

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655210

研究課題名（和文）ロタキサン型フェノール樹脂を基にした環動部位を有する熱硬化性樹脂の創成

研究課題名（英文）Construction of Thermo-setting Phenolic Resin Containing Sliding Unit Segments

研究代表者

生越 友樹 (OGOSHI TOMOKI)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：00447682

研究成果の概要（和文）：

軸分子となるビオロゲンポリマーの高分子量化を試みた。しかし、カチオン反応の反応性が低いためか、得られたポリマーは繰り返しユニットが 8-10 程度のオリゴマーしか得ることができなかった。そこで、主鎖をポリ THF へと変更し、ポリロタキサンの合成を試みた。その結果、液体であるトリエチレンオキシド鎖導入 Pillar[5]arene に軸分子を混合し、キャッピング反応を行うことで、ポリロタキサンを得ることに成功した。イオン性基を含有していない Pillar[5]arene からなるポリロタキサンの初めての合成例である。

研究成果の概要（英文）：

We firstly tried to synthesize viologen polymers with high molecular weights. However, due to the low reactivity of the cationic reaction, the degree of polymerization (DP) was found to be 8-10. Thus, we synthesized the other pillar[5]arene-based polyrotaxanes containing polyTHF. By capping polyTHF end groups with bulky stoppers in liquid pillar[5]arene carrying 10 triethylene oxide chains, new nonionic polyrotaxanes consisting of polyTHF and pillar[5]arene wheels carrying 10 triethylene oxide chains could be synthesized.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：ポリロタキサン、ピラー[5]アレーン、トポロジカルゲル、フェノール樹脂

1. 研究開始当初の背景

環状ホスト分子は、その空孔の大きさに適合したゲスト分子のみを空孔内部に取り込む化合物であり、代表的なものとして、カリックスアレーン、シクロデキストリン、クラウンエーテルなどが知られている。その中で申請者は、新しい環状ホスト分子である“Pillar[5]arene”（図 1a）を得ることに成功した（*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.）。Pillar[5]arene はカリックスアレー

ンと同様に、フェノール誘導体がメチレン結合によって連結した 5 員環分子である。更に、上下に合計 10 個ものフェノール性水酸基を有している。また Pillar[5]arene は電子ドナー分子であるヒドロキノンから構成されており、その空孔内部は非常に電子豊富な環境である。そのため、電子不足なビオロゲンをゲスト分子として取り込むことができる。申請者はこれを利用して、ビオロゲンを連結させたビオロゲンポリマーを軸、

Pillar[5]arene を輪、嵩高いアダマンチル基をストッパー成分とした、Pillar[5]arene ポリロタキサンの合成に成功している (図 1b, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7068.)。

2. 研究の目的

そこで本研究では、Pillar[5]arene ポリロタキサンを基にした環動部位を有する熱硬化性樹脂の創製を目指す。Pillar[5]arene ポリロタキサンでは、輪成分である Pillar[5]arene が、軸上を自由に動く (環動する) ことができる。また、多数のフェノール性水酸基を有しているため、フェノール樹脂と見なすことができる。そこで、①環動部位である Pillar[5]arene ポリロタキサンを含有したフェノール樹脂の合成を行う。また、エポキシ樹脂の硬化剤として Pillar[5]arene ポリロタキサンを利用することにより、②環動部位を有するエポキシ樹脂の合成を目指す。得られた環動部位を有する熱硬化性樹脂の引っ張り強度、膨潤率等を測定する。

3. 研究の方法

様々な鎖長のビオロゲンポリマーの合成

Pillar[5]arene からなるポリロタキサンは、申請者が報告した文献 (*Macromolecules* **2010**, *43*, 7068-7072) に従い合成する。また、上記論文から合成できるポリロタキサンは、繰り返しユニットが 12-13 程度であり、環動するための高分子鎖長は十分でない可能性

