

## 動的共有結合化学に基づく機能性架橋高分子の創製

今任, 景一

<https://doi.org/10.15017/1470577>

---

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

動的共有結合化学に基づく  
機能性架橋高分子の創製

Preparation of Functional Cross-linked Polymers

Based on Dynamic Covalent Chemistry

平成 26 年 7 月

今 任 景 一

## 目次

<b>第 1 章 序論</b>	1
1.1 研究の背景と目的	2
1.2 本論文の構成	6
1.3 参考文献	9
<b>第 2 章 室温・空气中で均一解離・結合可能な動的共有結合の 合成と平衡状態とpiezochromismの評価</b>	11
2.1 緒言	12
2.2 実験	17
2.2.1 複数の水酸基を有する DABBF の合成	17
2.2.2 電子スピン共鳴測定	19
2.2.3 圧力応答性piezochromismの評価	20
2.3 結果と考察	21
2.3.1 複数の水酸基を有する DABBF の合成	21
2.3.2 平衡状態の評価と結合解離エネルギーとエントロピー変化の算出	21
2.3.3 圧力応答性piezochromismの評価	25
2.4 結言	28
2.5 参考文献	29
<b>第 3 章 室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する 化学ゲルの創製と穏和な温度における構造再編成</b>	31
3.1 緒言	32
3.2 実験	34
3.2.1 DABBF を有する架橋高分子の合成と対照試料の調製	34
3.2.2 脱架橋反応	36
3.2.3 膨潤度測定	37
3.2.4 電子スピン共鳴測定	38

3.2.5	小角 X 線散乱測定	38
3.3	結果と考察	40
3.3.1	DABBF を有する架橋高分子の合成と対照試料の調製	40
3.3.2	脱架橋反応	40
3.3.3	膨潤度測定	42
3.3.4	電子スピン共鳴測定	45
3.3.5	可逆的な温度変化に対するネットワークの構造再編成	47
3.4	結言	52
3.5	参考文献	53
<b>第 4 章</b>	<b>室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する 自己修復性化学ゲルの創製と評価</b>	<b>55</b>
4.1	緒言	56
4.2	実験	59
4.2.1	DABBF を有する架橋高分子の合成と対照試料の調製	59
4.2.2	脱架橋反応	60
4.2.3	自己修復性評価	61
4.2.4	引張試験	61
4.3	結果と考察	62
4.3.1	DABBF を有する架橋高分子の合成と対照試料の調製	62
4.3.2	脱架橋反応	62
4.3.3	自己修復性評価	63
4.3.4	引張試験による自己修復性の定量評価	64
4.4	結言	67
4.5	参考文献	68
<b>第 5 章</b>	<b>室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する 自己修復性架橋高分子の創製と評価</b>	<b>69</b>
5.1	緒言	70
5.2	実験	72

5.2.1	DABBFを有する架橋高分子の合成	72
5.2.2	力学物性の評価	73
5.2.3	自己修復性の評価	74
5.2.4	動的粘弾性測定	74
5.2.5	電子スピン共鳴測定	74
5.3	結果と考察	76
5.3.1	DABBFを有する架橋高分子の合成	76
5.3.2	力学物性の評価	77
5.3.3	自己修復性の評価	82
5.3.4	動的粘弾性測定	87
5.3.5	電子スピン共鳴測定	89
5.3.6	リサイクル性	93
5.4	結言	94
5.5	参考文献	95
<b>第6章 力学的刺激応答性の動的共有結合を有する 化学ゲルの凍結誘起メカノクロミズム</b>		96
6.1	緒言	97
6.2	実験	101
6.2.1	DABBFを有する直鎖状高分子の合成	101
6.2.2	凍結誘起メカノクロミズムの観察	103
6.2.3	電子スピン共鳴測定	103
6.2.4	紫外可視吸収測定	103
6.3	結果と考察	104
6.3.1	DABBFを有する直鎖状高分子の合成	104
6.3.2	凍結誘起メカノクロミズムと架橋の影響	105
6.3.3	凍結誘起メカノクロミズムの溶媒の影響	111
6.3.4	経時変化と繰り返し測定	118
6.4	結言	121
6.5	参考文献	122

<b>第 7 章 室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する架橋高分子のラジカル重合法による調製</b>	<b>125</b>
7.1 緒言	126
7.2 実験	129
7.2.1 ラジカル重合可能な官能基を有する DABBF と ABF の合成	129
7.2.2 ラジカル重合可能な官能基を有する DABBF を用いたフリーラジカル重合	131
7.2.3 ラジカル重合可能な官能基を有する ABF を用いたフリーラジカル重合	132
7.2.4 側鎖に ABF を有する高分子の架橋反応	133
7.2.5 脱架橋反応	133
7.3 結果と考察	135
7.3.1 ラジカル重合可能な官能基を有する DABBF と ABF の合成	135
7.3.2 ラジカル重合可能な官能基を有する DABBF を用いたフリーラジカル重合	135
7.3.3 ラジカル重合可能な官能基を有する ABF を用いたフリーラジカル重合	135
7.3.4 側鎖に ABF を有する高分子の架橋反応	137
7.3.5 脱架橋反応	139
7.4 結言	141
7.5 参考文献	142
<b>第 8 章 結論</b>	<b>143</b>

謝辞

# 第 1 章

## 序論

## 1.1 研究の背景と目的

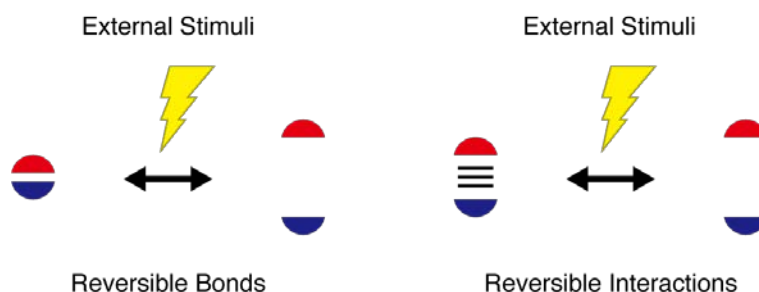
低分子が共有結合で繋がった巨大分子、高分子はその構造に由来して低分子とは異なる性質を示す。柔軟・軽量といった金属やセラミックにはない高分子材料の特性は、繊維や樹脂、ゴム、プラスチックといった我々の生活には不可欠な製品の開発を可能にした。人体もまたタンパク質や核酸、多糖類等の高分子で構成される細胞や組織の集合体であり、周囲を見渡すと我々の身の回りには高分子があふれている。しかし、高分子の学問として歴史はまだ浅く、20世紀前半の H. Staudinger による高分子の概念の確立や同時期の合成繊維、合成樹脂、合成ゴムの発明、1950年頃の P. J. Flory による高分子科学の確立からまだ100年にも満たない<sup>1,2</sup>。現在では、ボーイング社製旅客機“Boeing 787 Dreamliner”において、全重量の実に約50%が炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP) に代表される高分子材料で構成されているように、高分子材料は一部では金属材料に代替され、高い強度が求められる構造材料にも使用されるまでになった。しかし、歴史が浅いために、破壊や疲労、劣化機構の理解が不十分であり、全てが取って替わるほどの信頼性や安全性はまだない。長い歴史を持つ金属材料と同様に、それら機構の確立とともに更なる強度や安全性、耐久性、寿命の向上が現在、求められている。

このような特性の向上を目的として、これまで、高分子材料には強固な結合や相互作用、あるいは剛直な骨格や結晶構造が用いられてきた。これは外部からの刺激に対して結合や相互作用が切断され、材料が破壊、劣化しないために、あるいは高分子の劣化現象に深く関わりのある大気中の酸素や水分が、拡散し易い非晶領域に浸透し、この領域から優先的に酸化劣化や加水分解が生じることを防ぐためであった<sup>3,4</sup>。しかしながら、今世紀になり、このような従来法とは異なる革新的なアプローチで材料の耐久性や寿命を改善するシステムが次々と開発されている。その中でも、材料が受けた損傷を我々が手を加えることなく材料自らが修復する自己修復性は、材料の長寿命化のみならず、人の手による修復が困難な宇宙開発や人工臓器への応用、将来の環境低負荷型社会の実現に向けた廃棄物の削減をも指向した、近年最も精力的に研究されている代表的な機能である。含修復剤カプセルや微小血管を材料中に包埋し、損傷に伴う修復剤の流出を利用して傷口を埋めるという、この研究分野の契機ともなった我々の人体を模倣した手法<sup>5-7</sup>を始めとして、環動高分子の特異なエントロピー (スライディング) 弾性による外部エネルギーの散逸を利用したシステム<sup>8</sup>や、高分子ゲルにおける運動性の高い分子鎖末端 (ダングリング鎖) の絡み合いを利用したシステム<sup>9</sup>、不可逆な化学反応による再架橋を用いた手法等<sup>10</sup>、これまでに様々なアプローチで自己修復性が達成されてきた。自己修復性の他にも、損傷を材料自らが色調変化等で我々に知らせ、致命的な破壊が生じる前に修復する機会を与える損傷検知能<sup>11</sup>や、力を受けることで材料の強度が向上する力学的刺激に応答した高強度化特性<sup>12</sup>といった機能性も報告されており、これまでの高分子科学にはなかった材料の信頼性や安全性



を進歩させる画期的な概念が次々と生み出されている。

こういった多くの魅力的な特性を可能にする有力な候補として現在、注目を集めているのが、動的な（可逆的な）結合や相互作用である（Figure 1-1）。強固で静的な結合や相互作用ではなく、これまでは避けられてきた、強度や安定性、耐久性の低下や劣化の原因にもなりうる、外部刺激に応じて動的な性質を示す結合や相互作用を、あえて高分子骨格中に組み込むことで新たな機能性を高分子材料に付与することができる。従来、この動的結合・相互作用の概念は **Dynamic Combinatorial Chemistry** として有機合成や創薬の分野でよく用いられていた<sup>13</sup>。そのため、様々な結合や相互作用が外部環境に応答して動的な性質を示し、副反応のない解離・結合の平衡状態となって、熱力学的に安定な生成物を与えることが分かっている<sup>13,14</sup>。このような動的結合・相互作用はそのシステムにより、超分子化学に基づく非共有結合系のシステム<sup>15-17</sup>と動的共有結合化学を基盤とする共有結合系のシステムに大きく分類することができる<sup>18,19</sup>。前者が分子の極性が支配する分子間の相互作用であるのに対して、後者は共有結合の化学反応であることから、両者の違いとしては、一般的に後者のシステムの方が周囲の化学的環境に影響を受け難く、また結合のエネルギーが大きいため比較的強く相互作用する点が挙げられる。どちらのシステムも用途により適性はあるが、機能性と同時に材料としての安定性や耐久性の点を考慮すれば、動的共有結合化学に基づくシステムの方が、より広範な応用に向けて潜在的に大きな可能性を有することは容易に想像できる。実際に、数多くの化学反応とその結合が動的共有結合化学に基づいた結合、動的共有結合と見なせることが分かっており<sup>13</sup>、その結合の基礎的知見だけでなく、高分子材料に導入することで、その動的共有結合に由来した多様な機能性の発現が可能になることも報告されている<sup>20</sup>。特に三次元空間に広がった網目構造により、高強度な構造材料からゴムやゲルといったソフトマテリアルにもなる架橋高分子では、動的共有結合を組み込むことでこれに由来する挙動が顕著に現れ、外部環境に応じたリサイクル性や可塑性、自己修復性といった機能が発現する（Figure 1-2）<sup>21-32</sup>。



**Figure 1-1.** Dynamic (reversible) bonds and interactions.

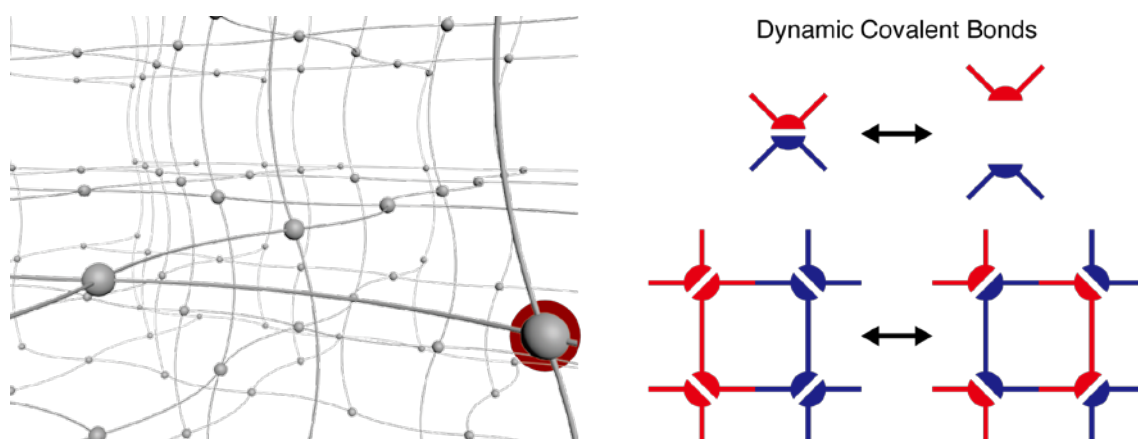
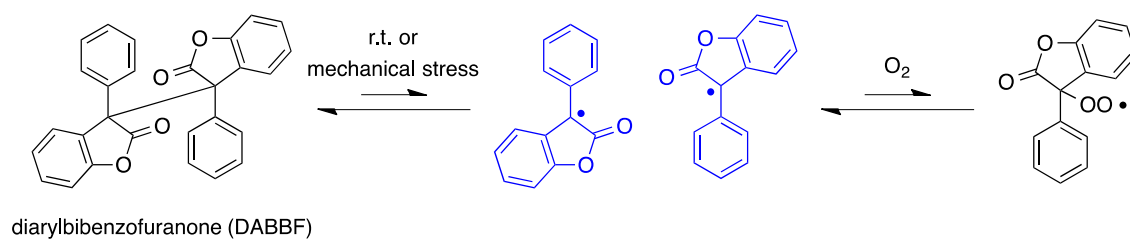


Figure 1-2. Network structure with dynamic covalent bonds.

これまでの動的共有結合では、共有結合であるために結合エネルギーが大きく、平衡状態となって動的な性質を示すためには外部からの刺激が必要であった。例えば、Diels-Alder 反応<sup>33,34</sup>やアルコキシアミン結合<sup>35</sup>では熱が、ジスルフィド結合<sup>36-38</sup>では光や触媒が、イミン結合<sup>39</sup>では熱や触媒が、オレフィンクロスメタセシス反応<sup>40</sup>では触媒が動的性質を誘起するために不可欠であった。しかし、我々の生活への寄与を考慮すれば、外部刺激なしに生活環境である室温や体温付近の穏和な温度においても動的挙動を見せる結合は、生体への応用を含めて大きな潜在性を有していると言える。さらに、空気中においても利用可能な動的共有結合であれば、より広範な応用が可能となるが、空気中には極性基と相互作用する水分やラジカルと反応する酸素が存在するため、これらに対して不活性でありながら動的性質を示す必要があった。そのため、室温・空気中において失活することなく、解離・結合の平衡状態にある動的共有結合に関する研究や、その動的共有結合を導入した高分子材料とその機能性に関する研究は、これまで殆ど検討されていなかった。

このような背景から、本論文では、室温で均一解離・結合の平衡状態にある動的共有結合、diarylbibenzofuranone (DABBF) に焦点を当てた。DABBFは以下の4点からこれまでの動的共有結合とは異なる特殊な化合物と言える (Figure 1-3)。1. 室温で均一解離・結合の平衡状態にある<sup>41</sup>。2. 平衡状態で生成する化学種は、一般に化学的環境に影響を受け難いとされるラジカルとその二量体のみであり、DABBFは副反応のない選択的な解離と再結合を行う<sup>41</sup>。3. 生成ラジカルは、通常、酸素に対して極めて活性が高く不安定とされる炭素ラジカルでありながら、酸素と反応し難い<sup>42-46</sup>。4. 可視光の波長域に吸収のない二量体が均一解離して生成したラジカルが、可視光の波長域に吸収を有する<sup>41,47,48</sup>。1~3の点から DABBF は室温・空気中で駆動可能な動的共有結合としての利用が可能となり、さらに4の点から外部刺激に応答した色調や特性の変化も期待できる。このような特異性を有する DABBF であるが、これまでは優れた抗酸化特性にのみ

目が向けられており<sup>48,49</sup>、その動的性質が着目されることはなかった。そこで、本論文で初めて DABBF を動的共有結合として認識し、その外部環境に対する応答性を明らかにした。さらに DABBF を有する架橋高分子を合成して、室温・空气中で選択的な解離・結合を行う DABBF だからこそ可能となる架橋高分子の新たな機能性を見出し、評価することを目的とした。



**Figure 1-3.** Chemical structure of diarylbibenzofuranone (DABBF) and the equilibrium state.

## 1.2 本論文の構成

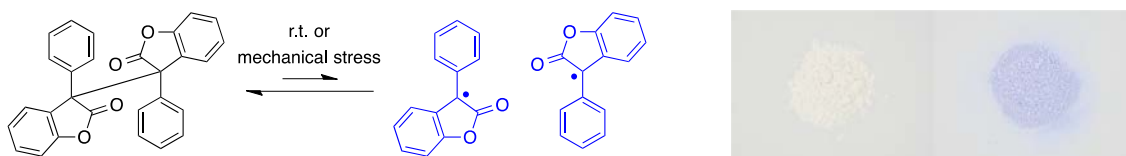
以下に本論文の構成を示す。

### 第1章 序論

本研究の背景と目的、および構成に関して記述した。

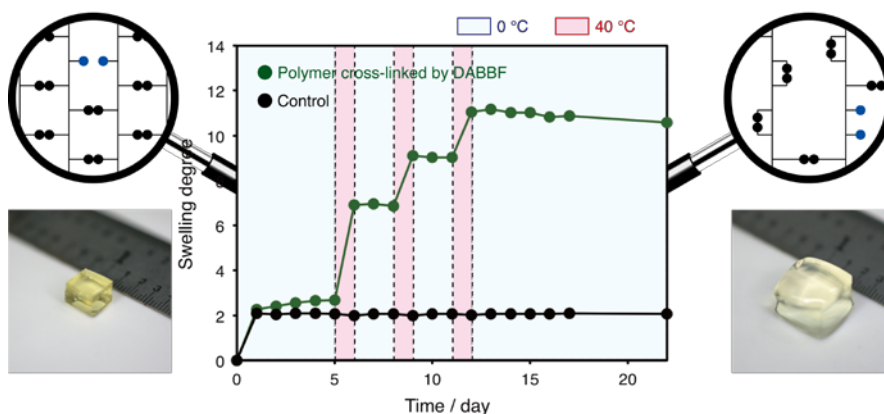
### 第2章 室温・空气中で均一解離・結合可能な動的共有結合の合成と平衡状態とpiezochromismの評価

本研究で用いた室温・空气中で均一解離・結合可能な新たな動的共有結合 diarylbibenzofuranone (DABBF) に関して、高分子に導入する前に、溶液中における平衡状態と力学的刺激（圧力）に対する応答性、piezochromismを評価した。



### 第3章 室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する化学ゲルの創製と穏和な温度における構造再編成

第2章で評価した、DABBFを有する架橋高分子を重付加反応により合成し、穏和な温度における膨潤挙動の温度応答性とネットワーク構造の再編成挙動を評価した。



#### 第4章 室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する 自己修復性化学ゲルの創製と評価

第3章と同様に、DABBFを有する架橋高分子を重付加反応により合成し、溶媒を含んだゲル状態における自己修復性を評価した。



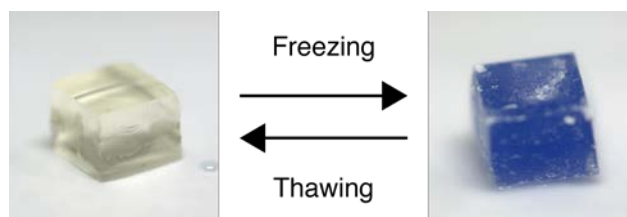
#### 第5章 室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する 自己修復性架橋高分子の創製と評価

これまでの章と同様、DABBFを有する架橋高分子を重付加反応により合成し、溶媒を含まない無溶媒系のバルク状態における自己修復性を評価した。



#### 第6章 力学的刺激応答性の動的共有結合を有する 化学ゲルの凍結誘起メカノクロミズム

第3章で合成した、DABBFを有する化学ゲルにおいて、溶媒の凍結により分子鎖に誘起される力を用いた、力学的刺激に対する応答性、メカノクロミズムを評価した。



## 第7章 室温・空气中で駆動可能な動的共有結合を有する 架橋高分子のラジカル重合法による調製

第6章までに用いた重付加反応ではなく、汎用的なラジカル重合法により DABBF を有する架橋高分子の合成を行った。



## 第8章 結論

第2章から第7章で得られた知見を総括した。

## 1.3 参考文献

1. 社団法人 高分子学会, *基礎高分子科学*, 東京化学同人, **2006**.
2. 松下 裕秀, 佐藤 尚弘, 金谷 利治, 伊藤 耕三, 渡辺 宏, 田中 敬二, 下村 武史, 井上 正志, *高分子の構造と物性*, 講談社, **2013**.
3. 大澤 善次郎, *高分子劣化・長寿命化ハンドブック*, 丸善出版, **2011**.
4. 成澤 郁夫, *高分子材料強度のすべて*, S&T 出版, **2012**.
5. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, *409*, 794–797.
6. K. S. Toohy, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White, *Nature Mater.* **2007**, *6*, 581–585.
7. S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, B. P. Krull, W. A. Santa Cruz, R. C. R. Gergely, *Science* **2014**, *344*, 620–623.
8. Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485–487.
9. M. Yamaguchi, S. Ono, M. Terano, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1396–1399.
10. B. Ghosh, M. W. Urban, *Science* **2009**, *323*, 1455–1458.
11. D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, et al., *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
12. A. L. B. Ramirez, Z. S. Kean, J. A. Orlicki, M. Champhekar, S. M. Elsagr, W. E. Krause, S. L. Craig, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 757–761.
13. O. Ramström, J.-M. Lehn, *Nature Rev. Drug Disc.* **2002**, *1*, 26–36.
14. J.-M. Lehn, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814–831.
15. J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304–1319.
16. L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4098.
17. T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
18. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
19. T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581–604.
20. R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nature Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
21. 吉田 亮, 高分子学会, *高分子先端材料 One Point 2 高分子ゲル*, 共立出版, **2004**.
22. 柴山 充弘, 梶原 莞爾, *高分子ゲルの動向—つくる・つかう・みる—*, シーエムシー出版, **2009**.
23. 日本化学会, *驚異のソフトマテリアル—最新の機能性ゲル研究*, 化学同人, **2010**.

24. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, 295, 1698–1702.
25. T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, 308, 1615–1617.
26. Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1660–1663.
27. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, 334, 965–968.
28. P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2024–2027.
29. M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7664–7667.
30. Y.-X. Lu, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14226–14231.
31. H. Ying, Y. Zhang, J. Cheng, *Nature Commun.* **2014**, 5, 3218–3227.
32. Y.-X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8424–8427.
33. O. Diels, K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 554–562.
34. H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 415–447.
35. H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki, A. Takahara, *Chem. Commun.* **2002**, 2838–2839.
36. E. Banchereau, S. Lacombe, J. Ollivier, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8197–8200.
37. M. Arisawa, M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6624–6625.
38. R. Caraballo, M. Rahm, P. Vongvilai, T. Brinck, O. Ramström, *Chem. Commun.* **2008**, 6603–6605.
39. M. E. Belowich, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2003–2024.
40. R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117–7140.
41. M. Frenette, C. Aliaga, E. Font-Sanchis, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2579–2582.
42. J. C. Scaiano, A. Martin, G. P. A. Yap, K. U. Ingold, *Org. Lett.* **2000**, 2, 899–901.
43. E. V. Bejan, E. Font-Sanchis, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4059–4062.
44. E. Font-Sanchis, C. Aliaga, K. S. Focsaneanu, J. C. Scaiano, *Chem. Commun.* **2002**, 1576–1577.
45. E. Font-Sanchis, C. Aliaga, E. V. Bejan, R. Cornejo, J. C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3199–3204.
46. E. Font-Sanchis, C. Aliaga, R. Cornejo, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1515–1518.
47. P. Karafiloglou, J.-P. Catteau, A. Lablache-Combier, H. Ofenberg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1545–1548.
48. M. Frenette, P. D. MacLean, L. R. C. Barclay, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16432–16433.
49. V. Filippenko, M. Frenette, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3634–3637.

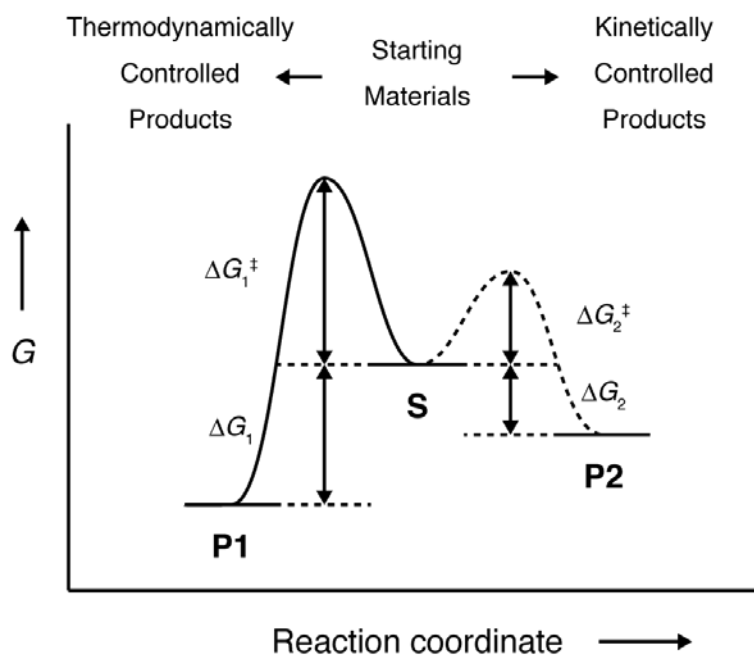


## 第2章

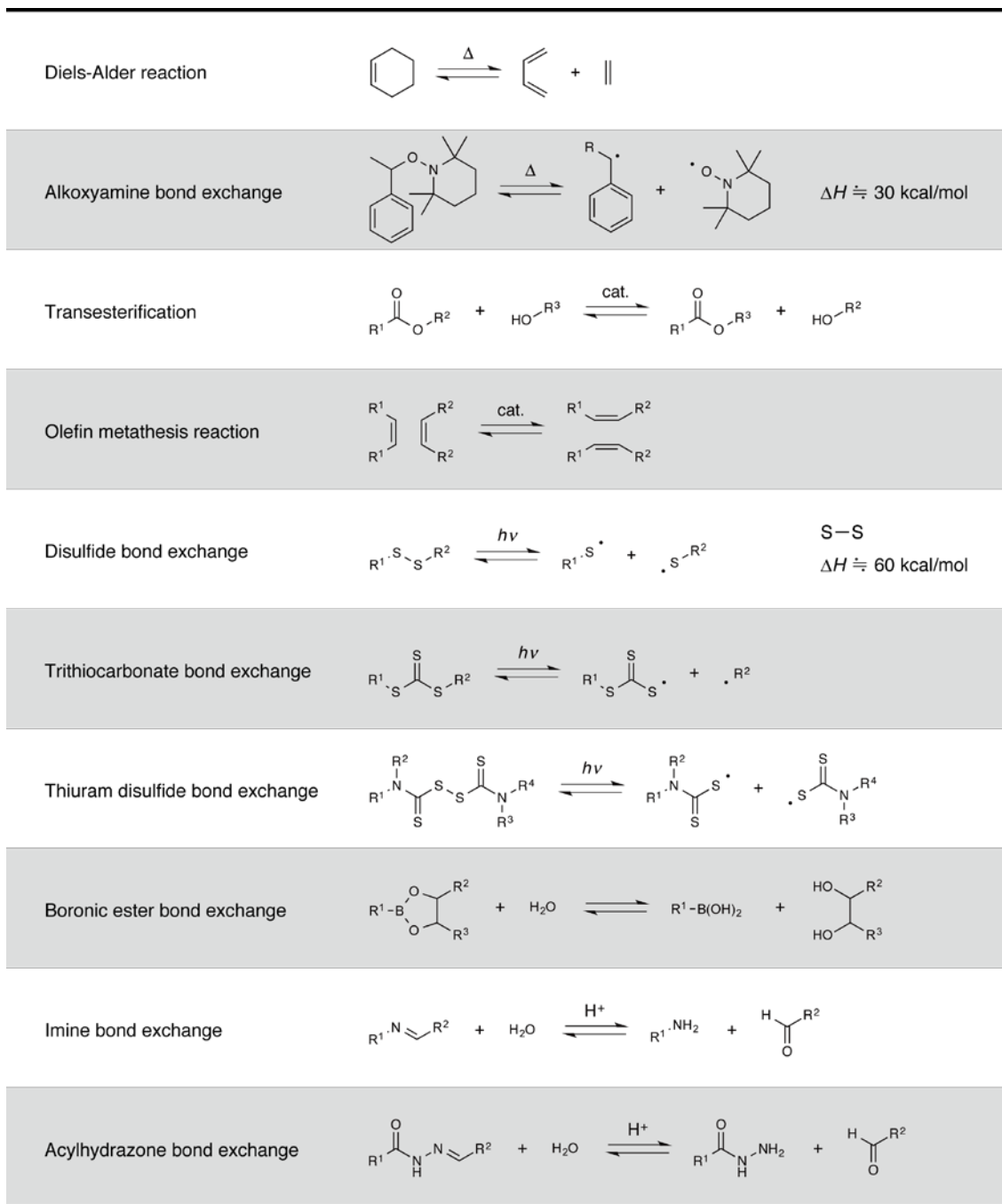
# 室温・空气中で均一解離・結合可能な 動的共有結合の合成と 平衡状態とpiezochromismの評価

## 2.1 緒言

一般に強固な結合とされる共有結合でありながら、特定の環境下において、副反応のない解離・結合の平衡状態となり、速度論的な化学種ではなく、熱力学的に安定な化学種を与えるという、動的共有結合化学 (Dynamic Covalent Chemistry) の概念が提唱されて以降、様々な結合や反応が特定の環境下において動的な性質を示す、動的共有結合として認知されるようになった (Figure 2-1 and 2-2) <sup>1,2</sup>。しかしながら、結合エネルギーの大きな共有結合であるために多くの動的共有結合は室温において平衡状態に近く、動的な性質を誘起するには熱や光、触媒といった外部刺激が必要となる。特定の外部刺激が不要で、我々が生活する室温や体温付近の穏和な温度において動的な性質を示し、さらに酸素や水分が存在する空气中でも失活することがなければ、生体材料を含めたより広範な応用も期待できるが、そのような動的共有結合に関する報告はこれまでに殆どない。



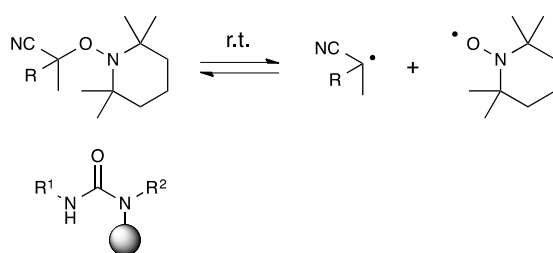
**Figure 2-1.** Free energy profile involving competing pathways from  $S$  to  $P1$  (thermodynamic control) and  $P2$  (kinetic control). Most covalent chemistry is irreversible and so occurs under kinetic control while most dynamic covalent chemistry is reversible and so occurs under thermodynamic control as well as supramolecular chemistry.



**Figure 2-2.** Representative dynamic covalent bonds, their equilibria, and their bond dissociation energies ( $\Delta H$ ).

数少ない例を挙げるならば、例えばボロン酸エステル結合は室温下でも結合の解離・形成の平衡状態であることが知られている<sup>3,4</sup>。しかしながら、この平衡の成分は水であるため、水分を含む空气中での利用には適していない。イミン結合やアシルヒドラゾン結合も室温で解

離・結合の平衡状態となるが、これらも平衡の成分は水であり、また一般的には酸触媒が必要となる<sup>5,6</sup>。エステル交換反応<sup>7</sup>やオレフィンクロスメタセシス反応<sup>8</sup>も室温で可逆性を示すが、各反応に適した触媒を必要とし、ジスルフィド結合も可逆性を示すのは光あるいは触媒を外部刺激として用いた場合に限られる<sup>9-11</sup>。その他の例としては、既存の反応を改良することで室温での可逆性を見出した報告がある (Figure 2-3)。一般には 100 °C を超えるような高温で可逆性が認められる、共役ジエンとアルケンの Diels-Alder 反応では<sup>12,13</sup>、シアノ基等の電子吸引性の置換基をアルケンに修飾することで、室温やそれ以下の温度で可逆性を示す<sup>14</sup>。安定ラジカルの 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) と炭素ラジカルが反応して形成するアルコキシアミン結合は、通常、60 °C 以上の温度で平衡状態となるが<sup>15</sup>、電子吸引性のシアノ基を炭素ラジカルに導入することで、室温以下で可逆性が見られ、さらに一般に酸素と反応し易く不安定な炭素ラジカルが不活性となることも示唆されている<sup>16</sup>。アミンとイソシアネートが反応して形成する非常に安定なウレア結合も、嵩高い置換基で修飾したアミンを用いた場合、室温付近の穏和な温度で平衡状態になると報告されているが、イソシアネートが水と容易に反応して失活するため、空气中での応用は難しい<sup>17,18</sup>。このように動的共有結合化学において、室温下で動的な結合や反応はいくつか報告されているが、外部刺激なしに特に空气中での応用を意識した場合、現状利用可能な選択肢は Diels-Alder 反応とアルコキシアミン結合のみと極めて限られている。



**Figure 2-3.** Dynamic covalent bonds which are in equilibrium states at room temperature without external stimuli.

一方、動的共有結合化学と同様、特定の環境下で解離・結合の熱力学的な平衡状態となるシステムとして、超分子化学がある (Figure 2-4)<sup>19-21</sup>。動的共有結合化学が共有結合の化学反応に基づくシステムであるのに対して、超分子化学は分子の極性が支配する分子間の相互作用を基盤とするシステムであるため、その相互作用のエネルギーは、動的共有結合と比較して一般的

に小さく、多くの相互作用が室温で解離・結合の平衡状態にある。しかしながら、分子の極性が相互作用の鍵であるので、化学的環境に影響を受け易く、空气中の水分と相互作用する系が多いため、空气中での応用においては、超分子化学に基づいたシステムの利用は不適と言える。

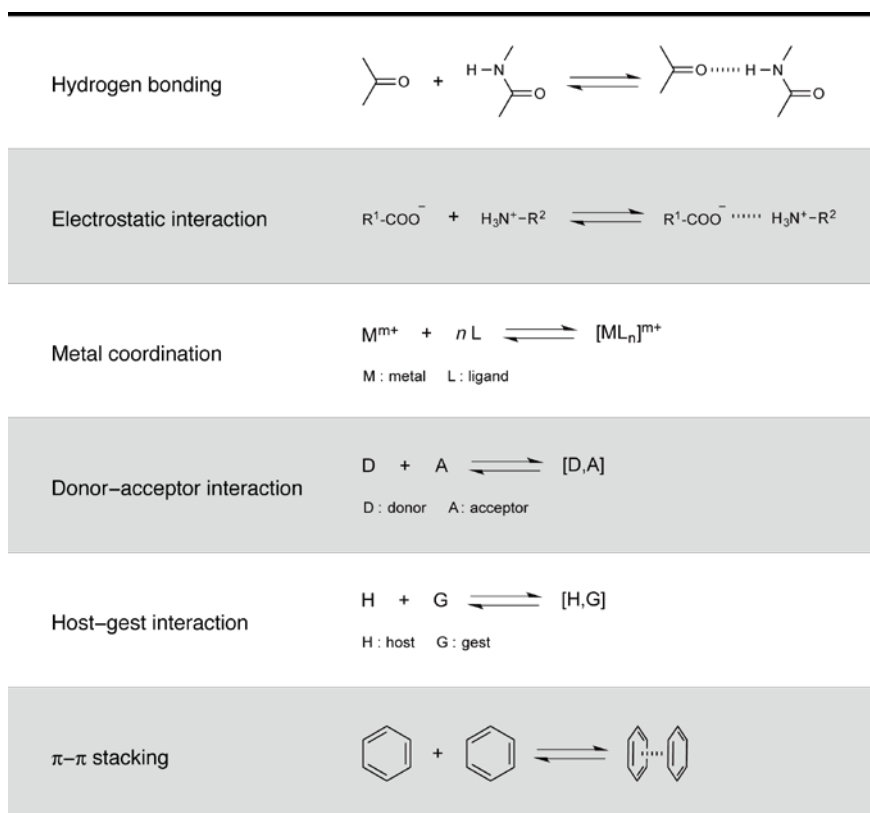
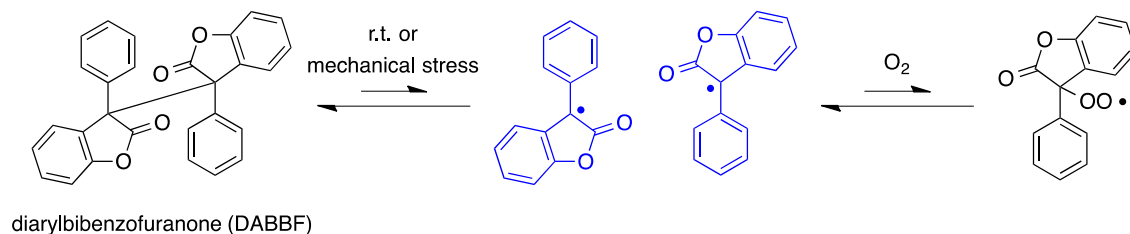


Figure 2-4. Representative supramolecular interactions.

