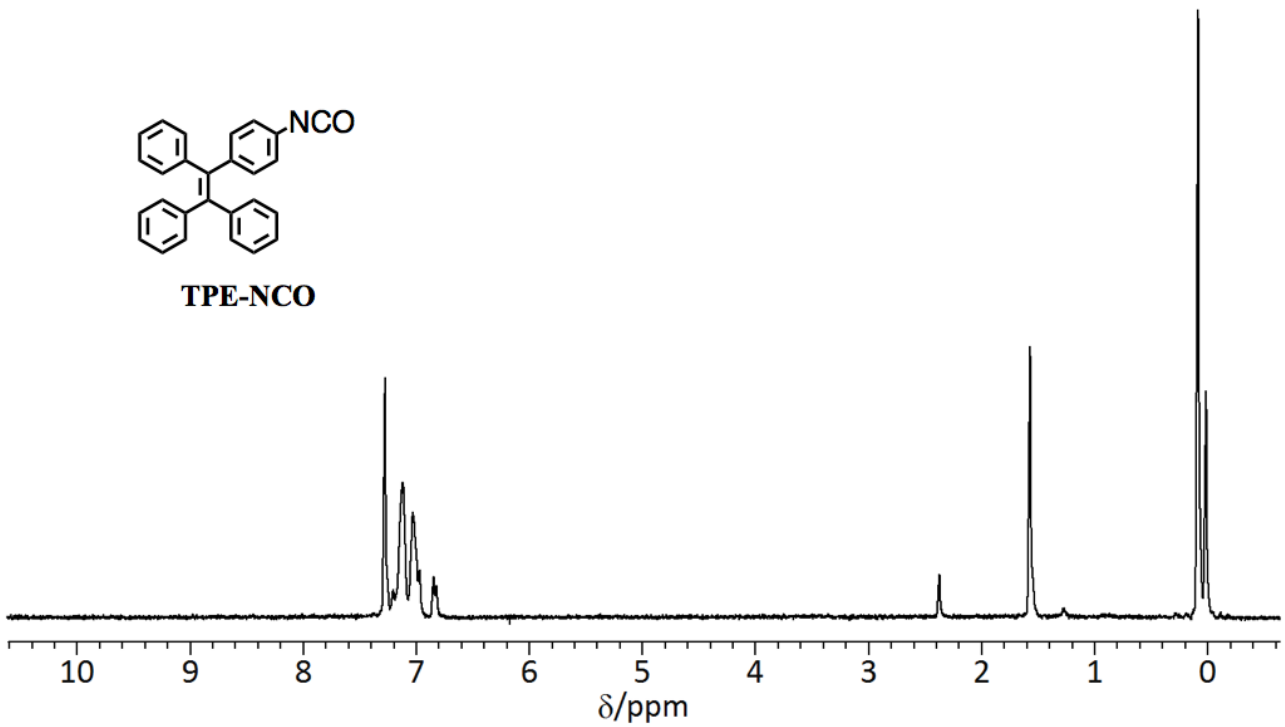
S-S curve of **RCP** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



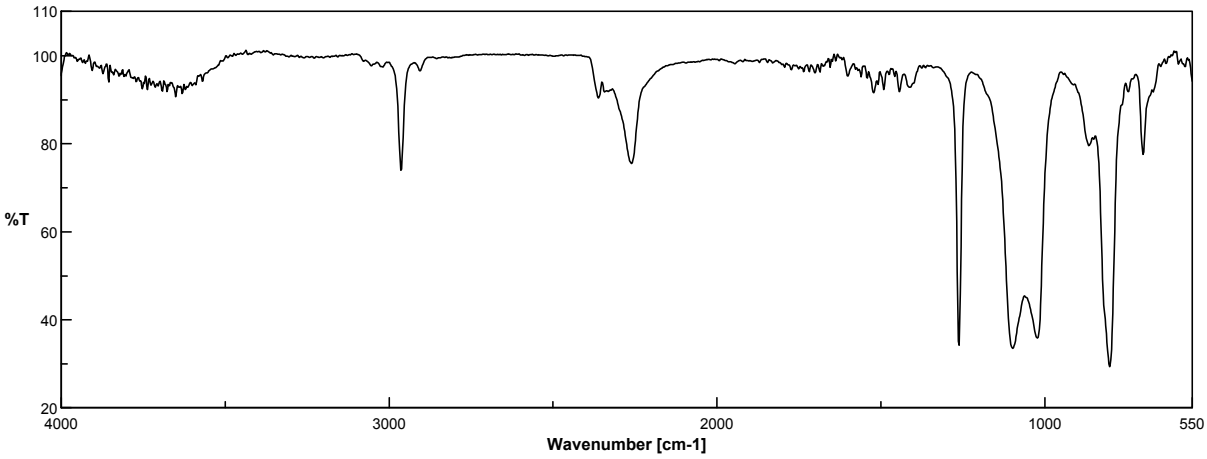
^{1}H NMR spectrum of **TPE-NH$_2$** (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



