

超分子機能化学研究室

<スタッフ> 山口 浩靖 (教授) 小林 裕一郎 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 超分子錯体
- (2) 環状高分子
- (3) ロタキサン
- (4) 逐次重合
- (5) 硫黄含有ポリマー

<令和4年度の主な研究活動概要>

当研究室では様々な相互作用を利用して、分子を特異的に結合させることにより機能性触媒や材料を開発している。令和4年度は(1)環状分子と高分子との擬ポリロタキサン構造体形成を利用して、高濃度条件下でも環状の高分子を合成できる方法論を開拓した。(2)連鎖重合で合成することが一般的な硫黄含有エポキシ樹脂を逐次重合にて得ることができた。

(1) 擬ポリロタキサンを超分子反応場とした環状高分子合成

環状高分子は、線状高分子とは異なる物性を持っていることから注目されている。環状高分子を得るには線状高分子の末端を分子内で結合させる必要があるが、高濃度条件下では分子間結合が分子内結合より優先されるため、一般的に低濃度で合成される。本研究では、複数の環状分子の空洞部を線状高分子が貫通した超分子構造体(擬ポリロタキサン(pPRx))を反応場として環状高分子を得る新しい方法論を開発した(図1)。

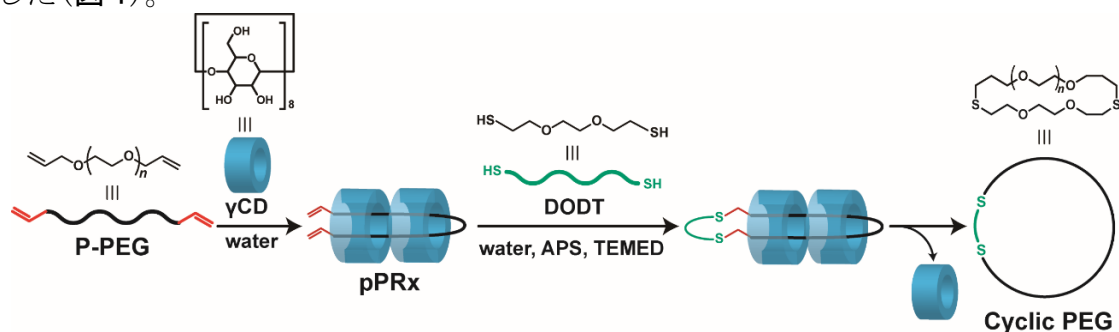


図1. 環状分子のポリマー包接を利用した環状高分子合成法

pPRx 形成を利用することで、末端同士を効率よく接近させ、その末端を連結することによって環状高分子を合成した。チオール-エン反応による環化反応を行った系では、環状分子非存在下での環状高分子収率が1%未満であったのに対して、環状分子添加系では14%となり、収率の向上とともに10倍以上高い濃度での合成が可能となった(図2)。¹