そこで本研究では、動的共有結合化学の中でも極めて特殊な、室温・空气中で駆動可能な動的共有結合ユニット、diarylbibenzofuranone (DABBF) に着目した。第1章でも述べたが、DABBFは以下の4点からこれまでの動的共有結合とは異なる特殊な化合物と言える (Figure 2-5)。1. 室温で均一解離・結合の平衡状態にある<sup>22</sup>。2. 平衡状態で生成する化学種は、一般に化学的環境に影響を受け難いとされるラジカルとその二量体のみであり、DABBFは副反応のない選択的な解離と再結合を行う<sup>22</sup>。3. 生成ラジカルは、通常、酸素に対して極めて活性が高く不安定とされる炭素ラジカルでありながら、酸素と反応し難い<sup>23-27</sup>。4. 可視光の波長域に吸収のない二量体が均一解離して生成したラジカルが、可視光の波長域に吸収を有する<sup>22,28,29</sup>。1~3の点からDABBFは室温・空气中で駆動可能な動的共有結合としての利用が可能となり、さらに4の点から外部刺激に応答した色調や特性の変化も期待できる。このような特異性を有するDABBFであ

るが、これまでは優れた抗酸化特性にのみ目が向けられており<sup>29,30</sup>、その動的性質が着目されることはなかった。



**Figure 2-5.** Chemical structure of diarylbibenzofuranone (DABBF) and the equilibrium state.

このような背景から、本章では、DABBF を初めて動的共有結合骨格として認識し、高分子材料へと応用するため、まずは高分子への導入を可能にする DABBF モノマーの合成法確立とその DABBF の溶液中における平衡状態の評価を行った。高分子への導入は多官能イソシアネートと多官能アルコールの重付加反応の利用を意図し、複数の水酸基を有する DABBF を合成した。平衡状態の評価は、ラジカルの検出が可能な電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance, ESR) 測定を用いて、温度や濃度を変えて実施した。また、検出したラジカルの定量評価により、DABBF の結合解離エネルギーや平衡反応のエントロピー変化を算出し、様々な溶媒中の値を比較、検討した。さらに、DABBF の固体 (粉末) 状態における圧力に対する刺激応答性、piezochromism をすり潰し試験と ESR 測定により評価した。

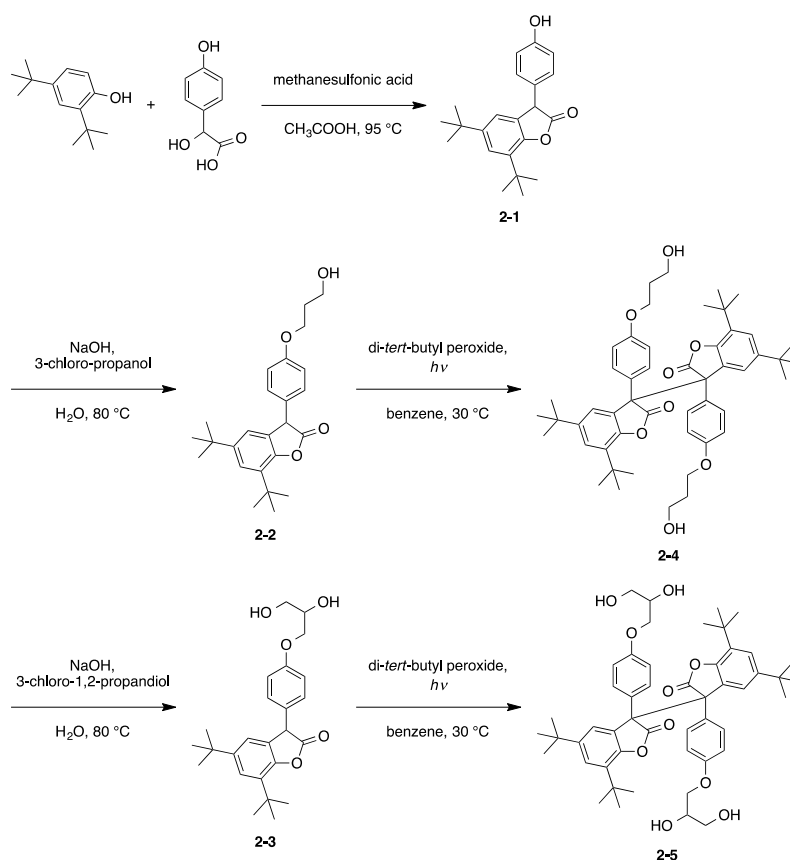
## 2.2 実験

**Materials.** 合成や ESR 測定で使用した全ての溶媒や試薬は、以下の会社より購入後、精製せずに使用した。シグマアルドリッチ、和光純薬工業、東京化成工業、関東化学、キンダ化学。

**Measurements.**  $^1\text{H-NMR}$  測定と  $^{13}\text{C-NMR}$  測定は 400 MHz BRUKER spectrometer を用いて、tetramethylsilane を内部標準とした chloroform-*d* ( $\text{CDCl}_3$ ) 溶液で 25 °C において実施した。IR 測定は Perkin-Elmer Spectrum One infrared spectrometer を用いて、KBr 薄膜を調製して実施した。温度可変の ESR 測定は JEOL DVT temperature controller 付属の JEOL JES-X320 ESR X-band spectrometer を用いて実施した。

### 2.2.1 複数の水酸基を有する DABBF の合成

DABBF の誘導体である arylbibenzofuranone (ABF) を経た、各 3 段階の反応で目的とする 2 つの水酸基を有する DABBF **2-4** と 4 つの水酸基を有する DABBF **2-5** を合成した (Scheme 2-1)。



**Scheme 2-1.** Synthetic routes to dihydric DABBF **2-4** and tetrahydric DABBF **2-5**.

**Arylbenzofuranone 2-1.** 2,4-Di-*tert*-butylphenol (150 g, 0.73 mol) と 4-hydroxymandelic acid monohydrate (100 g, 0.54 mol)、acetic acid (290 ml) をナスフラスコに入れ、攪拌しながら 95 °C で還流した。溶液が均一になったところで、methanesulfonic acid (0.96 ml, 8.27 mmol) を加え、95 °C で 3 時間攪拌しながら反応させた。室温に戻して一晩静置した後、析出物を濾過により回収した。粗生成物を ethyl acetate に溶解させ、純水と炭酸水素ナトリウムを用いて中和し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮して、chloroform と hexane により再結晶することで白色固体 arylbenzofuranone **2-1** を得た (113 g, 62% yield)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 1.29 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 4.77 (s, 1H, CH), 5.05 (br, 1H, OH), 6.81 (d, *J* = 9 Hz, 2H, aromatic), 7.04 (s, 1H, aromatic), 7.10 (d, *J* = 12 Hz, 2H, aromatic), 7.31 (s, 1H, aromatic). <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 29.81, 31.71, 127.63, 129.80, 133.58, 147.56, 149.81, 155.71, 176.69. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3450, 3070–3030, 2970–2870, 1790, 1620–1600, 1520, 1480, 1280, 1220, 1120, 1080, 920, 820.

**Arylbenzofuranone 2-2.** NaOH 水溶液 (3.91 g, 97.7 mmol, 150 ml) と arylbenzofuranone **2-1** (11.0 g, 32.6 mmol) を 2 ロフラスコに入れ、N<sub>2</sub> 下、80 °C で攪拌した。溶液が均一になったところで、3-chloro-1-propanol (5.40 ml, 65.1 mmol) を加えて 80 °C で攪拌しながら 3 時間反応させた。室温に戻して濃塩酸水溶液 (10.1 ml, 114 mmol, 107 ml) を加えた後、再度 80 °C で 1 時間、攪拌した。室温に戻して析出物を濾過し、ethyl acetate に溶解後、純水と飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate/hexane = 1/3, v/v) により精製することで、白色固体 arylbenzofuranone **2-2** を得た (8.29 g, 64% yield)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 1.29 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (q, *J* = 6 Hz, 12 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.86 (q, *J* = 6 Hz, 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.78 (s, 1H, CH), 6.91 (d, *J* = 9 Hz, 2H, aromatic), 7.04 (q, *J* = 1 Hz, 1 Hz, 1H, aromatic), 7.15 (d, *J* = 9 Hz, 2H, aromatic), 7.31 (q, *J* = 1 Hz, 1 Hz, 1H, aromatic).

**Arylbenzofuranone 2-3.** NaOH 水溶液 (6.10 g, 0.15 mol, 120 ml) と arylbenzofuranone **2-1** (17.0 g, 0.05 mol) を 2 ロフラスコに入れ、N<sub>2</sub> 下、80 °C で攪拌した。溶液が均一になったところで、3-chloro-1,2-propanediol (9.00 ml, 0.11 mol) を加えて 80 °C で攪拌しながら 3 時間反応させた。室温に戻して濃塩酸水溶液 (14 ml, 0.16 mol, 120 ml) を加えた後、再度 80 °C で 1 時間、攪拌した。室温に戻して析出物を濾過し、ethyl acetate に溶解後、純水と飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate/hexane = 4/1, v/v) により精製することで、白色固体 arylbenzofuranone **2-3** を得た (10.8 g, 64% yield)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 1.29 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (t, *J* = 6 Hz, 1H, OH),



2.59 (d,  $J = 5$  Hz, 1H, OH), 3.71–3.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.03–4.16 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>), 4.79 (s, 1H, CH), 6.92 (d,  $J = 6$  Hz, 2H, aromatic), 7.04 (s, 1H, aromatic), 7.17 (d,  $J = 9$  Hz, 2H, aromatic), 7.32 (m, 1H, aromatic). <sup>13</sup>C-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 29.80, 31.75, 34.56, 34.99, 49.07, 63.73, 69.37, 70.46, 115.27, 119.76, 123.44, 127.09, 128.44, 129.74, 133.58, 147.50, 149.83, 158.39, 176.15. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3400, 3060–3040, 2960–2870, 1810–1790, 1610–1590, 1510, 1480, 1250, 1120, 1070, 900, 820.

**Diarylbibenzofuranone 2-4.** Arylbibenzofuranone **2-2** (13.3 g, 33.4 mmol) と di-*tert*-butyl peroxide (67.9 ml, 370 mmol)、benzene (64.3 ml) をナスフラスコに入れ、30 °C において UV 光を 90 分間照射した。反応溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate/hexane = 2/1–4/1, v/v) により精製し、chloroform と hexane で再結晶することで、白色固体 diarylbibenzofuranone **2-4** を得た (6.05 g, 46% yield)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 1.17 (br, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (br, 18H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (q,  $J = 6$  Hz, 12 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (q,  $J = 6$  Hz, 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.10–4.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.82 (d,  $J = 9$  Hz, 3H, aromatic), 7.29 (br, 3H, aromatic). FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3430, 3080–3040, 2960–2870, 1800–1790, 1610, 1510, 1260, 1090, 920, 820.

**Diarylbibenzofuranone 2-5.** Arylbibenzofuranone **2-3** (13.8 g, 33.3 mmol) と di-*tert*-butyl peroxide (70.4 ml, 383 mmol)、benzene (66.7 ml) をナスフラスコに入れ、30 °C において UV 光を 90 分間照射した。反応溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (chloroform/methanol = 9/1, v/v) により精製し、chloroform と hexane で再結晶することで、白色固体 diarylbibenzofuranone **2-5** を得た (6.73 g, 49% yeild)。<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 1.03–1.43 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 2H, OH), 2.90 (s, 2H, OH), 3.70–4.12 (m, 10H, CH and CH<sub>2</sub>), 6.77–7.30 (m, 12H, aromatic). <sup>13</sup>C-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 29.77, 31.64, 34.46, 34.82, 45.92, 63.72, 69.20, 70.54, 71.85, 113.39, 121.39, 124.17, 132.40, 133.66, 146.05, 149.17, 158.77, 174.58. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3420, 2960–2870, 1800, 1610, 1510, 1260, 1090, 820.

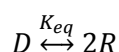
## 2.2.2 電子スピン共鳴測定

合成した DABBF **2-4** と **2-5** それぞれの有機溶媒中における平衡状態を、温度可変ユニットを備えた JEOL 社製の X-band ESR 装置 JES-X320 を用いて評価した。測定試料は、溶媒に benzene, 1,4-dioxane, anisole, tetrahydrofuran (THF) を用い、主に 50, 100, 200 mM の濃度に調製した溶液を、内径 2 mm あるいは内径 3.75 mm の石英試料管に ESR 装置の測定限界高さ 43.5 mm 以上満たされるように入れ、脱気、封管して調製した。各試料に関して、-100, -50, 0, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C

の各温度で測定を行い、各温度において新たな平衡に到達するまで $-100 \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$ では6分間、 $20 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ では3分間待機した。具体的な測定条件は、マイクロ波出力  $0.1 \text{ or } 0.5 \text{ mW}$ 、磁場変調幅  $0.01 \text{ or } 0.1 \text{ mT}$ 、時定数  $0.03 \text{ s}$ 、掃引速度  $0.05 \text{ or } 0.25 \text{ mT/s}$  とした。ラジカル濃度は 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPOL) を標準物質として、濃度以外は測定試料と同様の条件で調製した濃度既知の TEMPOL 溶液 ( $0.01 \text{ mM}$ ) を、測定試料と同様の条件で測定し、積分スペクトルの面積を比較することで算出した。このとき、同時に測定した  $\text{Mn}^{2+}$  のピークを両者の比較に使用した。 $G$  値は以下の式により算出した。ここで、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  はマイクロ波出力、 $\beta$  はボーア磁子、 $H$  はシグナル中心の磁場である。

$$g = \frac{h\nu}{\beta H}$$

また、DABBF の平衡状態が DABBF と解離したラジカル種のみから成ると単純に仮定して、解離した DABBF の割合を算出し、各温度で得られた平衡定数  $K_{eq}$  を温度の逆数でプロットした van't Hoff plot を作成後、その傾きから DABBF の中心 C-C 結合の解離エネルギー  $\Delta H$  を、切片から反応のエントロピー変化  $\Delta S$  を算出した。



$$K_{eq} = \frac{[R]^2}{[D]} = \frac{(2n_R)^2}{(D_0 - n_R)V}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

### 2.2.3 圧力応答性ピエゾクロミズムの評価

合成した白色粉末状の DABBF **2-4** と DABBF **2-5** を乳鉢と乳棒ですり潰し、色の変化を観察した。また、すり潰す前後のラジカル量を EPR 測定により算出して比較した。ESR 測定の試料は、すり潰す前後の試料と標準試料とした TEMPOL の benzene 溶液の高さが全て同じ (ESR 装置の測定限界高さ  $43.5 \text{ mm}$  以下) になるように調製し、測定は  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  にて行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 複数の水酸基を有する DABBF の合成

各目的物の生成は  $^1\text{H-NMR}$  測定、 $^{13}\text{C-NMR}$  測定、FT-IR 測定により確認することができた。原料から DABBF **2-4** と **2-5** までの全体の収率はそれぞれと 18%と 19%であった。

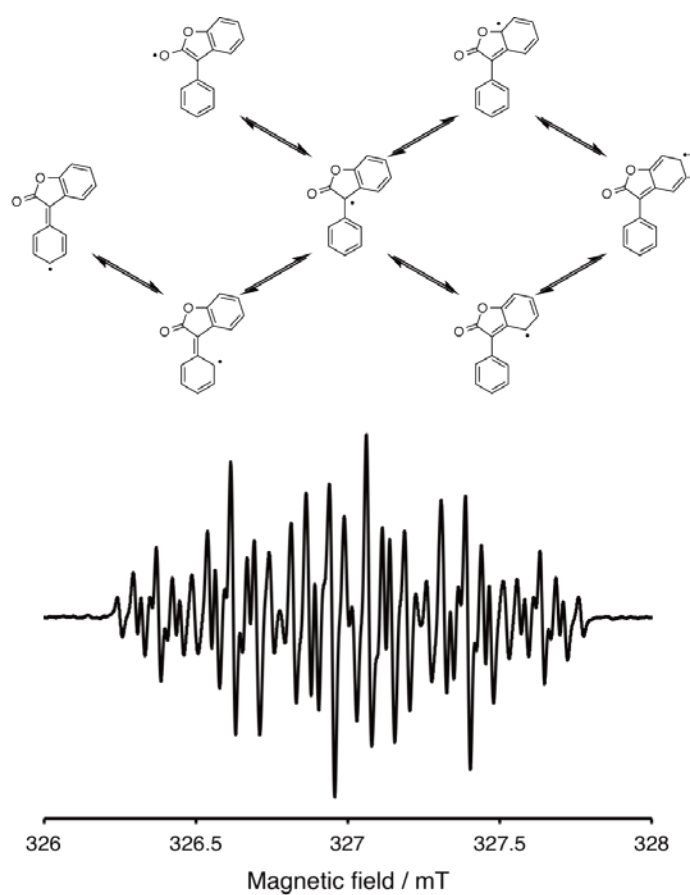
ABF **2-1** の合成では、大きなスケールで合成することができた。また、その他のフェノール性水酸基を有する ABF の合成に関しても、フェノール誘導体とマンデル酸誘導体から溶媒や酸を変えることで合成可能なことを確認した。ただし、この反応では強酸で脱水したマンデル酸誘導体のカチオン炭素に電子豊富なフェノール誘導体が攻撃するため、フェノール誘導体に電子求引性のシアノ基やカルボニル基等の置換基があると反応は進行しない。

ABF **2-2** と **2-3** はウィリアムソンエーテル合成により得ることができた。この反応の収率が低い原因としては、カルボニル炭素が塩基に攻撃され、副反応が生じていることが考えられる。そのため、この反応では水中ではなく塩基の求核性が増大する有機溶媒中において、弱塩基を使用しても目的物は全く得られない。したがって、この反応を用いた疎水性の高い置換基の ABF への修飾は困難であると言える。

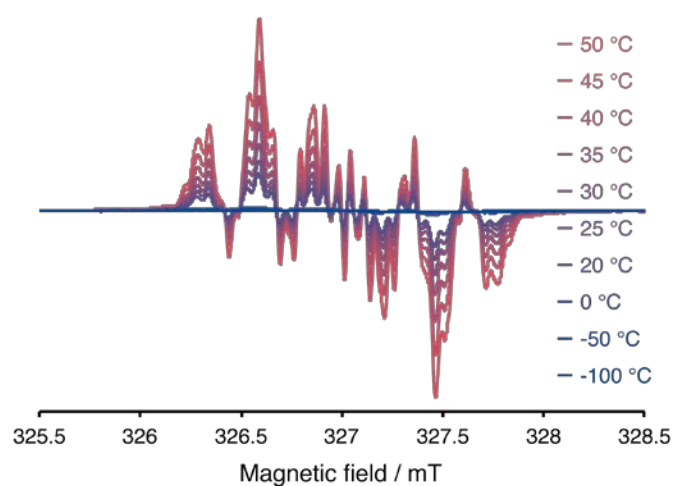
DABBF **2-4** と **2-5** は過酸化ラジカルにより ABF のプロトンを引き抜き、カップリングすることで得ることができた。この反応はフェノール性水酸基が存在するとラジカルと反応してしまうため、ABF **2-1** の反応は進行しないことを確認している。しかし、ABF **2-1** の二量化は酸化剤 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ) を用いた反応により収率よく進行することも確認した。

### 2.3.2. 平衡状態の評価と結合解離エネルギーとエントロピー変化の算出

Figure 2-6 に DABBF **2-4** の 100 mM benzene 溶液の 25 °C における ESR スペクトルを、Figure 2-7 に同じ試料の各温度における ESR スペクトルを示す。Figure 2-6 と 2-7 のスペクトル形状が異なるのは、前者では超微細分裂の観察を目的とし、感度を上げて長時間を要して測定したためである。各温度でこの測定を行い、定量することは現実的には困難であったため、後者では定量に影響のない範囲内で感度を少し下げて測定した。これらスペクトルの  $g$  値が 2.0037 と炭素ラジカルや酸素ラジカルの値であったことや、スペクトルが多数に分裂しており、ABF ラジカル 1 種類だけではこのような分裂は見られないことから、検出ラジカルが解離した DABBF 由来であり、また共鳴していることも確認できた。しかしながら、考えられる共鳴構造が多く、各共鳴構造の寄与を算出するまでには至らなかった (Figure 2-6)。

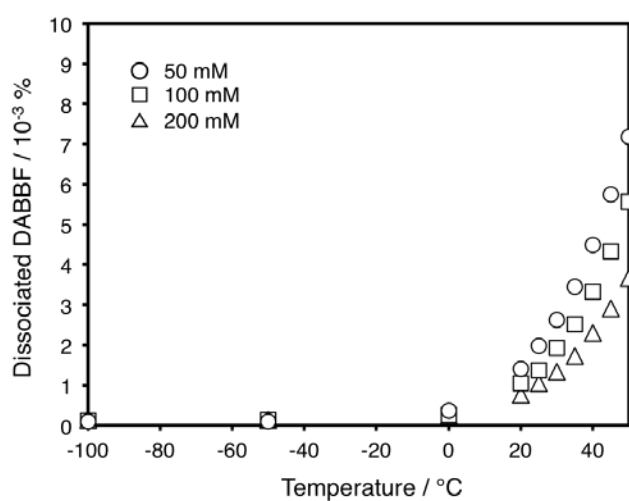


**Figure 2-6.** ESR spectrum of 100 mM DABBF 2-4 in benzene at 25 °C and chemical structures of plausible generated radicals.

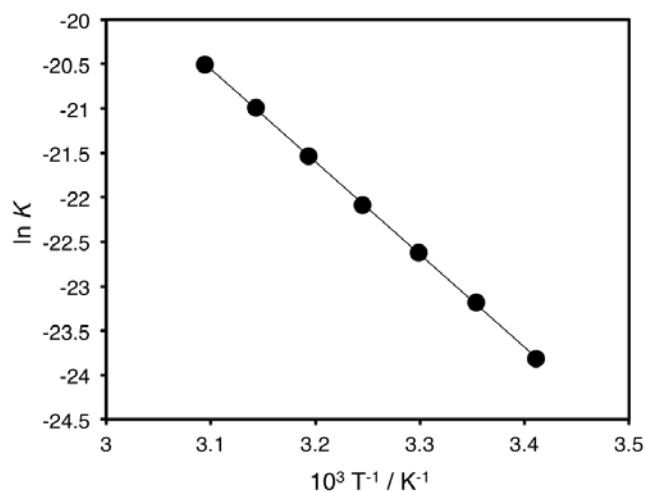


**Figure 2-7.** ESR spectra of 100 mM DABBF 2-4 in benzene at different temperatures (-100 ~ 50 °C).

また、温度増加に伴いスペクトル強度が増大する一方、スペクトル形状に変化が見られなかったことから、DABBFの平衡状態が解離側に傾いていることを確認した。Figure 2-8 には DABBF 2-4 の benzene 溶液において、各濃度の各温度における解離した DABBF の割合を、Figure 2-9 には 100 mM の van't Hoff plot を示す。解離した DABBF の割合は 0 °C 以降、指数関数的に増加し、濃度が小さいほどその割合も大きくなっていることが分かる。濃度の影響は衝突確率の問題で、解離して生成したラジカルが次にラジカルと衝突する確率が、濃度が小さくなるほど低くなるためであると考えている。



**Figure 2-8.** The dissociated DABBF 2-4 (%) in benzene at different temperatures (-100 ~ 50 °C): 50 (○), 100 (□), and 200 mM (△).



**Figure 2-9.** van't Hoff plot for DABBF 2-4 in benzene (100 mM).

van't Hoff plot は直線で表すことができ、その傾きと切片から DABBF の中心 C-C 結合の解離エネルギー $\Delta H$  とエントロピー変化 $\Delta S$  を得ることができた。同様の測定を DABBF **2-4** と **2-5** の種々の溶媒中、所定の濃度にて行った。ただし、DABBF **2-5** は非極性溶媒中での溶解性が悪く、benzene 中では定量が可能な強度で測定が行えず、anisole 中では低濃度のみで測定を実施した。Table 2-1 には DABBF **2-4** の $\Delta H$  と $\Delta S$  の結果を、Table 2-2 には DABBF **2-5** の $\Delta H$  と $\Delta S$  の結果をまとめている。得られた値は、UV-vis 吸収測定によって算出された、類似の DABBF 誘導体における toluene 中の文献値 ( $\Delta H$ : 22.8–23.6 kcal/mol,  $\Delta S$ : ~28 cal/K·mol) と近い値を示した<sup>22</sup>。 $\Delta S$  の値は一般的な 1 分子から 2 分子への解離において妥当な値であると思われる<sup>22</sup>。得られた $\Delta H$  の値 (20.4–25.0 kcal/mol) は通常の共有結合、例えばエタンの C-C 結合 90 kcal/mol よりも小さく、超分子的な相互作用、例えば水素結合 ~7 kcal/mol よりも大きな特殊な値であることが明らかとなった (Table 2-3)<sup>31–34</sup>。さらに、 $\Delta H$  が知られている動的結合や相互作用と比較すると、一般的に 60 °C 以上の温度で平衡状態となるアルコキシアミン結合が約 30 kcal/mol<sup>35</sup>、光や触媒で平衡状態に達するジスルフィド結合が約 60 kcal/mol<sup>36</sup>、4 点の水素結合を形成する Ureido pyrimidinone が非極性有機溶媒中で 11.2–18.4 kcal/mol<sup>37</sup>であることから、動的な結合の中でもこれまでにない特殊な結合であると言える (Figure 2-2)。

**Table 2-1.** Bond dissociation energies for DABBF **2-4** and entropy changes for the dissociation in different solvents (benzene, 1,4-dioxane, anisole, and THF)

Solvent	Conc. (mM)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta H$ Ave.	$\Delta S$ (cal/K·mol)	$\Delta S$ Ave.
Benzene	200	19.6	20.4	19.8	22.2
	100	21.2		24.8	
	50	20.4		22.1	
1,4-Dioxane	200	21.4	21.3	26.7	25.9
	100	22.4		29.7	
	50	20.0		21.4	
Anisole	200	23.4	24.3	34.5	37.5
	100	24.8		39.8	
	50	24.7		38.2	
THF	200	25.2	24.3	37.3	35.9
	100	23.2		32.5	
	50	24.6		37.8	

また、 $\Delta H$  と  $\Delta S$  の値は溶媒によって明らかな違いが見られ、DABBF 2-4 と 2-5 の両者において benzene や 1,4-dioxane 中では anisole や THF 中と比較して  $\Delta H$  と  $\Delta S$  がともに小さな値を示した。つまり、DABBF の中心 C-C 結合が前者の溶媒中ではエネルギー的に切れ易くなっている一方、熱的には切れ難くなっていることが分かった。これはおそらく、溶媒との相互作用による DABBF や生成ラジカルの安定性の違いに起因した結果であると考えられる。

**Table 2-2.** Bond dissociation energies for DABBF 2-5 and entropy changes for the dissociation in different solvents (benzene, 1,4-dioxane, anisole, and THF)

Solvent	Conc. (mM)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta H$ Ave.	$\Delta S$ (cal/K·mol)	$\Delta S$ Ave.
Benzene		Insoluble even in 10 mM			
1,4-Dioxane	200	20.9		24.6	
	100	20.7	21.1	23.7	24.9
	50	21.6		26.4	
Anisole	100	Insoluble			
	50	25.2		40.2	
	25	24.1	24.7	35.5	37.9
THF	200	24.2		33.8	
	100	25.8	25.0	39.1	36.6
	50	25.1		36.8	

**Table 2-3.** Bond dissociation energies in some covalent bonds and interactions

Covalent Bond or Interaction	Bond Dissociation Energy (kcal/mol)
The C-C bond in ethane	90
The central C-C bond in DABBF	20.4–25.0
Hydrogen bonding	~7

### 2.3.3. 圧力応答性piezochromismの評価

DABBF 2-4 の粉末をすり潰した際の様子を Figure 2-10 に示す。白色から青色へと変わり、この着色は数日から数週間という長時間をかけて元に戻った。さらに繰り返しこの挙動が見られ

たことから、piezochromismを確認した。着色は溶媒を添加することですぐに消え、分子の運動性がこの挙動の鍵であることが示唆された。また、DABBF 2-5 についても同様の挙動が見られた (Figure 2-11)。

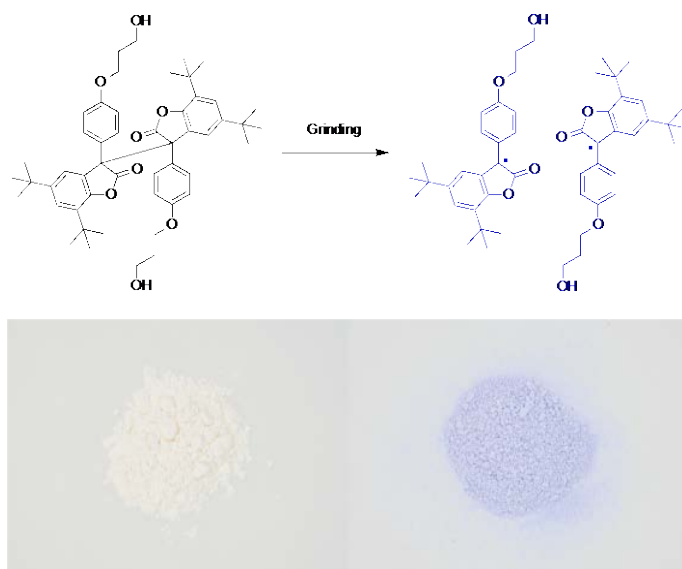


Figure 2-10. Photographs of powder of DABBF 2-4 before (left) and after (right) grinding at r.t.

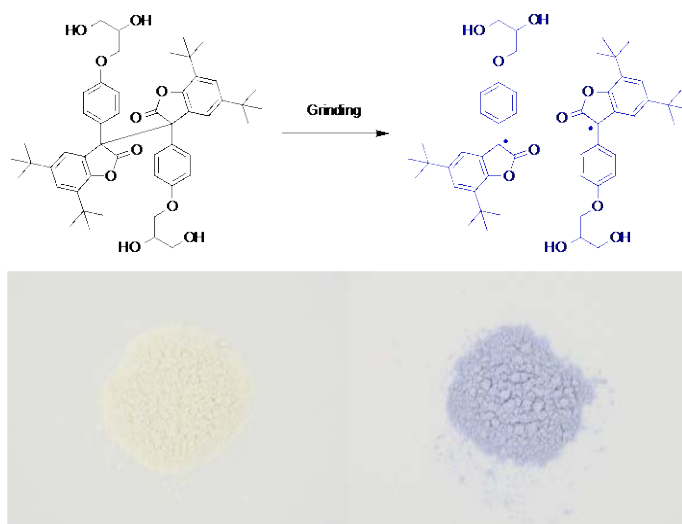


Figure 2-11. Photographs of powder of DABBF 2-5 before (left) and after (right) grinding at r.t.

Figure 2-12 に示した DABBF 2-4 の粉末の ESR 測定からは、すり潰し後にはラジカル量がすり潰し前の数百倍 ( $2 \times 10^{-4}\%$  →  $741 \times 10^{-4}\%$ ) となることが明らかとなり、この結果から DABBF 2-4 の粉末のpiezochromismが DABBF の解離・再結合に起因した挙動であり、力学的刺激により



DABBF が解離してラジカルが生成することを確認した。DABBF 2-5 についても同様の挙動が見られたが (Figure 2-13)、DABBF 2-5 の解離した割合は DABBF 2-4 と比較して、すり潰す前から数十倍大きく、すり潰し後も数倍大きな値を示した ( $73 \times 10^{-4}\%$  →  $1748 \times 10^{-4}\%$ )。これは、水酸基の水素結合により分子間の相互作用が DABBF 2-4 と比較して大きいいため、熱運動により分子に歪みが加わり、その結果 DABBF がエネルギー的に切れ易くなって、またすり潰しの圧力も効率的に DABBF に伝わったと考えることができる。

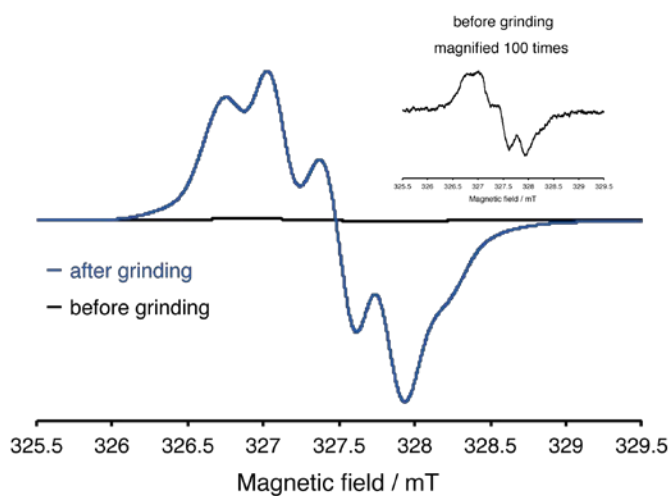


Figure 2-12. ESR spectra of powder of DABBF 2-4 before (black) and after (blue) grinding at 25 °C.

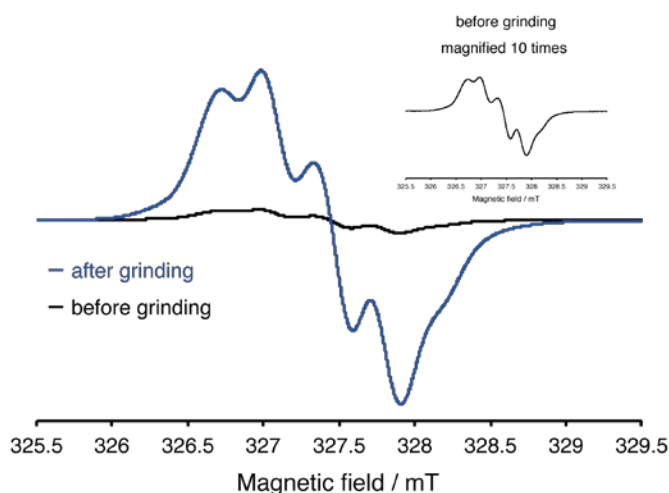


Figure 2-13. ESR spectra of powder of DABBF 2-5 before (black) and after (blue) grinding at 25 °C.

## 2.4 結言

本章では、室温・空气中で解離・結合の平衡状態にある動的共有結合、DABBFに着目し、以降の章でDABBFを高分子に導入するため、重合性官能基である水酸基を2つあるいは4つ有するDABBFモノマーを合成し、その平衡状態や結合解離エネルギー、エントロピー変化、力学的刺激応答性をESR測定により評価した。

得られた複数の水酸基を有するDABBFモノマーは、室温、溶液中において極僅かが解離しており、既に平衡状態にあることが確認できた。この解離した割合は0 °C以上の温度で温度上昇に伴い指数関数的に増大することも明らかとなり、またDABBFの中心C-C結合の解離エネルギー $\Delta H$ は20.4–25.0 kcal/molと通常の共有結合よりも小さく、超分子的な相互作用よりも大きな特殊な値であることも分かった。さらに、この小さな $\Delta H$ を示す結合はすり潰しという力学的な刺激（圧力）により解離してラジカルを生成し、そのDABBFの粉末は白色から青色へと可逆的な色調変化を生じるpiezochromismを示すことが明らかとなった。

このように本章では、DABBFがその他化合物にはない特殊な結合を有しており、温度や力学的な刺激によって特異な応答を示すことを見出した。このDABBFを高分子に導入することで魅力的な特性の発現が期待できる。

## 2.5 参考文献

1. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
2. T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581–604.
3. R. Pizer, L. Babcock, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1677–1681.
4. H. Fang, G. Kaur, B. Wang, *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 481–489.
5. M. E. Belowich, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2003–2024.
6. W. G. Skene, J.-M. P. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 8270–8275.
7. J. Otera, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449–1470.
8. R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117–7140.
9. E. Banchereau, S. Lacombe, J. Ollivier, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8197–8200.
10. M. Arisawa, M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6624–6625.
11. R. Caraballo, M. Rahm, P. Vongvilai, T. Brinck, O. Ramström, *Chem. Commun.* **2008**, 6603–6605.
12. O. Diels, K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 554–562.
13. H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 415–447.
14. P. J. Boul, P. Reutenauer, J.-M. Lehn, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 15–18.
15. H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki, A. Takahara, *Chem. Commun.* **2002**, 2838–2839.
16. Z. P. Zhang, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, C. Yuan, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4648–4654.
17. J. C. Stowell, S. J. Padegimas, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2448–2449.
18. M. Hutchby, C. E. Houlden, J. G. Ford, S. N. G. Tyler, M. R. Gagné, G. C. Lloyd-Jones, K. I. Booker-Milburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8721–8724.
19. J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304–1319.
20. L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4098.
21. T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
22. M. Frenette, C. Aliaga, E. Font-Sanchis, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2579–2582.
23. J. C. Scaiano, A. Martin, G. P. A. Yap, K. U. Ingold, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 899–901.
24. E. V. Bejan, E. Font-Sanchis, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4059–4062.
25. E. Font-Sanchis, C. Aliaga, K. S. Focsaneanu, J. C. Scaiano, *Chem. Commun.* **2002**, 1576–1577.
26. E. Font-Sanchis, C. Aliaga, E. V. Bejan, R. Cornejo, J. C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3199–3204.
27. E. Font-Sanchis, C. Aliaga, R. Cornejo, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1515–1518.

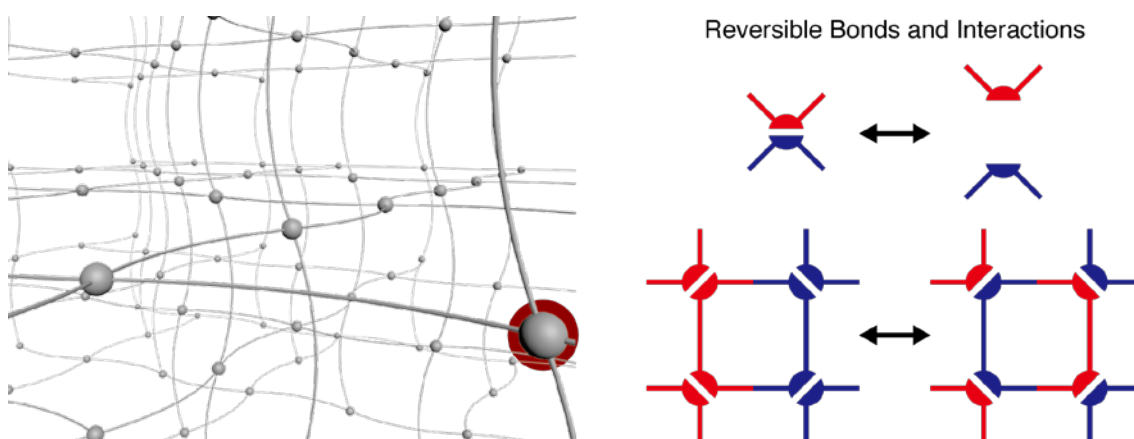
28. P. Karafiloglou, J.-P. Catteau, A. Lablache-Combier, H. Ofenberg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1545–1548.
29. M. Frenette, P. D. MacLean, L. R. C. Barclay, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16432–16433.
30. V. Filippenko, M. Frenette, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3634–3637.
31. A. A. Zavitsas, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 897–898.
32. S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.
33. N. K. Kildahl, *J. Chem. Educ.* **2006**, *72*, 423–424.
34. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
35. W. G. Skene, S. T. Belt, T. J. Connolly, P. Hahn, J. C. Scaiano, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9103–9105.
36. N. K. Kildahl, *J. Chem. Educ.* **2006**, *72*, 423–424.
37. S. H. M. Söntjens, R. P. Sijbesma, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7487–7493.