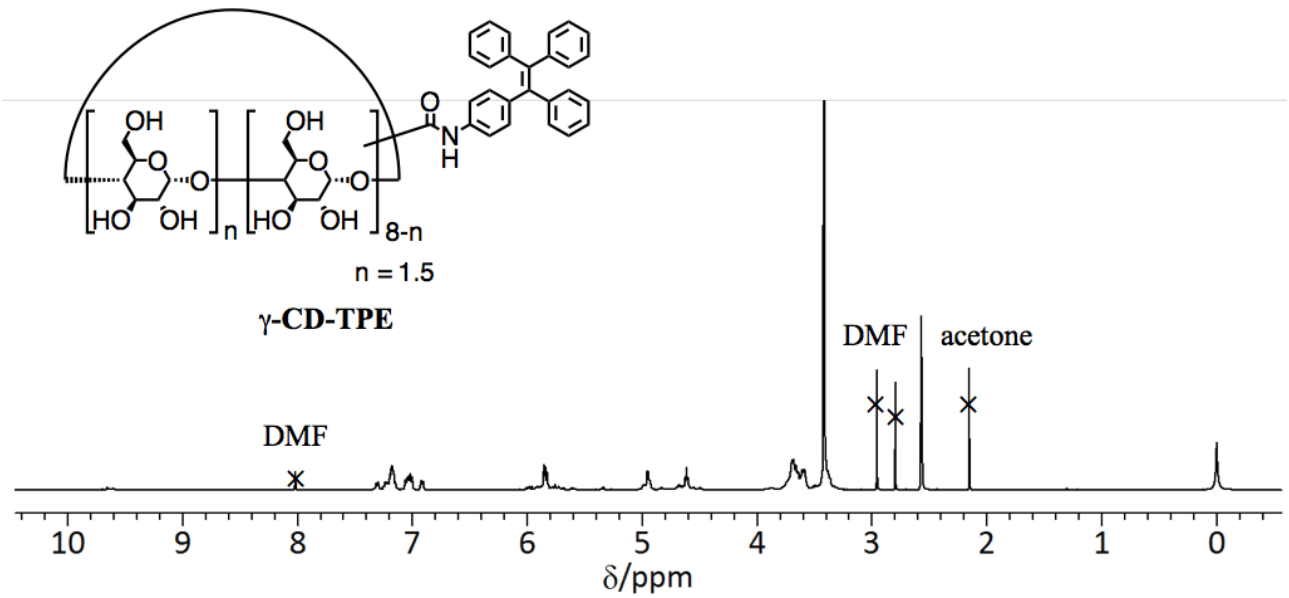
IR spectrum of **TPE-NH$_2$** (KBr).



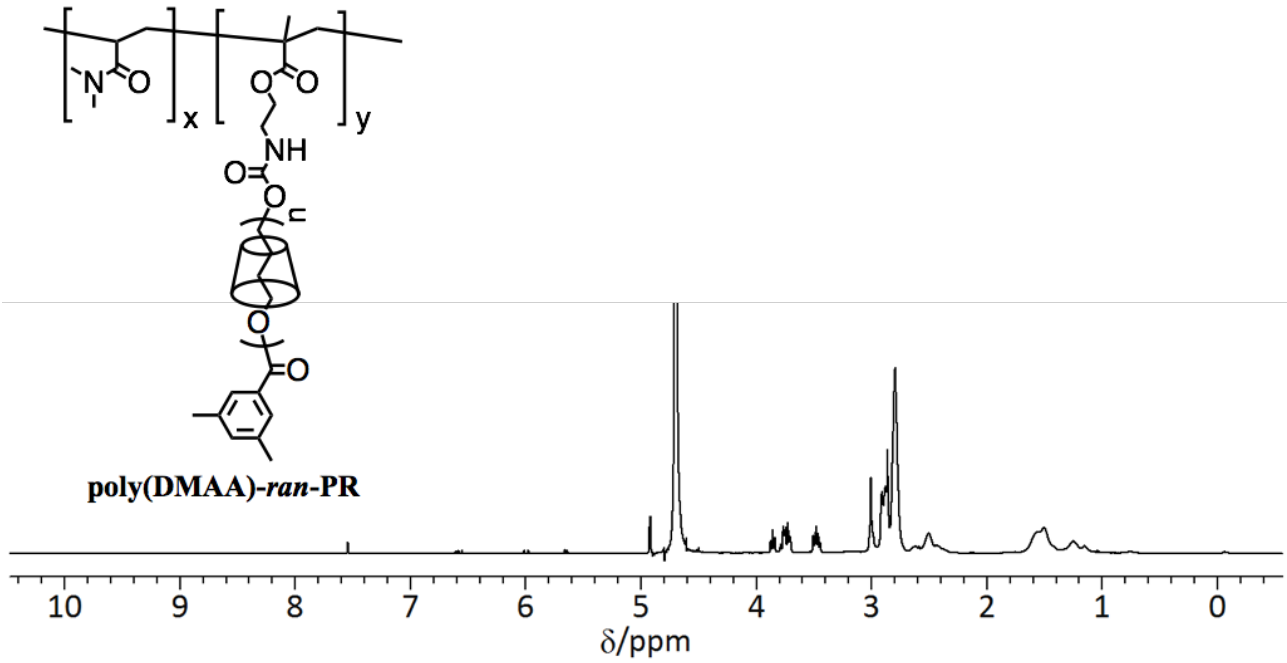
^{1}H NMR spectrum of **TPE-NCO** (300 MHz, 298 K, $CDCl_3$).



