

研究終了報告書

「空間結合を創る高分子トポロジー変換反応を鍵とした異種トポロジーの融合」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：青木 大輔

1. 研究のねらい

本研究では特定の条件下で「結合の組み換えが起こる動的共有結合」が生み出すトポロジー変換反応を制御することで、従来の手法では創り出すことができなかった環状のトポロジーに立脚した種々の機能性分子・高分子を合成する。さらに環状のトポロジーとそのトポロジー変換反応を組み合わせることで、異種のトポロジーが空間的に連結した(トポロジーの融合)トポロジカル高分子の合成法を確立する。トポロジー変換反応のダイナミクスや得られる高分子の基礎的知見を明らかにし、材料化学における新しい分子設計指針の確立を目指す。

具体的には以下に示す4つの達成目標の実現を目指す(図1)。

- 1) トポロジー変換反応を適用できる分子骨格の拡張
- 2) 異種のトポロジーが空間的に連結した高分子の合成
- 3) 分子の絡み合いの可視化とその物性発現メカニズムの解明
- 4) 可逆的なトポロジー変換を利用した大きな物性変化

大目標：トポロジー変換反応を利用した空間連結型の機能材料の創製

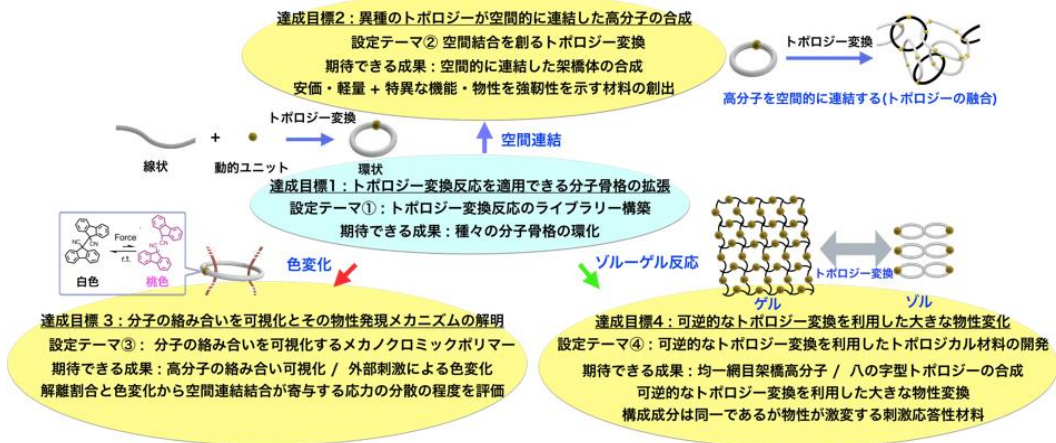


図1. 本研究の概要と達成目標

それぞれの目標達成に向けて対応する4つの研究テーマを設定した(図1)。本研究の基盤技術となる「テーマ1：トポロジー変換反応のライブラリー構築」では、種々の環状化合物・環状高分子を合成する手法を確立するだけでなく、環状構造中に所望する分子骨格や機能団を導入する。

「テーマ2：空間結合を創るトポロジー変換」では、テーマ1で確立した環状分子・高分子の合成法を超分子的な相互作用と組み合わせることで、異種の高分子同士が空間的に連結した高分子の合成法へと発展させる。

「テーマ3：分子の絡み合いを可視化するメカノクロミックポリマー」では、高分子の空間的な絡み合いを色変化で評価できるようなシステムを開発し、従来不可能であった分子の絡み合い

効果の可視化を目指す。

「テーマ 4: 可逆的なトポロジー変換を利用したトポロジカル材料の開発」では、トポロジー変換反応を架橋反応へと適用することで構成している分子の成分(組成)は同一ではあるがそのトポロジーを変換することで、架橋を誘起し、大きくその機能・物性を変換できる刺激応答性材料を開発する。

本研究課題を通じて、構成している成分は同一ではあるがそのトポロジーを変換・制御することで発現する特異な機能・物性を汎用高分子に付与し、安価で軽い高分子材料の強靱化や機能化を目指す。このような基本的な課題の検討と実際の材料開発を目指す本研究は、実用的な観点からも環状というトポロジーをベースとした新しい機能材料の量産化に大きく貢献できる。