## 第3章

# 室温・空气中で駆動可能な 動的共有結合を有する化学ゲルの 創製と穏和な温度における構造再編成

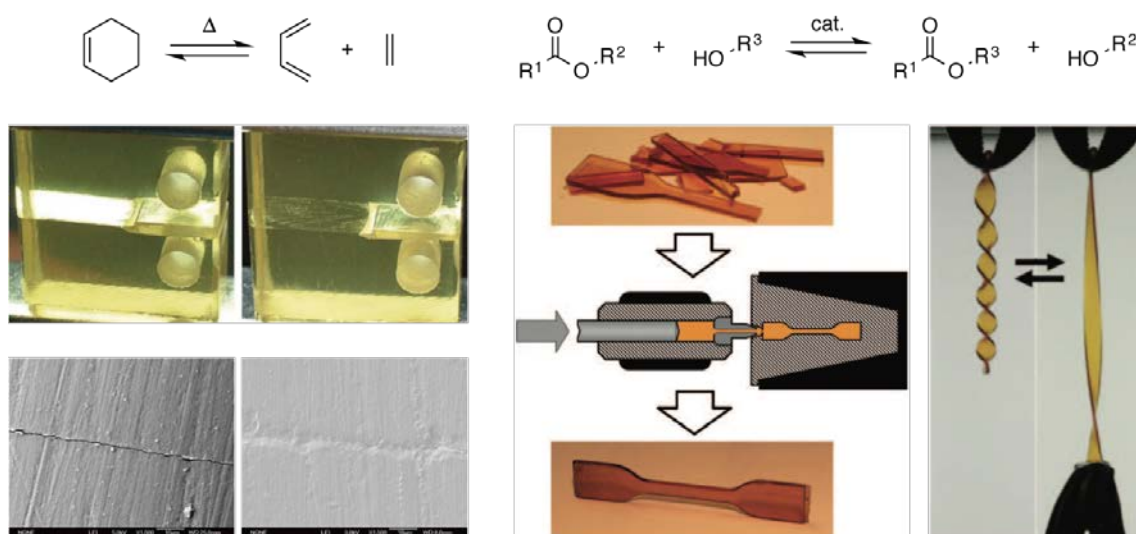
### 3.1 緒言

分子鎖間が繋がり三次元空間に広がった網目構造を有する架橋高分子は、その構造により、強度が求められる構造材料からゴムやゲルといったソフトマテリアルにいたるまで様々な特性を発揮する。その繋がり方は、分子鎖間が共有結合で繋がった化学架橋と、可逆的な分子間相互作用を形成した物理架橋の大きく 2 つに分類することができる。化学架橋は形成後、不変のネットワーク構造を与えるが、物理架橋は外部刺激でネットワーク構造を変えることができ、刺激応答性やリサイクル性、可塑性、自己修復性等の特性付与が可能となる (Figure 3-1)<sup>1-7</sup>。



**Figure 3-1.** Network structure with reversible bonds and interactions.

分子間相互作用だけではなく、共有結合でありながら特定の環境下において可逆的な解離・結合の平衡状態となる動的共有結合も<sup>8</sup>、特定の外部刺激によりネットワークの構造を変換することができ<sup>9,10</sup>、これまでに様々な動的共有結合を用いた構造再編成が行われ、結果として自己修復性等への応用が達成されている<sup>7,11-17</sup>。このような刺激応答性の動的な架橋高分子の機能性は、ネットワーク構造とその再編成挙動に起因することから、その解析は学術的にも産業的にも非常に重要であるが、これまでは主に上述の機能性に焦点が当てられ、ネットワーク構造に着目して再編成挙動を十分に解析した例は殆どない。添加剤<sup>18,19</sup>や光<sup>20</sup>、触媒<sup>21,22</sup>に応答する動的共有結合を高分子の網目構造に組み込み、それらの外部刺激に応答したゲルネットワークの構造再編成を、膨潤度測定や小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、力学物性より確認した報告はあるが、数は極めて限られている。また、我々が生活する室温や人体の体温といった穏和な温度域は、最も身近な環境であり、広範な応用が期待されるにも関わらず、そのような温度域においてネットワーク構造の評価とその再編成挙動を検討した報告はない。



**Figure 3-2.** Application of dynamic covalent chemistry to polymers with self-healing, plasticity, and recyclability.<sup>11,21</sup>

さらに、我々人体の筋肉や内臓、軟骨や眼球といった生体を形づくる軟組織が、架橋高分子が水を取り込んだヒドロゲルであるという点や、近年は高強度なゲルや生体適合性のあるゲルも合成可能であるという点等からも<sup>23</sup>、我々の体温やそれに近い穏和な温度での架橋高分子の構造再編成は、アクチュエータ等の生体材料やドラッグデリバリーシステムでの徐放材料といった応用も期待でき、大きな潜在性を有していると言える<sup>1-3</sup>。

このような背景から、本章では、室温・空气中で駆動可能な動的共有結合ユニット、diarylbibenzofuranone (DABBF) をネットワークに組み込んだ架橋高分子の合成と、その網目構造の穏和な温度における構造再編成挙動の評価を行った。具体的には、前章で合成した複数の水酸基を有する DABBF を用いて、イソシアネートとの重付加反応により架橋高分子を合成した。脱架橋により架橋高分子中の DABBF が室温・空气中において平衡状態にあるのか確認した後、種々の有機溶媒中における膨潤挙動の温度依存性を検討することで間接的にネットワークの構造再編成挙動を評価した。また、対照試料として同様の手法で調製した通常の化学架橋高分子と比較することで、その膨潤挙動の特異性を明らかにした。さらに、この膨潤時の温度に対する DABBF の平衡状態変化を電子スピン共鳴 (ESR) 測定により、ネットワーク構造の変化を SAXS 測定により解析して、この挙動を詳細に評価した。

## 3.2 実験

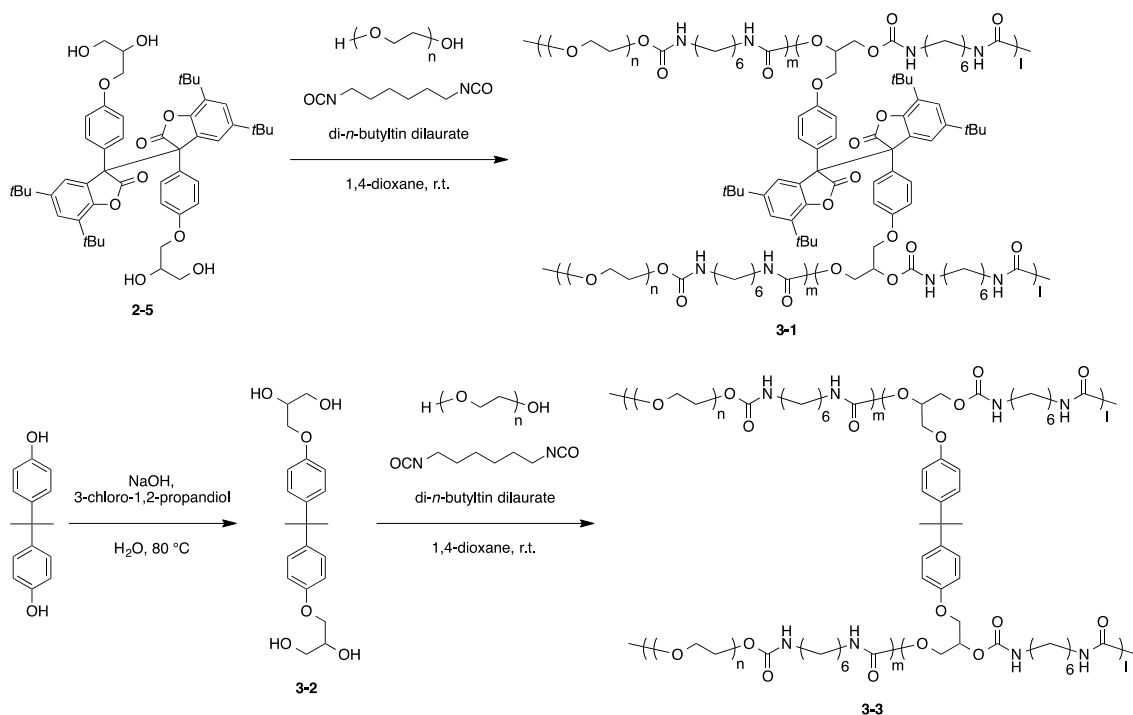
**Materials.** 合成や脱架橋反応、膨潤度測定、ESR 測定、SAXS 測定で使用した全ての溶媒や試薬は、以下の会社より購入後、特に記述のない限りは精製せずに使用した。シグマアルドリッチ、和光純薬工業、東京化成工業、関東化学、キシダ化学。Poly(ethylene glycol) (PEG,  $M_n = 1000, 2000, 3000$ ) は 1,4-dioxane 溶液を凍結乾燥させて精製した。Hexamethylene diisocyanate (HDI) と 1,4-dioxane は水素化カルシウム存在下、減圧蒸留により精製した。

**Measurements.**  $^1\text{H-NMR}$  測定と  $^{13}\text{C-NMR}$  測定は 400 MHz BRUKER spectrometer あるいは 300 MHz JEOL spectrometer を用いて、tetramethylsilane を内部標準とした chloroform-*d* ( $\text{CDCl}_3$ ) あるいは acetone-*d*<sub>6</sub> ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) 溶液で 25 °C において実施した。IR 測定は Perkin-Elmer Spectrum One infrared spectrometer を用いて、KBr 薄膜を調製して実施した。Gel permeation chromatography (GPC) 測定はガードカラム (TOSOH TSK guard column Super H-L) とカラム (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, 2500)、示差屈折率検出器、UV-vis 検出器付属の TOSOH HLC-8220 GPC system を用いて、40 °C で実施した。Tetrahydrofuran (THF) を溶媒として用い、0.6 ml/min の流速で、また分子量の校正には標準物質として polystyrene (PS,  $M_n = 4920\text{--}3000000$ ;  $M_w/M_n = 1.02\text{--}1.03$ ) を使用して測定を行った。Differential scanning calorimetry (DSC) 測定は SII Nanotechnology DSC6220 を用いて、10 °C/min の昇温速度で実施した。温度可変の ESR 測定は JEOL DVT temperature controller 付属の JEOL JES-X320 ESR X-band spectrometer を用いて実施した。

### 3.2.1 DABBF を有する架橋高分子の合成と対照試料の調製

架橋点に前章で合成した 4 つの水酸基を有する DABBF **2-5** を、主鎖には  $M_n = 200, 300, 600, 1000, 2000, 3000$  の PEG を、これらを繋ぐ役割に HDI を使用して、di-*n*-butyltin dilaurate を触媒とした重付加反応により、架橋高分子 **3-1** を合成した (Scheme 3-1)。また、動的共有結合ではない、4 つの水酸基を有する tetrahydric 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) **3-2** を調製した後、これを用いて架橋高分子 **3-1** と同様の手法により、通常の化学架橋高分子である対照試料 **3-3** を合成した (Scheme 3-1)。





**Scheme 3-1.** Synthetic routes to cross-linked polymer with DABBF **3-1**, tetrahydic bisphenol A **3-2**, and control cross-linked polymer **3-3**.

**Cross-linked polymer 3-1.** Diarylbibenzofuranone **2-5** (1.00 g, 1.22 mmol) と PEG ( $M_n = 1000$ , 2.43 g, 2.43 mmol) の 1,4-dioxane (4.11 ml) 溶液を試験管に調製した (50 wt%溶液)。反応溶液が均一になったところで、HDI (0.78 ml, 4.86 mmol) と di-*n*-butyltin dilaurate の 50 wt% THF 溶液 (3 滴) を室温にて N<sub>2</sub> 下で加えた。室温にて 48 時間攪拌して反応させた後、得られたゲルを過剰量の純水中に 24 時間、1,4-dioxane 中に数日間浸漬して、その後、凍結乾燥することで黄色固体の目的物を得た (4.23 g, 100% yield)。

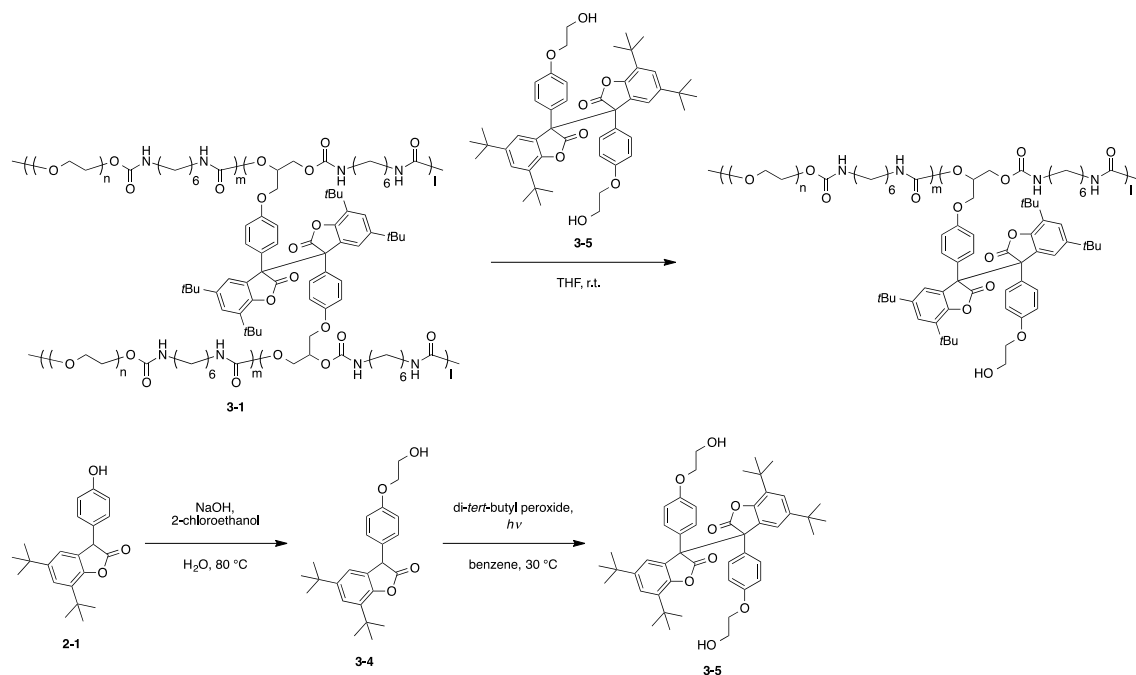
**Tetrahydic bisphenol A 3-2.** NaOH 水溶液 (7.26 g, 0.18 mol, 120 ml) と bisphenol A (15.4 g, 0.05 mol) を 2 ロフラスコに入れ、N<sub>2</sub> 下、80 °C で攪拌した。溶液が均一になったところで、3-chloro-1,2-propanediol (9.00 ml, 0.11 mol) を加えて 80 °C で攪拌しながら 3 時間反応させた。室温に戻して濃塩酸水溶液 (16.0 ml, 0.18 mol, 120 ml) を加えた後、再度 80 °C で 1 時間、攪拌した。室温に戻して析出物を濾過し、ethyl acetate に溶解後、純水と飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate) により精製することで、白色固体 tetrahydic bisphenol A **3-2** を得た (10.5 g, 62% yield)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ / ppm 1.62 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.90-4.36 (m, 10H, CH and CH<sub>2</sub>,

OH), 6.84 (d,  $J = 9$  Hz, 4H, aromatic), 7.14 (d,  $J = 9$  Hz, 4H, aromatic).  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  / ppm 31.40, 42.23, 64.18, 70.27, 71.42, 114.74, 128.45, 143.94, 157.87. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3390, 2960-2870, 1610, 1500, 1460, 1250, 1180, 1050, 830.

**Cross-linked polymer 3-3.** Tetrahydric bisphenol A **3-2** (185 mg, 0.49 mmol) と PEG ( $M_n = 1000$ , 984 mg, 0.98 mmol) の 1,4-dioxane (1.45 ml) 溶液を試験管に調製した (50 wt%溶液)。反応溶液が均一になったところで、HDI (0.32 ml, 1.97 mmol) と di-*n*-butyltin dilaurate の 50 wt% THF 溶液 (1 滴) を室温にて  $\text{N}_2$  下で加えた。室温にて 48 時間攪拌して反応させた後、得られたゲルを過剰量の純水中に 72 時間、1,4-dioxane 中に数日間浸漬して、その後、凍結乾燥することで黄色固体の目的物を得た (1.42 g, 94% yield)。

### 3.2.2 脱架橋反応

合成した架橋高分子 **3-1** 中の DABBF が室温・空气中で平衡状態にあることを確認するため、脱架橋反応を行った (Scheme 3-2)。この反応で用いた過剰量の低分子 DABBF は 2 つの水酸基を有する DABBF **3-5** を、ABF **2-1** から ABF **3-4** を経由して合成した (Scheme 3-2)。



**Scheme 3-2.** De-cross-linking reaction of cross-linked polymer **3-1** in air at room temperature and synthetic route to dihydric DABBF **3-5**.

**De-cross-linking reaction.** Diarylbibenzofuranone **3-5** (架橋高分子 **3-1** 中の DABBF に対して 20 倍等量) を溶解させた THF 溶液 (2.23 ml) に架橋高分子 **3-1** (20 mg) を浸漬し、室温・空气中にて攪拌して反応させた。42 時間後、反応溶液を GPC 測定と  $^1\text{H-NMR}$  測定により解析した。

**Arylbenzofuranone 3-4.** NaOH 水溶液 (8.12 g, 0.20 mol, 180 ml) と arylbenzofuranone **2-1** (20.2 g, 0.06 mol) を 2 ロフラスコに入れ、 $\text{N}_2$  下、80 °C で攪拌した。溶液が均一になったところで、2-chloroethanol (7.00 ml, 0.10 mol) を加えて 80 °C で攪拌しながら 3 時間反応させた。室温に戻して濃塩酸水溶液 (21.2 ml, 0.24 mol, 249 ml) を加えた後、再度 80 °C で 1 時間、攪拌した。室温に戻して析出物を濾過し、dichloromethane に溶解後、純水と飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate/hexane = 2/3, v/v) により精製することで、白色固体 arylbenzofuranone **3-4** を得た (14.7 g, 65% yield)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\square$  / ppm 1.29 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3.95–3.99 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.07–4.09 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.79 (s, 1H, CH), 6.92 (d,  $J = 9$  Hz, 2H, aromatic), 7.04 (s, 1H, aromatic), 7.17 (d,  $J = 9$  Hz, 2H, aromatic), 7.23–7.32 (m, 1H, aromatic). FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3570–3430, 3060–3040, 2960–2870, 1810–1790, 1610–1590, 1510, 1480, 1250, 1080, 910, 820.

**Diarylbibenzofuranone 3-5.** Arylbenzofuranone **3-4** (500 mg, 1.31 mmol) と di-*tert*-butyl peroxide (2.76 ml, 15.0 mmol)、benzene (4.10 ml) をナスフラスコに入れ、30 °C において UV 光を 60 分間照射した。反応溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate/hexane = 3/2, v/v) により精製し、chloroform と hexane で再結晶することで、黄色固体 diarylbibenzofuranone **3-5** を得た (283 mg, 57% yield)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\square$  / ppm 1.03–1.43 (m, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 3.96–4.16 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 6.35 (br, 2H, OH), 6.77–7.30 (m, 12H, aromatic). FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430, 3080–3040, 2960–2870, 1800–1790, 1610, 1510, 1260, 1090, 920, 820.

### 3.2.3 膨潤度測定

架橋高分子 **3-1** と **3-3** を過剰量の種々の溶媒中に浸漬させ、所定の温度における重量膨潤度の経時変化を追跡した。重量膨潤度  $Q$  は以下の式に従って算出した<sup>24</sup>。ここで、 $W_{\text{wet}}$  は膨潤状態の架橋高分子の重量、 $W_{\text{dry}}$  は乾燥状態の架橋高分子の重量である。

$$Q = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}}$$

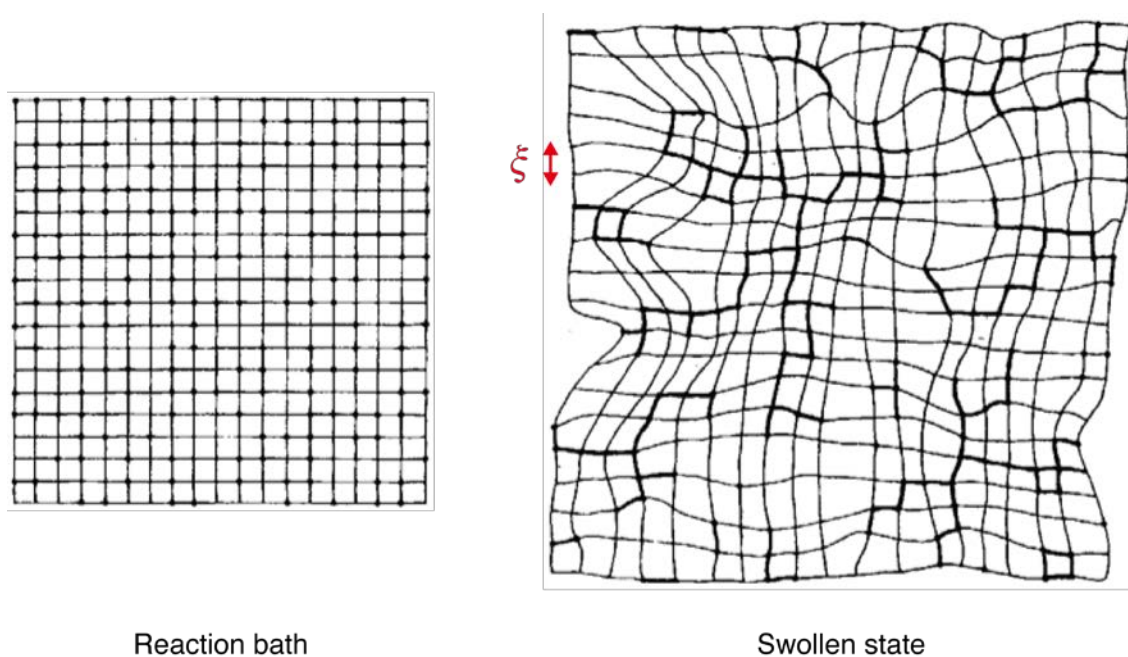
### 3.2.4 電子スピン共鳴測定

THF で膨潤した架橋高分子 **3-1** のゲル中の DABBF の平衡状態を ESR 測定により評価した。測定試料は、ESR 試料管 (内径 2 mm) 中で 5 日間膨潤後に標準試料の 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) の THF 溶液 (0.01 mM) と高さが同じ (ESR 装置の測定限界高さ 43.5 mm 以下) になるように入れ、脱気、封管して調製した。-100, -50, 0, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C の各温度で測定を行い、各温度において新たな平衡に達するまで -50 と 0 °C では 6 分間、20 ~ 50 °C では 3 分間待機した。具体的な測定条件は、マイクロ波出力 0.1 or 0.5 mW、磁場変調幅 0.01 or 0.1 mT、時定数 0.03 s、掃引速度 0.05 or 0.25 mT/s とした。また、 $g$  値やラジカル濃度は前章と同様の手法で算出した。

### 3.2.5 小角 X 線散乱測定

THF あるいは *N,N*-dimethylformamide (DMF) で膨潤したゲルのネットワーク構造の網目長さを調べるため、SAXS 測定を兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL40B2 にて行った。検出器には解像度 0.1 mm/pixel の 300 × 300 mm イメージングプレートを用いて、試料と検出器の距離 2158 mm にて波長 0.1 nm の X 線を用いて 25 °C で測定を実施した。試料と検出器の距離は silver behenate の 3 つのピークの平均から算出した。測定試料は架橋高分子 **3-1** を直径 2.0 mm の石英キャピラリーに封入し、過剰量の溶媒を加えて所定の条件で膨潤させて調製した。散乱ベクトルの大きさは  $q = 4\pi\sin(\theta) / \lambda$  と定義し、高分子からの散乱 ( $\Delta I(q)$ ) はゲルの散乱強度 ( $I_{\text{soln}}(q)$ ) から溶媒のみの散乱強度 ( $I_{\text{solv}}(q)$ ) を透過率で補正して減算することで算出した ( $\Delta I(q) = I_{\text{soln}}(q)/T_{\text{soln}} - I_{\text{solv}}(q)/T_{\text{solv}}$ )。SAXS 測定により得られた散乱関数  $I(q)$  は、高分子溶液からの散乱  $I_{\text{soln}}(q)$  と架橋導入による過剰散乱  $I_{\text{ex}}(q)$  の和として、実験結果とよく対応した以下の式によりフィッティングすることで、架橋点間距離に相当する相関長  $\xi$  を評価した<sup>25,26</sup>。ここで、 $I_{\text{soln}}(0)$ 、 $I_{\text{ex}}(0)$  は定数、 $\alpha$  は実験的に 0.7–2 の値をとる指数、 $\Xi$  はもう一つの相関長である。右辺第 1 項は架橋導入による過剰散乱  $I_{\text{ex}}(q)$ 、つまり架橋構造の不均一性により生じる散乱であり、この不均一性は分子鎖の相関よりも大きなスケールの網目構造の凝集を表している (Figure 3-3)。右辺第 2 項は高分子溶液からの散乱  $I_{\text{soln}}(q)$ 、つまり溶液中に均一に分散した高分子鎖による散乱であり、この均一分散の高分子鎖は、ここでは分子鎖の相関スケールで均一な網目構造に対応する (Figure 3-3)。そのため、 $\xi < \Xi$  である。

$$I(q) = I_{\text{ex}}(0)\exp[-(q\Xi)^\alpha] + \frac{I_{\text{soln}}(0)}{(1 + \xi^2 q^2)}$$



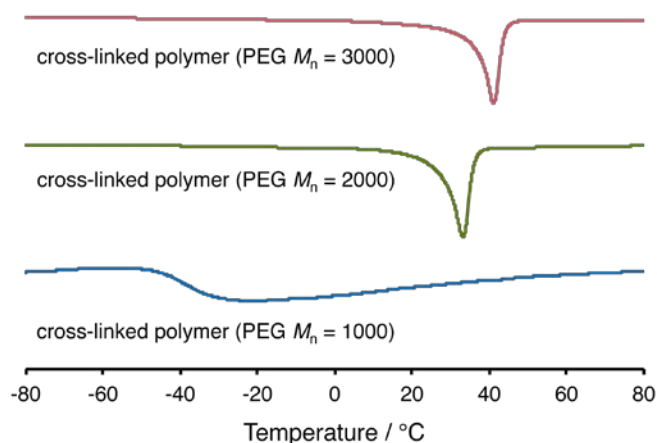
**Figure 3-3.** Schematic representation of polymer chains above the gelation threshold, reaction bath and swollen state. Dots represent cross-link points. By swelling, the regions with a high cross-link concentration (denoted by thick lines) are hard to be swollen, whereas those with a less cross-link concentration (represented with thin lines) are easily deformed. This leads to pronounced inhomogeneities by swelling.<sup>26</sup>

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 DABBF を有する架橋高分子の合成と対照試料の調製

架橋高分子 **3-1** と **3-3** の合成において、反応時間の経過に伴い反応溶液の流動性が消失したことから架橋の生成を確認した。得られたゲルは 1,4-dioxane で洗浄した後、凍結乾燥することで目的の各架橋高分子を得ることができた。

架橋高分子 **3-1** は、PEG の分子量が 200, 300, 600 のものは非常に脆く、分子量が 2000 と 3000 のものは DSC 測定から室温以上の融点 ( $T_m = 27\text{ }^\circ\text{C}$  と  $36\text{ }^\circ\text{C}$ ) を有する結晶性高分子であることが分かり、それぞれ加工が困難な材料であった。一方で、PEG の分子量が 1000 の **3-1** は、DSC 測定から室温以下のガラス転移温度 ( $T_g = -38\text{ }^\circ\text{C}$ ) を有するエラストマーであることが分かり、加工しやすい材料であった (Figure 3-4)。そのため、以降の測定は全て PEG の分子量が 1000 の **3-1** で行い、対照試料 **3-3** も分子量が 1000 の PEG のみを用いて調製した。

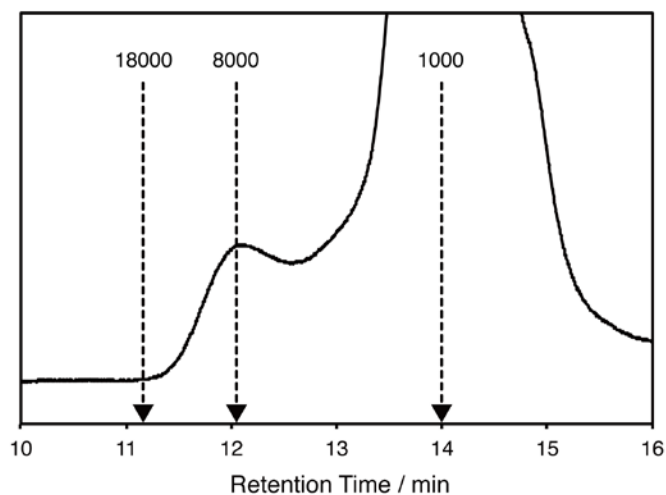


**Figure 3-4.** DSC curves of cross-linked polymer **3-1** containing PEG with  $M_n = 1000$  (blue), 2000 (green), and 3000 (red).

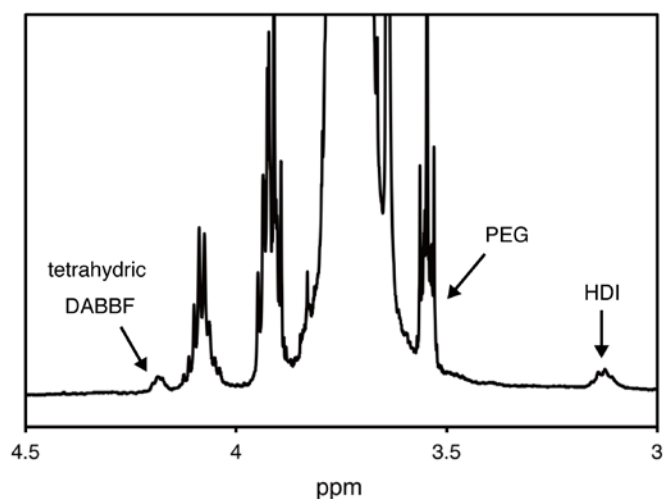
#### 3.3.2 脱架橋反応

架橋高分子 **3-1** の脱架橋反応では、42 時間反応後の溶液の GPC 測定より、 $M_n = 6600$  の高分子量成分が観測された (Figure 3-5)。これは脱架橋により生成した直鎖状高分子や僅かに架橋したオリゴマーであることが考えられる。この成分を分画してさらに解析を進める予定だったが、分画後に再架橋が生じ、これ以上の詳細な解析を行うことができなかった。しかし、分画する

前の反応溶液の  $^1\text{H-NMR}$  測定では架橋高分子 **3-1** を構成していた PEG や HDI に由来するピークが見られ、脱架橋反応の進行を確認することができた (Figure 3-6)。これらの結果から、架橋高分子 **3-1** 中の DABBF が室温・空气中において平衡状態にあり、自発的に結合組み換えを行っていること、また脱架橋反応がこの DABBF の結合組み換えにより生じたことが明らかとなった。



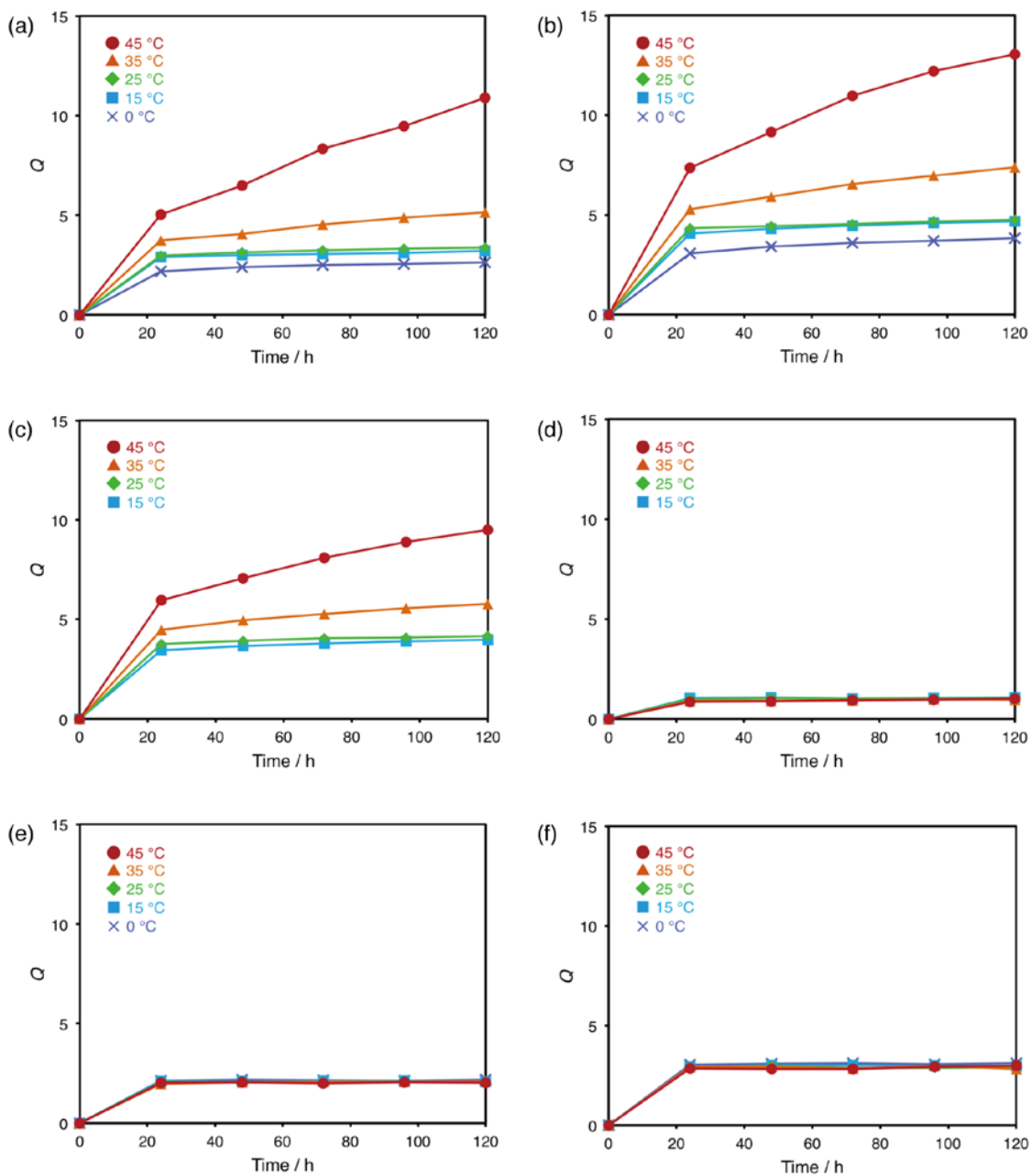
**Figure 3-5.** GPC curves of the reaction mixture after de-cross-linking of **3-1** for 42 h in air at room temperature.



**Figure 3-6.**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the reaction mixture after de-cross-linking of **3-1** for 42 h in air at room temperature.

### 3.3.3 膨潤度測定

Figure 3-7 は架橋高分子 **3-1** と **3-3** の種々の溶媒中 (THF, DMF, 1,4-dioxane, water) における所定の温度 (0, 15, 25, 35, 45 °C) での重量膨潤度の経時変化を示している。



**Figure 3-7.** Swelling behavior of **3-1** at ambient temperatures (0, 15, 25, 35, and 45 °C). Swelling degrees of **3-1** in (a) THF, (b) DMF, (c) 1,4-dioxane, and (d) water and **3-3** in (e) THF and (f) DMF.



**3-1**はTHF中で膨潤し、25 °C以下の低温において24時間程度で平衡膨潤に達した (Figure 3-7a)。しかし、35 °Cや45 °Cといった温度では平衡に達せずに膨潤し続けるという挙動が見られ、膨潤度は温度上昇に伴って大きな値を示した。一方で、対照試料 **3-3** も THF 中で膨潤したものの、全ての温度において24時間程度で平衡膨潤に達し、膨潤度も殆ど同じ値を示し、これは **3-1** の0 °Cの膨潤度と近い値であった (Figure 3-7e)。これらの結果から、架橋高分子 **3-1** のみに見られる温度に依存した膨潤挙動が、DABBFに由来する特異な挙動であることを確認し、そのネットワーク構造が穏和な温度においてDABBFの結合組み換えに起因した再編成を行い、拡大していることが明らかとなった。

架橋高分子 **3-1** はDMFや1,4-dioxane中においても、THF中と同様の温度に依存した挙動を見せ、またTHF中と近い膨潤度を示したが (Figure 3-7bとc)、water中では殆ど膨潤せず、温度に対して膨潤度は殆ど変化しなかった (Figure 3-7d)。一般的に中性の化学ゲルでは、高分子鎖の溶媒和によるエントロピーの増大が、復元力に逆らって架橋点間の分子鎖の伸長を生じる<sup>27</sup>。言い換えると、膨潤は高分子鎖間の反発力と弾性的なネットワーク構造の収縮力の不均衡に起因している。つまり、waterが**3-1**の分子鎖にとって非溶媒であり、相溶性が悪かったために反発力が生じず、温度に対してネットワーク構造が変化しなかったと思われる。また、対照試料**3-3**はやはりDMF中においてもTHF中と同様に温度変化に対して膨潤挙動は変化しなかった (Figure 3-7f)。

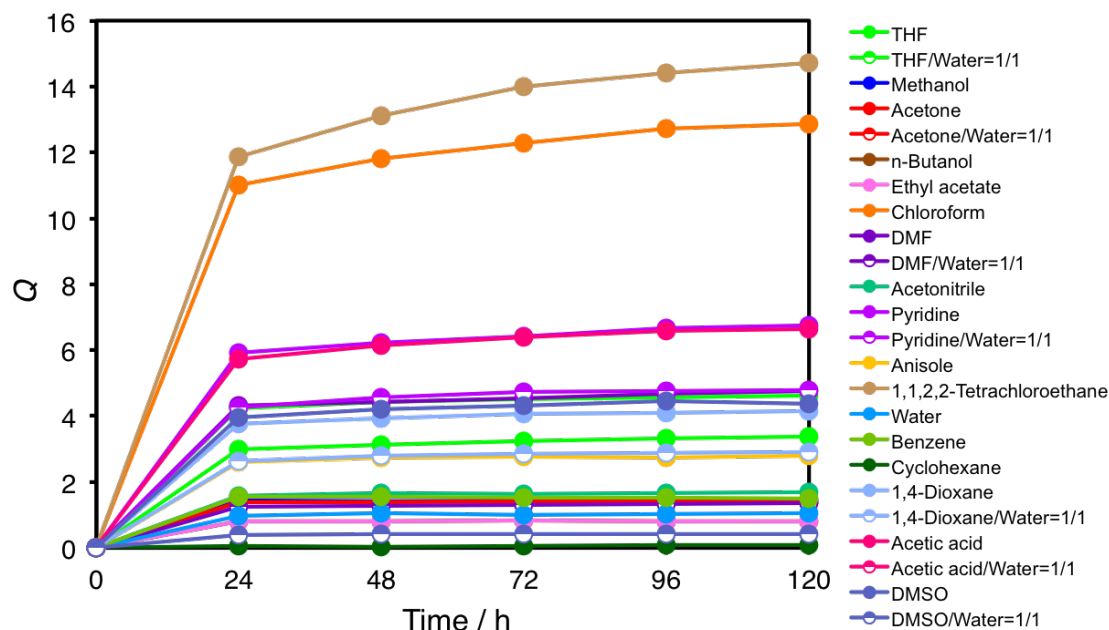


Figure 3-8. Swelling behavior of cross-linked polymer **3-1** in different solvents at room temperature.

Figure 3-8 と Table 3-1 には、架橋高分子 **3-1** の室温における種々の溶媒中の膨潤挙動、重量膨潤度の経時変化を示している。膨潤度が大きな溶媒では、室温においても平衡膨潤に達せず、膨潤し続ける挙動が見られた。これは先述のように分子鎖と溶媒の相溶性が高く、反発力が大きいためにネットワーク構造の収縮力との釣り合いが崩れて生じた挙動と考えられる。

**Table 3-1.** Swelling degrees ( $Q$ ) of **3-1** swollen with different solvents at room temperature

Time / h	0	24	48	72	96	120
THF	0	2.98	3.12	3.23	3.32	3.37
THF / Water = 1 / 1 (vol)	0	4.24	4.43	4.5	4.56	4.63
Methanol	0	1.45	1.42	1.43	1.45	1.47
Acetone	0	1.37	1.38	1.4	1.42	1.37
Acetone / Water = 1 / 1 (vol)	0	2.21	2.32	2.38	2.37	2.41
<i>n</i> -Butanol	0	0.81	0.81	0.82	0.81	0.81
Ethyl acetate	0	1.29	1.35	1.3	1.34	1.32
Chloroform	0	11.01	11.81	12.26	12.72	12.85
DMF	0	4.32	4.42	4.54	4.67	4.76
DMF / Water = 1 / 1 (vol)	0	1.23	1.26	1.29	1.33	1.34
Acetonitrile	0	1.58	1.65	1.64	1.66	1.69
Pyridine	0	5.92	6.23	6.43	6.65	6.75
Pyridine / Water = 1 / 1 (vol)	0	4.27	4.55	4.72	4.76	4.79
Anisole	0	2.61	2.74	2.77	2.74	2.8
1,1,2,2-Tetrachloroethane	0	11.86	13.12	13.99	14.39	14.71
Water	0	0.98	1.05	1	1.03	1.04
Benzene	0	1.55	1.54	1.52	1.5	1.49
Cyclohexane	0	0.05	0.03	0.04	0.07	0.08
1,4-Dioxane	0	3.76	3.92	4.06	4.09	4.15
1,4-Dioxane / Water = 1 / 1 (vol)	0	2.63	2.8	2.84	2.87	2.91
Acetic acid	0	5.71	6.14	6.38	6.58	6.64
Acetic acid / Water = 1 / 1 (vol)	0	3.27	3.47	3.67	3.81	3.94
DMSO	0	3.96	4.2	4.32	4.44	4.37
DMSO / Water = 1 / 1 (vol)	0	0.39	0.41	0.4	0.4	0.4

### 3.3.4 電子スピン共鳴測定

ゲル中の DABBF の平衡状態が温度に対してどのように変化しているのか、ESR 測定により評価した。Figure 3-9 には THF で膨潤したゲル **3-1** の 25 °C における ESR スペクトルを、Figure 3-10 には同じ試料の各温度における ESR スペクトルを示す。Figure 3-9 と 3-10 のスペクトル形状が異なるのは、前章と同様、前者では超微細分裂の観察を目的とし、感度を上げて長時間を要して測定したためである。各温度でこの測定を行い、定量することは現実的には困難であったため、後者では定量に影響のない範囲内で感度を少し下げて測定した。これらスペクトルの  $g$  値が 2.0040 と酸素ラジカルや炭素ラジカルの値であったことから、検出ラジカルが解離した DABBF 由来であることを確認した。また、温度増加に伴いスペクトル強度が増大する一方、スペクトル形状に変化が見られなかったことから、ゲル中の DABBF の平衡状態が解離側に傾いていることを確認した。

Figure 3-11 には各温度におけるゲル **3-1** 中の解離した DABBF の割合を示す。ゲル中の解離した DABBF の割合は、0 °C 以下の低温において 10<sup>-3</sup>% 以下と極めて少ないが、0 °C 以上の温度においては前章の溶液中の低分子 DABBF と同様に、指数関数的に増加することを確認した。この解離した割合の急増が収縮力を減少させ、室温以上の穏和な温度において膨潤し続けるという結果に繋がったと考えられる。つまり、温度に依存した特異な膨潤挙動、ネットワーク構造の再編成は DABBF の平衡状態の温度に対する極めて敏感な応答に起因していることが明らかとなった。

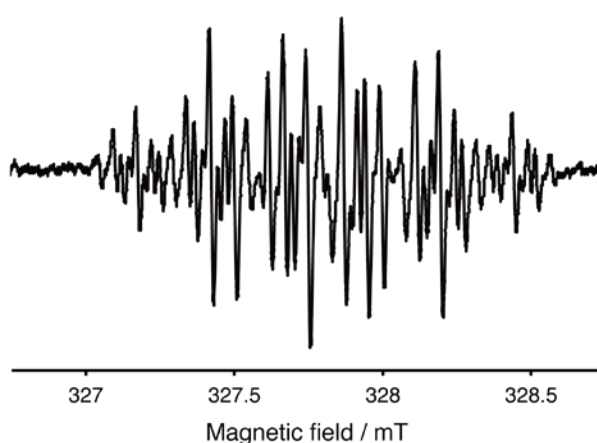
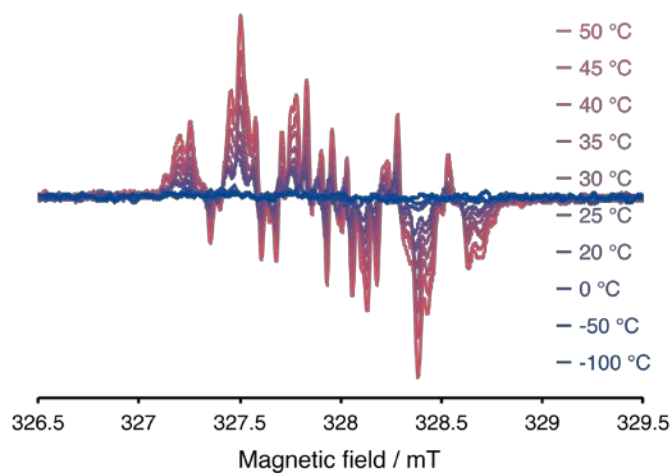
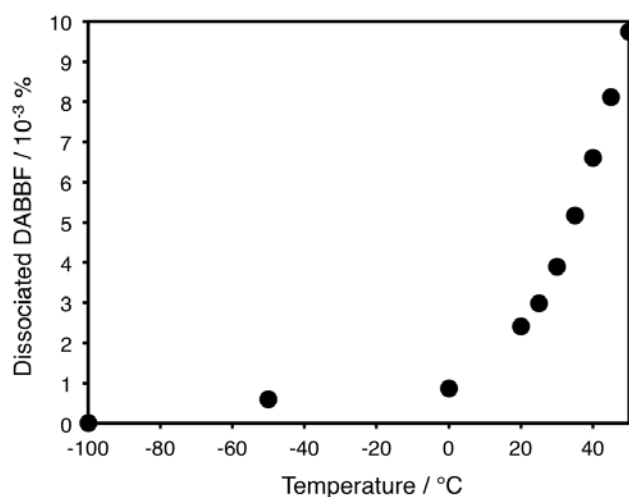


Figure 3-9. ESR spectrum of cross-linked polymer **3-1** swollen with THF at 25 °C.