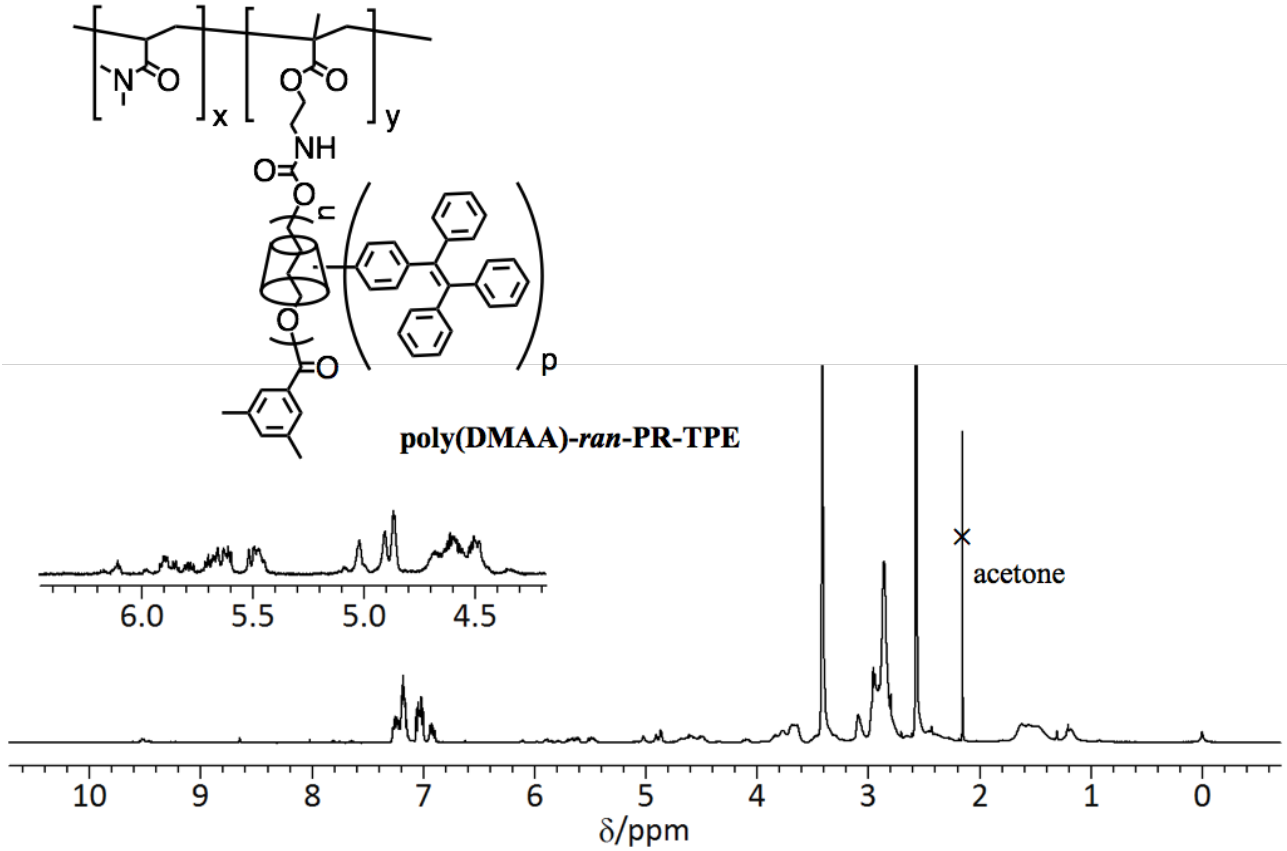
IR spectrum of **TPE-NCO** (KBr).



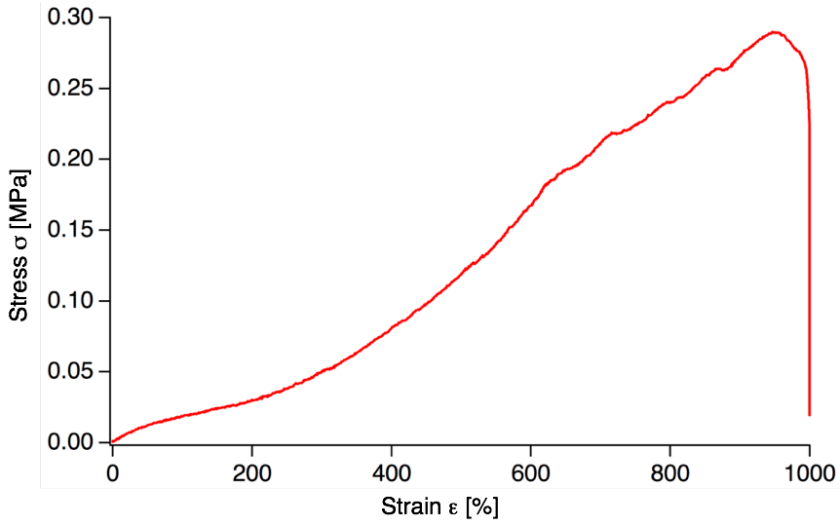
^{1}H NMR spectrum of **γ-CD-TPE** (500 MHz, 298 K, DMSO-d_6).