2. 研究成果

(1) 概要

研究テーマ 1「トポロジー変換反応のライブラリー構築」

動的共有結合であるビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル)ジスルフィド(BiTEMPS)と「環化させたい任意の構造」を共有結合で連結し、エントロピー駆動型の環化反応を誘起することでそのトポロジーを環状に変換した[代表的な論文 1]。「環化させたい任意の構造」が低分子の場合は環状化合物を、高分子の場合は環状高分子を得ることに成功した。本手法を応用することで、4分岐高分子から8の字型高分子を合成することにも成功した[代表的な論文 3]。

研究テーマ 2「空間結合を創るトポロジー変換」

テーマ1で合成した環状化合物は、環状のトポロジーであるだけでなく動的な BiTEMPS ユニットの1つ有していることから濃厚条件で加熱することで重合が進行し、環状高分子を与える。環状化合物の分子骨格中に超分子的な相互作用を有する分子ユニットを導入し、同様に重合することで異種の高分子同士が空間的に連結した高分子を得た。得られた高分子の物性を解析することで、空間的に連結していることをその物性面から明らかにした[代表的な論文 2]。

テーマ 3「分子の絡み合いを可視化するメカノクロミックポリマー」

力学的刺激に対して桃色ラジカルを発生するジフルオロニルスクシノニトリル(DFSN)骨格を空間的に連結している架橋高分子中に導入し、大変形下における力学応答性を評価した。その結果、DFSN骨格だけで直接架橋させた架橋高分子に比べ、空間連結を入れた架橋高分子の力学応答性(着色の濃さ)は低く、空間的に高分子を連結することでその応力を効率よく分散できることが示唆された。この応力分散については、空間連結結合の運動性の効果に起因するものなのか、空間連結結合が力学的刺激により解ける際のエネルギー緩和に起因するものなのかの本質は明らかになっておらず、今後その詳細を解析する必要がある。

テーマ 4: 「可逆的なトポロジー変換を利用したトポロジカル材料の開発」

8の字型高分子を高濃度下で加熱することで、架橋高分子へと変換した。得られた架橋高分子は BiTEMPS 骨格に由来した動的な特性を有しており、自己修復性も示した。さらに、8の字型高分子と環状高分子を組み合わせることで、架橋密度を調整し、その物性のチューニングが可能な新しい架橋系を見出すことにも成功した[代表的な論文 3]。

(2) 詳細

研究テーマ 1「トポロジー変換反応のライブラリー構築」

種々の環状化合物・環状高分子を合成する手法を確立するために動的共有結合であるビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル)ジスルフィド (BiTEMPS)に着目した。BiTEMPSは、室温では安定に存在し、熱をかけることで酸素に対しては安定であるが、高

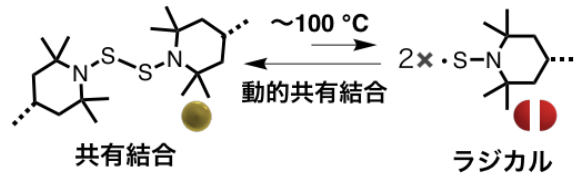


図 2. BiTEMPS 化学構造とラジカルへの解離

い結合交換能を有するラジカルへと均一解離する動的共有結合ユニットである(図 2)。種々の環状化合物・環状高分子を合成するためには、「環化させたい任意の構造」と「動的共有結合のユニットである BiTEMPS 骨格」を共有結合で連結する必要がある。そこで種々の官能基を有する反応性 BiTEMPS 誘導体を合成し、得られた BiTEMPS 誘導体を用いて環状化合物・高分子を合成した。図 3a に BiTEMPS 骨格の動的特性を利用した環化反応の概要をまとめる。環化反応は、1)「環化させたい任意の構造」と「動的共有結合のユニットである BiTEMPS 骨格」を共有結合で連結するプロセス(図 3a 中: 重合反応)と、2) 溶媒で希釈してエントロピー駆動型の環化反応を行う 2 つのプロセスからなる。「環化させたい任意の構造」が低分子の場合は環状化合物を、高分子の場合は環状高分子を得ることに成功した。低分子の場合は、精製工程を経てその純度が非常に高い環状化合物が得られる一方で、高分子の場合はその精製が困難であることから、主成分は環状高分子であるが一部末端構造を有する不純物が混入してしまう課題が残った。そこで、反応性微粒子を用いた精製法と組み合わせることで、末端構造を有する不純物を物理的に除去し、純度よく環状高分子を得ることに成功した。本手法を用いることで、線状高分子を用いた場合には環状高分子が(図 3b)、4分岐高分子を用いた時には8の字型高分子を得ることに成功した(図 3c)。

