

京都大学教育研究振興財団助成事業
成果報告書

平成30年4月23日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会長 辻 井 昭 雄 様

所属部局 工学研究科 高分子化学専攻

職名 講師

氏名 ランデンベーター キラ ベス

助成の種類	平成29年度 ・ 研究活動推進助成			
研究課題名	From Crystal Engineering to Polymer Science: Leveraging Intermolecular Interactions to Form New Materials			
共同研究者	(所属・職名・氏名) なし			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 第66回高分子学会年次大会 第66回高分子学会討論会 第7回CSJ化学フェスタ2017 ー日本化学会秋季事業			
成果の概要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会計報告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費目	金額	
		化合物および実験用消耗品	246,400	
		実験用のガラス器具	81,302	
		国内学会	12,580	
		電子天びん	155,520	
ポンプ		137,916		
スターラー付低温恒温槽	366,282			
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 研究振興財団に心から感謝しています。私たちの研究室は昨年立ち上げられたばかりなため、基本的な設備はほとんどなく、研究ができないという大きな懸念がありました。この助成金により、研究を開始するために必要な基本的な装置と化学物質を購入することができました。また、学術会議に出席して研究発表を行うこともできました。この助成金がなければ、京都大学での研究は不可能かもしれません。私は本財団のサポートに非常に感謝しています。			

研究内容

本研究の主な目的は、今まであまり研究されていない材料から新規な超分子ポリマーネットワークを開発することである。超分子ポリマーネットワークは、特定の点で非共有相互作用を介して接続されたポリマーから形成されるネットワークである。超分子ポリマーネットワークの合成は、ほとんどの場合ラジカル重合法を用いる。本研究では、新たな超分子ポリマーネットワークを作成するため、あまり一般的でないリビングカチオン重合法を使用した。この重合法により、異なるモノマー（ビニルエーテル系）を使用することが可能となる。これらを使用することで、ラジカル合成されたものよりも柔軟性が高く、異なる性質を示すと予想されるポリマーが生成される。さらに、新たな超分子ポリマーネットワークを生成するため、超分子ポリマーネットワークを形成するための水素結合相互作用以外の分子間相互作用の働きを調べるのが本研究の第二の目的である。

本研究は二つの部分からなる。一つ目は、超分子ポリマーネットワークの形成を可能にするための、ポリマーの二次元構造合成法の開発である。特に、本研究は、一官能性開始剤および二官能性開始剤を用いたリビングカチオン重合を用いる ABA トリブロックコポリマーの容易な合成法を検討する。そして二つ目は、より一般的でない分子間相互作用が可能なモノマーおよびポリマーの生成である。具体的には、ハロゲン結合相互作用およびイオン-イオン相互作用を調べた。

研究成果

本研究は二つの部分からなっており、一つ目の課題は、超分子ポリマーネットワークを作成するため、より有用なポリマーの二次元構造を開発することが目的である。種々の開始剤とモノマーの組み合わせを用いて ABA トリブロックコポリマーの合成について研究を行った。具体的には、EVEB-*b*-IBVE-*b*-EVEB および PIVE-*b*-IBVE-*b*-PIVE ブロックコポリマーを対象として研究を進めた。脱保護反応後、中性点 (B) および荷電末端 (A) を有する ABA トリブロックコポリマーが形成され、それぞれ負および正に帯電した。これらの ABA トリブロックコポリマーを、超分子ポリマーネットワーク生成のためのモデルシステム提供の観点で検討を行った。一官能性開始剤を用いて ABA トリブロックコポリマーを形成すると、未反応ポリマーおよび他の副反応の証拠がみられた。重合後の精製や、これらの物質を用いることは可能だが、二官能性開始剤の使用が、ABA トリブロックコポリマーの清浄で制御された合成より有効であることが示された。そこで以前に開発された二官能性開始剤、divinyl diethylacetate (DVDEA) を合成し、精製を行った。また適切な重合条件を決定し、種々の ABA トリブロック共重合体の合成を開始した。現在、我々は、超分子ポリマーネットワークの形成にブロック長を変化させることの影響を調べている。

DVDEA に加えて、リビングカチオン重合のための新規な二官能性開始剤も開発し、研究を進めている (bis(1-isobutoxyethyl)terephthalate, biBET)。この開始剤は、重合が反対方向に進行するように設計されている。従って、この開始剤は、ABA トリブ

ロック共重合体を補うための BAB トリブロック共重合体の容易な合成を可能にすることが期待される。これまでに開始剤の合成および精製が達成されており、重合のための適切な条件の検討を進めている。

リビングカチオン重合に適したハロゲン結合用モノマーについても検討を行った。ハロゲン結合モノマーの設計は、多くの副反応が存在するために達成できなかったが、別の経路の検討を行った。先行研究にある方法を用いて、1,3-propanediol と pentafluoriodobenzene を反応させることにより、3-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodophenoxy)propan-1-ol が得られた。ハロゲン結合が可能なリビングカチオン重合に適したモノマーを得るために、この材料を使用し、それを chloroethyl vinyl ether (CEVE) と反応させることである。適切な条件を決定するために、2-フェノキシエタノールおよび CEVE を用いたモデル合成を行った。適切な条件は決定できたが、純粋な生成物は得られなかった。このモノマー合成は現在も研究を進めている。

ハロゲン結合相互作用の可能性を調べるために、潜在的なハロゲン結合受容体を、ハロゲン結合のために必要な官能基を含む小分子と混合した。検討のため、これらの混合物を示差走査熱量測定法 (DSC) で測定した。本物質は比較的強い分子間相互作用を有することが示唆され、純粋なポリマーまたは低分子に関して熱転移を変化させたと仮定できる。それぞれ酸素またはアミン基を含有する methoxy ethyl vinyl ether (MOVE) または amino ethyl vinyl ether (AEVE) のホモポリマーを 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-diiodobenzene (TFDIB) と 1:1 または 2:1 モル比で混合した。結果として生じる熱的挙動は予想よりも複雑であったが、分子間相互作用の兆候が見られた。官能基の数が完全に一致している混合物では、純粋な物質のガラス転移生じないか、または大幅にシフトしている (~20°C)。小分子と比較して過剰なポリマーが存在する混合物においては、純粋なポリマー中の遷移 (わずかにシフト) および完全混合物中の遷移が観察される。MOVE₃₀-*b*-IBVE₁₀₀-*b*-MOVE₃₀ の二官能性コポリマーも TFDIB と 2:1 の比で混合した。この材料はまた、MOVE 部分の熱的挙動の変化を示したが、IBVE 部分の転移は、小分子の付加によって有意な変化は生じない。

今後の見通しなどについて

当初提案していた研究計画のようにモノマー合成は進行しなかったため、ハロゲン結合材料合成の別の方法が必要である。現在、モノマーと合成条件の再考を進めている。また、先行研究で報告されているモノマーにより可逆的付加開裂連鎖移動

(RAFT) 重合法を用いることを検討している。そのモノマーはすでに合成、精製を行っている。RAFT により先行研究で報告されているホモポリマーの合成が可能となり、他のポリマー構造の合成の検討を進める。特に、同じポリマーに対してリビングカチオン重合法と RAFT 法の両方を可能にする特別な方法の使用を検討する予定である。我々は、重合法が違っても最終的に当初計画していた二次元構造が可能となる二機能性 CTA の開発を進めている。

最後に、ABA トリブロックコポリマーの開発は、最初のステップに過ぎない。我々は、イオン-イオン相互作用を用いる現在のポリマーの最適な長さや適切な反応条件

の決定に大きな関心があるが、今後より広範囲の分子間相互作用を研究することを計画している。