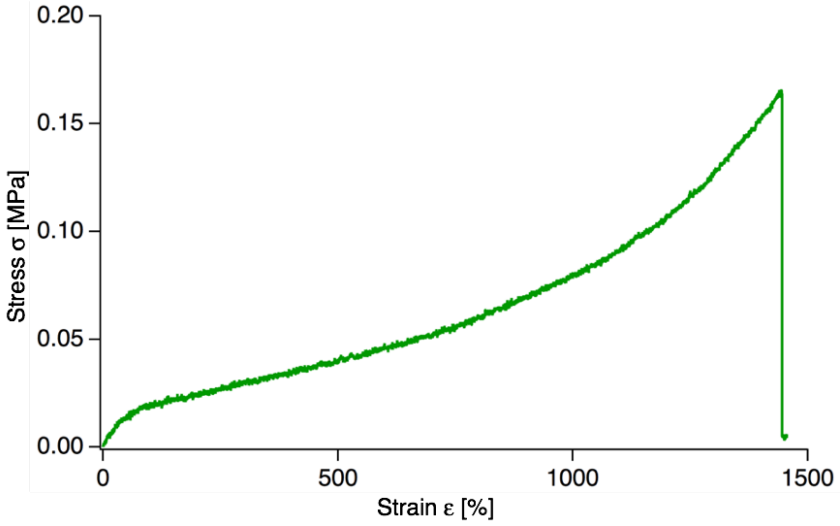
^{1}H NMR spectrum of **poly(DMAA)-*ran*-PR** (500 MHz, 298 K, D_2O).



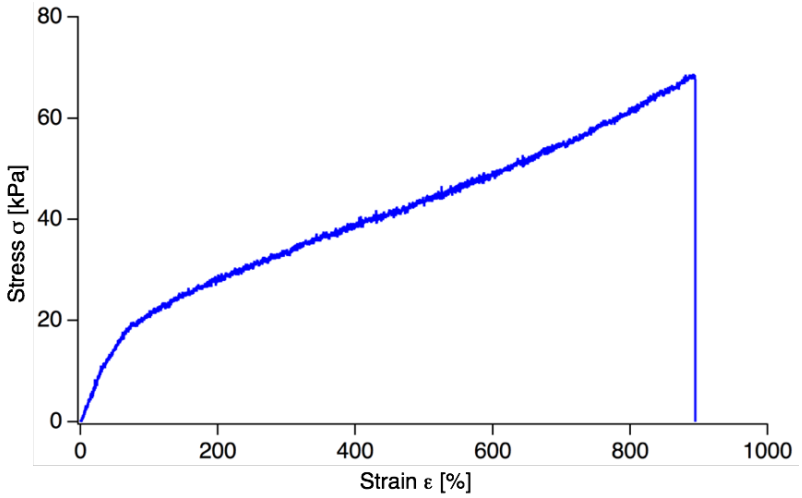
^{1}H NMR spectrum of **poly(DMAA)-*ran*-PR-TPE** (500 MHz, 298 K, DMSO-d_6).



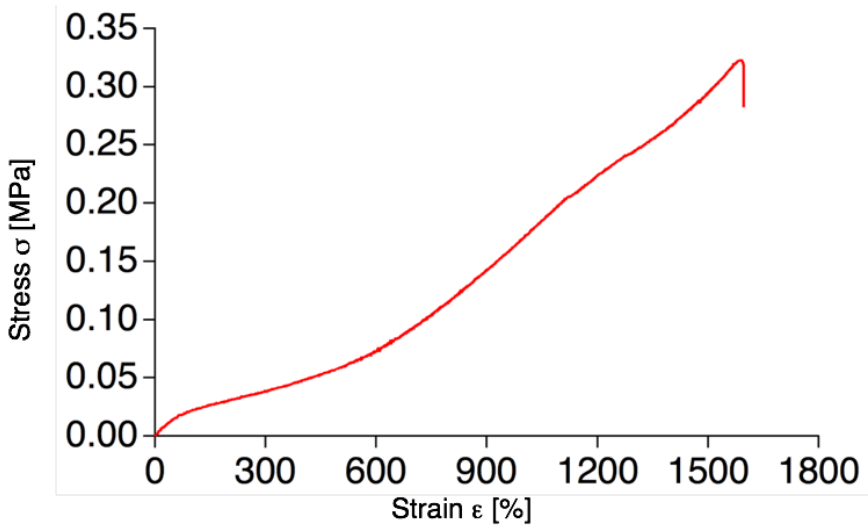
S-S curve of **TPE-RCP$_{15}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



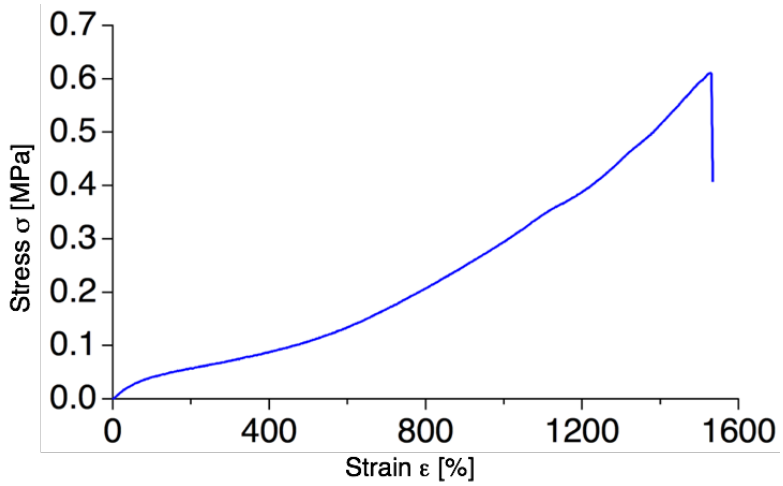
S-S curve of **TPE-RCP$_{15}$** (50wt % 0.1 M NaOH-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