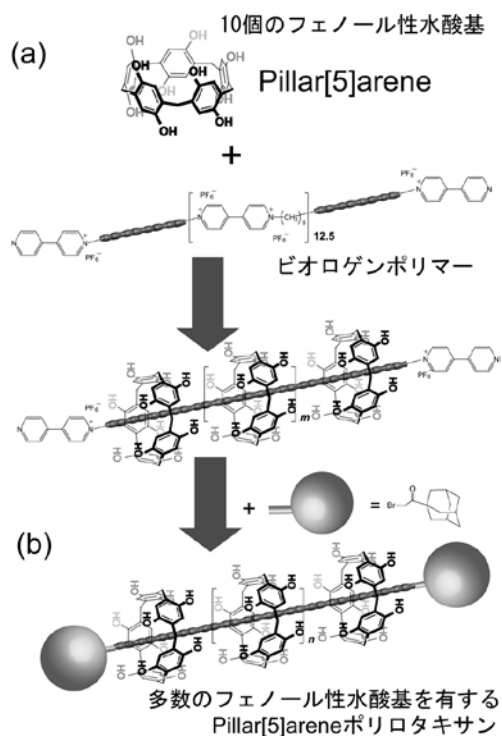


図 1 Pillar[5]arene ポリロタキサン

がある。そこで、ビオロゲン間を長くしたポリマーの合成を試みた。

ポリ THF を軸分子としたポリロタキサンの合成

上記ビオロゲンポリマーを利用した Pillar[5]arene からなるポリロタキサンは、主鎖のビオロゲンポリマーの分子量が十分でないために、環動するための高分子鎖長は十分でない。そこで、十分に高分子量体のポリ THF を軸分子としたポリロタキサンの合成を試みた。

ポリ THF を軸分子としたポリロタキサンの架橋反応によるトポジカルゲルの形成

上記で得られたポリ THF を軸分子としたポリロタキサンに反応点を導入するため、ユニットの還元を試みた。

4. 研究成果

様々な鎖長のビオロゲンポリマーの合成

環動部位を長くするために、様々な鎖長のオリゴエチレンオキシド鎖とビピリジルとの反応による高分子合成を検討した。その結果、分子量は 8-10 量体程度までしか伸びなかった。カチオン化による反応がポリマー合成に向いていなかったためだといえる。

ポリ THF を軸分子としたポリロタキサンの合成

Table 1. Synthesis of polyrotaxane

No.	TEO[5] (eq. to polyTHF unit)	Conversion a) (%)	Numbers of TEO[5] interlocked in one polyTHF ^a
1	0.5	59	12.7
2	1	60	15.5
3	3	70	17.3
4	5	68	20.5
5	10	71	26.7

^{a)} Degree of polymerization (DP) is 102.

ビオロゲンポリマーでは、十分に分子量が大きな軸分子を合成できなかったため、ポリ THF を軸分子としたポリロタキサンの合成を試みた。トリエチレンオキシド鎖を導入した Pillar[5]arene は、トリエチレンオキシド鎖が柔軟であるため、室温で液体である。そのため、軸分子をトリエチレンオキシド鎖導入 Pillar[5]arene の溶液に溶解させた後に、キャッピング反応を行うと、95%を超える高効率でロタキサンが形成できることを見出した。この方法論を、ポリ THF を軸分子としたポリロタキサン合成に応用した。初めに両末端にアジド基を有するポリ THF を合成した。その後、トリエチレンオキシド鎖を導入した液体 Pillar[5]arene に、両末端にアジド基を有するポリ THF を溶解させ、キャッピング反応を行った。結果を Table 1 に示す。用いるトリエチレンオキシド鎖を導