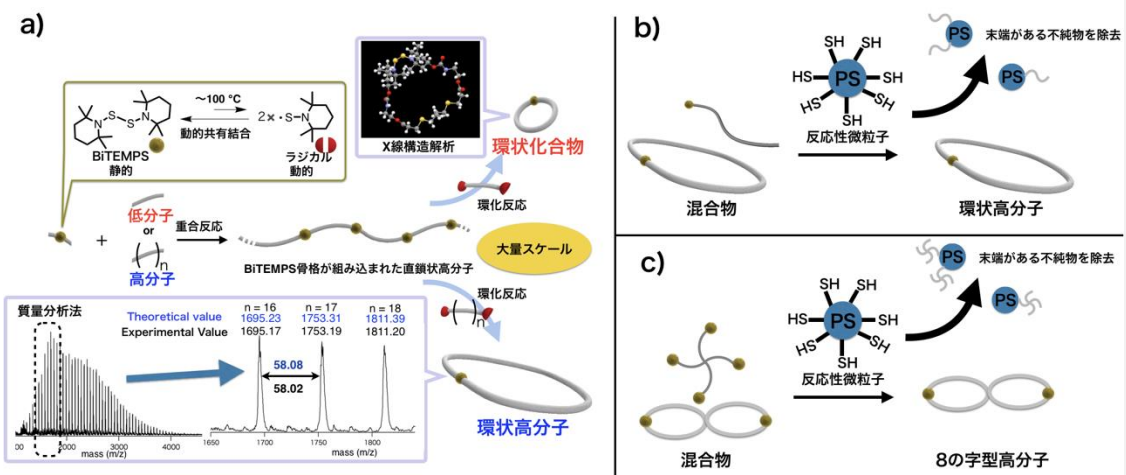
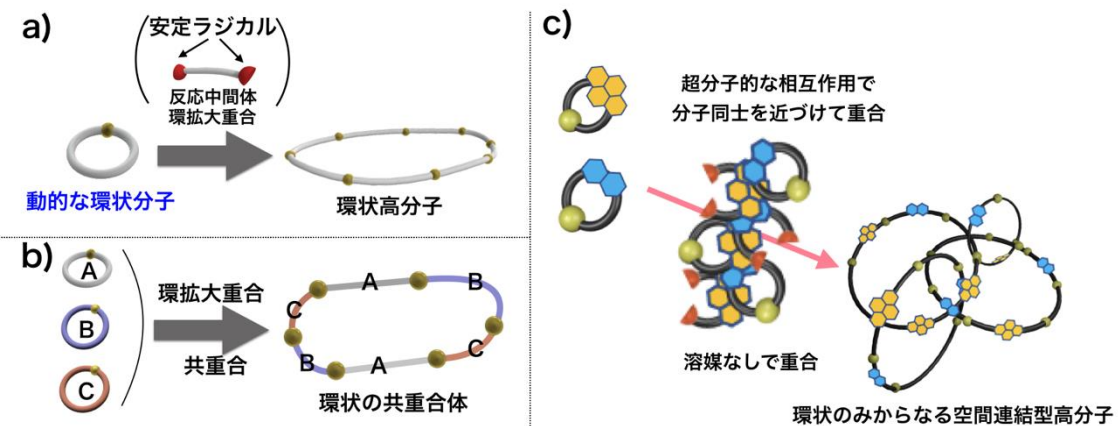


図 3. a) BiTEMPS 骨格の動的特性を利用した環化反応、反応性微粒子を用いた b) 環状高分子 c) 8 の字型高分子の合成

研究テーマ2「空間結合を創るトポロジー変換」

テーマ1で確立した動的共有結合を利用した環化反応を利用して、純度よく種々の環状化合物を合成することに成功した。得られた環状化合物は、環状のトポロジーであるだけでなく動的なBiTEMPSユニットを1つ有していることから濃厚条件で加熱することで重合が進行し(環拡大重合)環状高分子が得られる(図 4a)。環拡大重合は希釈条件を必要としない高効率な環状高分子の合成法として注目されている。テーマ1で確立した環化反応を利用することで任意の化学構造を環の構成成分として導入し、加熱するだけでそれらの構造を有する環状高分子へと変換することに成功した(図 4b)。さらに超分子的な相互作用を環状構造へと導入し、濃厚条件で加熱することで、重合中に環状高分子同士が空間的に連結することを促進し、異種の高分子同士が空間的に連結した高分子を与える新しい合成法へと発展させた(図 4c)。得られた高分子の特性は動的粘弾性測定を用いて解析し、空間的に連結していることを確認した。