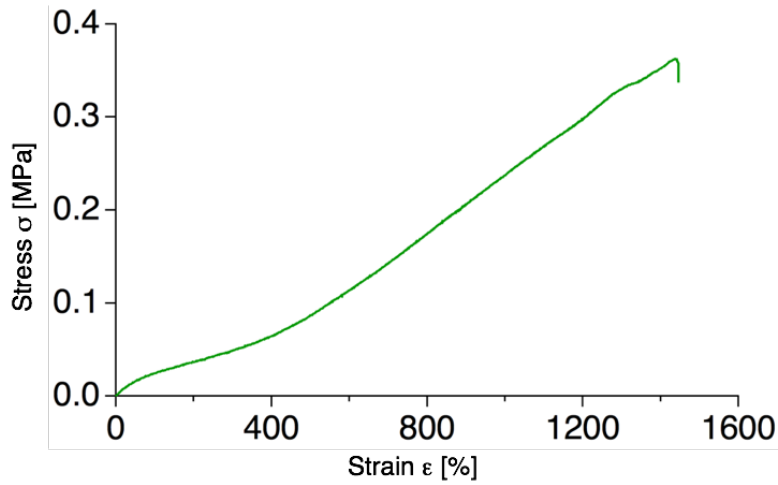
S-S curve of **TPE-RCP$_{15}$** (50wt % DMSO-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



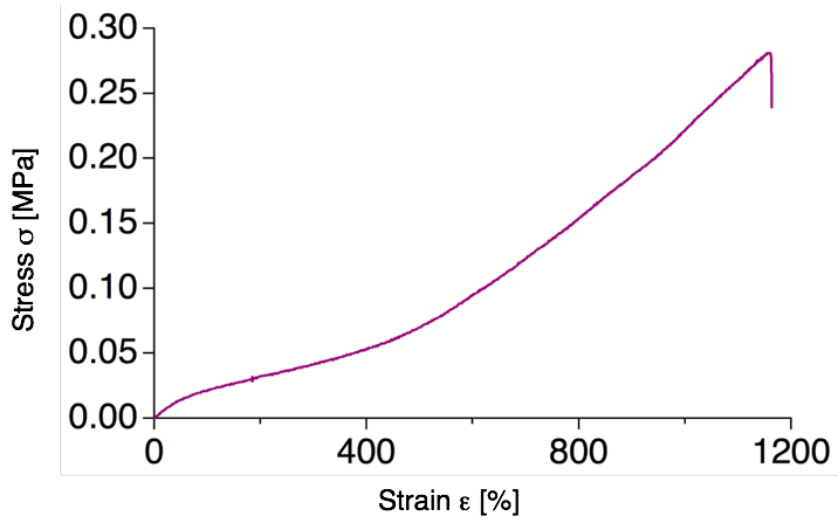
S-S curve of **RCP**$_{\mathbf{CNF0}}$ (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



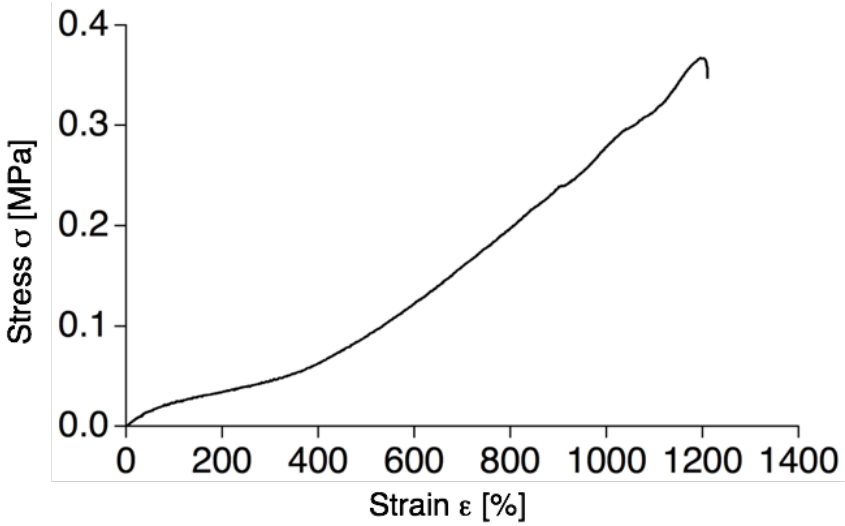
S-S curve of **RCP**$_{\mathbf{CNF10}}$ (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



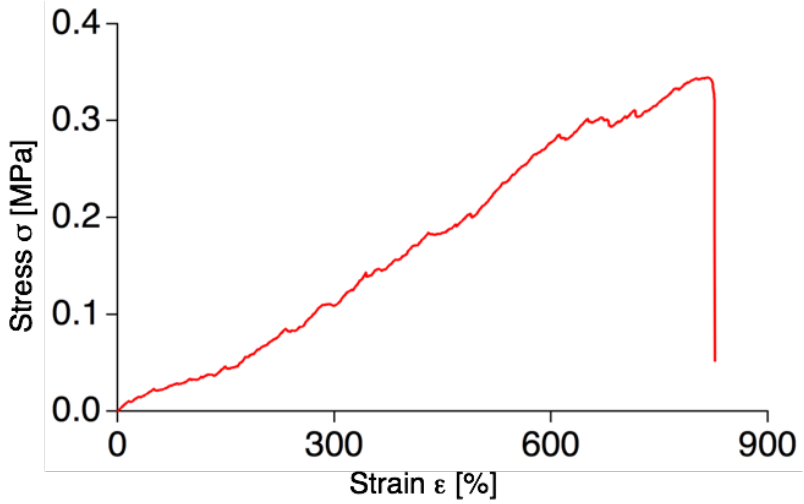
S-S curve of **RCP**$_{\mathbf{CNF20}}$ (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