入した Pillar[5]arene の割合が多いほど、ポリロタキサンの形成効率及び、被覆率は向上した。

ポリ THF を軸分子としたポリロタキサンの架橋反応によるトポロジカルゲルの形成

ポリ THF を軸分子としたポリロタキサンの合成に成功したことから、次にポリロタキサンの架橋反応を試みた。ユニットの酸化還元によって、フェノール基の導入を試みた。しかし、酸化反応は進行せず、反応点の導入は達成できなかった。一方、ロタキサンを形成していないトリエチレンオキシド鎖を導入した Pillar[5]arene のみで酸化還元反応を行った場合は、フェノール基を導入することができた。これより、ポリロタキサンを形成する前に、酸化還元反応によりフェノール性基を導入し、その後ポリロタキサンの合成を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① Ogoshi, T.*; Kayama, H.; Aoki, T.; Yamagishi, T.; Ohashi, R.; Mizuno, M. "Extension of Polyethylene Chains by Formation of Polypseudorotaxane Structures with Perpentylated Pillar[5]arenes", *Polym. J.* **2013**, in press. 査読有
- ② Ogoshi, T.*; Yamagishi, T. "New Synthetic Hosts Pillararenes: Their Synthesis and Application for Supramolecular Materials", *Bull. Chem. Soc. Jan.* **2012**, in press (Award Account), DOI: 10.1246/bcsj.20120245. 査読有
- ③ Ogoshi, T.*; Aoki, T.; Shiga, R.; Iizuka, R.; Ueda, S.; Demachi, K.; Yamafuji, D.; Kayama, H.; Yamagishi, T. "Cyclic Host Liquids for Facile and High-Yield Synthesis of [2]Rotaxanes", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20322-20325. 査読有
- ④ Ogoshi, T.*; Kida, K.; Yamagishi, T. "Photoreversible Switching of the Lower Critical Solution Temperature in a Photoresponsive Host-Guest System of Pillar[6]arene with Triethylene Oxide Substituents and an Azobenzene Derivative", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20146-20150. 査読有

- ⑤ Ogoshi, T.*; Shiga, R.; Yamagishi, T. "Reversibly Tunable Lower Critical Solution Temperature Utilizing Host-Guest Complexation of Pillar[5]arene with Triethylene Oxide Substituents", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4577-4580. 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

- ① 生越友樹 「Pillar[5]arene-based Ionics Materials」2013/3/15 JAIST International Symposium on Ionics Materials 北陸先端科学技術大学院大学 (石川県能美市)
- ② 生越友樹 「Pillararenes, New Synthetic Receptors for Supramolecular Chemistry」2012/12/21 International Symposium on Frontiers of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry 精華大学 (中国・北京)
- ③ 生越友樹 「パラ位連結環状ホスト分子 Pillararene を基にした超分子材料の創成」2012/9/21 関東東海若手高分子研究会 2012 ミニシンポジウム 犬山館 (愛知県犬山市)
- ④ 香山仁志、青木崇倫、生越友樹、山岸忠明 「熔融状態におけるポリエチレンと Pillar[5]arene からなるポリ擬ロタキサンの合成」2012/9/19 第 61 回高分子討論会 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)
- ⑤ 出町一樹、北島啓資、生越友樹、山岸忠明 「一置換 Pillar[5]arene を基とした超分子形成」2012/9/21 第 61 回高分子討論会 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)
- ⑥ 香山仁志、山藤大紀、青木崇倫、生越友樹、山岸忠明 「Pillar[5]arene ユニットと Pillar[6]arene ユニットが交互に配列した超分子ポリマーの形成」2012/9/21 第 61 回高分子討論会 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)
- ⑦ 生越友樹、志賀稜平、上島矢奨、青木崇倫、山岸忠明 「Pillar[5]arene をビルディングブロックとした超分子形成」2012/9/20 第 61 回高分子討論会 名古屋工業大学 (愛知県名古屋市)
- ⑧ 香山仁志、青木崇倫、生越友樹、山岸忠明 「ポリエチレンと pillar[5]arene か

らなるポリロタキサンの合成」2012/5/29
第 61 回高分子年次会 パシフィコ横浜
(神奈川県横浜市)

[その他]

ホームページ

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab3/lab3.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

生越 友樹 (OGOSHI TOMOKI)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：00447682

(2) 研究分担者

山岸 忠明 (YAMAGISHI TADA-AKI)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：23350051