4. 動的な環状分子を用いた環拡大重合による環状高分子の合成法

テーマ3「分子の絡み合いを可視化するメカノクロミックポリマー」

高分子の空間的な絡み合いを色変化で評価できるシステムの開発を目指した。室温で安定かつ熱・力学的刺激に対して可視光領域に吸収を持つラジカルを発生するジフルオレニルスクシノニトリル(DFSFN)骨格に着目し、DFSFN骨格を空間的に連結している架橋高分子中に導入した。その結果、DFSFN骨格のみで直接架橋させた架橋高分子に比べ、空間連結を入れた架橋高分子の力学応答性(着色の濃さ)は低く、空間的に高分子を連結することでその応力を効率よく分散できることが示唆された(図 5)。



図 5. 力学応答性分子骨格 DFSFN を用いた架橋点にかかる応力の可視化

しかし、この応力分散については、空間連結結合の運動性の効果に起因するものなのか、空間連結結合が力学的刺激により解ける際のエネルギー緩和に起因するものなのかの本質は明らかになっておらず、今後その詳細を解析する必要がある。

テーマ4: 「可逆的なトポロジー変換を利用したトポジカル材料の開発」

テーマ1で得られた8の字型高分子を高濃度下で加熱することで、架橋高分子へと変換した。加熱に伴いその貯蔵弾性率は大幅に上昇し、その値は均一に架橋が進行した系の理論値とよく一致したことから架橋反応が進行したことを確認した(図 6a)。また得られた架橋高分子は動的な特性も有しており、自己修復性も発現することがわかった。さらに、8の字型高分子と環状高分子を組み合わせることで、架橋密度を調整し、その物性のチューニングが容易な新たな架橋系を見出した(図 6b)。本系は、構成している分子の成分(組成)は同一ではあるがそのトポロジーを変換することで、大きくその機能・物性を変換できる新しい刺激応答性材料として期待できる。

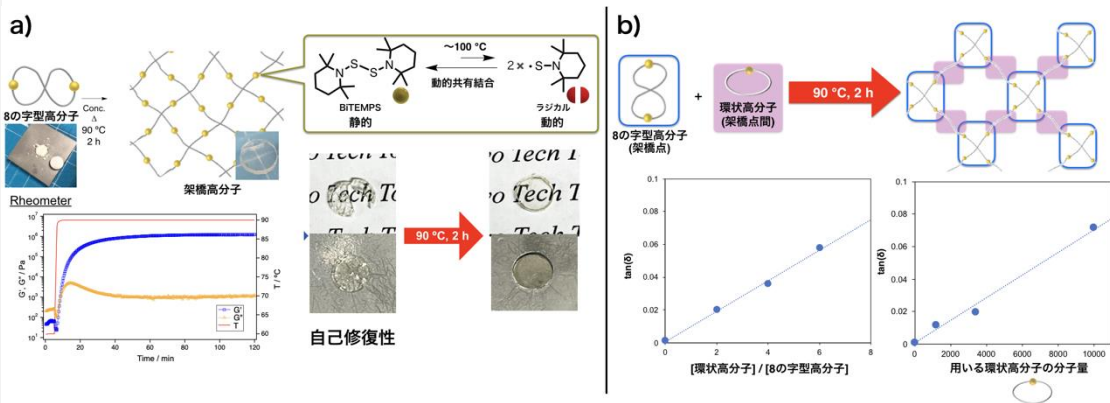


図 6. 可逆的なトポロジー変換を利用した刺激応答性高分子

発展研究 テーマX: 「トポロジー変換反応を利用したバイオベースポリマーの改質」

テーマ1-4で確立した「高分子のトポロジー変換技術」を用いて工業的に広く利用されている高分子の機能化・改質化を目指した。ターゲットとする高分子としては、SDGsの観点から注目を浴びているバイオベース由来のポリカーボネートに着目した。高分子中に含まれている多数のカーボネート結合をアンモニアで処理することで完全に切断できれば、高分子をバイオベースのモノマーと肥料として働く尿素へと変換