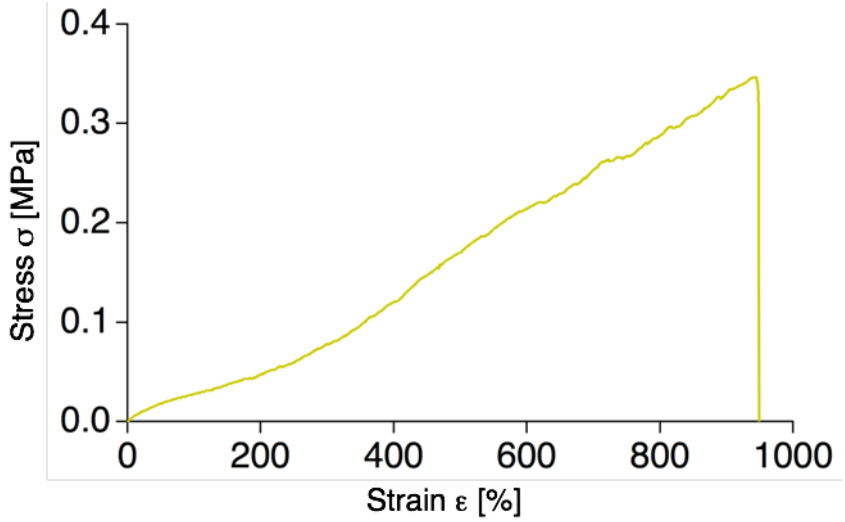
S-S curve of **RCP$_{CNF30}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



S-S curve of **RCP$_{CNF40}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



S-S curve of **CCP$_{CNF0}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).



S-S curve of **CCP$_{CNF10}$** (50wt % H_2O-containing; elongation rate: 10 mm min^{-1}).

研究業績

1. 発表論文

1-1. 原著論文

1) “Stimuli-Degradable Cross-Linked Polymers Synthesized by Radical Polymerization Using A Size-Complementary [3]Rotaxane Cross-Linker”, Keisuke Iijima, Yasuhiro Kohsaka, Yasuhito Koyama, Kazuko Nakazono, Satoshi Uchida, Shigeo Asai, Tosikazu Takata, *Polym. J.* **2014**, *46*, 67–72. (査読あり)

2) 架橋した架橋剤を用いるビニルポリマーへのロタキサン架橋の導入, 飯島 圭祐・打田 聖・高田 十志和, *日本ゴム協会誌*, **2014**, *87*, pp 70.

3) “Synthesis and characterization of supramolecular cross-linkers containing cyclodextrin dimer and trimer”, Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, Hiromitsu Sogawa, Shigeo Asai, Toshikazu Takata, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3492–3495. (査読あり)

4) “Synthesis of Rotaxane Cross-Linked Polymers with Supramolecular Cross-Linkers Based on γ-CD and PTHF Macromonomers: The Effect of The Macromonomer Structure on The Polymer Properties”, Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, Toshikazu Takata, *Polymer*, **2017**, DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.024. (査読あり)

5) “Synthesis of a Vinylic Supramolecular Cross-Linker for the Introduction of Rotaxane Cross-Links into Polymers” Keumhee Jang, Keisuke Iijima, Yasuhito Koyama, Satoshi Uchida, Shigeo Asai, Toshikazu Takata, *Polymer*, **2017**, DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.062. (査読あり)

6) “Multi-responsive Hydrogel Microgels Cross-linked by Cyclodextrin-Type Supramolecular Cross-linker” Takuma Kureha, Daichi Aoki, Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, Toshikazu Takata, Daisuke Suzuki, *In preparation*.

7) “Cyclodextrin-Based Rotaxane Cross-linked Polymers with Stimuli-Responsive Fluorescence”, Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, Toshikazu Takata, *In preparation.*

8) 異なる架橋様式からなる架橋高分子の合成と物性：ロタキサン架橋-共有結合架橋の存在比が架橋高分子の物性に与える影響, 飯島 圭祐・ 青木 大輔・大塚 英幸・高田 十志和, *In preparation*.

1-2. 総説・解説

1) 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, 打田 聖・澤田 隼・飯島 圭祐・青木 大輔・中薗 和子・高田 十志和, *高分子論文集*, **2015**, *72*, 94–103. (査読あり)

本論文に直接関係しない発表論文

1) "Introduction of PPO-PEO-PPO triblock copolymer into cyclodextrin-tethering amphiphilic diblock copolymer and its effect on the sol-gel transition behavior of the polymer", ◯Keisuke Iijima, Nicholas J. Warren, Steven P. Armes, *In preparation*.