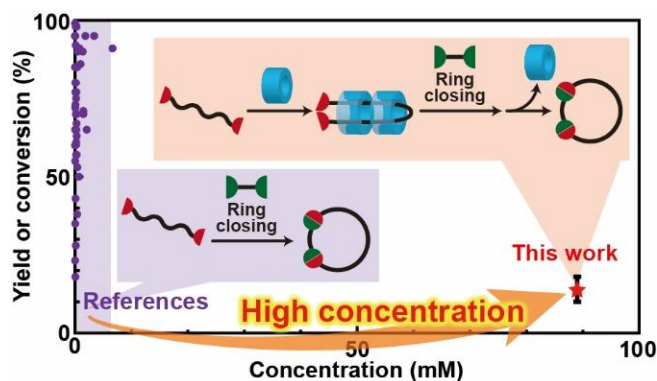


図2. 従来法と本研究での環状高分子合成における反応物質濃度比較

(2) 逐次重合法による硫黄含有ポリマーの合成

硫黄含有ポリマーは高い静電容量を有することから次世代電池などへの応用が期待されている。その合成法はラジカル重合法と重縮合法に大別される。ラジカル重合法は数多く検討されているが、重縮合はハロアルカンとの反応を利用したポリチオエーテルしか合成されていない。本研究では、世界で初めてエポキシモノマーと直鎖硫黄との逐次重合法によりチオエポキシ樹脂を合成した(図 3)。これまでの硫黄ポリマーは高温で環状硫黄を開裂させて重合させるために 180 °C 以上の加熱が必要であったのに対し、本研究でのチオエポキシ樹脂は室温で合成することができた。チオエポキシ硬化物の破壊エネルギーは硫黄含有率の高いほど大きく、 $n = 3$ のチオエポキシ樹脂の破壊エネルギーは、 $n = 1$ のチオエポキシ樹脂よりも 40 倍以上高かった(図 4)。硫黄含有率の高いチオエポキシ樹脂では自己修復能を有することがわかった。硫黄を原料に主鎖中に連続した硫黄鎖を有するチオエポキシ樹脂は強靱で自己修復機能を発現できることがわかった。²

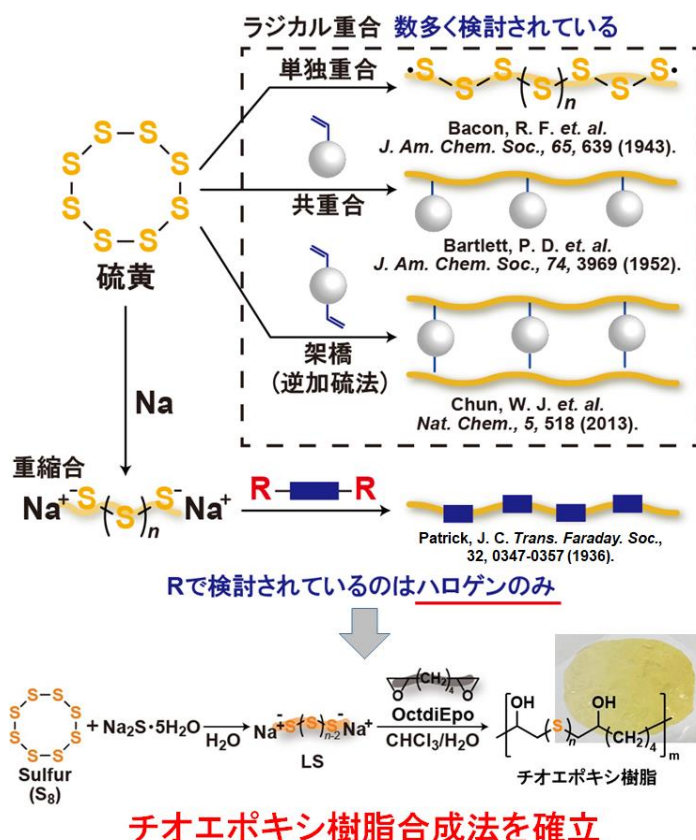


図 3. これまでの硫黄含有ポリマー合成法と本研究におけるチオエポキシ樹脂の合成ルート

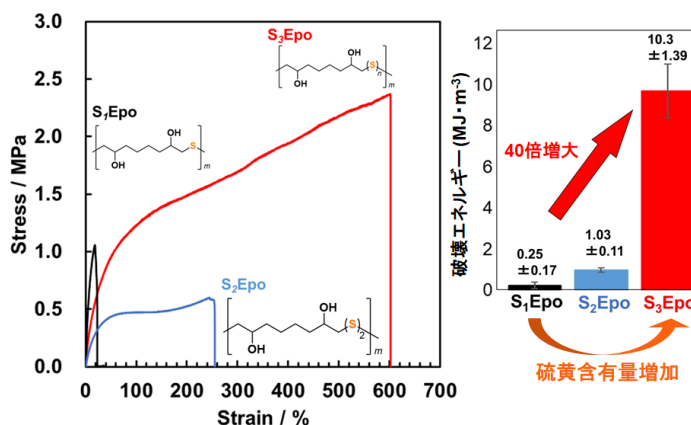


図 4. 本研究で合成されたチオエポキシ樹脂の力学特性

<参考文献>

1. Tsuji, Y.; Kobayashi, Y.; Xiao, C. L.; Harada, A.; Yamaguchi, H. Efficient cyclization of linear polymer with pseudopolyrotaxane assistance. *Chem. Lett.* **2023**, 52, 1–4.
2. 小林裕一郎, 堀口顕義, 北野大輝, 橋本駿, 山口浩靖、重硫黄含有高分子化合物及びその製造方法、ポリマー組成物並びに硫黄含有化合物、特願 2022-102152 (出願日: 2022年6月24日).