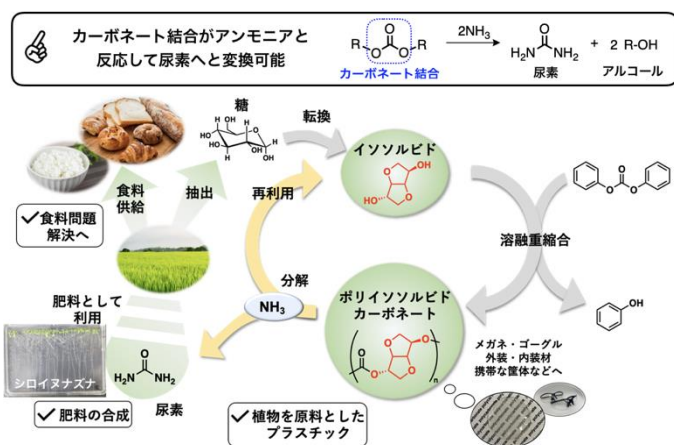


図 7. ポリカーボネートのリサイクルシステム

(リサイクル)できると着想し、提案したリサイクルシステムを実証することにした(図 7)。

グルコースの誘導體であるイソソルビドをモノマーとしてバイオベース由来のポリカーボネー

トを合成し、アンモニアによる分解反応を検討した。結果、反応温度やアンモニア濃度を最適化することでモノマーであるイソソルビド(バイオマス資源)と尿素へと完全に分解できることを明らかにした。

得られた分解生成物(尿素とイソソルビドの混合物)を用いて、シロイヌナズナの生育実験を行った。その結果、ポリカーボネートを分解して得られた尿素が肥料として機能することが明らかになった。

実証したリサイクルシステムが適用できる「バイオベース由来のポリカーボネート」の物性改質を目指して、動的なユニットを用いてそのトポロジーを「環状」へと変換することにも成功した。今後、環状のポリカーボネートを利用して新しい機能材料開発へと展開していく。

3. 今後の展開

テーマXをさらに発展させる。すなわち、本さきがけ研究で確立した「環状分子・環状高分子の合成手法」と「高分子のトポロジー変換技術」を駆使して「バイオベース由来の高分子」の機能化・改質化を目指す。バイオベース由来の高分子の弱点として、石油由来の高分子に比べてその強度や特性が劣る。そのため、それを補うための添加剤や化学的な修飾が求められ、結局は石油由来の化合物に依存することになる。SDGsの観点から注目を浴びているバイオベース由来の高分子の物性を「高分子トポロジー」を制御することで改質することができれば、余分な添加剤や化学的な修飾から脱却した新しい材料設計指針を打ち立てることができる。循環型社会の構築に向けて、リサイクル特性を有し、且つその機能・物性のチューニングも「高分子のトポロジー」から実現できる物質群を提供し、その社会実装を目指す。

本さきがけ研究を通じて(テーマX)、エンジニアリングプラスチックとして利用されているポリカーボネートを肥料に変換する革新的なリサイクルシステムを確立している。本リサイクルシステムで生成する尿素(廃プラスチックから得られる尿素)を実際の食品肥料や化粧品開発へと利用できれば、脱プラスチックや環境問題からくる負のプラスチックのイメージを一新することもできる。技術的にもアンモニア水とポリマーを混合するだけで簡便に分解反応を実施できることから、5年以内にポリカーボネートのリサイクルシステムの社会実装を実現し、10年以内にその機能・物性を高分子トポロジーの観点から制御できる物質群を工業レベルで提供することも夢ではない。

4. 自己評価

当初の目標に基づいて順調にテーマ1)トポロジー変換反応を適用できる分子骨格の拡張、テーマ2)異種のトポロジーが空間的に連結した高分子の合成と得られた高分子の物性評価、テーマ4)可逆的なトポロジー変換を利用した刺激応答性材料の合成とその解析を進めることができた。特にテーマ1で確立したトポロジー変換反応を用いて、狙った機能や物性を発現する分子ユニットを簡便なプロセスのみで環状構造中に導入できた意義は大きく、環状のトポロジーに立脚している各種テーマをスムーズに発展させることができた。一方で、当初予定していたテーマ3「分子の絡み合いを可視化するメカノクロミックポリマー」については、環状高分子のみで構成されている空間連結型高分子の絡み合い効果に関する詳細な知見を得ることはできず、より構造が単調なモデル架橋体の解析にとどまった。本系については分子設計を見直し、さらに研究を進める必要がある。テーマ4で確立した8の字型高分