2. 学会発表

【国際学会口頭発表】

1) "Structural Analysis and Property Control of Rotaxane Cross-Linked Polymers Using Vinylic Supramolecular Cross-Linker" ◯Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, and Toshikazu Takata; *Joint Conference of 8th Asian Cyclodextrin Conference and 32nd Cyclodextrin Symposium*, PA-27 (selected as a speaker of student session), May 14th - 16th, 2015, Kumamoto, Japan.

【国際学会ポスター発表】

2) "Synthesis and Properties of Network Polymers Containing Cyclodextrin-type Rotaxane Structure at The Cross-link Points" ◯Keisuke Iijima, Satoshi Uchida, and Toshikazu Takata; *Japan-Korea Joint Symposium 2013*, P-14, Oct. 30th - Nov. 2nd, 2013, Tokyo, Japan.

3) " Synthesis and Properties of Network Polymers Using Cyclodextrin-Based Rotaxane Cross-Linkers" ◯Keisuke Iijima, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata; *The 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2014)*, SYNT-16, Jul. 6th - 11th, 2014, Chiang Mai, Thailand.

4) "Synthesis of Rotaxane Cross-Linked Polymers Containing Cyclodextrins at the Cross-Link Points" ◯Keisuke Iijima, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata; *Polymer Networks Group Meeting & Gel Symposium 2014 (PN&G 2014),* PST13d, Nov. 10th - 14th, 2014, Tokyo.

5) "Structural Analysis and Property Control of Rotaxane Cross-Linked Polymers Using Vinylic Supramolecular Cross-Linker" ◯Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, and Toshikazu Takata; *Joint Conference of 8th Asian Cyclodextrin Conference and 32nd Cyclodextrin Symposium*, PA-27, May 14th - 16th, 2015, Kumamoto, Japan.

6) “Synthesis and Characterization of Supramolecular Cross-Linkers Containing Cyclodextrin Dimer and Trimer” ◯Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, and Toshikazu Takata; *9th INTERNATIONAL ON HIGH-TECH POLYMER MATERIALS (HTPM-9)*, 21, Jul. 11th - 14th, 2016, Zhenzhou, China.

7) “SYNTHESIS OF ROTAXANE CROSS-LINKED POLYMERS WITH SUPRAMOLECULAR CROSS-LINKERS BASED ON γ-CD AND POLY(TETRAHYDROFURAN) MACROMONOMERS” ◯Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, and Toshikazu Takata; 新学術領域研究「動的秩序と機能」第 5 回国際シンポジウム、Jan. 21st - 22nd, 2017, Tokyo, Japan.

【国内学会口頭発表】

8)「サイズ相補性ロタキサンを架橋点とするネットワークポリマーの合成および解架橋」◯飯島圭祐・高坂泰弘・中薗和子・小山靖人・高田十志和； 日本化学会第 92 春季年会 1H5–29, 2012 年 3 月、神奈川

9)「α-CD 型ロタキサン構造を架橋点に有するポリロタキサンネットワークの合成と特性評価」◯飯島圭祐・荒井隆行・張琴姫・小山靖人・打田聖・高田十志和； 日本化学会第 93 春季年会 3A7–33, 2013 年 3 月、滋賀

10) 「架橋した架橋剤を用いるビニルポリマーへのロタキサン架橋の導入」◯飯島圭祐・打田聖・高田十志和； 第 25 回エラストマー討論会 A-1, 2013 年 12 月、京都

11) 「シクロデキストリン含有ロタキサン架橋剤を用いるネットワークポリマーの合成と特性評価」◯飯島圭祐・曽川洋光・打田聖・高田十志和; 日本化学会第 94 春季年会 1C3-03、2014 年 3 月、愛知

12) 「CD 型ロタキサン架橋の高分子への導入」◯飯島圭祐・打田聖・高田十志和; 第 30 回シクロデキストリンシンポジウム O-14、2014 年 9 月、島根

13) “Structure of supramolecular cross-linker consisting of cyclodextrin / macromonomer and properties of network polymers obtained thereof” ◯Keisuke IIJIMA, Daisuke AOKI, Satoshi UCHIDA, Toshikazu TAKATA; 日本化学会第 95 春季年会 4B2-09、 2015 年 3 月、千葉

14) 「シクロデキストリン型超分子架橋剤を用いるビニル型ロタキサン架橋高分子の合成と特性」◯飯島圭祐・青木大輔・高田十志和; 第 65 回高分子討論会 2D08、2016 年 9 月、神奈川

15) “Synthesis of Vinyl Polymer-Based Rotaxane Cross-Linked Polymers Using Cyclodextrin-tethering Supramolecular Cross-Linkers” ○Keisuke Iijima, Daisuke Aoki, and Toshikazu Takata; 日本化学会第 97 春季年会 1A3-11、 2017 年 3 月、神奈川

【国内学会口頭発表(本人以外の発表によるもの)】

16) 「クラウンエーテル型ロタキサン構造を架橋点に有するポリロタキサンネットワークの合成と機能」○高田十志和・吉井崇洋・久詰美智子・飯島圭祐・高坂泰弘・小山靖人・中薗和子・打田聖； 第 62 回高分子討論会 1S07、2013 年 9 月、金沢

【国内学会ポスター発表】

17)「サイズ相補性ロタキサン構造を架橋点にもつ架橋高分子の合成と解架橋」○飯島圭祐・高坂泰弘・中薗和子・小山靖人・高田十志和； 関東高分子若手研究会 2011 年度論文発表会、2012 年 3 月、東京