**Figure 3-10.** ESR spectra of cross-linked polymer **3-1** swollen with THF at different temperatures (-100 ~ 50 °C).

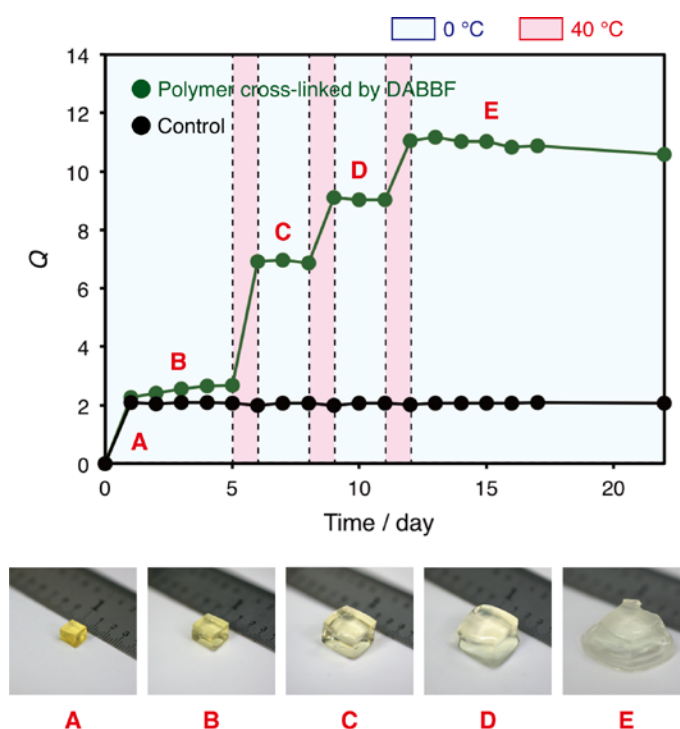


**Figure 3-11.** The dissociated DABBF (%) in cross-linked polymer **3-1** swollen with THF at different temperatures (-100 ~ 50 °C).

また、ここで重要な点として、ゲル中の解離した DABBF の割合が 50 °C においても  $10^{-2}\%$  以下と極めて少ないことが挙げられる。低温においては殆どの DABBF が結合しているために、平衡膨潤に達するが、0 °C から 50 °C への温度増加により、 $10^{-3}\%$  から  $10^{-2}\%$  へと解離した DABBF の割合が僅かに増大することで、巨視的な材料特性、膨潤挙動の大きな変化に繋がっていることは非常に興味深い。

## 3.3.5 可逆的な温度変化に対するネットワークの構造再編成

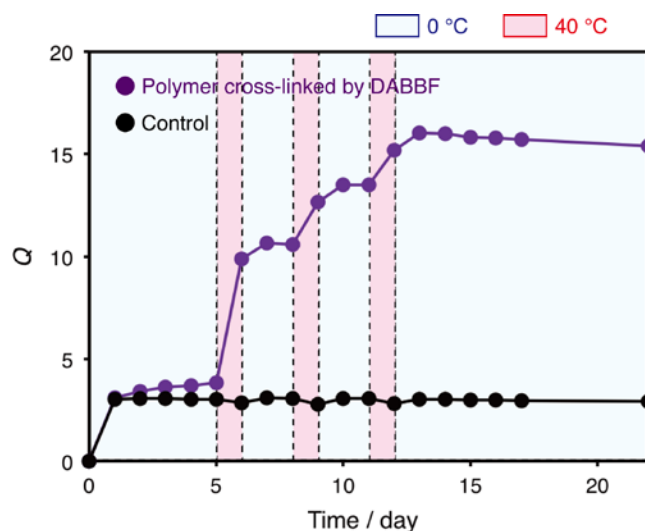
ネットワークの構造再編成の温度効果をより詳細に評価するため、可逆的な温度変化に対する膨潤挙動を調べた。Figure 3-12 には、架橋高分子 **3-1** と **3-3** を THF 中において 0 °C と 40 °C で膨潤させた際の膨潤度の変化を示す。予想通り、対照試料 **3-3** は温度に対して膨潤度は殆ど変化しなかった。**3-1** の 0 °C においても膨潤度の変化は殆ど観測されなかったが、40 °C においては膨潤度も急増し、ゲルは大きく膨潤した。この温度に応答した膨潤は視覚的にも体積変化で確認することができた (Figure 3-12)。



**Figure 3-12.** Swelling behavior of the cross-linked polymers with reversible temperature changes (0 and 40 °C): Swelling degrees of **3-1** (green) and **3-3** (black) in THF; photographs of swelling behavior of **3-1**.

また、この変化は不可逆であり、一度 40 °C で膨潤したゲルは 0 °C で新たな平衡に達した。これはおそらく、分子鎖と THF の良い相溶性のために反発力が生じ、一度 40 °C で膨潤した際にネットワーク構造が再編成したためであると考えられる。物理架橋を有するゲルにおいては、外部刺激に応じた可逆的な膨潤度の変化が報告されている<sup>28-31</sup>。これらのゲルでは、物理架橋の他に安定な化学架橋が導入されており、外部刺激に応じて架橋度が劇的に変化するため、その結果、上下限のある可逆的な膨潤・収縮を見せる。一方で、**3-1** は安定な化学架橋を有しておらず、架橋度も殆ど変化しないので、不可逆な膨潤挙動を示したと言える。THF 中と比較して応

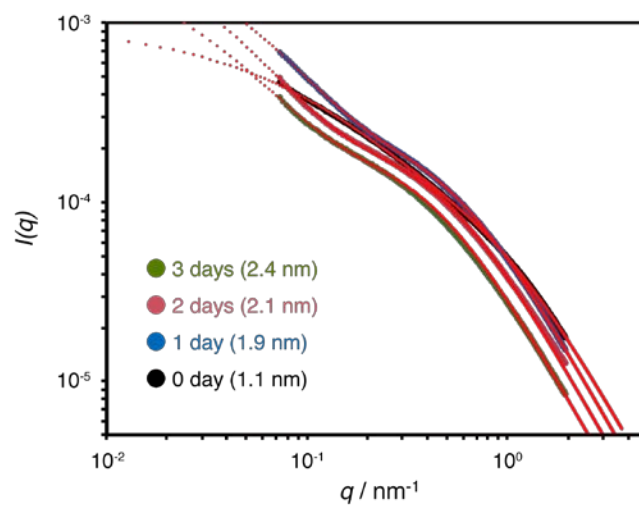
答性は良くないが、DMF 中でも **3-1** において同様の挙動が観測された (Figure 3-13)。これらの結果から、架橋高分子 **3-1** は穏和な温度に応答して膨潤、構造再編成し、その構造の制御も可能であることが明らかとなった。



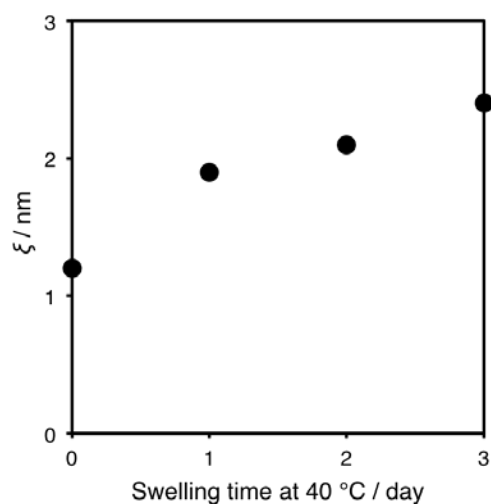
**Figure 3-13.** Swelling behavior of the cross-linked polymers with reversible temperature changes (0 and 40 °C): Swelling degrees of **3-1** (purple) and **3-3** (black) in DMF.

本当にネットワーク構造が再編成して膨潤しているのであれば、網目サイズは拡大していると思われる。そこで、種々の条件で膨潤した架橋高分子 **3-1** の SAXS 測定を行い、網目長さに対応する相関長を評価した。Figure 3-14 は THF 中、40 °C において 0 日から 4 日間膨潤させた際のゲル **3-1** の SAXS 測定の結果を示している。フィッティング曲線は実験結果によく対応し、このフィッティング曲線から得られた相関長は、40 °C での膨潤時間の増加に伴い増大していることが確認できた (Figure 3-15)。同様の挙動は DMF 中においても観測され、これらの結果は、穏和な温度に応答して DABBF の結合組み換えによりネットワーク構造が再編成するというこれまでの考察を支持する結果であり、またネットワーク構造やその網目サイズも膨潤時間と穏和な温度により制御可能であることを示している (Figure 3-16 と 17)。

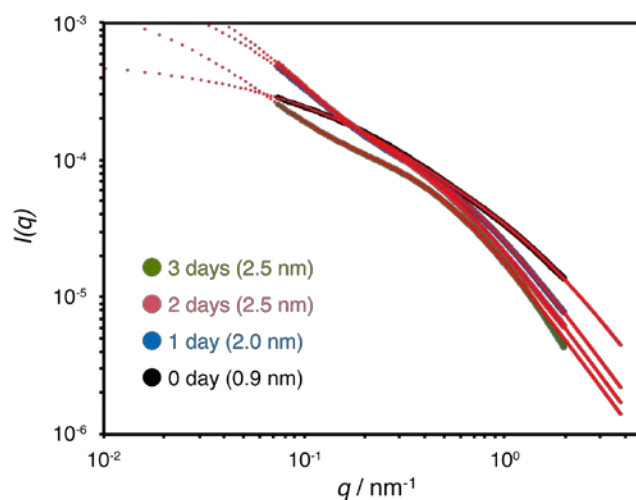
この穏和な温度に応答したネットワークの構造再編成挙動の予想される機構を Figure 3-18 に示す。室温以下の低温においては、分子鎖間の反発力と弾性的なネットワーク構造の収縮力が釣り合っているために、ゲルは平衡膨潤に達する。温度上昇に伴い解離した DABBF の割合が増加すると、収縮力が減少して釣り合いが崩れ、ネットワークは拡大、膨潤して構造が再編成される。その後、再び低温に戻すと、ゲルは新たな平衡に達する。このような機構で Figure 3-12 と 13 の挙動は説明することができる。



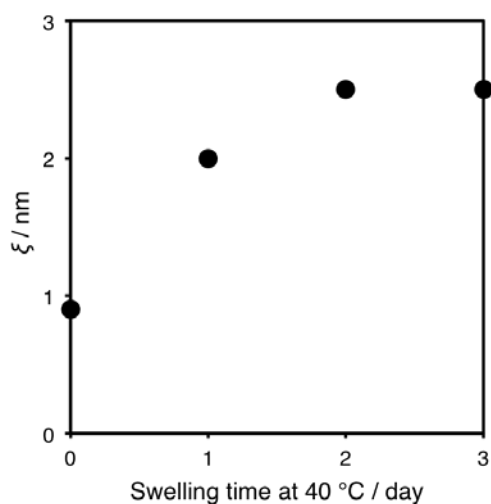
**Figure 3-14.** SAXS profiles of cross-linked polymer **3-1** swollen with THF at 40 °C for each swelling time, their fitting curves, and the values of correlation lengths ( $\xi$ ). The scattering vector was defined as  $q = 4\pi \xi \sin \theta / \lambda$



**Figure 3-15.** Correlation lengths ( $\xi$ ) of cross-linked polymer **3-1** swollen with THF at 40 °C for each swelling time.

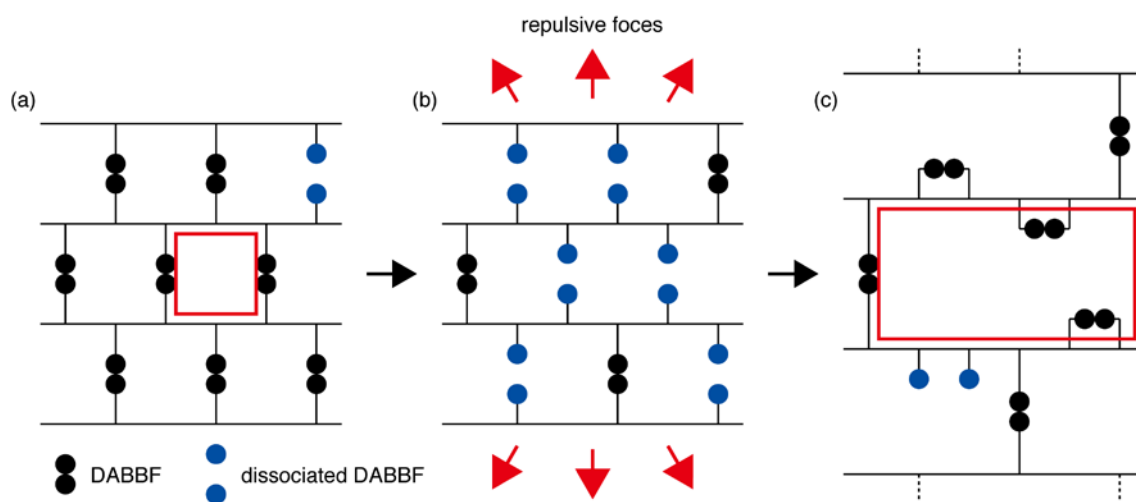


**Figure 3-16.** SAXS profiles of cross-linked polymer **3-1** swollen with DMF at 40 °C for each swelling time, their fitting curves, and the values of correlation lengths ( $\xi$ ). The scattering vector was defined as  $q = 4\pi \xi \sin \theta / \lambda$



**Figure 3-17.** Correlation lengths ( $\xi$ ) of cross-linked polymer **3-1** swollen with DMF at 40 °C for each swelling time.





**Figure 3-18.** A plausible mechanism for the network reorganization of gel 3-1 in response to ambient temperature: (a) below room temperature, (b) heating, and (c) cooling to below room temperature.

### 3.4 結言

本章では、前章で合成した4つの水酸基を有する、室温・空气中で解離・結合の平衡状態にある動的共有結合、DABBFを用い、これを架橋点に導入した架橋高分子を水酸基とイソシアネートの重付加反応により合成し、この架橋高分子が溶媒で膨潤したゲル状態において、DABBFの結合組み換えに起因した穏和な温度におけるネットワークの構造再編成挙動を評価した。

得られた架橋高分子中のDABBFは、室温において平衡状態にあり、自発的に結合組み換えを行っていることが脱架橋反応により確認できた。この架橋高分子のゲルは室温以下の温度、あるいは非溶媒中において平衡膨潤に達するが、良溶媒中、室温以上の穏和な温度においては膨潤し続け、ネットワーク構造が再編成して拡大していることが明らかとなった。ESR測定からは、確かにゲル中のDABBFも低分子DABBFの溶液中と同様に、解離したDABBFの割合は温度上昇に伴って指数関数的に増大するが、その値は0℃の $10^{-3}\%$ から50℃でも $10^{-2}\%$ と材料全体から見て極めて僅かな変化であることが分かり、この小さな変化が材料全体の特性、膨潤挙動の変化に繋がっているという非常に興味深い結果を得た。さらに、SAXS測定からは構造再編成により、網目サイズが拡大していることを確認し、穏和な温度において膨潤時間や温度によりネットワーク構造やそのサイズが制御可能であることが明らかとなった。

このように本章では、DABBFを有するゲルのネットワーク構造が穏和な温度において再編成し、その構造やサイズが温度や膨潤時間により制御可能であることを見出した。この結果は、ネットワークの構造再編成に起因した特性である、動的な結合を有する高分子材料の自己修復材料や可塑性、リサイクル性等の応用に対して非常に重要な知見であり、また穏和な温度で制御可能であることから、生体材料や徐放材料、ドラッグデリバリーシステム等への応用も期待できる。

### 3.5 参考文献

1. 吉田 亮, 高分子学会, *高分子先端材料 One Point 2 高分子ゲル*, 共立出版, **2004**.
2. 柴山 充弘, 梶原 莞爾, *高分子ゲルの動向—つくる・つかう・みる—*, シーエムシー出版, **2009**.
3. 日本化学会, *驚異のソフトマテリアル—最新の機能性ゲル研究*, 化学同人, **2010**.
4. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
5. S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12051–12058.
6. M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* **2011**, *472*, 334–337.
7. R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nature Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
8. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
9. T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581–604.
10. H. Otsuka, *Polym. J.* **2013**, *45*, 879–891.
11. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
12. Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1660–1663.
13. J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536–2541.
14. P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2024–2027.
15. M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664–7667.
16. Y.-X. Lu, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14226–14231.
17. H. Ying, Y. Zhang, J. Cheng, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3218–3227.
18. T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, *308*, 1615–1617.
19. Y. Amamoto, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 478–481.
20. R. Nicolaÿ, J. Kamada, A. Van Wassen, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4355–4361.
21. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965–968.
22. Y.-X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8424–8427.
23. J. P. Gong, *Soft Matter* **2010**, *6*, 2583–2590.
24. T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai, K. Sada, *Nature Mater.* **2007**, *6*, 429–433.
25. F. Yeh, E. L. Sokolov, T. Walter, B. Chu, *Langmuir* **1998**, *14*, 4350–4358.

26. M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1–30.
27. P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521–526.
28. T. Miyata, N. Asami, T. Uragami, *Nature* **1999**, *399*, 766–769.
29. L. Peng, M. You, Q. Yuan, C. Wu, D. Han, Y. Chen, Z. Zhong, J. Xue, W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12302–12307.
30. Y. Takashima, S. Hatanaka, M. Otsubo, M. Nakahata, T. Kakuta, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 1270–1277.
31. M. Nakahata, Y. Takashima, A. Hashidzume, A. Harada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5731–5735.

## 第 4 章

# 室温・空气中で駆動可能な 動的共有結合を有する 自己修復性化学ゲルの創製と評価

## 4.1 緒言

前章までに述べたように、動的な結合や相互作用を有する高分子材料は刺激応答性の動的特徴によるセンサーやアクチュエータへの利用から、生物医学的な応用にいたるまで大きな潜在性を持つ<sup>1</sup>。そのような動的結合を有する高分子の中でも、特にその架橋体において、近年、ネットワークの構造再編成を利用したリサイクル性<sup>2</sup>や成形加工性<sup>3,4</sup>、形状記憶性<sup>5,6</sup>、自己修復性<sup>7,8</sup>が注目を集めている。中でも自己修復性とその概念は、将来、広範な応用が予想される非常に魅力的な機能であり、様々な分野・製品への普及が望まれている。自己修復性とは、材料に生じた損傷を自発的に、あるいは特定の環境下で、我々が手を加えることなく材料自らで修復するという、人体の自然治癒に触発された機能性のことである (Figure 4-1)。材料に生じた小さな損傷や劣化は、結果として材料にとって取り返しのつかない致命的な破壊に繋がるが、自己修復性はこれを未然に防ぎ、材料の長寿命化を可能にする。そのため、自己修復性は環境低負荷型社会の実現に向けて廃棄物の削減のみならず、我々の手による修復が困難な人工臓器や宇宙開発といった用途への応用も期待できる。

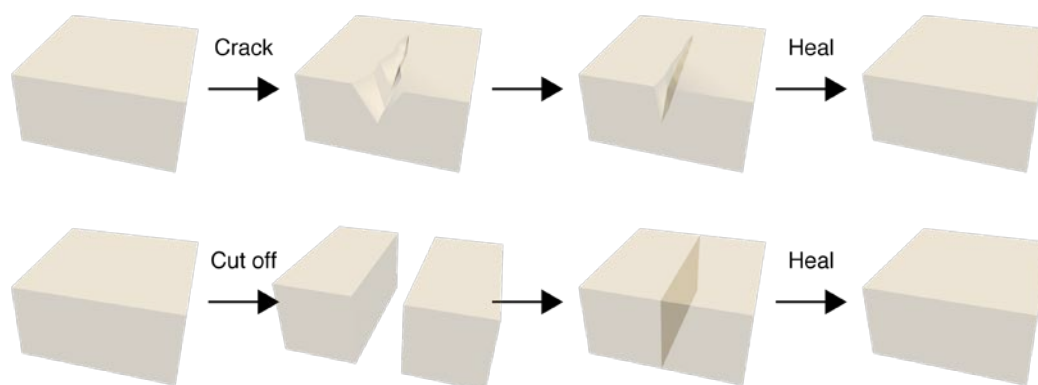


Figure 4-1. Schematic image of self-healing polymeric materials.

Figure 4-2 には高分子材料における自己修復を、その修復システムにより分類した表を示している。動的結合による修復システムの他にも、環動高分子の特異なエントロピー（スライディング）弾性による外部エネルギーの散逸（滑車効果）を利用した修復<sup>9</sup>、高分子ゲルにおける分子鎖末端（ダングリング鎖）のトポロジー相互作用（絡み合い）を利用したもの<sup>10</sup>、材料中に包埋した含修復剤（モノマー）カプセルや微小血管等からの修復剤の放出および重合による生体模倣的な修復<sup>11-13</sup>、不可逆な化学反応（再架橋）による修復<sup>14</sup>が報告されているが、これらシステムの中でも動的結合を利用したシステムは修復回数に制限がないという利点を有する。

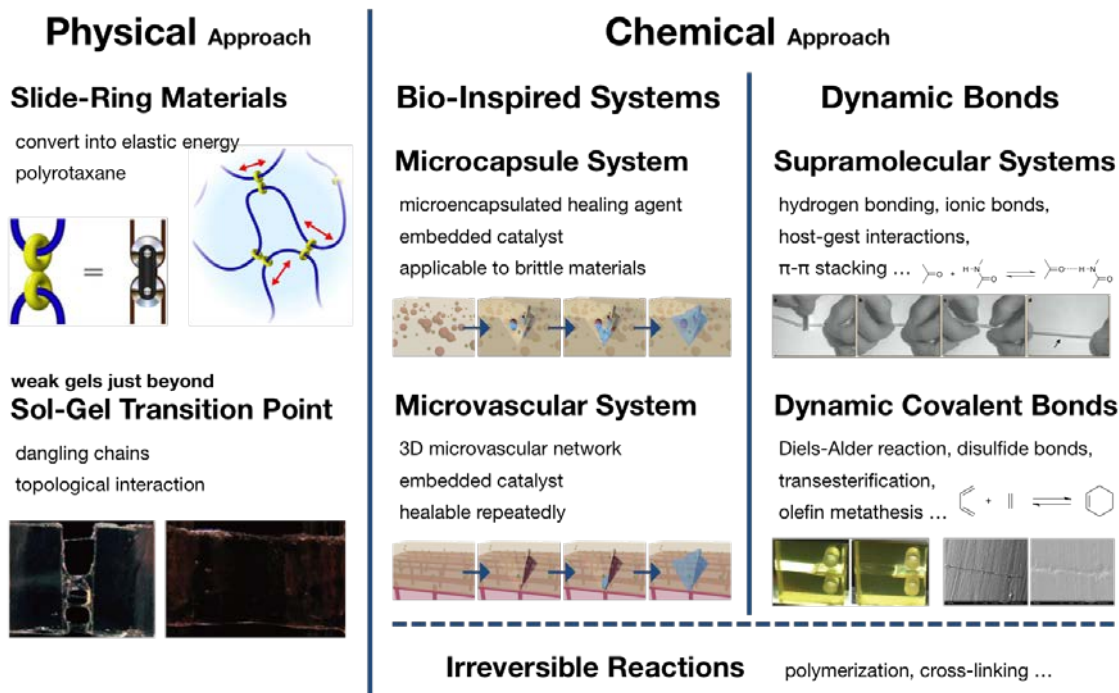


Figure 4-2. Classification of self-healing polymeric materials.<sup>7-10</sup>

動的結合を有する架橋高分子においては、応力や外部刺激に対して、他の共有結合よりも結合エネルギーの小さな動的結合が優先的に解離し、損傷後は特定の環境下でネットワークが構造再編することで自己修復性が可能となる。これまでに超分子化学に基づいた非共有結合系と動的共有結合化学に基づく共有結合系において、自己修復を示す多くのシステムが報告されている<sup>!</sup>。用途によりそれぞれ適性はあるが、第1章でも述べたように機能性と同時に材料としての安定性や耐久性の点を考慮するならば、周囲の化学的環境に影響を受け難く、一般的にはより強く相互作用する共有結合系の利用が望ましいと言える。実際に動的共有結合化学において、これまでに熱<sup>7,15</sup>や光<sup>16-18</sup>、触媒<sup>19-23</sup>といった外部刺激により自己修復性が達成されている (Figure 4-3)。しかしながら、共有結合系において我々が生活する室温・空气中というありふれた穏和な環境下での外部刺激不要の自己修復は、広範な応用が期待できるにも関わらず、これまで報告されていなかった。

このような背景から、本章では、室温・空气中で駆動可能な動的共有結合ユニット、diarylbibenzofuranone (DABBF) の自己修復性への応用と、共有結合系で初めての室温・空气中における自己修復性の実現を試みた。本論文においては、第2章でDABBFがすり潰しという応力に対して解離することを、第3章でDABBFが室温付近の穏和な温度であっても構造再編成を行うことを明らかにしており、これらの結果から、応力という外部刺激に対して他の結合に優先

して DABBF が解離し、その後、再結合とネットワーク構造の再編により損傷が修復することが予想できる。本章では、まず DABBF を有する架橋高分子を第3章で確立した重付加反応により合成し、その結合組み換え挙動を脱架橋反応により評価した。この知見を基に、分子鎖の運動性が高く、速やかな自己修復が期待される化学ゲルにおいて、室温・空气中の自己修復性実現と評価を行った。

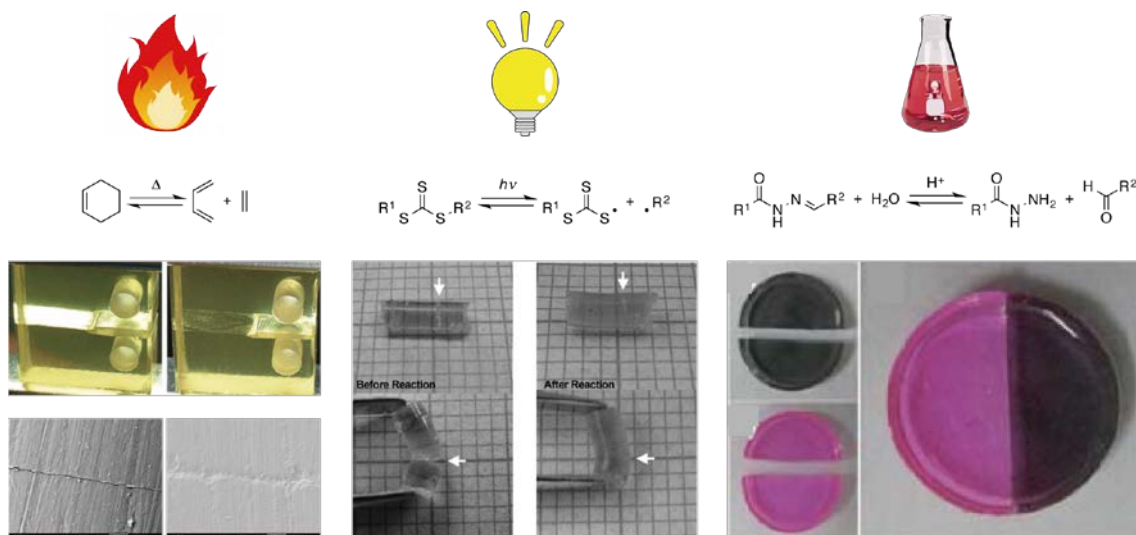


Figure 4-3. Self-healing materials based on dynamic covalent chemistry.<sup>7,17,19</sup>

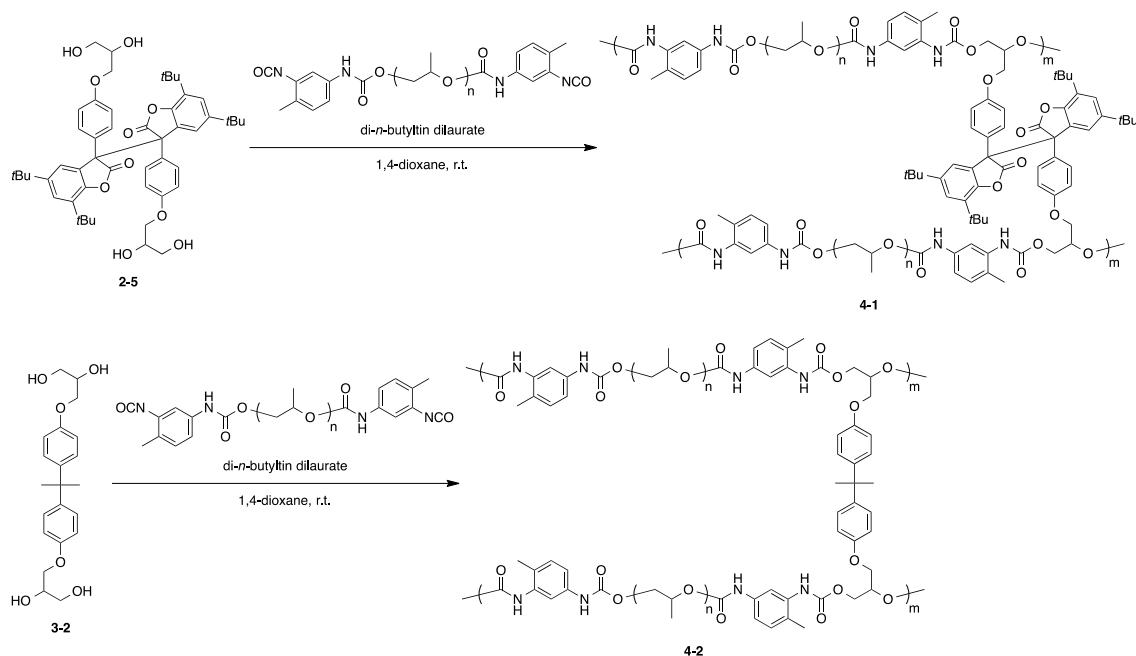


## 4.2 実験

**Materials.** 合成や脱架橋反応、引張試験で使用した全ての溶媒や試薬は、以下の会社より購入後、精製せずに使用した。シグマアルドリッチ、和光純薬工業、東京化成工業、関東化学、キシダ化学。

**Measurements.**  $^1\text{H-NMR}$  測定は 400 MHz BRUKER spectrometer を用いて、tetramethylsilane を内部標準とした chloroform-*d* ( $\text{CDCl}_3$ ) で 25 °C において実施した。Gel permeation chromatography (GPC) 測定はガードカラム (TOSOH TSK guard column Super H-L) とカラム (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, 2500)、示差屈折率検出器、UV-vis 検出器付属の TOSOH HLC-8220 GPC system を用いて、40 °C で実施した。Tetrahydrofuran (THF) を溶媒として用い、0.6 ml/min の流速で、また分子量の校正には標準物質として polystyrene (PS,  $M_n = 4920\text{--}3000000$ ;  $M_w/M_n = 1.02\text{--}1.03$ ) を使用して測定を行った。引張試験は 50 N のロードセル付属の SHIMADZU EZ graph を用い、ISO 37-4 のダンベル状試験片を使用して 25 °C で実施した。

## 4.2.1 DABBF を有する架橋高分子の合成と対照試料の調製



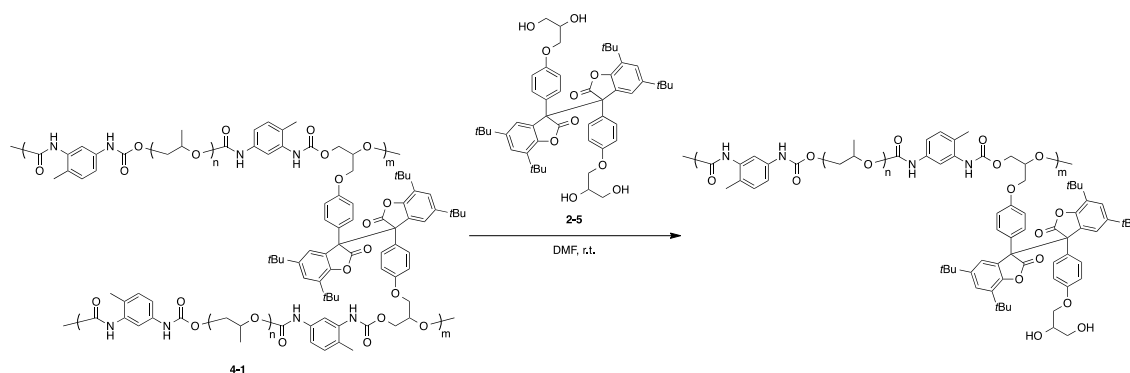
**Scheme 4-1.** Synthetic routes to cross-linked polymer with DABBF **4-1** and control **4-2**.