子-架橋間のトポロジー変換は、構成している分子の成分(組成)は同一ではあるがそのトポロジーを変換することで、大きくその機能・物性を変換できる新しい刺激応答性材料として期待できる。このように、環状高分子のトポロジーに立脚した新しい機能材料開発の設計指針を確立できた。これらの手法を活用することで、世界市場の中で高いシェアを占めている高分子材料をより高度な機能材料へと昇華したい。その他、当初の計画では想定していなかったが、近年のプラスチック廃棄問題を受けて、エンジニアリングプラスチックとして利用されているポリカーボネートを肥料に変換する革新的なリサイクルシステムを確立した。今後は、本研究で得られた高分子トポロジー変換に関する知見を基に、石油由来の高分子に比べてその強度や特性が劣るバイオベース由来の高分子の改質を目指す。SDGs の観点から注目を浴びているバイオベース由来の高分子の物性を「高分子トポロジー」から制御・改質することで、物性を担保するために必要な添加剤や化学的な修飾から脱却した新しい材料設計の指針確立を目指す。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10件

1. N. Tsurumi, R. Takashima, D. Aoki, S. Kuwata, H. Otsuka. A Strategy toward Cyclic Topologies Based on the Dynamic Behavior of a Bis(hindered amino)disulfide Linker. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 4294-4298.

本論文では、「加熱により安定ラジカルを発生する分子骨格」と「環化させたい分子骨格」を重合反応で化学的に連結させ、直鎖状高分子を合成した。その後、直鎖状高分子を希釈し加熱することで、動的共有結合の結合交換反応を駆動力として、選択的かつ簡便に環状構造へとそのトポロジー変換させることに成功した。X線結晶構造解析により得られた化合物が実際に選択的に環状構造をとっていることを証明した。

2. R. Takashima, D. Aoki, H. Otsuka. Synthetic Strategy for Mechanically Interlocked Cyclic Polymers via the Ring-Expansion Polymerization of Macrocycles with a Bis(hindered amino)disulfide Linker. *Macromolecules*, 2021, 54, 8154-8163.

動的共有結合を利用した環化反応を利用して、純度よく動的な環状化合物を合成した。得られた環状化合物は、環状のトポロジーであるだけでなく動的なユニットを1つ有していることから濃厚条件で加熱することで重合が進行し(環拡大重合)環状高分子が得られた。動的な環状化合物に超分子的な相互作用を導入し、濃厚条件で加熱することで、重合中に環状高分子同士が空間的に連結することを促進し、異種の高分子同士が空間的に連結した高分子が得られることを明らかにした。

3. H. Yokochi, M. Ohira, M. Oka, S. Honda, L. Xiang, D. Aoki, H. Otsuka. Topology Transformation Toward Cyclic, Figure-Eight-Shaped, and Cross-Linked Polymers Based on the Dynamic Behavior of a Bis(hindered amino)disulfide Linker. *Macromolecules*, 2021, 54, 9992-10000.

動的共有結合によるトポロジー変換反応と反応性微粒子を用いた精製法を組み合わせることで、線状高分子を環状高分子へ、4分岐高分子を8の字型高分子へと変換することに成功した。また、得られた8の字型高分子を高濃度下で加熱することで、架橋高分子へと変換した。得られた架橋高分子は動的な特性も有しており、自己修復性も発現することがわかった。さらに、8の字型高分子と環状高分子の混合比を調整することで、得られる架橋高分子の架橋密度を調整し、その物性のチューニングができることも明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

(Invited) O.D. Aoki, A Rational Entry to Cyclic Topology via Topology Transformation, The polymer society of Korea 2021 Spring Meeting (Korea online), 2021 年, 4 月

受賞

2020 年 11 月 高分子学会関西支部、ヤングサイエンティスト講演賞

2021 年 3 月 日本化学会、第 101 春季年会 若い世代の特別講演賞

プレスリリース (大学・JST)

2020 年 1 月 加熱だけで分子の形を環状に変換する手法を開発 (日本経済新聞、科学新聞、日刊工業新聞)

2021 年 10 月 プラスチックから肥料をつくる次世代リサイクルシステムを開発 (マイナビニュース、日本経済新聞、化学工業日報、日刊工業新聞、化学工業日報、日本農業新聞、科学新聞、全国農業新聞、読売新聞、テレビ東京 (WBS トレンドたまご)、その他 海外メディア)