18)「ロタキサンを架橋点とするネットワークポリマーの合成および解架橋」○飯島圭祐・高坂泰弘・中薗和子・小山靖人・高田十志和； 精密ネットワークポリマー研究会 第５回若手シンポジウム P4, 2012 年 3 月、神奈川

19)「サイズ相補性ロタキサンを架橋点とするネットワークポリマーの合成および解架橋」○飯島圭祐・高坂泰弘・中薗和子・小山靖人・高田十志和； 第 61 回高分子学会年次大会 1Pa003、2012 年 5 月、神奈川

20)「サイズ相補性ロタキサンを架橋点とするネットワークポリマーの合成および解架橋」○飯島圭祐・高坂泰弘・中薗和子・小山靖人・高田十志和； 第 1 回 JACI/GSC シンポジウム A–10、2012 年 6 月、東京

21)「α-シクロデキストリン型ロタキサンを架橋点に有するポリロタキサンネットワークの合成と特性評価」○飯島圭祐・荒井隆行・張琴姫・小山靖人・打田聖・高田十志和； 第 62 回高分子学会年次大会 3Pb076、2013 年 5 月、京

22) 「CD ロタキサン架橋点のポリマーへの導入と得られるポリマーの特性」○飯島圭祐・張琴姫・打田聖・高田十志和； 第 30 回シクロデキストリンシンポジウム P1-01、2013 年 9 月、熊本

23) 「シクロデキストリン型ロタキサン構造を架橋点とするネットワークポリマーの合成と特性評価」○飯島圭祐・打田聖・高田十志和； 第 63 回ネットワークポリマー講演討論会 ポ-06、2013 年 10 月、千葉

24) 「架橋された架橋剤を用いるロタキサン架橋ポリマーの合成と特性評価」○飯島圭祐・曽川洋光・打田聖・高田十志和; 日本ゴム協会 2014 年年次大会 P-3、2014 年 5 月、埼玉

25) 「多官能型ロタキサン架橋剤を用いるネットワークポリマーの合成と特性評価」○飯島圭祐・打田聖・高田十志和; 第 63 回高分子学会年次大会 2Pe043、2014 年 5 月、名古屋

26) 「シクロデキストリン型ロタキサン架橋構造を有する架橋高分子の特性」○飯島圭祐・打田聖・高田十志和; 第 26 回エラストマー討論会 P-2、2014 年 12 月、名古屋

27) 「ポリ THF 鎖を有する超分子架橋剤を用いるロタキサン架橋ポリマーの合成とその特性」○飯島圭祐・青木大輔・打田聖・高田十志和; 2015 年日本ゴム協会年次大会 P-2、2015 年 5 月、京都

28) 「シクロデキストリン型ロタキサン構造を架橋点とするネットワークポリマーの合成と特性評価」○飯島圭祐・青木大輔・高田十志和; 第 66 回ネットワークポリマー講演討論会 ポ-04、2016 年 10 月、千葉

3. 受賞

1) 第 25 回エラストマー討論会 **若手優秀発表賞**
○飯島圭祐、打田聖、高田十志和

2) 第 14 回 CERI 最優秀発表論文賞
○飯島圭祐、打田聖、高田十志和

3) The 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2014) **Best Poster Presentation Award (1st Prize)**
○Keisuke Iijima, Satoshi Uchida, Toshikazu Takata

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻を頂きました東京工業大学物質理工学院応用化学系　教授、高田十志和　先生に厚く感謝致します。

本論文の審査をしていただき、有益なご助言を頂きました、同教授、中嶋健　先生、芹澤武　先生、大塚英幸　先生、ならびに東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所　教授、小坂田耕太郎　先生に厚く感謝致します。

本研究に関して、有益なる討論とご指導をして頂くとともに、化学の基礎知識および実験技術を懇切丁寧に教えていただきました、東京工業大学物質理工学院　応用化学系　講師、打田聖　先生、同助教、中薗和子　先生、曽川洋光　先生、青木大輔　先生、塚本匡　先生、山本浩司　先生、ならびに富山県立大学大学院生物工学専攻　准教授、小山靖人　先生に厚く感謝致します。

本研究に際して、引張試験の装置提供、ならびに測定のご指導をして頂きました、東京工業大学物質理工学院応用化学系　教授、大塚英幸先生ならびに東京工業大学物質理工学院材料系　准教授、淺井茂雄　先生に厚く感謝致します。

本研究に際して、動的粘弾性試験の装置提供、ならびに測定のご指導をして頂きました、東京大学大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻　准教授、酒井崇匡　先生ならびに東京工業大学物質理工学院材料系　准教授、淺井茂雄　先生に厚く感謝致します。

本研究を行うにあたり、事務の面から研究を支えてくださいました、同大学　旧有機・高分子物質専攻　共通秘書、飛田眞美氏、同事務員、林由樹子氏、ならびに高田研究室　秘書、中川由香里氏に感謝致します。

派遣プロジェクトの交換留学生として受け入れてくださった、イギリス　シェフィールド大学　教授、Steven P. Armes　先生、Nicholas J. Warren 氏、ならびに Armes 研究室の卒業生、在学生の皆様に厚く感謝致します。

本研究において多くの御指導、御助言と御協力を頂き、また公私ともに面倒を見てくださった東京工業大学物質理工学院応用化学系　高田研究室の卒業生、在校生の皆様に深く感謝致します。

最後に、両親に深く感謝いたします。