架橋点に第2章で合成した4つの水酸基を有する DABBF **2-5** を、主鎖には  $M_n = 2400$  の両末端にイソシアネート基を有する poly(propylene glycol) (PPG) を用いて、前章と同様の di-*n*-butyltin dilaurate を触媒とした重付加反応により、架橋高分子 **4-1** を合成した (Scheme 4-1)。また、前章で合成した4つの水酸基を有する tetrahydric 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) **3-2** を架橋点に用いて、架橋高分子 **4-1** と同様の手法により通常の化学架橋高分子、対照試料 **4-2** を合成した (Scheme 4-1)。

**Cross-linked polymer 4-1.** Diarylbibenzofuranone **2-5** (60 mg, 73  $\mu\text{mol}$ ) と PPG, tolylene 2,4-diisocyanate terminated ( $M_n = 2400$ , 350 mg, 150  $\mu\text{mol}$ ) の 1,4-dioxane (0.41 ml) 溶液をテフロンシャーレに調製した (55 wt% 溶液)。反応溶液が均一になったところで、di-*n*-butyltin dilaurate の 10 wt% THF 溶液 (1 滴) を室温にて  $\text{N}_2$  下で加えた。室温にて 48 時間攪拌して反応させた後、得られたゲルを過剰量の純水中に 48 時間浸漬し、凍結乾燥することで目的物を得た。自己修復性の評価に用いたゲル試料は、同様の手法により *N,N*-dimethylformamide (DMF) 中で調製し、精製することなく使用した。

**Cross-linked polymer 4-2.** Tetrahydric bisphenol A **3-2** (30 mg, 80  $\mu\text{mol}$ ) と PPG, tolylene 2,4-diisocyanate terminated ( $M_n = 2400$ , 386 mg, 160  $\mu\text{mol}$ ) の 1,4-dioxane (0.42 ml) 溶液をテフロンシャーレに調製した (55 wt% 溶液)。反応溶液が均一になったところで、di-*n*-butyltin dilaurate の 10 wt% THF 溶液 (1 滴) を室温にて  $\text{N}_2$  下で加えた。室温にて 48 時間攪拌して反応させた後、得られたゲルを過剰量の純水中に 48 時間浸漬し、凍結乾燥することで目的物を得た。自己修復性の評価に用いたゲル試料は、同様の手法により DMF 中で調製し、精製することなく使用した。

#### 4.2.2 脱架橋反応



**Scheme 4-2.** De-cross-linking reaction of cross-linked polymer **4-1** in air at room temperature.

合成した架橋高分子 **4-1** 中の DABBF が室温・空气中で平衡状態にあることを確認するため、脱架橋反応を行った (Scheme 4-2)。この反応では架橋点に低分子の DABBF を導入するため、過剰量の DABBF **2-5** を用いた。

**De-cross-linking reaction.** Diarylbibenzofuranone **2-5** (架橋高分子 **4-1** 中の DABBF に対して 20 倍等量) を溶解させた DMF 溶液 (2.69 ml) に架橋高分子 **4-1** (20 mg) を浸漬し、室温・空气中にて攪拌して反応させた。24 時間後、反応溶液を GPC 測定と <sup>1</sup>H-NMR 測定により解析した。

### 4.2.3 自己修復性評価

45 wt% の DMF を含んだ、ブロック状のゲル **4-1** と **4-2** を調製後、精製することなく自己修復性の評価に用いた。ゲルをカッターで切断後、力を加えず、切断面同士を素早く接合し、室温・空气中、暗所にて静置して修復させた。接合の際には、切断面を密着させるために少量の DMF を切断面に滴下した。

### 4.2.4 引張試験

自己修復性を定量的に評価するため、引張試験を行った。自己修復を評価したゲルと同様の組成のフィルムを作製後、ダンベル状に打ち出し (ISO 37-4, 12 mm × 2 mm × 0.6-1 mm)、接着剤と接着テープを用いて両端をアルミ板に固定し、そのアルミ板をチャックで挟み、引張試験を実施した。測定は 25 °C、42 %/min の歪み速度で行った。修復時間の影響 (healing times: 3, 6, 12, 24 時間) と切断後から接合するまでの時間の影響 (waiting times: 0, 24, 48, 120 時間) を評価したが、各時間に対して少なくとも 6 つの試験片を測定し、その内 3 つを抽出、引張弾性率や破断歪み、最大応力の平均値を算出した。対照試料は、切断前の試料と 120 時間修復後の試料のみ同様の方法、条件で測定した。

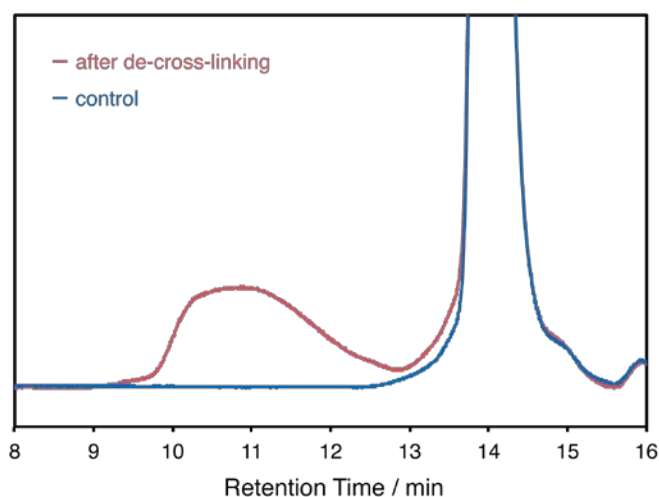
### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 DABBF を有する架橋高分子の合成と対照試料の調製

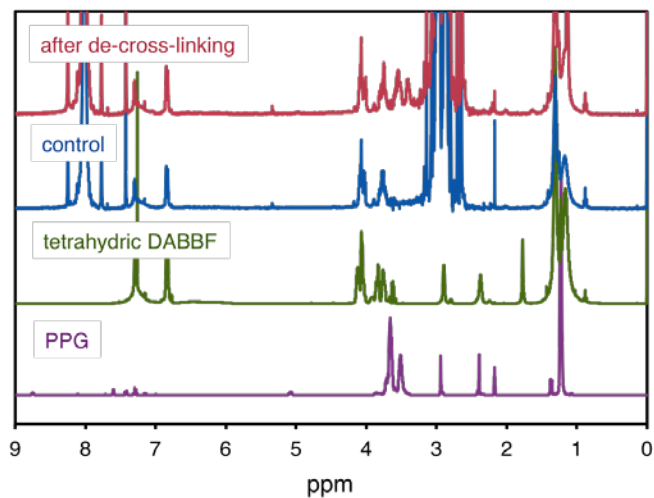
架橋高分子 **4-1** と **4-2** の合成において、反応時間の経過に伴い反応溶液の流動性が消失したことから架橋の生成を確認した。自己修復性評価用ではない試料に関しては、純水で洗浄した後、凍結乾燥することで目的の各架橋高分子を得た。

#### 4.3.2 脱架橋反応

架橋高分子 **4-1** の脱架橋反応では、24 時間反応後の溶液の GPC 測定より、 $M_n = 28300$  の高分子量成分が観測された (Figure 4-4)。これは脱架橋により生成した直鎖状高分子や僅かに架橋したオリゴマーであることが考えられる。この成分を分画してさらに解析を進める予定だったが、分画後に再架橋が生じ、これ以上の詳細な解析を行うことができなかった。しかし、分画する前の反応溶液の  $^1\text{H-NMR}$  測定では架橋高分子 **4-1** を構成していた PPG に由来するピークが見られ、脱架橋反応の進行を確認することができた (Figure 4-5)。一方で、対照試料 **4-2** においてはこれらの結果が見られなかったことから、架橋高分子 **4-1** 中の DABBF が室温・空气中において平衡状態にあり、自発的に結合組み換えを行っていること、また脱架橋反応がこの DABBF の結合組み換えにより生じたことが明らかとなった。



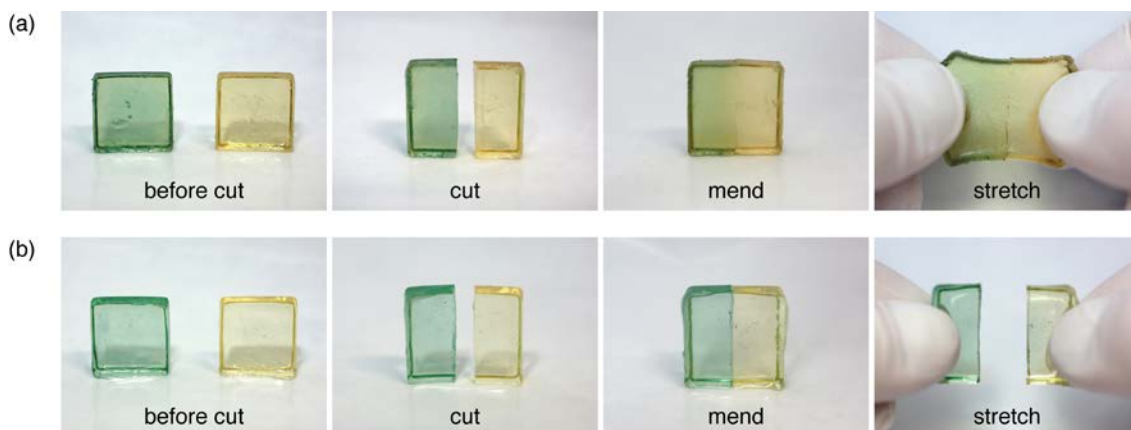
**Figure 4-4.** GPC curves of the reaction mixtures after de-cross-linking of **4-1** (red) and **4-2** (blue) for 24 h in air at room temperature.



**Figure 4-5.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of the solution of de-cross-linked **4-1** (red), control (blue), tetrahydic DABBF **2-5** (green), and PPG (purple).

### 4.3.3 自己修復性評価

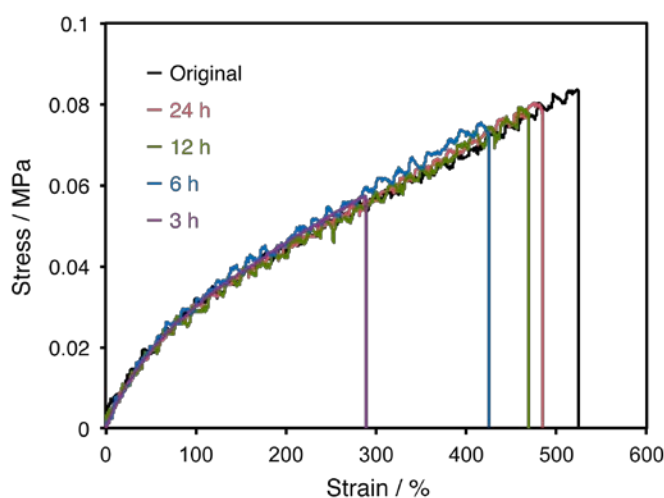
Figure 4-6 に DABBF を有するゲル **4-1** と対照試料 **4-2** の室温・空气中における自己修復の様子を示す（修復の様子を見易くするため、染料で着色している）。DABBF で架橋したゲル **4-1** は 24 時間の静置後、切断面は殆ど見えなくなっており、手で引っ張っても容易に破断しないほど修復していた。一方で、対照試料 **4-2** は手で引っ張るとすぐに破断し、修復は認められなかった。これらの結果から、DABBF による室温・空气中での自己修復を確認した。



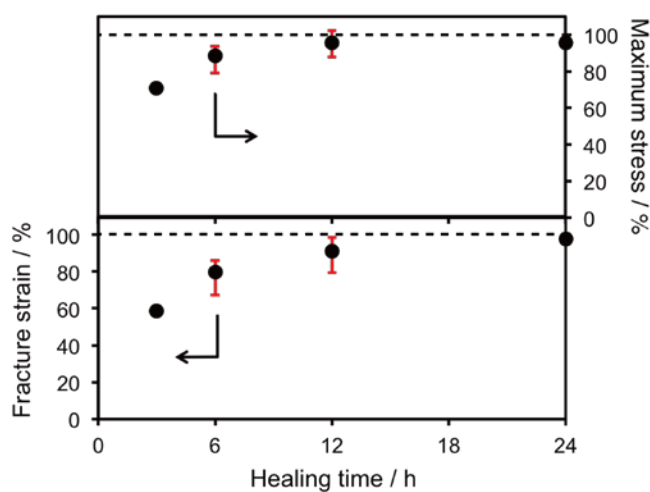
**Figure 4-6.** Photographs of self-healing behavior of (a) gel **4-1** compared with (b) control gel **4-2** in air at room temperature (before cut, cut, mend, and stretch after healing for 24 h).

## 4.3.4 引張試験による自己修復性の定量評価

Figure 4-7 に種々の修復時間における応力-歪み曲線を、Figure 4-8 に修復時間に対する破断歪みと最大応力の回復率を示す。回復率は切断前の値を 100% として算出した。修復時間の増加とともに応力-歪み曲線は元の曲線へと近づき、24 時間後には 90% 以上の回復率を示した。さらに、修復初期の試験片は測定時に切断・修復部で破断したのに対して、24 時間修復後の試験片は切断・修復部だけでなく、ランダムな場所で破断した。このことから切断・修復部が切断前の元の状態にまで回復していることが確認できた。

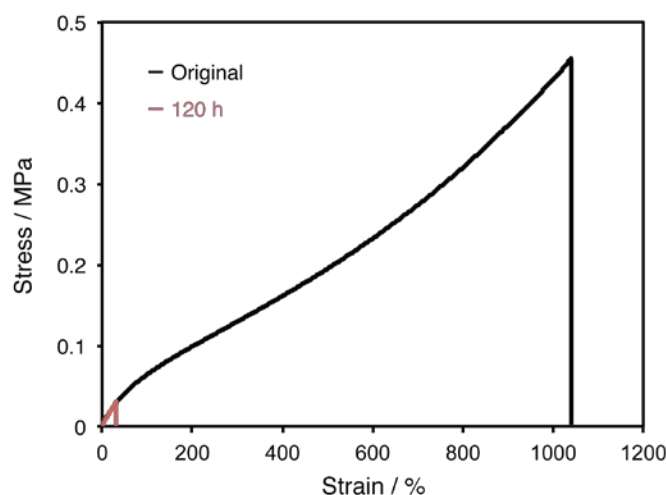


**Figure 4-7.** Typical stress-strain curves of gel 4-1 before cut and after healing for 3, 6, 12, and 24 h at r.t. Tensile tests were performed under 42 %/min at 25 °C.



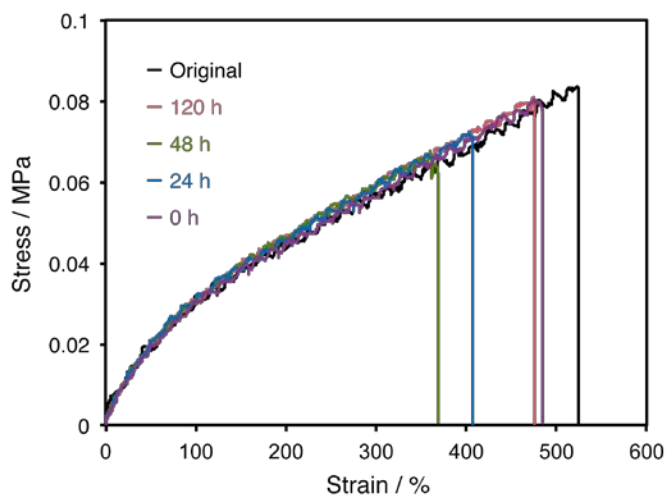
**Figure 4-8.** Degree of recovery of healed gel 4-1 in maximum stress and fracture strain depends on healing times. Error bars show maximum and minimum values of three samples.

一方で、対照試料 **4-2** は 120 時間修復後であっても、破断歪みで 3% 程度の回復にとどまった (Figure 4-9)。この結果から、ゲル **4-1** の自己修復が DABBF に起因した特異な挙動であることを確認した。

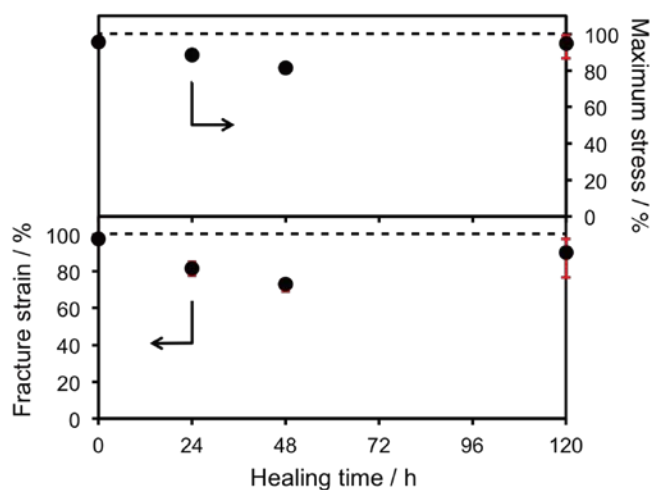


**Figure 4-9.** Typical stress-strain curves of gel **4-2** before cut and after healing for 120 h at r.t. Tensile tests were performed under 42 %/min at 25 °C.

本章の緒言でも述べたように動的共有結合化学においては、これまでに室温・空气中における外部刺激不要の自己修復は報告されていないが、超分子化学においてはいくつかの例が報告されている<sup>8,24</sup>。しかし、やはり分子の極性により成り立つシステムのため、空气中の水分の影響に大きく受け、損傷部の修復性が時間経過とともに減少することが分かっている。そこで、超分子化学に基づく室温・空气中における自己修復との差別化を図るため、ゲル **4-1** の切断面の室温・空气中における修復性の経時変化を評価した (Figure 4-10)。その結果、切断後にそのまま 120 時間静置した試験片でも、その後の 24 時間の修復により破断歪みで 80% 程度の回復率を示し、損傷部の修復性が室温・空气中において減少せず、活性を維持していることが明らかとなった (Figure 4-11)。これは、超分子化学に基づくシステムとは異なり、ゲル **4-1** が化学的な環境に影響を受け難いとされるラジカル機構に基づく修復であるために示した結果であると考えられる。また、ゲル **4-1** は損傷面以外の表面でも同じゲル同士で接着した。この点に関しては、修復面の選択性という点で高分子の自己修復においてよく議論されており、損傷面のみが修復 (接着) するべきという意見もあるが、用途によって需要は当然異なるので、全ての表面で結合組み換えを起こし、修復、接着するゲル **4-1** の挙動も既報の自己修復材料とは異なる利点と言える。



**Figure 4-10.** Typical stress-strain curves of gel **4-1** healed for 24 h at r.t. after kept apart different waiting times (0, 24, 48, and 120 h) at r.t. Tensile tests were performed under 42 %/min at 25 °C.



**Figure 4-11.** Degree of recovery of healed gel **4-1** in maximum stress and fracture strain depends on waiting times. Error bars show maximum and minimum values of three samples.



#### 4.4 結言

本章では、前章と同様に 4 つの水酸基を有する、室温・空气中で解離・結合の平衡状態にある動的共有結合 DABBF を用いて、DABBF を架橋点に導入した架橋高分子を重付加反応により合成し、この架橋高分子が溶媒を含んだゲル状態において、DABBF の結合組み換えに起因した外部刺激不要の自己修復性を評価した。

得られた架橋高分子中の DABBF は、前章の DABBF と同様に室温において平衡状態にあり、自発的に結合組み換えを行っていることが確認できた。この結合組み換えに起因して、合成したゲルは室温・空气中において外部刺激を加えなくても自己修復性を示し、引張試験による定量評価では、ゲルは切断しても切断面同士を接合させるだけで 24 時間後には元の 90 % 以上の力学物性を示すことが明らかとなった。さらに、このゲルは全ての表面で DABBF が結合組み換えを行っており、またこの組み換えが化学的環境に影響を受け難いラジカル機構であるため、空气中において損傷部の修復性が時間経過とともに減少しないという超分子化学に基づくシステムとは異なる挙動を示した。

このように本章では、DABBF を有するゲルが室温・空气中において外部刺激を加えることなく自己修復可能であることを見出した。動的共有結合化学において報告されていなかった室温・空气中の修復のため、また超分子化学において報告された室温・空气中の修復とは異なる挙動を示すため、今後広範な応用が期待できる。

## 4.5 参考文献

1. R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nature Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
2. K. Ishida, N. Yoshie, *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 916–922.
3. T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, *308*, 1615–1617.
4. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965–968.
5. J. Li, J. A. Viveros, M. H. Wrue, M. Anthamatten, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2851–2855.
6. Z. Pei, Y. Yang, Q. Chen, E. M. Terentjev, Y. Wei, Y. Ji, *Nature Mater.* **2014**, *13*, 36–41.
7. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
8. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
9. Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485–487.
10. M. Yamaguchi, S. Ono, M. Terano, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1396–1399.
11. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, *409*, 794–797.
12. K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White, *Nature Mater.* **2007**, *6*, 581–585.
13. S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, B. P. Krull, W. A. Santa Cruz, R. C. R. Gergely, *Science* **2014**, *344*, 620–623.
14. B. Ghosh, M. W. Urban, *Science* **2009**, *323*, 1455–1458.
15. C. Yuan, M. Rong, M. Zhang, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5076–5081.
16. J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536–2541.
17. Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1660–1663.
18. Y. Amamoto, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3975–3980.
19. G. Deng, C. Tang, F. Li, H. Jiang, Y. Chen, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1191–1194.
20. L. He, D. E. Fullenkamp, J. G. Rivera, P. B. Messersmith, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7497.
21. P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2024–2027.
22. M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664–7667.
23. Y.-X. Lu, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14226–14231.
24. Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2010**, *463*, 339–343.

## 第5章

室温・空气中で駆動可能な

動的共有結合を有する

自己修復性架橋高分子の創製と評価

## 5.1 緒言

前章で述べたように、自己修復性は将来、広範な応用が期待される重要な機能、概念であり、これまでに多くの研究者を魅了し、様々なシステムが報告されてきた。数多くあるこれらシステムを材料の状態から概観すると、溶媒を含んだゲル状態の修復と溶媒を含まないバルク状態における修復に大きく分類できるが、生体以外の用途を考えれば、低強度で溶媒揮発の影響も考慮する必要のあるゲル状態ではなく、高強度化も可能で単純な系であるバルク状態での自己修復がより求められていると言える。このような観点から、近年は自己修復材料の強度向上を目指したアプローチ、相分離 (Figure 5-1)<sup>1,2</sup> や高強度な有機あるいは無機ナノ材料とのコンポジット<sup>3-9</sup>、結晶成分の導入<sup>10</sup> といった手法が試みられてきた。さらに、こういったバルク状態で自己修復可能な材料が様々な用途に応用でき、材料性能の向上さえも可能であることも既に報告されている (Figure 5-2)<sup>11,12</sup>。

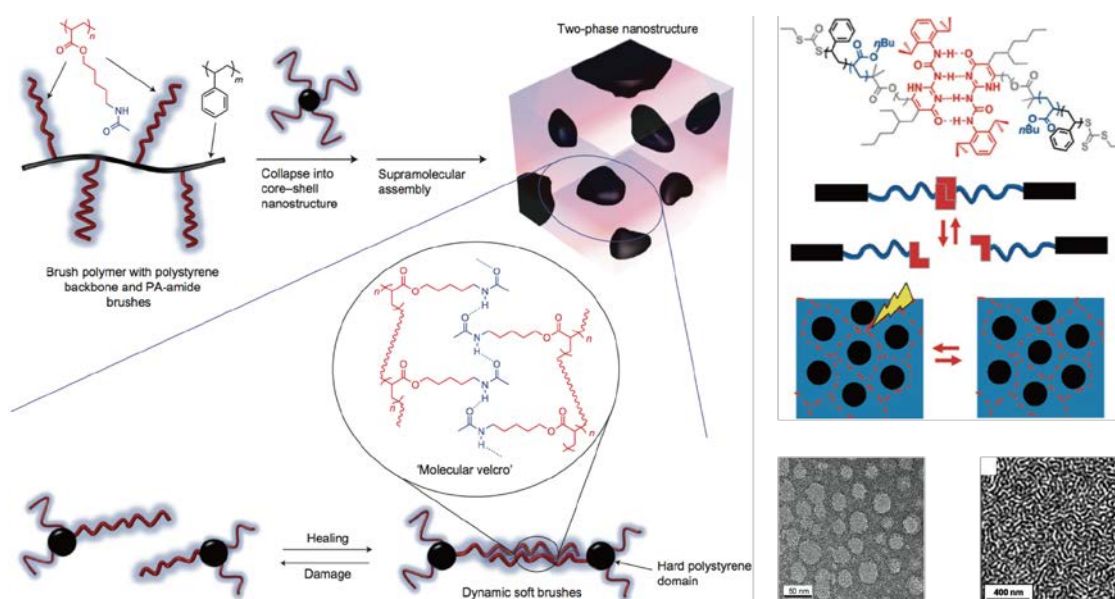


Figure 5-1. Self-healing materials with multiphase design.<sup>1,2</sup>

本論文では、前章において室温・空气中で解離・結合の平衡状態にある動的共有結合ユニット、diarylbibenzofuranone (DABBF) を用いて自己修復可能な化学ゲルを合成に成功した。DABBFの平衡状態は、周囲の化学的環境に影響を受け難いとされるラジカル機構であり、前章のような室温・空气中といった穏和な環境下における自己修復は、大きな波及効果も期待できたが、前章で合成した自己修復材料は、溶媒を含んだゲル状態であるため、やはり低強度で溶媒の揮発の影響も考慮する必要があり、その後の応用を制限していた。そこで本章では、DABBFを用いて穏和な環境下、バルク状態で自己修復可能なより高強度な高分子材料の合成を行った。

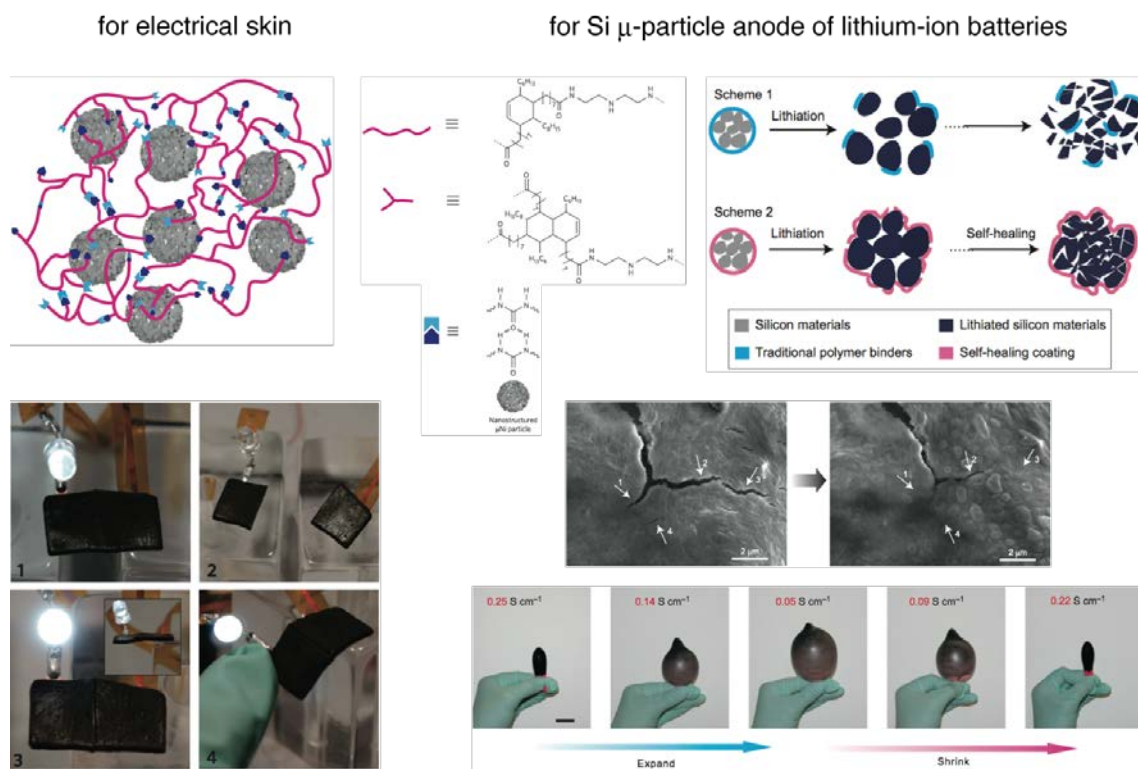


Figure 5-2. Application of self-healing materials.<sup>11,12</sup>

また、これまでの動的結合を利用した自己修復材料では、主に巨視的な修復性や力学物性に焦点が当てられ、その修復性や力学物性の元となる動的結合の分子レベルの反応、相互作用を評価することは殆どなかった。これは多くの場合、動的結合の平衡状態を *in situ* で評価する方法がないことが原因と思われるが、一方で DABBF の平衡状態ではラジカルが生成し、そのラジカルは電子スピン共鳴 (ESR) 測定により *in situ*、非破壊の検出が可能で、これにより平衡状態を知ることができる。そこで本章では、DABBF を用いた新たな自己修復性架橋高分子の合成と同時に、これまでの自己修復材料ではできなかった、動的結合のミクロな化学反応から材料のマクロな修復性、力学物性の包括的な評価を行い、動的結合の反応と材料特性との関連性を明らかにすることを目的とした。

まず、第3章や第4章と同様、重付加反応により DABBF を有する架橋高分子を合成し、得られた架橋高分子の力学物性は、引張試験と動的粘弾性測定により評価した。修復性は、切断に対する修復と引っ掻き傷に対する修復に関して、時間や温度の影響を引張試験や光学顕微鏡観察により詳細に解析した。最後に、これら力学物性や修復性に DABBF の平衡状態がどのように影響を与えるのか、ESR 測定により評価した。

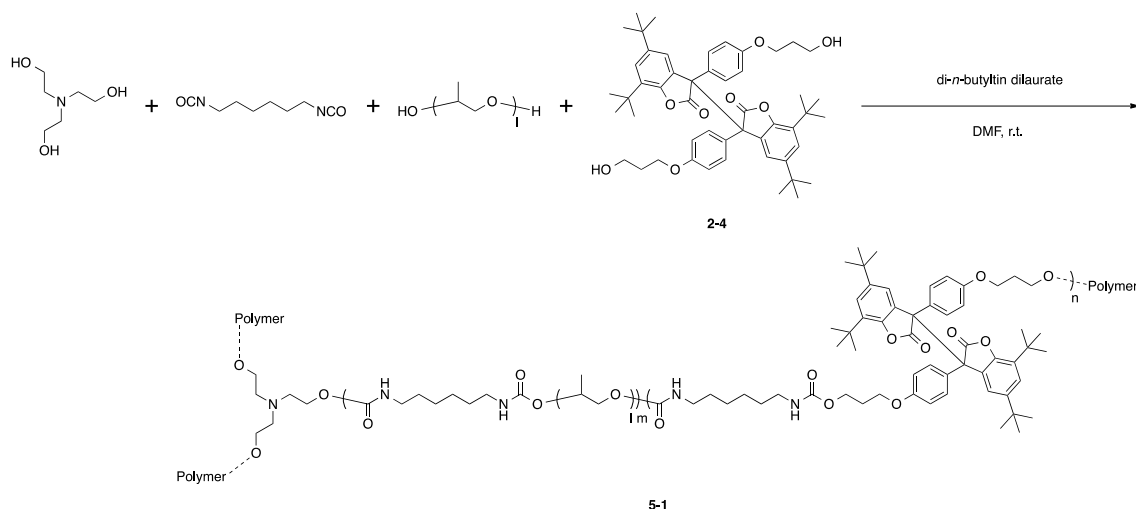
## 5.2 実験

**Materials.** 合成や膨潤度測定、ESR 測定、光学顕微鏡観察、動的粘弾性測定、引張試験で使用した全ての溶媒や試薬は、以下の会社より購入後、特に記述のない限りは精製せずに使用した。シグマアルドリッチ、和光純薬工業、東京化成工業、関東化学、キシダ化学。Hexamethylene diisocyanate (HDI) は水素化カルシウム存在下、減圧蒸留により精製した。

**Measurements.**  $^1\text{H-NMR}$  測定は 300 あるいは 400 MHz BRUKER spectrometer を用いて、tetramethylsilane を内部標準とした chloroform-*d* ( $\text{CDCl}_3$ ) 溶液で 25 °C において実施した。Differential scanning calorimetry (DSC) 測定は SII Nanotechnology DSC6220 を用いて、10 °C/min の昇温速度で実施した。引張試験は 50 N のロードセル付属の SHIMADZU EZ-L を用い、ISO 37-4 のダンベル状試験片を使用して 25 °C で実施した。動的粘弾性測定は ORIENTEC RHEOVIBRON DDV-01FP-W を用いて実施した。温度可変の ESR 測定は JEOL DVT temperature controller あるいは BALDWIN tensile tester 付属の JEOL JES-X320 ESR X-band spectrometer を用いて実施した。

### 5.2.1 DABBF を有する架橋高分子の合成

架橋点として triethanolamine (TEA) を、主鎖には第 2 章で合成した 2 つの水酸基を有する DABBF **2-4** と  $M_n = 2700$  の poly(propylene glycol) (PPG) を、これらを繋ぐ役割に HDI を用いて、前章と同様の di-*n*-butyltin dilaurate を触媒とした重付加反応により DABBF を有する架橋高分子 **5-1** を合成した (Scheme 5-1)。



**Scheme 5-1.** Synthetic route to cross-linked polymer **5-1**.

**Cross-linked polymer 5-1.** Diarylbibenzofuranone **2-4** (3.46 g, 4.37 mmol) と PPG ( $M_n = 2700$ , 23.6 g, 8.74 mmol)、TEA (0.39 ml, 2.91 mmol) の *N,N*-dimethylformamide (DMF, 13.8 ml) 溶液を試験管に調製した (70 wt% 溶液)。反応溶液が均一になったところで、HDI (0.78 ml, 4.86 mmol) と di-*n*-butyltin dilaurate の 50 wt% tetrahydrofuran (THF) 溶液 (0.05 ml) を室温にて  $N_2$  下で加えた。室温にて 48 時間攪拌して反応させた後、得られたゲルを過剰量の chloroform 中に  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  にて 2 日間、hexane 中に室温にて数時間浸漬して、その後、減圧乾燥することで黄色固体の目的物を得た (24.4 g, 80% yield)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  / ppm 0.92-1.48 (m,  $\text{CH}_3$ , DABBF and PPG), 1.79 (s,  $\text{CH}_2$ , HDI), 2.11 (m,  $\text{CH}_2$ , DABBF), 2.81 (s,  $\text{CH}_2$ , TEA), 3.14 (s,  $\text{CH}_2$ , HDI), 3.38-3.59 (m, CH and  $\text{CH}_2$ , PPG), 4.09-4.24 (m,  $\text{CH}_2$ , DABBF and TEA), 4.90 (m, CH,  $\text{CH}_2$ , and NH, PPG and TEA), 6.79-7.27 (m, aromatic, DABBF).

## 5.2.2 力学物性の評価

キャスト法により架橋高分子 **5-1** のフィルムを作製後、ダンベル状に打ち出し (ISO 37-4, 12 mm  $\times$  2 mm  $\times$  0.5 ~ 0.7 mm)、 $25\text{ }^\circ\text{C}$  にて引張試験を実施した。クリープ試験・クリープ回復測定や応力緩和測定、ヒステリシス測定、引張試験に対する歪み速度の影響評価を行った。

クリープ試験・クリープ回復測定： 0.05 あるいは 0.1 MPa の一定応力で 1 時間保持したときのクリープ挙動を評価し、その後、0.005 あるいは 0.01 MPa に応力を変えたときの歪みの回復を測定した。また、0.1 MPa で保持する時間 (0.5, 1, 2 h) が永久歪みに及ぼす影響を評価した。

応力緩和測定： 50 あるいは 100% の歪みで 24 時間保持したときの応力緩和を測定した。

ヒステリシス測定： 83 %/min の歪み速度にて 25, 50, 100, 250, 500% の歪みにおけるヒステリシスを測定した。また、250% の歪みにおけるヒステリシスの歪み速度依存性 (8, 42, 83, 417, 833 %/min) も測定した。さらに、83 %/min の歪み速度にて 500% 歪みにおけるヒステリシスを測定した後、次の測定までの待機時間 (0.25, 0.5, 1, 5, 10 min) を変え、残留歪みへの影響も評価した。

引張試験に対する歪み速度の影響評価： 8, 42, 83, 417, 833, 1667, 4167, 8333 %/min の歪み速度で引張試験を行った。各速度において 3 つの試験片で測定し、引張弾性率や破断歪み、最大応力の平均値を算出した。

### 5.2.3 自己修復性の評価

架橋高分子 **5-1** をカッターで切断後、切断面同士を素早くしっかりと接合し、50 °C、空气中、暗所にて 12 時間静置して修復挙動を評価した。

また、修復性を定量的に評価するため、引張試験を行った。**5-1** のダンベル状試験片 (ISO 37-4, 12 mm × 2 mm × 0.5 ~ 0.7 mm) を切断後、切断面同士を素早くしっかりと接合し、空气中、種々の温度、暗所にて種々の時間静置して修復させ、引張試験を実施した。具体的には、50 °C において 6, 12, 24, 72 時間修復後の試験片と、30, 40, 50 °C において 24 時間修復後の試験片の引張試験を行った。833 %/min の歪み速度にて各時間、各温度に対して少なくとも 6 つの試験片について測定を実施し、その内 4 つを抽出、引張弾性率や破断歪み、最大応力の平均値を算出した。

さらに、引っ掻き傷に対する修復性を評価するため、フィルムを作製し、表面に注射針で引っ掻き傷傷を付け、空气中、種々の温度、暗所にて種々の時間静置して修復させ、光学顕微鏡で引っ掻き傷の経時変化を観察した。

### 5.2.4 動的粘弾性測定

**5-1** の短冊状の試験片 (25 mm × 3 mm × 0.7 mm) を用いて、-100 ~ 70 °C において 1 °C/min の昇温速度、変位 16 μm で 1, 3.5, 11, 35, 110 Hz の各周波数に関して測定を実施した。

### 5.2.5 電子スピン共鳴測定

架橋高分子 **5-1** 中の DABBF の平衡状態と結合解離エネルギー  $\Delta H$ 、エントロピー変化  $\Delta S$  を ESR 測定により評価した。ESR 測定の前試料は、ESR 試料管 (内径 3.75 mm) に標準試料の 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) の benzene 溶液 (0.01 mM) と高さが同じ (ESR 装置の測定限界高さ 43.5 mm 以下) になるように入れ、脱気、封管して調製した。-100, -50, 0, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80 °C の各温度で測定を行い、各温度において新たな平衡に達するまで -100 ~ 0 °C では 6 分間、20 ~ 80 °C では 3 分間待機した。具体的な測定条件は、マイクロ波出力 0.3 mW、磁場変調幅 0.1 mT、時定数 0.03 s、掃引速度 0.25 mT/s とした。また、 $g$  値やラジカル濃度は第 2 章、第 3 章と同様の手法で算出した。

また、**5-1** の引張や損傷時のラジカル量も ESR 測定により算出した。この測定では短冊状試験片 (120 mm × 3 or 5 mm × 0.6 ~ 0.7 mm) を用い、標準試料には TEMPOL の benzene 溶液 (0.01 mM, 43.5 mm 以上) を使用した。室温において歪み 100% に伸長後、その状態で固定してすぐに (1



分後) 測定、あるいは室温において歪み 0% で、伸長方向と平行方向に 43.5 mm 以上の切り込みをカッターで付けてすぐに (3 分後) 測定した。具体的な測定条件は、マイクロ波出力 1 あるいは 2 mW、磁場変調幅 0.1 mT、時定数 0.03 s、掃引速度 0.25 mT/s とした。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 DABBF を有する架橋高分子の合成

反応時間の経過に伴い反応溶液の流動性が消失したこと、また精製後には、殆どの DABBF が結合状態にある 0 °C において、過剰量の溶媒に浸漬させた際に膨潤してゲルを形成したことから架橋の生成を確認した (Figure 5-3)。しかしながら、この架橋高分子 **5-1** は 0 °C と比較して DABBF の平衡状態が多少解離側へと移動した室温においては、過剰量の溶媒に浸漬させた際に溶解する挙動が見られた。これは DABBF の結合組み換えと溶媒が高分子網目を広げようとする浸透圧により環状成分が溶出したためであると考えられるが、この特性を用いることで溶媒キャスト法により簡便にフィルム等に成形することができた (Figure 5-4)。また、過剰量の chloroform-*d* に溶解したため、そのまま溶液の <sup>1</sup>H-NMR 測定により組成比を算出した。その結果、仕込み比 TEA : DABBF : HDI : PPG = 1 : 1.5 : 6 : 3 に対して、得られた **5-1** の組成比は TEA : DABBF : HDI : PPG = 1 : 1.40 : 5.20 : 2.30 と多少架橋密度が高いが、およそ仕込み比に近い割合で目的の **5-1** が得られていることが確認できた (Figure 5-5)。

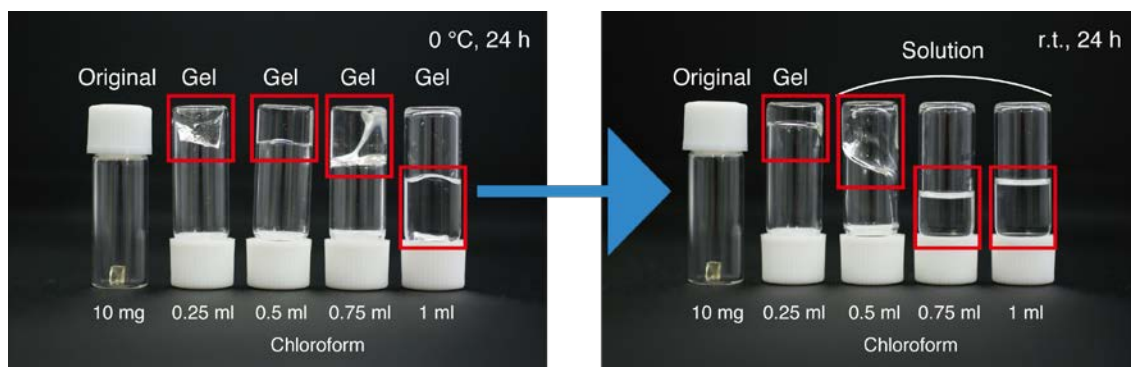
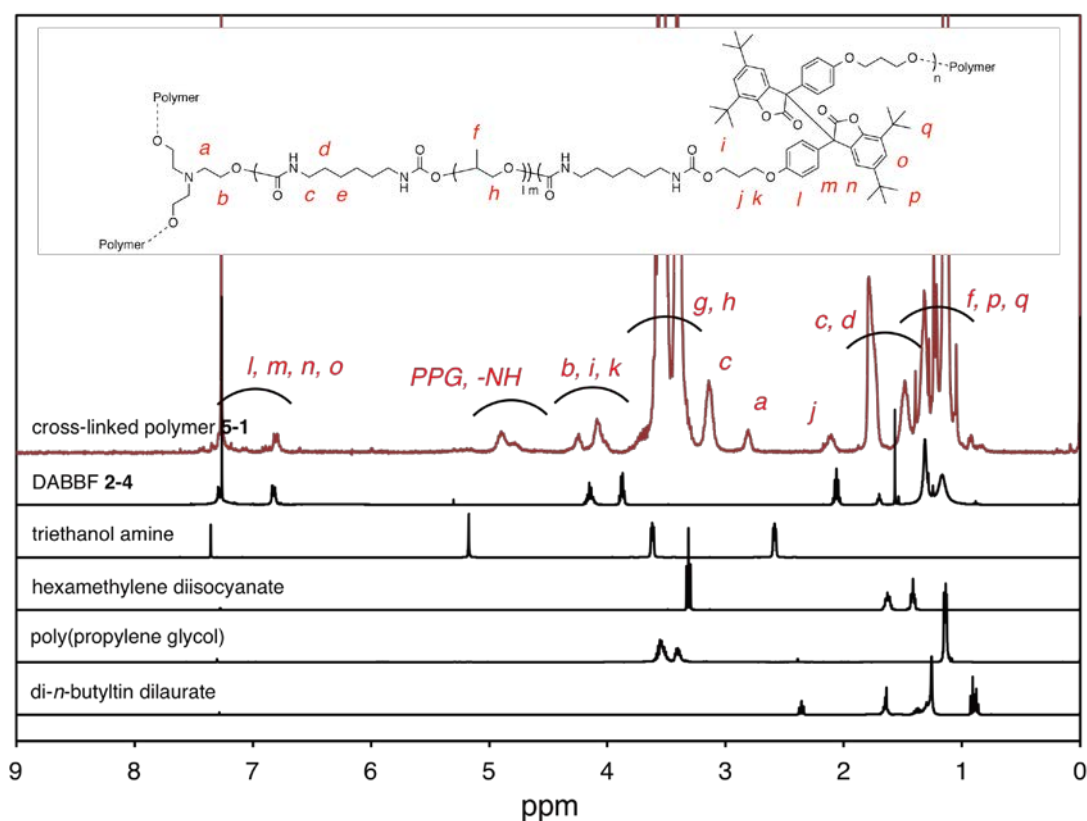


Figure 5-3. Swelling behavior of cross-linked polymer **5-1** in chloroform at 0 °C and room temperature.



Figure 5-4. Photographs of a film and dumbbell specimens of cross-linked polymer **5-1**.

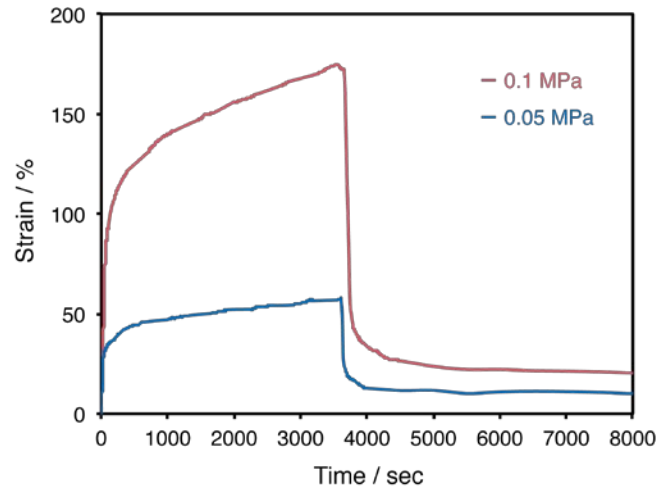


**Figure 5-5.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of cross-linked polymer **5-1**, diarylbenzofuranone **2-4**, triethanol amine, hexamethylene diisocyanate, poly(propylene glycol), and di-*n*-butyltin dilaurate.

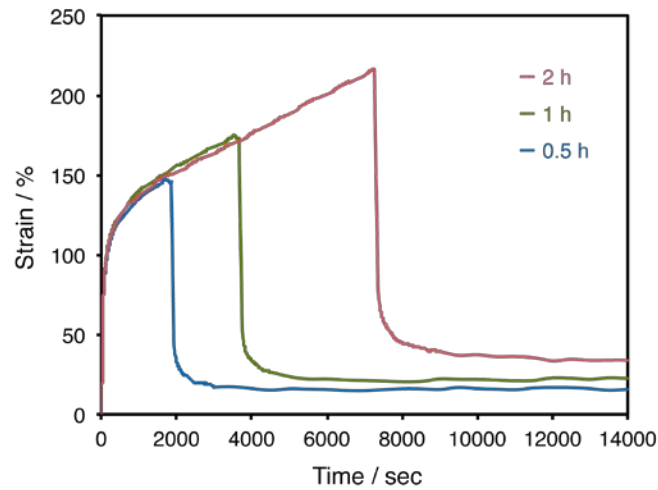
### 5.3.2 力学物性の評価

得られた架橋高分子 **5-1** の力学物性を引張試験により評価した。Figure 5-6 には 25 °C における **5-1** のクリープ試験とクリープ回復測定の結果を示す。**5-1** は一定応力下で直線的に歪みが増加する傾向が見られた。0.1 MPa の応力下においては 43 %/h の速度で、0.05 MPa の応力下においては 13 %/h の速度で歪みが増加した。これは DABBF の結合組み換えにより絡み合いが解けているためと考えられる。クリープ回復時にはある程度歪みは回復したが、残留歪みを示した。通常の化学架橋高分子では歪みは殆ど残らないため、この挙動は DABBF の結合組み換えにより、ネットワーク構造が再編成したと考えることができる。動的共有結合化学を利用した架橋高分子では、既に光や触媒でこのような挙動が観測されており<sup>13-15</sup>、超分子化学を用いた架橋高分子においても、水素結合系で同様の挙動が報告されているが<sup>16,17</sup>、動的共有結合化学で外部刺激なしの例としては初である。また、25 °C において一定応力下 (0.1 MPa) では保持時間が增加するほどクリープ回復後の残留歪みが増加する傾向も観測された (Figure 5-7)。0.5 時間で 17 %、

1 時間で 23%、2 時間で 34% の残留歪みを示した。この挙動も先のネットワークの構造再編成を支持する結果である。

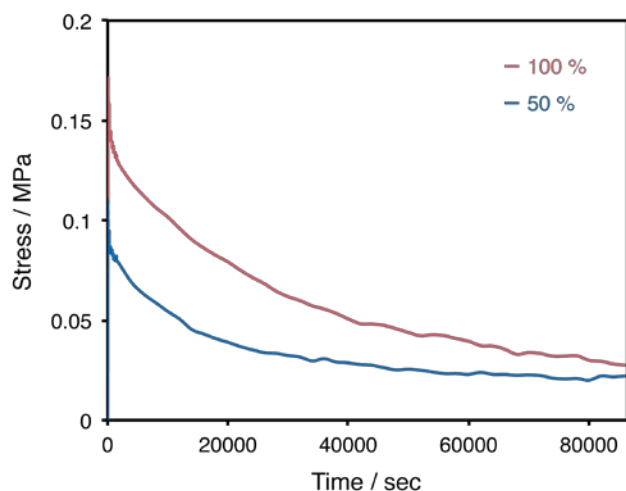


**Figure 5-6.** Creep and strain recovery measurements of cross-linked polymer **5-1** at stresses of 0.05 and 0.1 MPa at 25 °C.



**Figure 5-7.** Creep and strain recovery measurements of cross-linked polymer **5-1** for different times (0.5, 1, and 2 h) at a stress of 0.1 MPa at 25 °C.

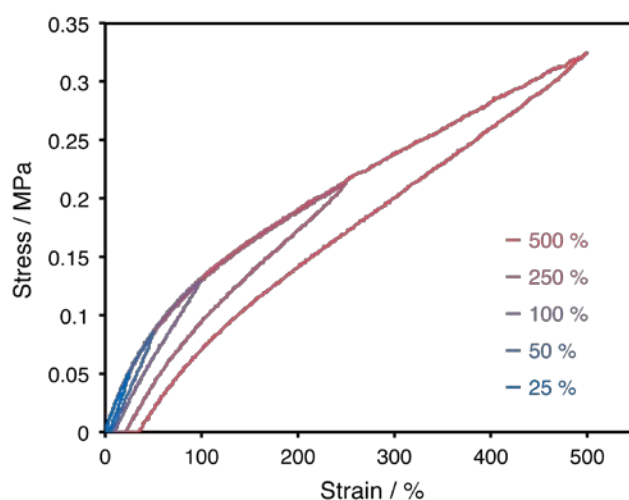
Figure 5-8 には応力緩和測定の結果を示す。25 °C、一定歪みにおいて **5-1** は、緩和時間 ( $\tau$ ) が数時間に及ぶ遅い応力緩和を示した (50%歪み  $\tau = 5$  h, 100%歪み  $\tau = 8$  h)。DABBF の結合組み換えに起因した構造再編成のため、長時間要したものと考えられる。



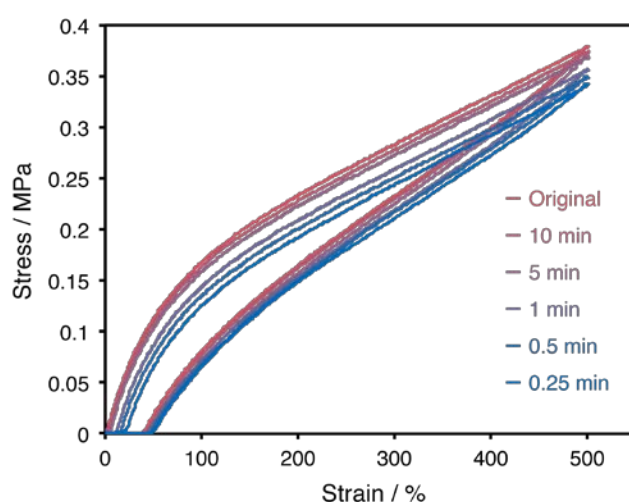
**Figure 5-8.** Stress relaxation profiles of cross-linked polymer **5-1** at strains of 50 and 100% at 25 °C.

以上のように、架橋高分子 **5-1** が一定応力下や一定歪み下において、構造再編成により新たなネットワークを形成することが分かったが、歪み（あるいは応力）が小さい場合あるいは観測時間が短い場合にはどのような挙動を示すのか評価するため、ヒステリシスを測定した。Figure 5-9 には 25 °C、83 %/min の歪み速度で 25 ~ 500% の歪みまで引張試験を実施した際のヒステリシスを示している。25% という低歪みにおいてもヒステリシスが観測され、応力や歪みを加えた直後から試験前とは異なるネットワーク構造に変化していることが明らかとなった。歪みを大きくするほど、このヒステリシスも大きくなり、歪みや応力が大きくなることでネットワーク構造も試験前とは大きく変化することが確認できた。この試験後には残留歪みが観測されたが、この歪みは応力や歪みを除去した後、時間経過とともに減少し、最終的には殆どなくなることが分かった (Figure 5-10)。この遅れた歪みの復元は以下の 2 点から説明できる。まず、復元した点に関しては架橋高分子 **5-1** 中の殆どの DABBF が結合状態にあるために、エントロピー弾性により戻ったと考えることができる。これまでの章の溶液中やゲル中の ESR 測定でも、また後に示す **5-1** の ESR 測定でも 25 °C では  $5 \times 10^{-3}\%$  以下と極めて少ない割合の DABBF しか解離していないことが分かっている (Figure 5-25 と 26)。次に遅れた点に関しては、DABBF が結合組み換えを行いながらエントロピー弾性により復元したため、時間を要したものと思われる。試験後にはネットワーク構造が試験前と比較して大きく変化しているため、元に近い状態まで戻るためには結合組み換えを行う必要がある。この残留歪みの復元は、ネットワーク構造が自己修復していると捉えることもでき、クリープ試験や応力緩和のような長時間に及ぶ応力、歪みの印加ではなく、今回のような短時間の印加であれば、**5-1** は通常の化学架橋高分子のように形状を復元することができることが分かった。

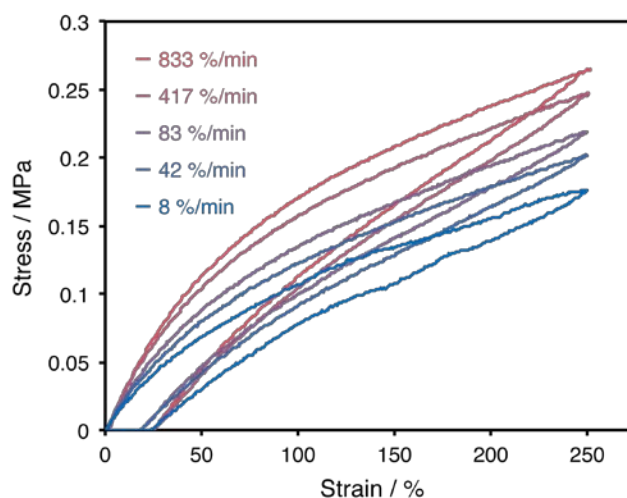
また、試験の歪み速度を変えてヒステリシスを評価したところ、歪み速度が大きいほど大きなヒステリシスを示したが、残留歪みに変化は殆ど見られなかった (Figure 5-11)。歪み速度が大きな場合には瞬間的に大きなエネルギーが加わり、この効果によりネットワーク構造は大きく変化する。一方で、応力、歪みの印加時間は短くなるため、この効果によりネットワーク構造の変化は小さくなる。つまり、この測定では **5-1** に加わるエネルギーと応力、歪みの印加時間がトレードオフの関係にあるため、残留歪みに殆ど変化が見られなかったと考えられる。



**Figure 5-9.** Cyclic stress-strain curves of cross-linked polymer **5-1** to different strains (25, 50, 100, 250, and 500%) under 83 %/min at 25 °C.

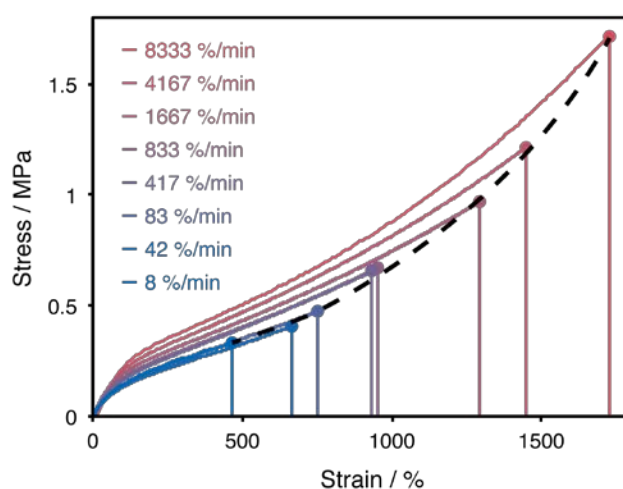


**Figure 5-10.** Recovery of cross-linked polymer **5-1** for different waiting times (0.25, 0.5, 1, 5, and 10 min) performed by cyclic tensile tests under 83 %/min at 25 °C.

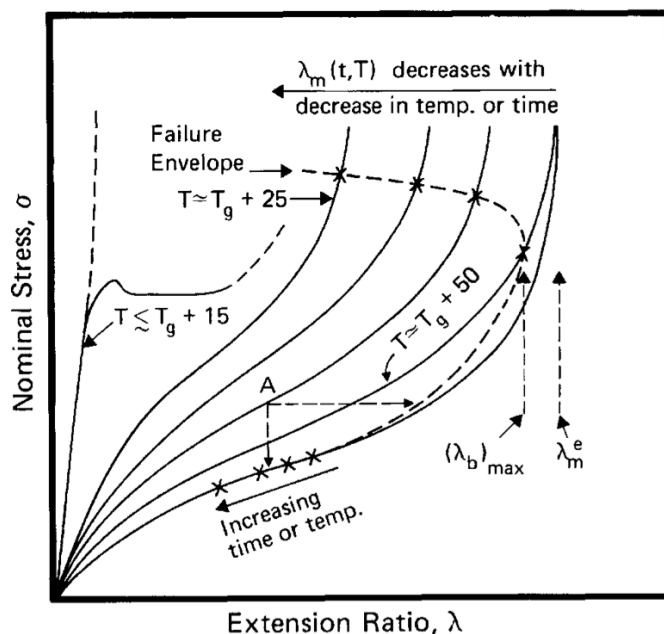


**Figure 5-11.** Cyclic stress-strain curves of cross-linked polymer **5-1** under different strain rates (8, 42, 83, 417, and 833 %/min) at 25 °C.

また、**5-1** の引張試験では破断歪み、最大応力ともに引張速度の増加に伴い増大する傾向が見られた (Figure 5-12)。この挙動は、引張速度や測定温度を変えた際に応力-歪み曲線の破断点が1本の曲線 (破断包絡線) で表されるという報告と一致しているが、この曲線の中でも特に平衡曲線に近い挙動を示した<sup>18,19</sup>。破断点が応力-歪み曲線上にある、この平衡曲線上では測定中に全ての緩和が生じると考えられている (Figure 5-13)。したがって、特に 83 %/min までの遅い歪み速度においては測定中に DABBF の結合組み換えと構造再編成による緩和が生じていることが示唆された。



**Figure 5-12.** Typical stress-strain curves of cross-linked polymer **5-1** under different strain rates (8, 42, 83, 417, 833, 1667, 4167, and 8333 %/min) at 25 °C.

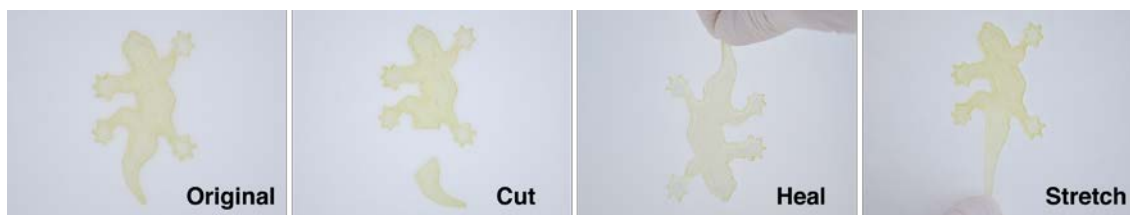


**Figure 5-13.** Schematic illustration of the time and temperature dependence of stress-strain curves, the maximum extensibility  $\lambda_m(t, T)$ , and the stress and deformation at fracture.<sup>18</sup>

5-1 のこれらの力学物性はおそらく DABBF の平衡状態に起因したものであるため、温度の影響を大きく受けることが考えられる。装置の都合上、本研究では評価できなかったが、個人的に非常に興味深い現象と考えており、学術的にも極めて重要な点と思われる。

### 5.3.3 自己修復性の評価

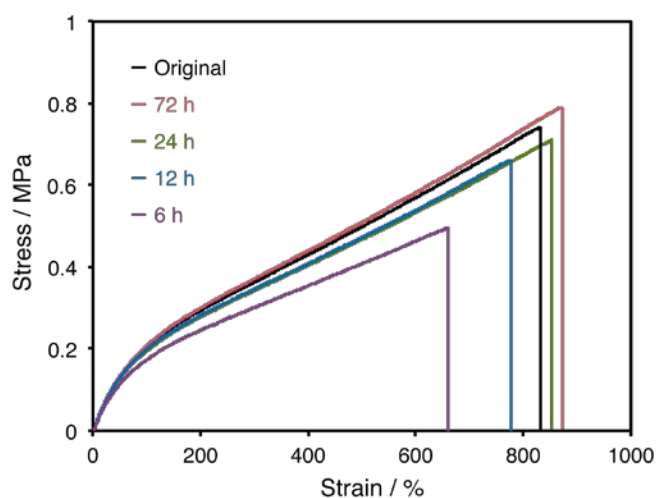
架橋高分子 5-1 の自己修復性を評価した。Figure 5-14 に示すように、5-1 は切断しても切断面同士を素早くしっかりと接合することで 50 °C、12 時間後には傷は殆ど見えなくなっており、手で引っ張っても破断しないほど修復が進行していた。



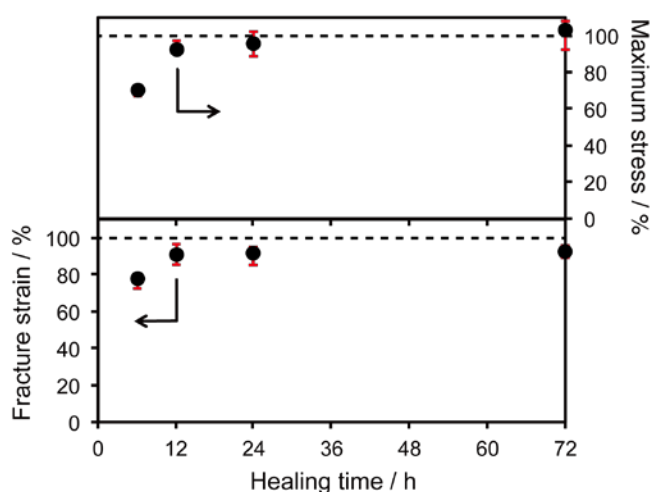
**Figure 5-14.** Self-healing behavior of cross-linked polymer 5-1 for 12 h at 50 °C.



この修復性を定量的に評価するため、引張試験を行い、修復に対する時間と温度の影響を詳細に検討した。Figure 5-15 には、50 °C における修復性への時間の効果を示す。修復時間が増加するほど応力-歪み曲線は切断前の元の状態に近づいていく挙動が見られた。Figure 5-16 では、この各修復時間の応力-歪み曲線から得られた、最大応力と破断歪みの回復率を修復時間に対してプロットしている（切断前の値を 100% として算出）。修復時間の増加に伴い、最大応力と破断歪みの回復率はともに増大し、12 時間後にはともに 90% 以上の値を示した。

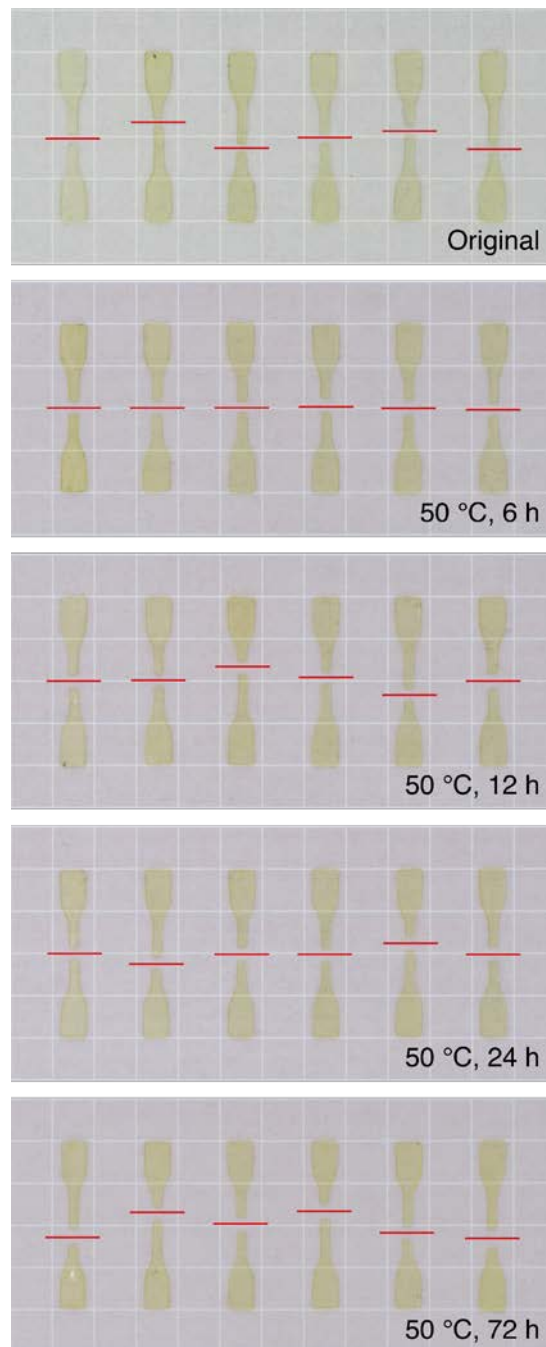


**Figure 5-15.** Typical stress-strain curves of cross-linked polymer **5-1** after healing for different times (6, 12, 24, and 72 h) at 50 °C. Tensile tests were performed under 833 %/min at 25 °C.



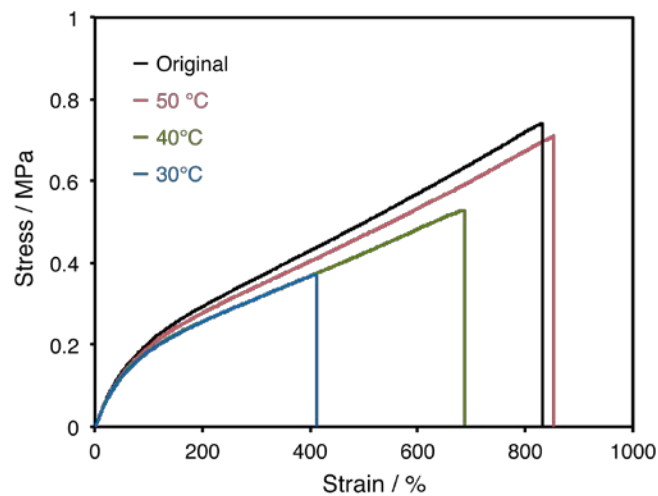
**Figure 5-16.** Degree of recovery of healed **5-1** in maximum stress and fracture strain depends on healing times. Error bars show maximum and minimum values of four samples.

また、6 時間修復後の試験片が試験時に切断・修復部で破断したのに対して、12 時間以上修復した試験片は試験時に、切断・修復部を含めたランダムな場所で破断する傾向が見られた (Figure 5-17)。これは、前章でも考察したように切断・修復部が切断前の元の状態にまで回復していることを示している。

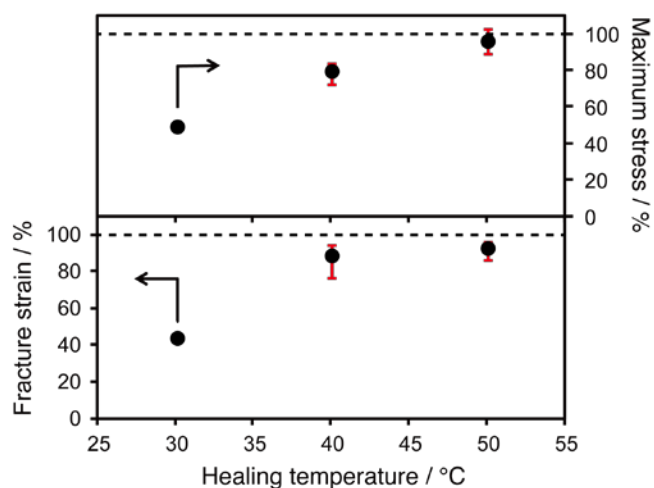


**Figure 5-19.** Photographs of specimens of cross-linked polymer **5-1** after healing for different times (6, 12, 24, and 72 h) at 50 °C.

次に、Figure 5-18 には修復時間 24 時間における修復性への温度の効果を示す。温度が上昇するほど応力-歪み曲線は切断前の元の状態に近づいていく挙動が見られた。Figure 5-19 では、各修復温度の応力-歪み曲線から得られた、最大応力と破断歪みの回復率を修復温度に対してプロットしている。修復温度の増加に伴い、最大応力と破断歪みの回復率はともに増大し、修復が効率的に進行していることが明らかとなった。また、30 °C、24 時間の修復でも最大応力、破断歪はともに 50%程度回復しており、**5-1** が穏和な温度において修復可能なことを確認した。

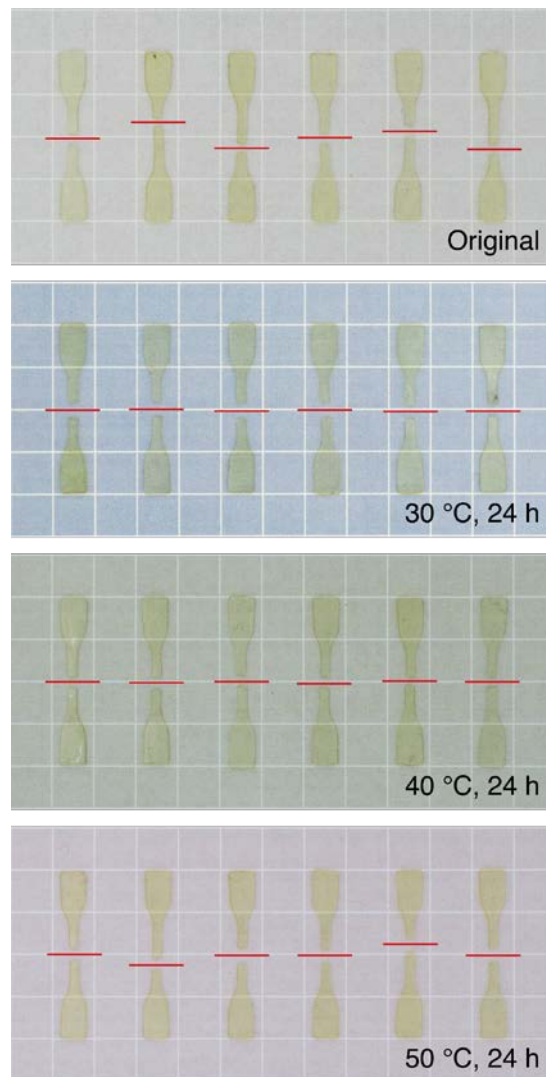


**Figure 5-18.** Typical stress-strain curves of cross-linked polymer **5-1** after healing for 24 h at different temperatures (30, 40, and 50 °C). Tensile tests were performed under 833 %/min at 25 °C.



**Figure 5-19.** Degree of recovery of healed **5-1** in maximum stress and fracture strain depends on healing temperatures. Error bars show maximum and minimum values of four samples.

さらに、この試験でも 30 °C や 40 °C で修復した試験片が試験時に切断・修復部で破断したのに対して、50 °C で修復した試験片は試験時に、切断・修復部を含めたランダムな場所で破断する傾向が見られた (Figure 5-20)。これも、やはり切断・修復部が切断前の元の状態にまで回復していることを示している。

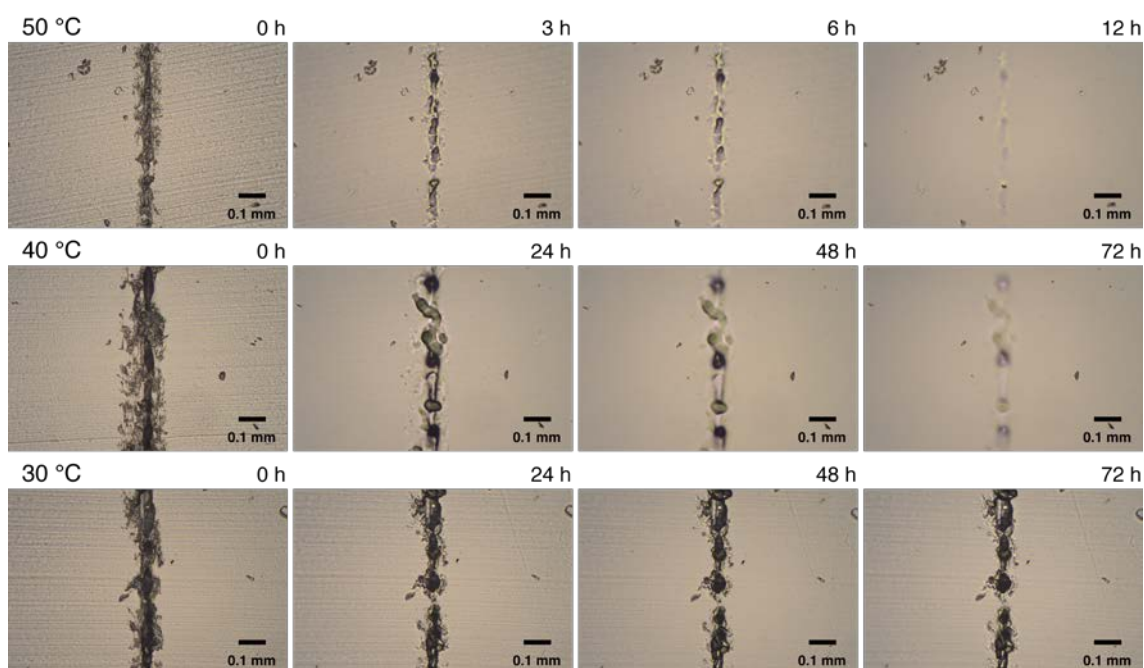


**Figure 5-20.** Photographs of specimens of cross-linked polymer **5-1** after healing for 24 h at different temperatures (30, 40, and 50 °C).

このように架橋高分子 **5-1** も前章で調製したゲルと同様に、穏和な温度において修復性を示したが、その強度は前章のゲルと比較して弾性率で約 7 倍向上しており ( $E = 0.05$  MPa から 0.35 MPa)、本章の目的の 1 つであったバルク状態で自己修復可能なより高強度な高分子材料の調製

を達成した。

次に、引っ掻き傷に対する修復性も評価した。Figure 5-21 には **5-1** の各温度での引っ掻き傷の経時変化を示している。50 °C では 12 時間程度で傷は殆ど見えなくなり、40 °C では 72 時間程度で傷は殆ど見えなくなったが、30 °C では 72 時間経っても大きな傷が残ったままであった。修復初期にこそ、おそらく弾性的な回復で傷は多少塞がったものの、それ以降には目立った変化は見られなかった。この挙動は引張試験で修復性を評価した結果ともよく対応しているが、この結果から修復に対する温度の影響が極めて大きいことが明らかとなった。

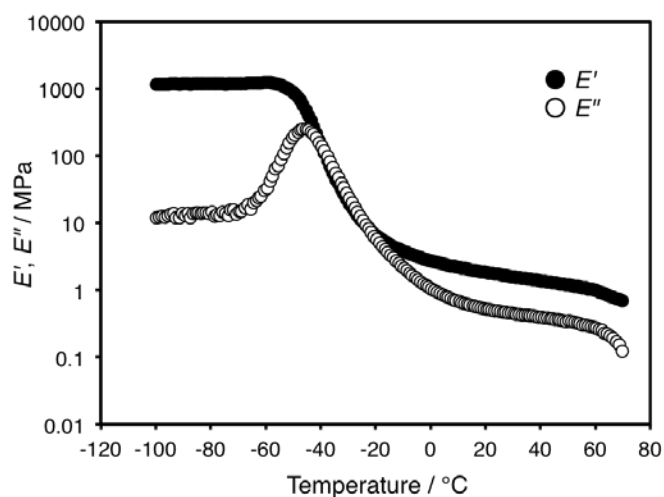


**Figure 5-21.** Photographs of the healing process of cross-linked polymer **5-1** films at different temperatures (30, 40, and 50 °C).

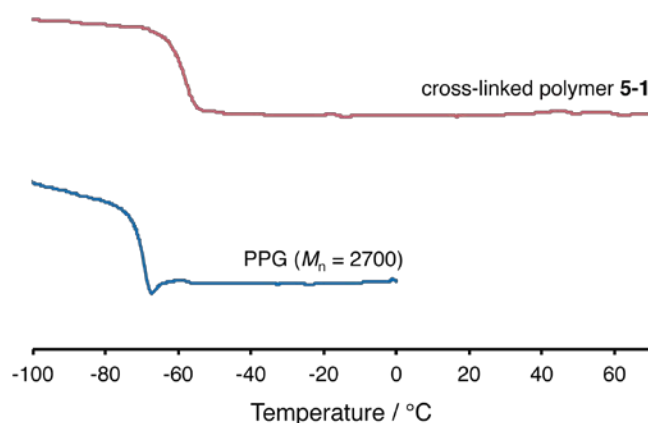
### 5.3.4 動的粘弾性測定

架橋高分子 **5-1** の修復に対する温度の影響が極めて大きいことが明らかとなったので、各温度の分子鎖熱運動性を動的粘弾性測定により評価した。Figure 5-22 には各温度における貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と損失弾性率 ( $E''$ ) を示している。この結果から、今回修復を評価した 30 ~ 50 °C において **5-1** はゴム状態にあることが分かった。ただし、一般的に温度上昇に伴って弾性率が向上するゴム状態であるが、**5-1** では弾性率が減少する傾向が見られている。これはおそらく温度上昇に伴って DABBF の平衡状態が解離側へとシフトし、架橋密度が僅かに減少したためと考えられる。

Figure 5-23 には **5-1** と原料である PPG ( $M_n = 2700$ ) の DSC 測定の結果を示しているが、**5-1** の DSC 曲線において  $-58\text{ }^\circ\text{C}$  のガラス転移以降、相転移等の状態変化が観測されなかったことから、**5-1** が穏和な温度においてゴム状態にあることを確認した。また、原料の PPG と比較して **5-1** のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高温側にシフト ( $-69\text{ }^\circ\text{C}$  から  $-58\text{ }^\circ\text{C}$ ) しているのは、架橋に伴い分子鎖のミクロブラウン運動が抑制されたためである。



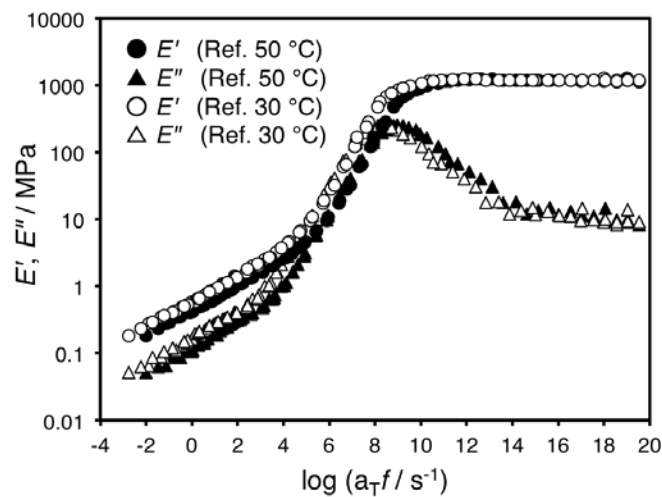
**Figure 5-22.** Temperature dependence of dynamic viscoelasticity ( $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) at constant frequency ( $110\text{ Hz}$ ) of cross-linked polymer **5-1**.



**Figure 5-23.** DSC curves of cross-linked polymer **5-1** and PPG ( $M_n = 2700$ ).

Figure 5-24 には、基準温度を  $30\text{ }^\circ\text{C}$  と  $50\text{ }^\circ\text{C}$  として作成した、**5-1** の周波数に対する  $E'$  と  $E''$  の

マスターカーブを示している。この結果、**5-1** の 30 °C における緩和の時間スケールは、 $10^3$  秒までにおいて、50 °C の緩和時間スケールの 10 倍長いということが明らかとなった。したがって、これ以上長い時間スケールにおいてどのような挙動が見られるか分からないが、30 °C でも長時間待てば修復は進行する可能性が示唆された。しかし、**5-1** の修復性の温度効果に分子鎖の熱運動性のみが関与しており、30 °C と 50 °C の運動性が 10 倍異なるのであれば、Figure 5-21 における 30 °C、72 時間の修復と 50 °C、6 時間の修復はある程度対応するはずであるが、そのような結果は得られなかった。そこで、修復への大きな温度効果には分子鎖の熱運動性だけでなく、他の要因があると考え、次に架橋高分子 **5-1** 中の DABBF の平衡状態が温度に対してどのような挙動を示すのか ESR 測定により評価した。



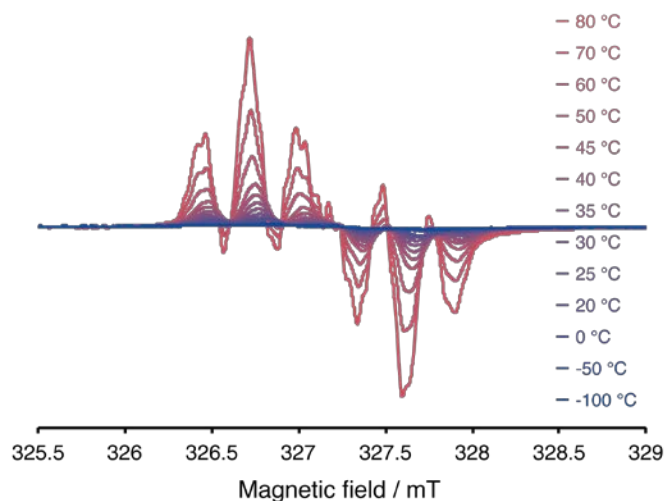
**Figure 5-24.** Master curves of cross-linked polymer **5-1**. Storage modulus ( $E'$ ; circles) and loss modulus ( $E''$ ; triangles) vs frequency of oscillation. Reference temperature ( $T_{ref}$ ) for the time temperature shifts was 30 and 50 °C.

### 5.3.5 電子スピン共鳴測定

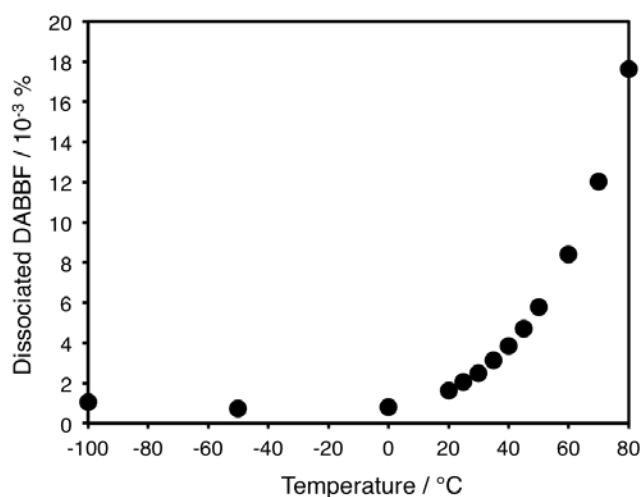
架橋高分子 **5-1** の各温度における ESR 測定の結果を Figure 5-25 に示す。これらスペクトルの  $g$  値が 2.0034 と酸素ラジカルや炭素ラジカルの値であったことから、検出ラジカルが解離した DABBF 由来であることを確認した。また、温度増加に伴いスペクトル強度が増大する一方、スペクトル形状に殆ど変化が見られなかったことから、**5-1** 中の DABBF の平衡状態が解離側にシフトしていることを確認した。

Figure 5-26 には各温度における **5-1** 中の解離した DABBF の割合を示す。**5-1** 中の解離した

DABBF の割合は、0 °C 以下の低温において 10<sup>-3</sup>%程度と極めて少ないが、0 °C 以上の温度においてはこれまでの章の溶液中の低分子 DABBF やゲル中の DABBF と同様に、指数関数的に増加することを確認し、温度に対して極めて大きな変化を示すことが明らかとなった。したがって、この DABBF の平衡状態の温度に対する変化と分子鎖熱運動性の変化が相乗効果となって、**5-1** の修復性の大きな温度効果を生んでいることが明らかとなった。



**Figure 5-25.** ESR spectra of cross-linked polymer **5-1** at different temperatures (-100 ~ 80 °C).



**Figure 5-26.** The dissociated DABBF (%) in cross-linked polymer **5-1** at different temperatures (-100 ~ 80 °C).

また、算出した各温度における **5-1** 中の解離した DABBF の割合を用いて van't Hoff plot を作



成した (Figure 5-27)。Table 5-1 にはその結果得られた結合解離エネルギー $\Delta H$  とエントロピー変化 $\Delta S$  をまとめているが、5-1 中の $\Delta H$  と $\Delta S$  は第2章で算出した溶液中の低分子 DABBF と比較して小さな値であることが分かった。これは、5-1 中の DABBF が溶液中の低分子のものと比較して、エネルギー的に切れ易くなっている一方、熱的には切れ難くなっていることを示している。 $\Delta H$  の減少に関しては、DABBF に高分子鎖が繋がったために分子鎖の熱運動という物理的な影響で切れ易くなったのではないかと考えている。 $\Delta S$  の減少に関しては、理由は分かっていない。しかし、このような自己修復材料中の動的結合の評価と結果は、これまでの材料やシステムでは不可能であったが、解離して安定なラジカルが生じる DABBF だからこそ可能となり、明らかとなった点であると考えている。

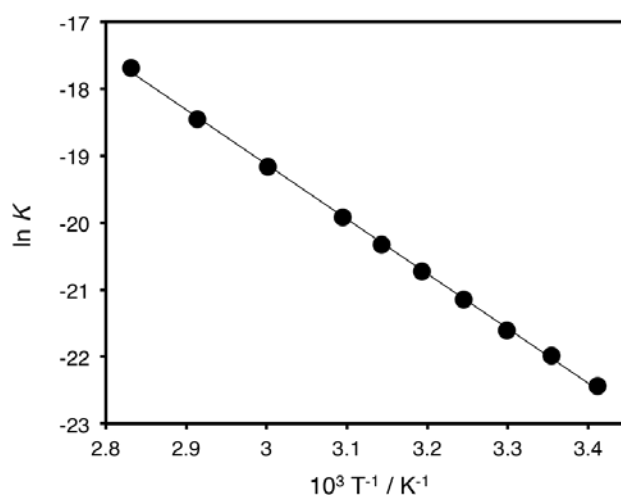


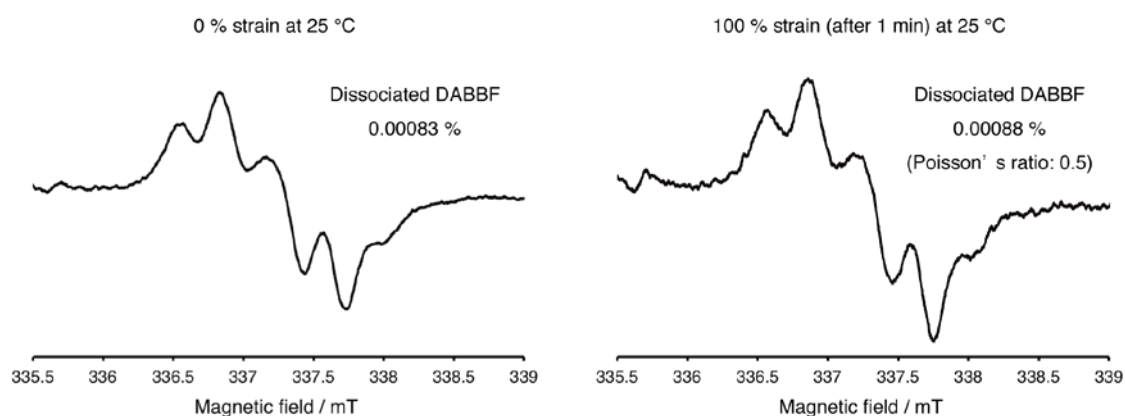
Figure 5-27. van't Hoff plot for cross-linked polymer 5-1.

Table 5-1. Bond dissociation energies for DABBF in cross-linked polymer 5-1 and entropy changes for the dissociation

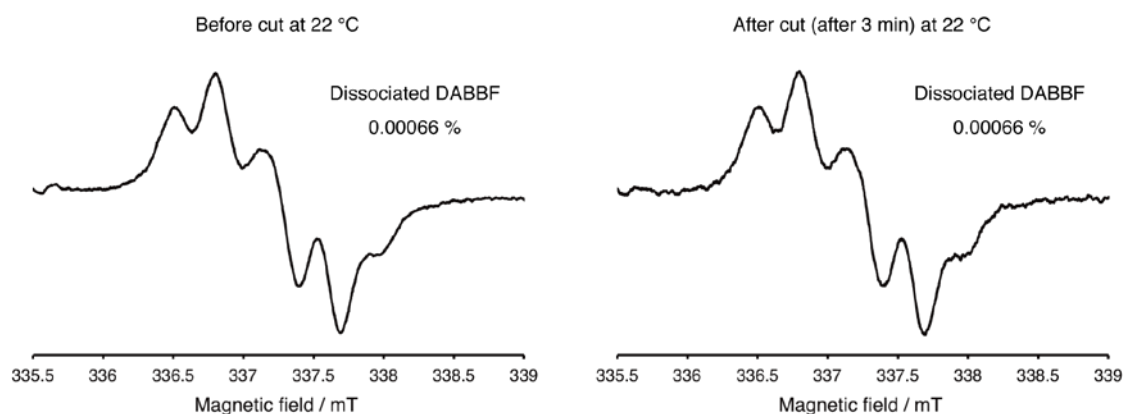
	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (cal/K·mol)
Cross-linked polymer 5-1	16.2	10.7
2-4 and 2-5 in solution	20.4 ~ 25.0	22.2 ~ 37.9

動的結合を利用した自己修復材料では、外部からの刺激により他の共有結合よりも優先的に動的結合が解離し、その後の動的結合の再結合や結合組み換え、ネットワークの構造再編成により修復が進行するとされている。しかし、外部刺激に対して動的結合が優先的に切断する点に関しては、これまで証明されていなかった。そこで、架橋高分子 5-1 の引張時の ESR 測定と

損傷時の ESR 測定を行い、ラジカル量の変化を評価した。Figure 5-28 には歪み 100% への引張前後の ESR スペクトルと解離した DABBF の割合を示しているが、これらに変化は殆ど見られなかった (ポアソン比を 0.5 として算出)。また、Figure 5-29 には試料に切り込み傷を付ける前後の ESR 測定の結果を示しているが、こちらも殆ど変化が見られなかった。この原因としては、まず 100% という小さな歪みや小さな切り込み傷により解離する DABBF の割合が材料全体に対して極めて少ないことが考えられる (定量測定の都合上、これ以上の歪みや傷を付けることは困難であった)。また、実際は解離していても DABBF や分子鎖の運動性が高いためにすぐに再結合していることも予想される。このような理由から、今回外部刺激に対して 5-1 中の DABBF が優先的に解離していることを確認することはできなかった。



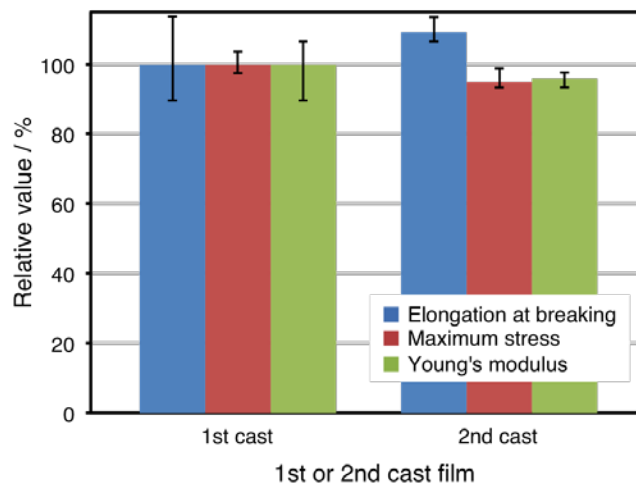
**Figure 5-28.** ESR spectra of cross-linked polymer 5-1 before and after extension of 100% strain at room temperature.



**Figure 5-29.** ESR spectra of cross-linked polymer 5-1 before and after cut at room temperature.

## 5.3.6 リサイクル性

通常の化学架橋高分子であれば、不溶・不融であり、再利用は不可能である。しかし、架橋高分子 **5-1** は室温において過剰量の溶媒に溶解するため、リサイクル性が期待できる。そこで、引張試験や自己修復性の評価に使用した試験片を室温で過剰量の **chloroform** に溶解させ、再度キャストしてフィルムを作製後、ダンベル状に打ち出し、引張試験を行った。Figure 5-30 には最初のキャストフィルムと2度目のキャストフィルムの破断歪みと最大応力、ヤング率を比較した結果を示している。再キャストフィルムは最初のキャストフィルムと殆ど変わらない力学物性を示したことから、**5-1** が良好なリサイクル性を有することが明らかとなった。



**Figure 5-30.** Elongation at breaking, maximum stress, and Young's modulus of 1<sup>st</sup> casted and 2<sup>nd</sup> casted films of cross-linked polymer **5-1** measured under 833 %/min at 25 °C.

## 5.4 結言

本章では、2つの水酸基を有する、室温・空气中で解離・結合の平衡状態にある動的共有結合、DABBFを用いて、これまでの章と同様に重付加反応によりDABBFを主鎖に有する架橋高分子を合成し、この架橋高分子の溶媒を含まないバルク状態における自己修復性を引張試験やESR測定等により、巨視的な力学物性と微視的な分子レベルの化学反応の観点から詳細に評価した。

得られた架橋高分子中のDABBFは、これまでの章のDABBFと同様に室温において平衡状態にあり、自発的に結合組み換えを行っていることが確認できた。この結合組み換えに起因して、合成した架橋高分子は通常の化学架橋高分子とは異なる力学物性を示すことが分かった。また、この架橋高分子は穏和な温度において無溶媒系のバルク状態で自己修復性を示し、詳細な解析の結果、この修復性に対する温度の影響は極めて大きいことが明らかとなった。動的粘弾性測定やESR測定からは、この大きな温度効果が分子鎖の熱運動性変化とDABBFの平衡状態変化の相乗効果に起因していることも確認できた。

このように本章では、DABBFを有する架橋高分子が穏和な温度において、無溶媒系のバルク状態で自己修復可能であることを見出した。この材料は前章で合成したゲルと比較して数倍強度が向上しており、また良好なリサイクル性も示したため、持続可能な材料として今後広範な応用が期待できる。さらに、DABBFはこれまでの自己修復材料では困難であった材料中の動的結合の評価を可能にし、巨視的な自己修復性や力学物性だけでなく、化学的な面からも自己修復機構が解析可能なこの評価方法は、より深い自己修復機構解明や、今後の自己修復材料実用化に向けて不可欠なアプローチと言える。

## 5.5 参考文献

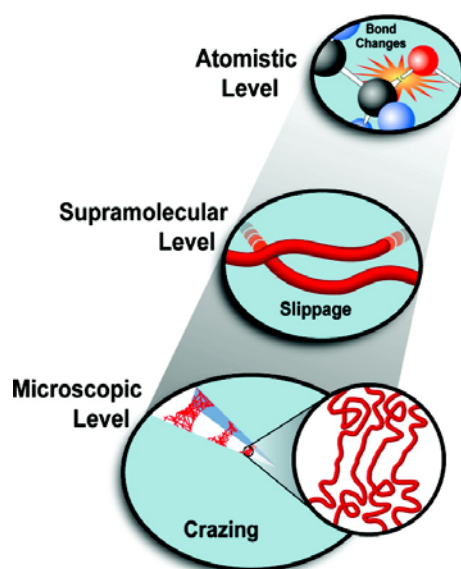
1. Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams, Z. Guan, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 467–472.
2. J. Hentschel, A. M. Kushner, J. Ziller, Z. Guan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10561–10565.
3. R. Martín, A. Rekondo, J. Echeberria, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8255–8257.
4. J. Fox, J. J. Wie, B. W. Greenland, S. Burattini, W. Hayes, H. M. Colquhoun, M. E. Mackay, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5362–5368.
5. Y. Chen, Z. Guan, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4885–4889.
6. R. Vaiyapuri, B. W. Greenland, H. M. Colquhoun, J. M. Elliott, W. Hayes, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4902.
7. C. Wang, N. Liu, R. Allen, J. B. H. Tok, Y. Wu, F. Zhang, Y. Chen, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5785–5790.
8. M. V. Biyani, E. J. Foster, C. Weder, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 236–240.
9. S. Coulibaly, A. Roulin, S. Balog, M. V. Biyani, E. J. Foster, S. J. Rowan, G. L. Fiore, C. Weder, *Macromolecules* **2014**, *47*, 152–160.
10. N. Oya, T. Ikezaki, N. Yoshie, *Polym. J.* **2013**, *45*, 955–961.
11. B. C.-K. Tee, C. Wang, R. Allen, Z. Bao, *Nature Nanotech.* **2012**, *7*, 825–832.
12. C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M. T. McDowell, Y. Cui, Z. Bao, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 1042–1048.
13. T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, *308*, 1615–1617.
14. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965–968.
15. Y.-X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8424–8427.
16. J.-L. Wietor, A. Dimopoulos, L. E. Govaert, R. A. T. M. van Benthem, G. de With, R. P. Sijbesma, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6640–6646.
17. A. Dimopoulos, J.-L. Wietor, M. Wübberhorst, S. Napolitano, R. A. T. M. van Benthem, G. de With, R. P. Sijbesma, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8664–8669.
18. T. L. Smith, *Polym. Eng. Sci.* **1977**, *17*, 129–143.
19. 社団法人 高分子学会, *基礎高分子科学*, 東京化学同人, **2006**.

## 第 6 章

# 力学的刺激応答性の 動的共有結合を有する化学ゲルの 凍結誘起メカノクロミズム

## 6.1 緒言

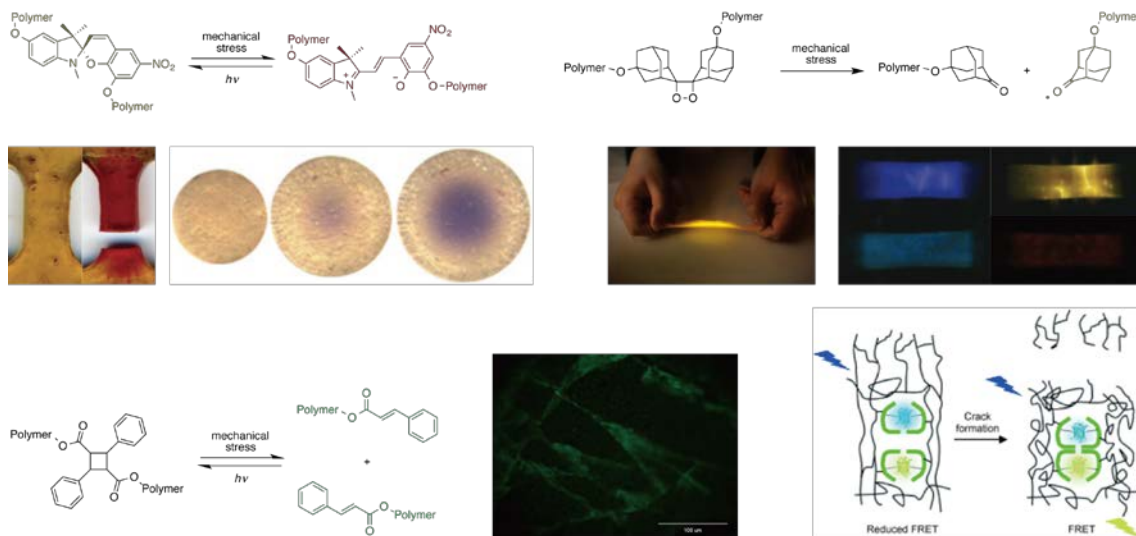
化学反応は一般的に知られる熱や光、電気といったエネルギーの他に、力学的な（機械的な）エネルギーによっても誘起される。これを“mechano-chemical reaction”と呼び、International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) は“chemical reaction that is induced by the direct absorption of mechanical energy”と定義している<sup>1</sup>。力学的エネルギーはこれまで化学反応にはあまり利用されてこなかったが、溶媒不溶でクリーンな反応や素早く定量的な反応も可能であることから、近年、持続型社会の実現に向けて、これを研究する学問としてメカノケミストリーが注目を集めている<sup>2</sup>。



**Figure 6-1.** Diagram depicting the hierarchical levels of mechanochemical change in polymer materials.<sup>4</sup>

高分子の分野においても、力学的刺激に対する高分子の反応や応答、それを利用した新たな機能性に関する研究はポリマーメカノケミストリーと呼ばれ、まだ確立できていない高分子材料の破壊や劣化、疲労現象の解明にも繋がることから、盛んに研究が行われている (Figure 6-1)<sup>3,4</sup>。低分子では進行しないが高分子において力学的刺激で誘起される反応<sup>5-12</sup>や重合<sup>13-15</sup>、架橋反応<sup>16</sup>、あるいは熱や光では進行しないが力学的刺激だからこそ生じる反応<sup>17,18</sup>などが主な焦点となっているが、本章で着目したのは、その中でも力学的刺激で生じた反応により可逆的に色調変化を示す特性、メカノクロミズムである。メカノクロミズムは損傷検知等への応用も期待されているポリマーメカノケミストリーの最大目標の1つであり、主に力学的刺激に応答して吸収波長が変化する分子や、蛍光あるいは発光を示す分子（メカノクロミックメカノフォア）を高分子鎖中に導入することで達成される。染料を高分子材料中分散させ、この凝集状態を利

用したり<sup>19-22</sup>、可視光波長スケールの規則的な周期構造が可能にする構造色を利用したり<sup>23,24</sup>することでもメカノクロミズムは可能であるが、化学反応ではないためメカノケミストリーの範疇になく、また弱い相互作用に基づくシステムでは損傷検知を含めて応用は限定的となってしまう。損傷検知は、実現すれば致命的な破壊に繋がる前に材料修復の機会が生じるため、自己修復では不可能な規模の、あるいは時間的に差し迫った損傷に対して有効な、自己修復と相補的關係にもある非常に魅力的な機能と言える。



**Figure 6-2.** Chemical structures of previously reported mechanochromic mechanophores and their mechanochromism.<sup>25-29</sup>

これまでに報告されたメカノクロミックメカノフォアは極めて限られており、異性化により吸収波長が変わるスピロピラン<sup>25</sup>、解離して発光するジオキセタン<sup>26,27</sup>、開環して蛍光性となるシナモイル基の二量体<sup>28</sup>、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) を示す蛍光タンパク質<sup>29</sup>を利用した 4 システムのみであった (Figure 6-2)。スピロピランは異性化で着色するため、実際には分子鎖は切断せず、ジオキセタンの発光は一瞬のみであり、シナモイル基や蛍光タンパク質はクロミズムを視認するために光で励起する必要がある。もしラジカル機構により解離する反応がメカノクロミックメカノフォアとして利用可能であれば、吸収強度からの間接的評価だけでなく、分子レベルの損傷を電子スピン共鳴 (ESR) 測定により *in situ* (その場) で直接定量が可能となるが<sup>3,4,30</sup>、これまでにラジカル機構のメカノクロミックメカノフォアを高分子に用いた例はなかった。一般的にラジカルが空気中の酸素に対して非常に不安定であることが、この最大の要因と思われるが、本研究では第 2 章において、室温で均一解離・結合の平衡状態にある動的共有結合ユニット、diarylbibenzofuranone (DABBF) がすり潰しにより酸素に対して安定なラジカルに



解離してクロミズム（ピエゾクロミズム）を示すことを明らかにし、さらに ESR 測定を用いたラジカルの定量にも成功している。したがって、DABBF を用いることにより分子鎖の切断が検出可能で、可逆性があり、光で励起する必要もなく、*in situ* の定量も可能な新たなメカノクロミズムが期待できる。

また、高分子のメカノクロミズムではこれまでに、引張<sup>25-27,31</sup>、圧縮<sup>25,32</sup>、剪断<sup>33</sup>、超音波<sup>26,34,35</sup>、亀裂<sup>28,29</sup>、すり潰し<sup>28</sup>、膨潤<sup>36</sup>といった力が利用されてきた。一般的にはあまり知られていないが、溶媒の凍結によっても力を高分子鎖に誘起することができる (Figure 6-3)。この力に関しては昔から様々な研究が報告されているが、1990 年代前半までは、高分子溶液において凍結・融解により分子鎖が切断するほどの力が生じると考えられていた<sup>37-41</sup>。主にゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) 測定による分子鎖の広がり (分子量) からこの現象が評価されてきたが、1990 年代後半には熱を加えることで凍結により低下した分子量が戻ることが明らかとなり、コンホメーションが変化しているだけで分子鎖が切断するほどの力は生じていないことが証明された<sup>42-44</sup>。しかし、通常は試料を伸長しなければとれない分子鎖のコンホメーションが高分子溶液を凍結することで観測されていることから、分子鎖には何らかの力が加わっていることは明らかであった<sup>45,46</sup>。この力は溶媒の結晶化に起因するため、マイクロレベルで材料全体の分子鎖に均一に力が加わる点、温度を制御するだけで力が生じるため、制御が容易で再現性が高い点において他の力よりも優れていると言えるが、これまでのメカノクロミズム (ポリマーメカノケミストリー) において用いられたことはなかった。

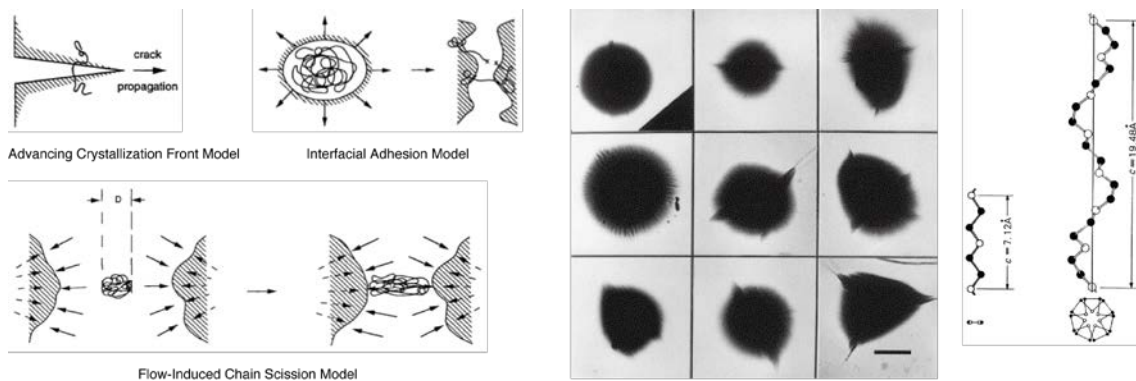


Figure 6-3. Mechanical stress induced by freezing polymer solution.<sup>41,45,46</sup>

このような背景から、本章では、力学的刺激応答性の動的共有結合ユニット、DABBF を有するゲルにおいて凍結誘起の応力を用いたメカノクロミズム挙動の実現とその評価を行った。ゲルは第 3 章で合成したものをを用い、様々な溶媒で膨潤させた後、凍結したときのゲルのクロミ

ズムを観察した。この内、いくつかの溶媒に関しては ESR 測定や紫外可視 (UV-vis) 吸収測定を行うことで、この挙動の定量・定性解析を試みた。また、この挙動における溶媒や架橋の影響を詳細に検討した。

## 6.2 実験

**Materials.** 合成や膨潤度測定、ESR 測定、紫外可視吸収測定、示差走査熱量測定で使用した全ての溶媒や試薬は、以下の会社より購入後、特に記述のない限りは精製せずに使用した。シグマアルドリッチ、和光純薬工業、東京化成工業、関東化学、キシダ化学。Poly(ethylene glycol) (PEG,  $M_n = 1000$ ) は 1,4-dioxane 溶液を凍結乾燥させて精製した。Hexamethylene diisocyanate (HDI) は水素化カルシウム存在下、減圧蒸留により精製した。

**Measurements.**  $^1\text{H-NMR}$  測定 300 MHz BRUKER spectrometer を用いて、tetramethylsilane を内部標準とした chloroform-*d* ( $\text{CDCl}_3$ ) 溶液で 25 °C において実施した。Gel permeation chromatography (GPC) 測定はガードカラム (TOSOH TSK guard column Super H-L) とカラム (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, 2500)、示差屈折率検出器、UV-vis 検出器付属の TOSOH HLC-8320 GPC system を用いて、40 °C で実施した。Tetrahydrofuran (THF) を溶媒として用い、0.6 ml/min の流速で、また分子量の校正には標準物質として polystyrene ( $M_n = 4430\text{--}3242000$ ;  $M_w/M_n = 1.03\text{--}1.08$ ) を使用して測定を行った。Differential scanning calorimetry (DSC) 測定は SII Nanotechnology DSC6220 あるいは SHIMADZU DSC-60A Plus を用いて、1 あるいは 10 °C/min の昇温速度で実施した。温度可変の ESR 測定は JEOL DVT temperature controller 付属の JEOL JES-X320 ESR X-band spectrometer を用いて実施した。

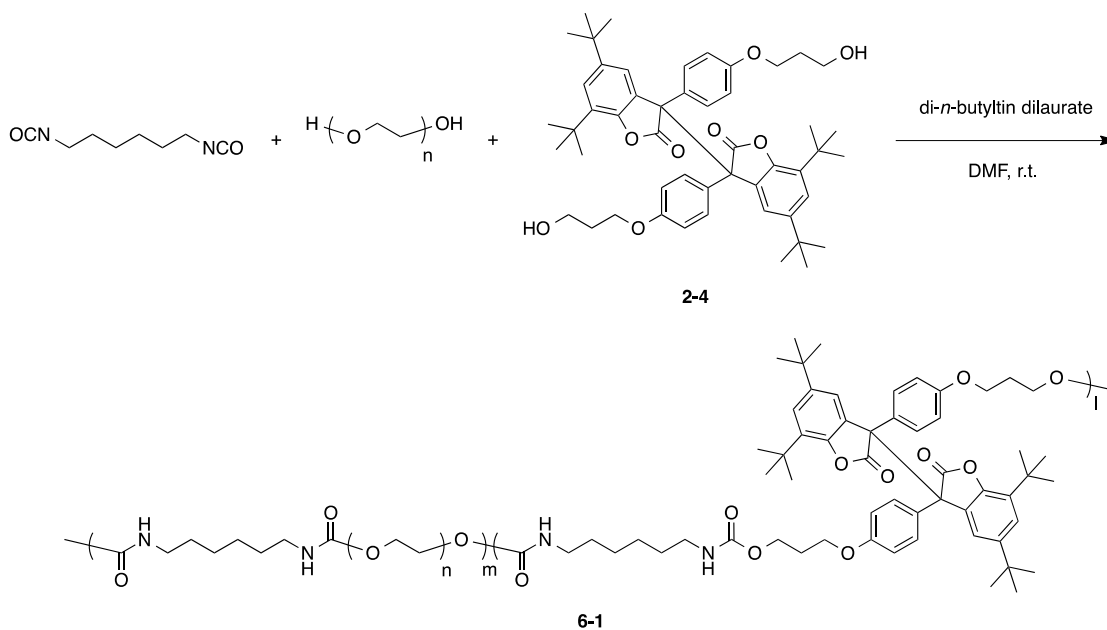
### 6.2.1 DABBF を有する直鎖状高分子の合成

第2章で合成した2つの水酸基を有する DABBF **2-4** と  $M_n = 1000$  の PEG、HDI を使用して、これまでの章と同様に di-*n*-butyltin dilaurate を触媒とした重付加反応により、直鎖状高分子 **6-1** を合成した (Scheme 6-1)。架橋高分子 **3-1** の組成と同様、DABBF : PEG : HDI = 1 : 2 : 3 となる組成で重合を行った。この高分子は 0 °C 以上の温度で DABBF が結合組み換えを行うため、濃度によって分子量が大きく変わることが予想される。したがって、正確な分子量の算出は難しいが、重合の進行を確認する目的で、また **6-1** の最適な重合条件を検討する目的で対照実験として DABBF **2-4** を含まない直鎖状高分子 **6-2** を同様の条件で重合した (Scheme 6-2)。

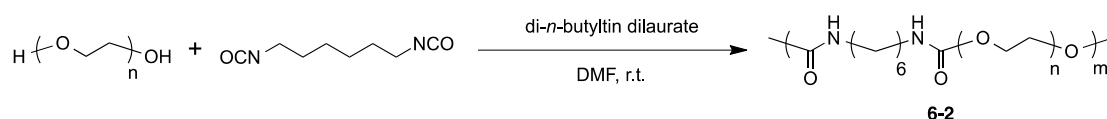
**Linear polymer 6-1.** Diarylbibenzofuranone **2-4** (500 mg, 0.63 mmol) と PEG ( $M_n = 1000$ , 1.26 g, 1.26 mmol) の *N,N*-dimethylformamide (DMF, 2.21 ml) 溶液を試験管に調製した (50 wt% 溶液)。反応溶液が均一になったところで、HDI (0.78 ml, 4.86 mmol) と di-*n*-butyltin dilaurate の 50 wt% THF 溶液 (1 滴) を室温にて  $\text{N}_2$  下で加えた。室温にて 48 時間攪拌して反応させた後、過剰量の methanol

を反応溶液に加えてさらに 72 時間攪拌して反応を止めた。その後、反応溶液を過剰量の純水中に再沈殿し、沈殿物を dichloromethane に溶解させて濾過した。無水硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮して hexane 中に再沈殿した後、減圧乾燥することで粘着性の黄白色固体の目的物を得た (1.54 g, 74% yield)。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): □ / ppm 1.17–1.31 (m, CH<sub>3</sub>, DABBF), 1.49 (m, CH<sub>2</sub>, HDI), 2.10 (m, CH<sub>2</sub>, DABBF), 3.12–3.16 (m, CH<sub>2</sub>, HDI), 3.41–3.88 (m, CH<sub>2</sub>, PEG), 4.07–4.21 (m, CH<sub>2</sub>, DABBF), 4.78–4.89 (m, CH<sub>2</sub> and NH, PEG), 6.79–7.28 (m, aromatic, DABBF).

**Linear polymer 6-2.** PEG ( $M_n = 1000$ , 300 mg, 0.30 mmol) の DMF (0.37, 0.56, 0.87 ml) 溶液を試験管に調製した (30, 40, 50 wt% 溶液)。反応溶液が均一になったところで、HDI (0.05 ml, 0.30 mmol) と di-*n*-butyltin dilaurate の 50 wt% THF 溶液 (1 滴) を室温にて N<sub>2</sub> 下で加えた。室温にて 24 あるいは 48 時間攪拌して反応させた後、反応溶液の GPC 測定を行い、粗生成物の分子量と分子量分布を評価した。



**Scheme 6-1.** Synthetic route to linear polymer with DABBF **6-1**.



**Scheme 6-2.** Synthetic route to control linear polymer without DABBF **6-2**.

### 6.2.2 凍結誘起メカノクロミズムの観察

第3章において  $M_n = 1000$  の PEG を用いて合成した架橋高分子 **3-1** を、過剰量の種々の溶媒に浸漬させてゲルを得た。凍結誘起のメカノクロミズムは、ゲルが殆ど平衡膨潤に達した 5 日間膨潤後に観察した。ゲルをガラス容器に入れ、液体窒素温度まで冷却して、その前後の様子を比較した。

### 6.2.3 電子スピン共鳴測定

ESR 測定用のゲル **3-1** の試料は、ESR 試料管（内径 2 mm あるいは 3.75 mm）中で 5 日間膨潤後に、膨潤溶媒と同じ標準試料の 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) 溶液 (0.01 mM) と高さが同じ (ESR 装置の測定限界高さ 43.5 mm 以下) になるように入れ、脱気、封管して調製した。溶媒で膨潤しない架橋高分子 **3-1** の試料も、内径 3.75 mm の ESR 試料管に標準試料の TEMPOL の benzene 溶液 (0.01 mM) と高さが同じになるように入れ (高さ 43.5 mm 以下)、脱気、封管して調製した。直鎖状高分子 **6-1** の試料は、25, 50, 100 mM の 1,4-dioxane 溶液を調製して、内径 3.75 mm の ESR 試料管に高さ 43.5 mm 以上満たされるように入れ、脱気、封管して調製した。この標準試料には TEMPOL の 1,4-dioxane 溶液 (0.01 mM, 43.5 mm 以上) を使用した。-150, -100, -50, 0, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C の各温度で測定を行い、各温度において新たな平衡に達するまで、1,4-dioxane で膨潤したゲル **3-1** では 9 °C 以下で 1 分間、10 °C 以上で 3 分間待機、その他の溶媒で膨潤したゲル **3-1** と直鎖状高分子 **6-1** の溶液試料は 0 °C 以下で 6 分間、20 °C 以上で 3 分間待機して測定を実施した。1,4-Dioxane で膨潤したゲル **3-1** に関しては、-80, -30, -5 °C における経時変化の測定や、-80 °C と 25 °C の繰り返し測定も行った。この測定では -80 °C で 1 分間、25 °C で 5 分間待機した。具体的な測定条件は、マイクロ波出力 0.1, 0.2, 0.5 mW、磁場変調幅 0.01 あるいは 0.1 mT、時定数 0.03 s、掃引速度 0.05 あるいは 0.25 mT/s とした。また、 $g$  値やラジカル濃度は第 2 章や第 3 章、第 5 章と同様の手法で算出した。

### 6.2.4 紫外可視吸収測定

-20 ~ 10 °C の冷却過程において、また各温度 300 ~ 900 nm の範囲で、1,4-dioxane で膨潤したゲル **3-1** の UV-vis 吸収測定を行った。光路長は 1 mm、各温度で 10 分間待機して測定した。

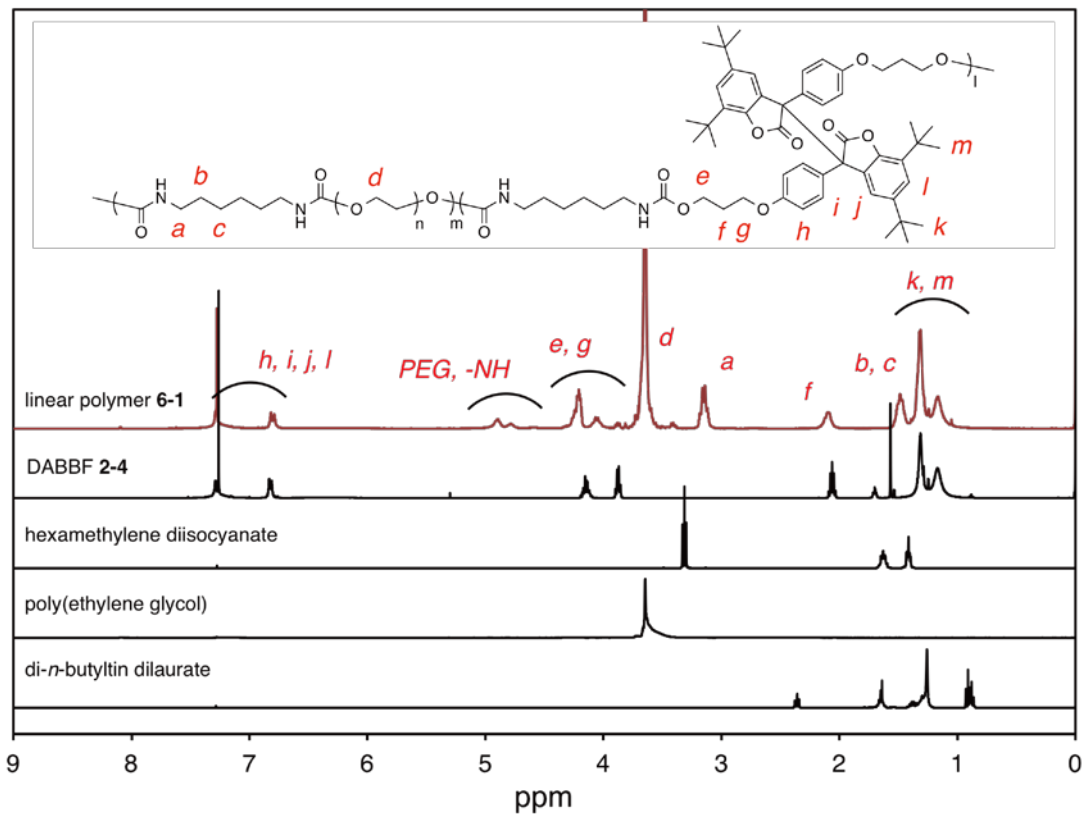
### 6.3 結果と考察

#### 6.3.1 DABBF を有する直鎖状高分子の合成

Table 6-1 に示した GPC 測定の結果より、対照実験 **6-2** ではどの濃度においても反応開始から 24 時間後には殆ど反応は終了していることが分かった。僅かではあるが 50 wt% の条件で最も大きな分子量の高分子が得られており、またこれ以上の濃度では溶媒にモノマーが完全に溶解しないため、50 wt% の条件で直鎖状高分子 **6-1** の重合を行った (架橋高分子 **3-1** の重合も 50 wt%)。

**Table 6-1.** Molecular weight and molecular weight distribution of the crude polymers **6-2**

Reaction time	30 wt%		40 wt%		50 wt%	
	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_n$	$M_w/M_n$
24 h	10900	2.24	12100	2.30	12400	2.29
48 h	10600	2.48	12200	2.35	12400	2.33



**Figure 6-4.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of linear polymer **6-1**, diarylbibenzofuranone **2-4**, hexamethylene diisocyanate, poly(ethylene glycol), and di-*n*-butyltin dilaurate.

得られた直鎖状高分子 **6-1** の  $^1\text{H-NMR}$  測定の結果、仕込み比とは異なり、DABBF : PEG : HDI = 1 : 0.96 : 1.96 であることを確認した (Figure 6-4)。高分子中の DABBF の重量比は **3-1** と比較して大きい、力学的刺激応答性は仕込み比通りの高分子よりも高くなると考え、また対照実験 **6-2** と同程度の反応は進行していると考え、以降の測定に用いた。

Figure 6-5 には架橋高分子 **3-1** と直鎖状高分子 **6-1**、PEG の DSC 測定の結果を示すが、**6-1** のガラス転移温度 ( $T_g = -44\text{ }^\circ\text{C}$ ) よりも **3-1** の  $T_g$  は高温側 ( $-37\text{ }^\circ\text{C}$ ) に現れ、架橋による高分子鎖のミクロブラウン運動の抑制を確認した。また、**3-1** や **6-1** では PEG に見られた融点 ( $T_m = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) が観測されず、重合の影響かは分からないが相溶していることが確認できた。

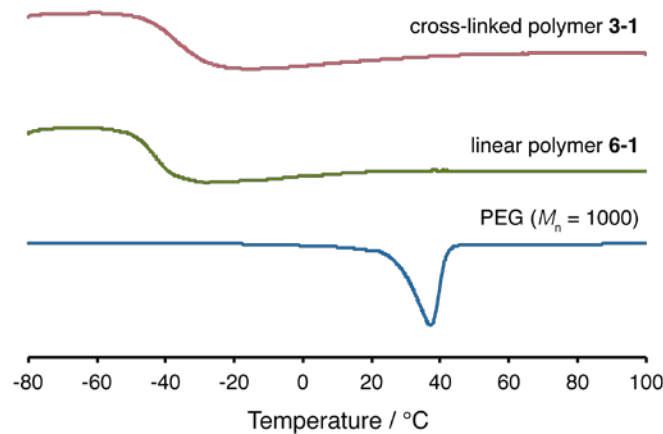
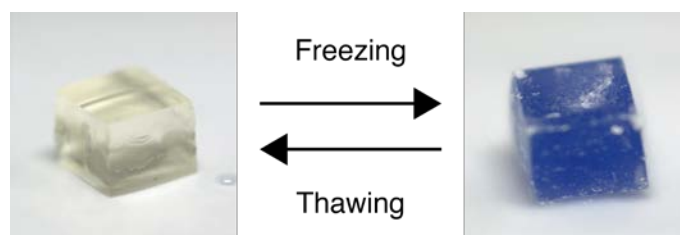


Figure 6-5. DSC curves of cross-linked polymer **3-1**, linear polymer **6-1**, and PEG ( $M_n = 1000$ ).

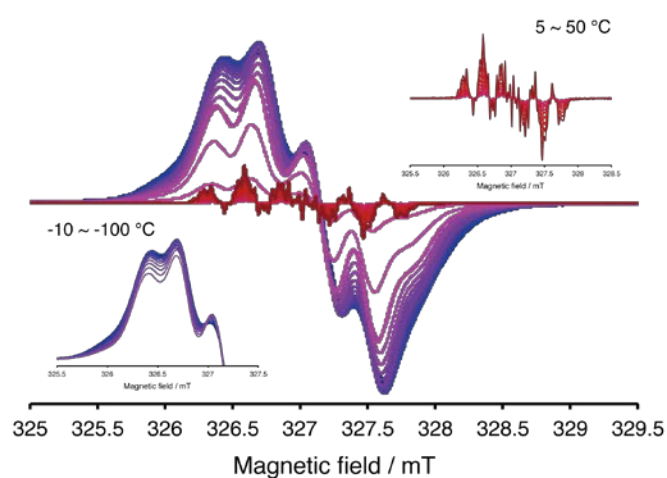
### 6.3.2 凍結誘起メカノクロミズムと架橋の影響

1,4-Dioxane で膨潤したゲル **3-1** を液体窒素温度まで冷却したところ、ゲルは青色に変化した (Figure 6-6)。この青色は室温に戻すと徐々に消失し、また可逆性も見られたことから、このゲルがクロミズムを示すことが明らかとなった。

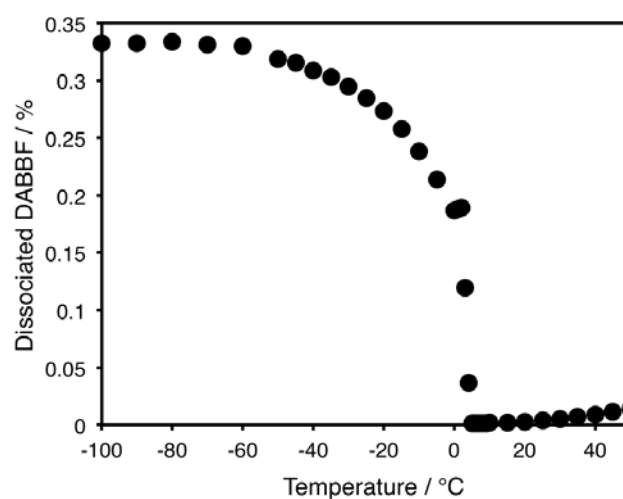
このクロミズム挙動が DABBF 由来であることを確認するため、ESR 測定を行った。Figure 6-7 にはこのゲルの冷却過程における各温度のスペクトルを示している。これらスペクトルの  $g$  値は 2.0038 と酸素ラジカルや炭素ラジカルの値であったことから、検出ラジカルが解離した DABBF 由来であることを確認した。スペクトル強度は温度低下に伴い徐々に減少していたが、ある温度を境に急激に上昇する挙動が見られた。また、低温では温度が低下するほどスペクトルがブロード化しており、ラジカルの運動性が減少していることが明らかとなった。



**Figure 6-6.** Photographs of freezing-induced mechanochromism of gel **3-1** swollen with 1,4-dioxane.



**Figure 6-7.** ESR spectra of gel **3-1** swollen with 1,4-dioxane at different temperatures (-100 ~ 50 °C) in cooling process.

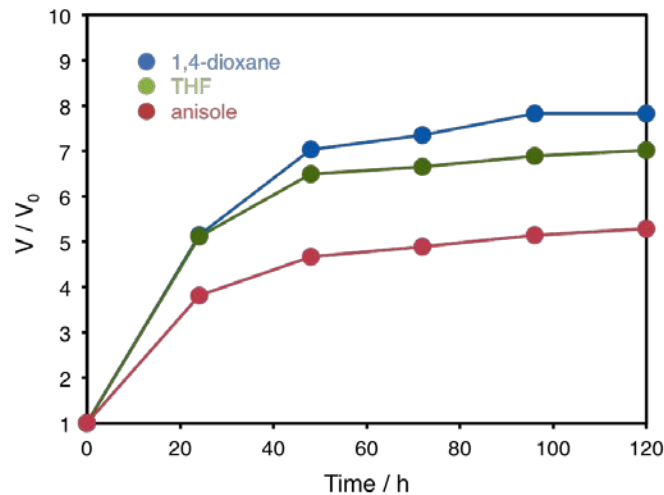


**Figure 6-8.** The dissociated DABBF (%) in gel **3-1** swollen with 1,4-dioxane at different temperatures (-100 ~ 50 °C) in cooling process.



Figure 6-8 には各温度のゲル **3-1** 中の解離した DABBF の割合を示している。冷却過程で減少していたラジカルが 0 °C 付近から急激に増大し、そのまま温度低下に伴いさらに増加していく様子が確認でき、最大で 258 倍ものラジカルが生成していることが明らかとなった。これらの結果から、ゲルの冷却により分子鎖に応力が加わり、DABBF が解離してメカノクロミズムを示していることが示唆された。このメカノクロミズム挙動は分子量の異なる PEG、 $M_n = 200, 300, 600, 2000, 3000$  においても観測された。

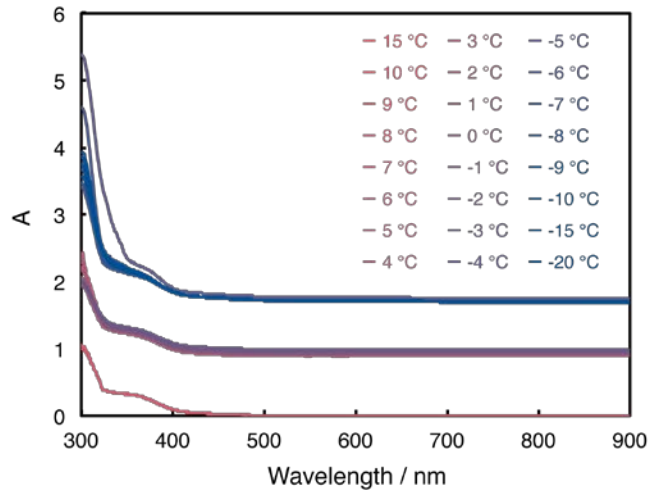
また、この定量測定ではゲル **3-1** 中の DABBF の濃度（120 時間膨潤時）が必要となるが、その算出のために測定した室温における 1,4-dioxane 中の体積膨潤度を Figure 6-9 に示す。ここでは、以降に測定する THF や anisole で膨潤させた値も示している。この体積膨潤度は乾燥状態の架橋高分子 **3-1** の密度を  $1 \text{ g/cm}^3$  と仮定して求めた。



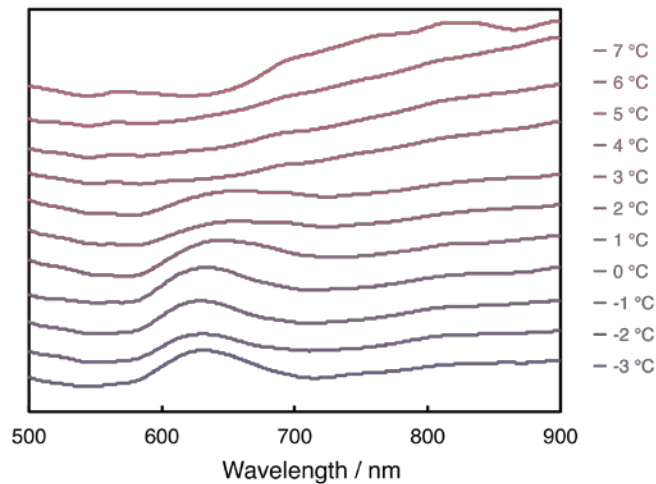
**Figure 6-9.** Volume changes of cross-linked polymer **3-1** in 1,4-dioxane, THF, and anisole at room temperature.

次にこのメカノクロミズムを冷却過程の UV-vis 吸収測定により評価した。Figure 6-10 には -20 ~ 15 °C の冷却過程の各温度において測定した 1,4-dioxane で膨潤したゲル **3-1** のスペクトルを、Figure 6-11 には Figure 6-10 を拡大した -3 ~ 7 °C の各温度のスペクトルを示す。冷却に伴い -4 °C と 7 °C の 2 度、スペクトルのベースラインが上昇した。これはゲル中の溶媒が結晶化したために光が透過し難くなったことが原因と考えられる。また Figure 6-11 から、1 度目の結晶化の後、3 °C 付近から 630 nm の吸収強度が増加することが分かった。低分子 DABBF の溶液において、熱により DABBF が解離して生成したラジカルが 500 ~ 600 nm の吸収を有し、青色を示すことが報告されており<sup>47-49</sup>、ゲル **3-1** におけるこの 630 nm の吸収強度の増大が DABBF 由来であるこ

とが示唆された。これらの結果から、溶媒の結晶化により分子鎖に応力が加わり、ゲル中の DABBF が解離していることが明らかとなった。



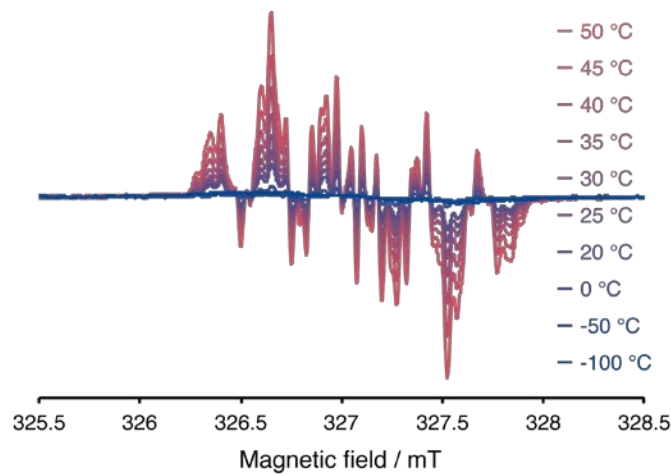
**Figure 6-10.** Absorption spectra of gel **3-1** swollen with 1,4-dioxane at different temperatures (-20 ~ 15 °C) in cooling process.



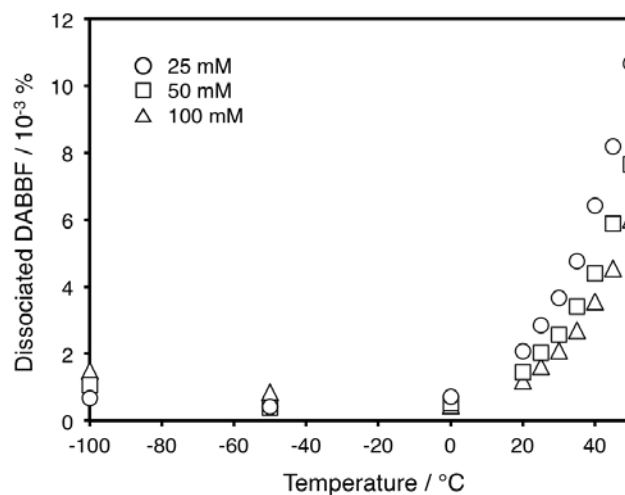
**Figure 6-11.** Absorption spectra of gel **3-1** swollen with 1,4-dioxane at different temperatures (-3 ~ 7 °C) in cooling process.

次にこのメカノクロミズムへの架橋の影響を、直鎖状高分子 **6-1** を測定することにより評価した。Figure 6-12 にゲル **3-1** 中の DABBF の濃度 37 mM と比較的近い濃度である、**6-1** の 50 mM 1,4-dioxane 溶液の冷却過程における各温度の ESR スペクトルを示す。これらスペクトルの  $g$  値

は 2.0039 と酸素ラジカルや炭素ラジカルの値であったことから、検出ラジカルが解離した DABBF 由来であることを確認したが、スペクトル強度は冷却に伴い減少するのみであった。このときの解離した DABBF の割合を Figure 6-13 に示したが、やはり冷却によるラジカルの増加は観測されず、また他の濃度においても、その挙動に殆ど変化は見られなかった。これらの結果より、凍結による溶媒の結晶化で分子鎖に誘起される力は架橋により効率的にゲル全体に伝わるのが明らかとなった。



**Figure 6-12.** ESR spectra of 50 mM 1,4-dioxane solution of linear polymer **6-1** at different temperatures (-100 ~ 50 °C) in cooling process.



**Figure 6-13.** The dissociated DABBF (%) in 1,4-dioxane solution of linear polymer **6-1** at different temperatures (-100 ~ 50 °C) in cooling process.

DABBF の結合解離エネルギー  $\Delta H$  やエントロピー変化  $\Delta S$  はゲル **3-1** 中と直鎖状高分子 **6-1** の溶液中において違いは見られないか、またその違いがメカノクロミズムに影響を及ぼしていないか、評価した。Figure 6-14 に 1,4-dioxane で膨潤したゲル **3-1** の van't Hoff plot を、Figure 6-15 に直鎖状高分子 **6-1** の 50 mM 1,4-dioxane 溶液の van't Hoff plot を示す。ともに直線で表すことができ、その傾きと切片に対応する  $\Delta H$  と  $\Delta S$  を算出し、Table 6-2 にまとめた。

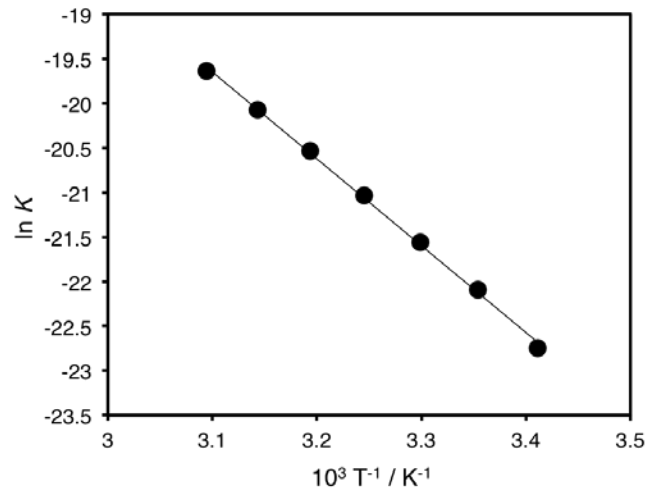


Figure 6-14. van't Hoff plot for gel **3-1** swollen in 1,4-dioxane.

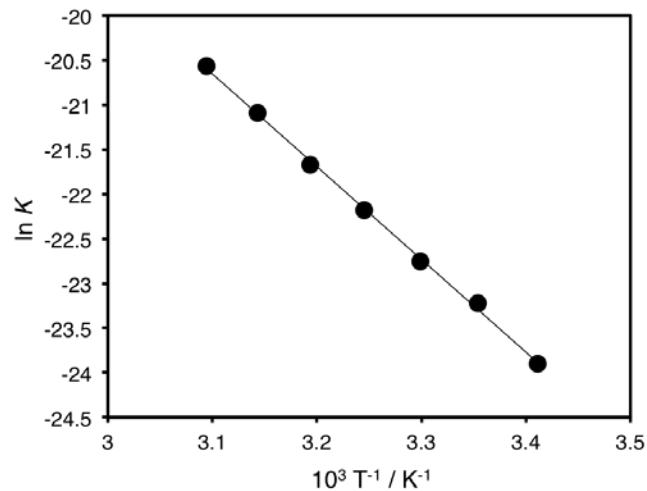


Figure 6-15. van't Hoff plot for 50 mM 1,4-dioxane solution of linear polymer **6-1**.

$\Delta H$  は低分子の溶液、直鎖状高分子の溶液、ゲルの順で小さな値を示しており、分子鎖が繋がるほど DABBF がエネルギー的に切れ易くなっていることが示唆された。これは前章でも考察したように、高分子鎖の運動性という物理的な影響によるものと考えられるが、今回その影響が

顕著に現れた。 $\Delta S$  に関しても低分子の溶液、直鎖状高分子の溶液、ゲルの順に減少しており、分子鎖が繋がることで熱的に切れ難くなっていることが示唆された。このように材料中のメカノフォアの状態を評価することは、これまでの報告では困難な、解離して安定ラジカルが生じる DABBF だからこそ可能となった結果と言える。

**Table 6-2.** Bond dissociation energies for DABBF in gel **3-1**, DABBF in linear polymer **6-1**, dihydric DABBF **2-4**, and tetrahydric DABBF **2-5** in 1,4-dioxane and entropy changes for the dissociation



















































	Conc. (mM)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta H$ Ave.	$\Delta S$ (cal/K·mol)	$\Delta S$ Ave.
Gel <b>3-1</b>	37		19.4		21.0
Linear polymer <b>6-1</b>	100	20.0		21.4	
	50	20.6	20.3	23.0	22.1
	25	20.4		22.0	
Dihydric DABBF <b>2-4</b>	200	21.4		26.7	
	100	22.4	21.3	29.7	25.9
	50	20.0		21.4	
Tetrahydric DABBF <b>2-5</b>	200	20.9		24.6	
	100	20.7	21.1	23.7	24.9
	50	21.6		26.4	

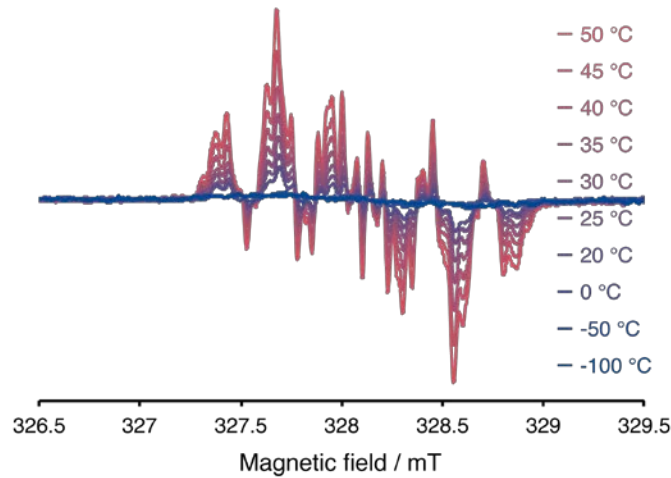
### 6.3.3 凍結誘起メカノクロミズムの溶媒の影響

ゲル **3-1** の凍結誘起のメカノクロミズムに対する溶媒の影響を検討した。Table 6-3 に種々の溶媒で膨潤した **3-1** の凍結誘起のメカノクロミズムの観察結果を示す。ここで、重量膨潤度  $Q$  は第3章の膨潤度測定で得られた5日間膨潤後の値、water との混合溶媒の融点は DSC 測定によって得られた値である。膨潤溶媒によってクロミズムを示すものと示さないものが観察された。そこで、クロミズムを示さなかった anisole と THF で膨潤したゲル **3-1** の冷却過程と  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  を ESR 測定により評価した。

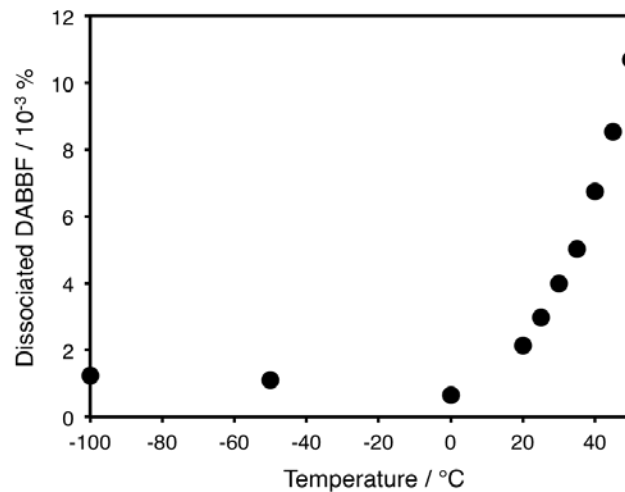
Figure 6-16 に anisole で膨潤したゲル **3-1** の冷却過程における各温度の ESR スペクトルを示すが、これらスペクトルの  $g$  値が 2.0038 と酸素ラジカルや炭素ラジカルの値であったことから、検出ラジカルが解離した DABBF 由来であることを確認した。50 °C から冷却に伴いスペクトル強度は減少したが、その後は融点 (-37 °C) 以下の -100 °C まで増大することはなかった。Figure 6-17 に示したこのときの各温度における解離した DABBF の割合からも確認することができた。

**Table 6-3.** Freezing-induced mechanochromism of gel **3-1** swollen with different solvents before (room temperature) and after freezing (liquid nitrogen temperature)

Solvent	m.p. (°C)	Q	Before	After
THF	-108.4	3.38		
DMSO/Water = 1/1 (v)	below -100	0.4		
Methanol	-97.7	1.48		
Acetone	-94.7	1.37		
<i>n</i> -Butanol	-88.6	0.81		
Ethyl acetate	-83.6	1.32		
Chloroform	-63.5	12.85		
DMF	-60.4	4.76		
DMF/Water = 1/1 (v)	-52.2 ~ -50.5	1.34		
1,1,2,2-Tetrachloroethane	-44	14.72		
Acetonitrile	-43.8	1.69		
Pyridine	-41.6	6.76		
Anisole	-37	2.8		
Acetic acid/Water = 1/1 (v)	-29.1	3.95		
Pyridine/Water = 1/1 (v)	-30.8 ~ -8.7	4.79		
Acetone/Water = 1/1 (v)	-17.9 ~ -12.9	2.42		
1,4-Dioxane/Water = 1/1	-15.9	2.92		
Water	0	1.05		
THF/Water = 1/1 (v)	3.2	4.63		
Benzene	5.5	1.49		
Cyclohexane	6.7	0.08		
1,4-Dioxane	11.8	4.16		
Acetic acid	16.7	6.65		
DMSO	18.5	4.37		
4'-Methoxyacetophenone	36	10.07		

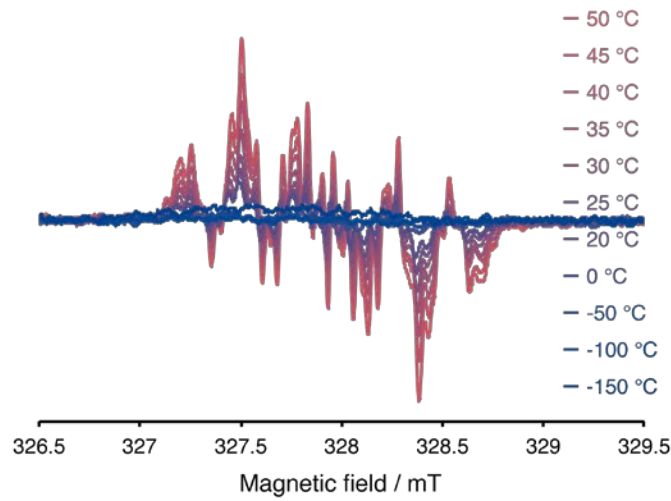


**Figure 6-16.** ESR spectra of gel **3-1** swollen with anisole at different temperatures (-100 ~ 50 °C) in cooling process.

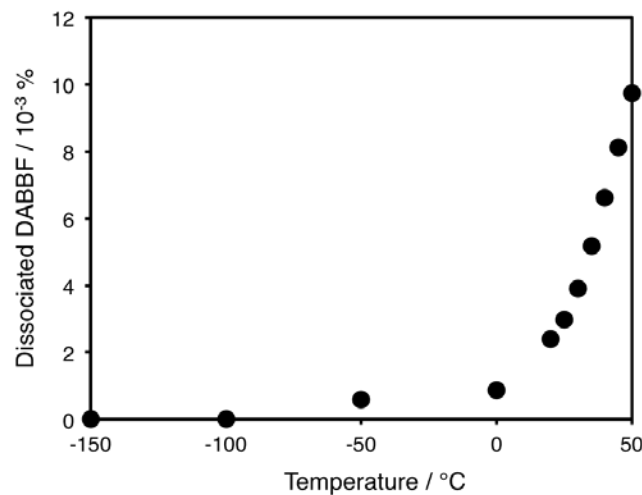


**Figure 6-17.** The dissociated DABBF (%) in gel **3-1** swollen with anisole at different temperatures (-100 ~ 50 °C) in cooling process.

同様に THF で膨潤したゲル **3-1** の冷却過程の各温度における ESR スペクトルとその結果得られた各温度の解離した DABBF の割合を Figure 6-18 と 6-19 に示す。これらスペクトルも  $g$  値は 2.0040 であり、解離した DABBF 由来のスペクトルであることを確認した。THF で膨潤した場合も、やはり 50 °C から冷却に伴いスペクトル強度は減少したが、その後は融点 (-108.4 °C) 以下の -150 °C まで増大することはなかった。



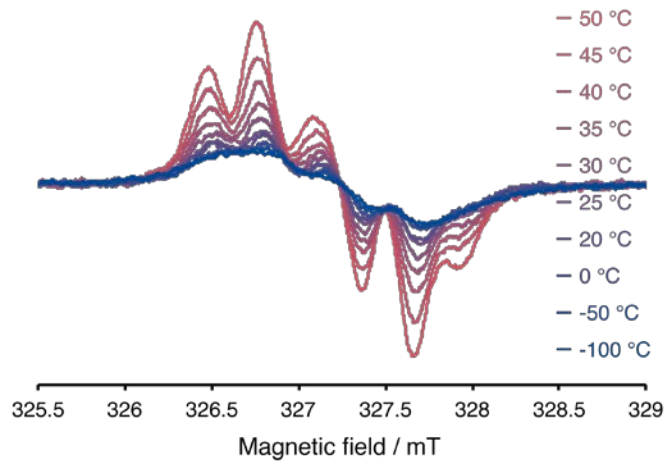
**Figure 6-18.** ESR spectra of gel **3-1** swollen with THF at different temperatures (-150 ~ 50 °C) in cooling process.



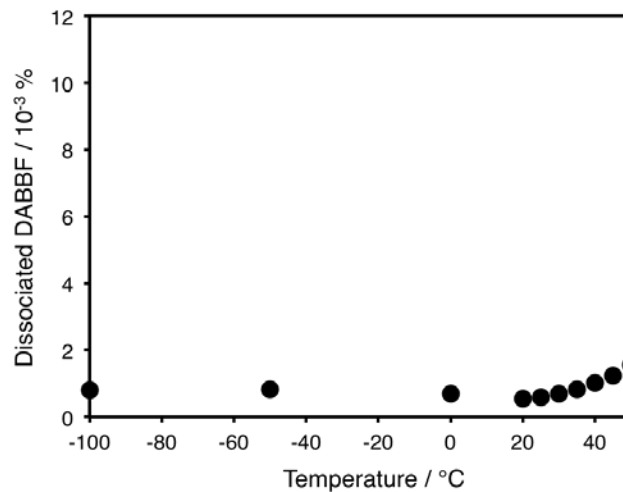
**Figure 6-19.** The dissociated DABBF (%) in gel **3-1** swollen with THF at different temperatures (-150 ~ 50 °C) in cooling process.

また、無溶媒の架橋高分子 **3-1** の冷却過程における ESR 測定も行ったが、冷却によりラジカルが増加することはなかった (Figure 6-20 と 6-21)。低温においてスペクトルがブロード化しているのは、 $T_g$  (-37 °C) 以下で分子鎖の運動性が減少し、それに伴いラジカルの運動性も減少したためである。これらの結果から、ゲル **3-1** の凍結により生じるメカノクロミズムが、やはり溶媒の結晶化に起因していること、また分子鎖に加わった力で DABBF が解離して青色を示しており、この現象で DABBF が解離するかどうかは膨潤溶媒に依存することが明らかとなった。





**Figure 6-20.** ESR spectra of cross-linked polymer **3-1** at different temperatures (-100 ~ 50 °C) in cooling process.



**Figure 6-21.** The dissociated DABBF (%) in cross-linked polymer **3-1** at different temperatures (-100 ~ 50 °C) in cooling process.

次に、このメカノクロミズムの溶媒依存性と $\Delta H$ や $\Delta S$ との関連性を評価した。Figure 6-22 と 6-23 には anisole と THF で膨潤したゲル **3-1** の van't Hoff plot を示している。ともに直線で表すことができ、その傾きと切片に対応する $\Delta H$ と $\Delta S$ を Table 6-4 にまとめた。その結果、メカノクロミズムを示すかどうかと $\Delta H$ や $\Delta S$ の値に関連性や傾向は全く見られなかった。このことからゲル **3-1** の凍結誘起のメカノクロミズムは DABBF の結合状態に依存しているのではなく、溶媒の結晶化に最も依存していることが明らかとなった。

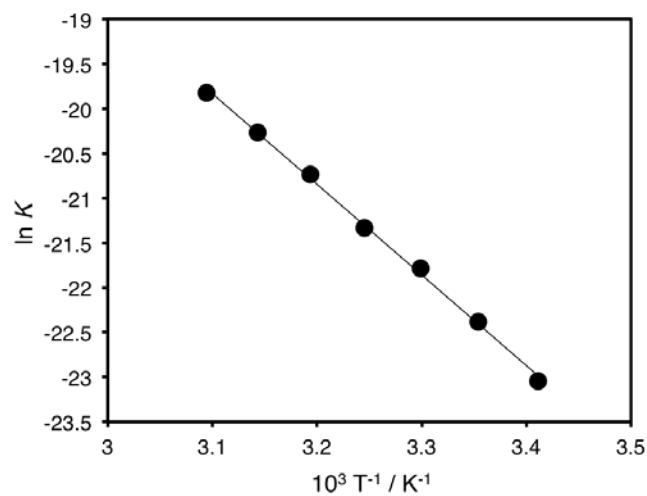


Figure 6-22. van't Hoff plot for gel 3-1 swollen with anisole.

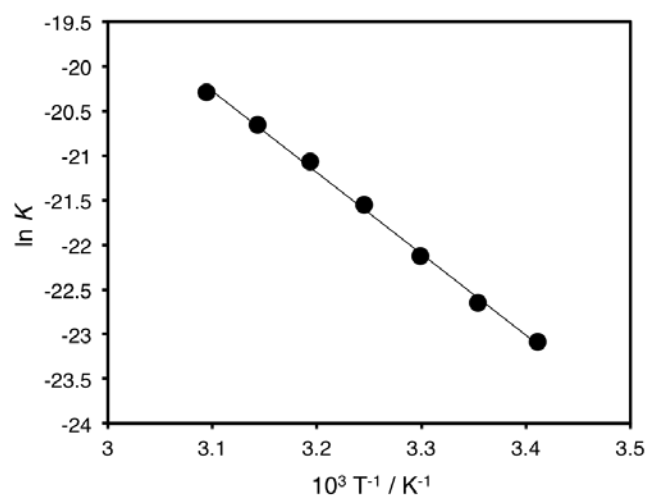
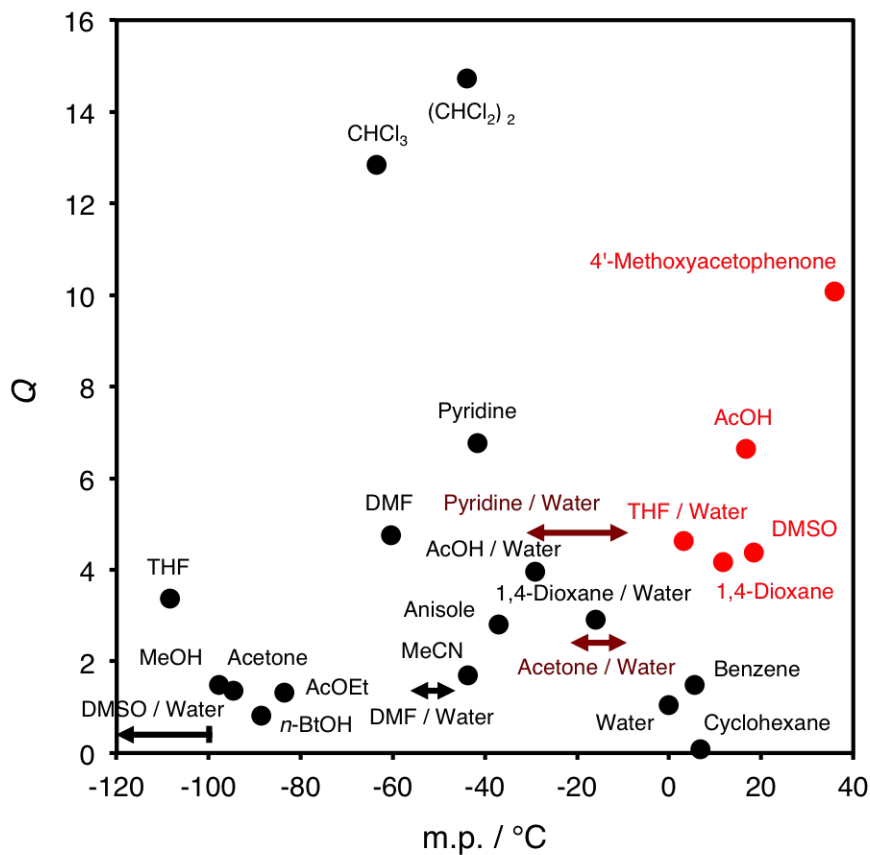


Figure 6-23. van't Hoff plot for gel 3-1 swollen with THF.

Table 6-4. Bond dissociation energies for DABBF in gel 3-1 swollen with 1,4-dioxane, anisole, and THF and entropy changes for the dissociation

Gel 3-1	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (cal/K·mol)
1,4-Dioxane	19.4	21.0
Anisole	20.1	23.0
THF	18.1	15.8

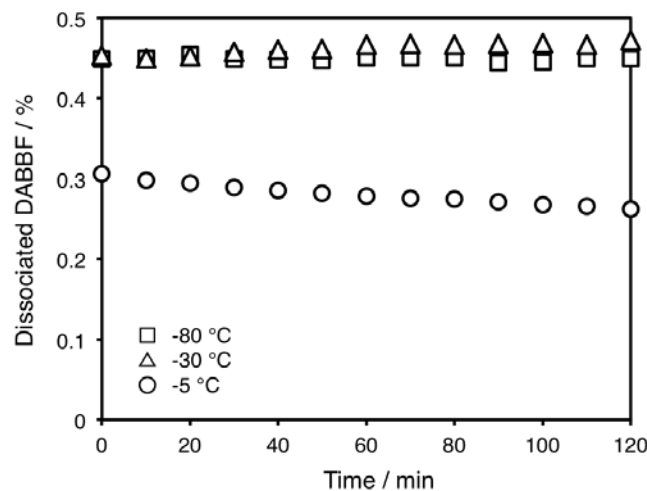
そこで、種々の溶媒で膨潤したゲル **3-1** の重量膨潤度とその膨潤溶媒の融点との関連性を評価した。Figure 6-24 では膨潤溶媒の融点に対するゲル **3-1** の重量膨潤度をプロットしているが、赤で示したプロットではメカノクロミズムが観察され、黒で示したプロットでは観察されなかった。結果として、膨潤度と融点とともに大きな溶媒においてメカノクロミズムが観測されることが分かった。この結果より、溶媒が架橋高分子中に十分に浸透し、かつ高い温度で結晶化することで DABBF は解離すると考えられる。つまり、低膨潤度では分子鎖との相互作用が弱いために結晶化で生じる力が小さく、低い温度では DABBF はエネルギー的により安定になるために切断に大きなエネルギーが必要になるので、これらの条件ではメカノクロミズムを示さなかったと思われる。したがって、凍結により分子鎖に誘起される力は通常の共有結合を切断するほど大きなものではなく、DABBF と溶媒がよく相互作用し、DABBF の結合が比較的切れ易いより高温の場合のみ、その応力で DABBF は解離するということが明らかとなった。



**Figure 6-24.** Relationship between swelling degrees of gel **3-1** and melting point of the swelling solvents: Black plots represent not showing mechanochromism and red plots represent showing mechanochromism.

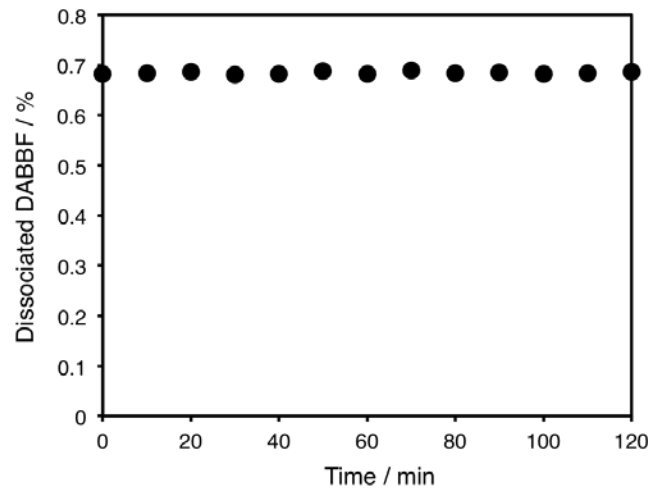
## 6.3.4 経時変化と繰り返し測定

凍結により一度生じたラジカルはどのような挙動を示すのか、各温度の経時変化を ESR 測定により定量的に評価した。Figure 6-25 には、25 °C から -80, -30, -5 °C の各温度に急冷した後の解離した DABBF の割合の経時変化を示している。-80 と -30 °C では急冷により殆ど同じ値を示したが、-80 °C においてその後変化を示さなかったのに対して、-30 °C においては僅かに増加する挙動が見られた。これは -30 °C において時間経過とともに未結晶の溶媒が結晶化したためであり、また -80 °C においては急冷による過冷却で不凍溶媒が生じたためにこの違いが見られたと思われる。これらの値と Figure 6-8 の値で差が生じているのは、冷却速度が異なるために急冷した今回の測定において、瞬間的に材料全体が結晶化し、より大きな力が生じたためと考えられる。一方で、-5 °C においては急冷により解離した DABBF の割合は -80 や -30 °C ほど小さくなく、また時間経過とともに減少する傾向が見られた。これはおそらく未結晶の溶媒が多く存在しており、分子鎖や DABBF が十分に動けるため、生じたラジカルが再結合することで示した挙動と思われる。

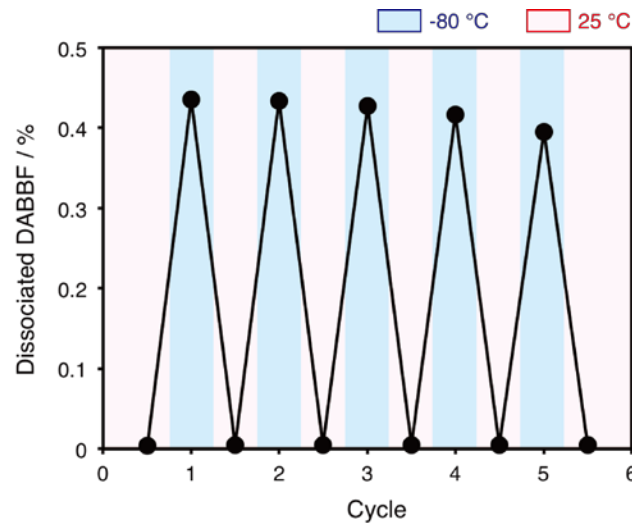


**Figure 6-25.** Time dependence of the dissociated DABBF (%) in gel 3-1 swollen with 1,4-dioxane at -80, -30, and -5 °C.

空気中においても経時変化を測定し、空気中での安定性を評価した。Figure 6-26 は 25 °C から -80 °C に急冷した後の解離した DABBF の割合の経時変化を示しているが、空気中においても DABBF が解離して生成したラジカルは減少しないことが明らかとなった。この要因としては生成したラジカルが酸素に対して通常の炭素ラジカルよりも反応し難い点や（トリフェニルラジカルの  $10^3$  倍不活性）<sup>45</sup>、溶媒が結晶化しているために酸素が浸透し難い点が考えられる。



**Figure 6-26.** Time dependence of the dissociated DABBF (%) in gel 3-1 swollen with 1,4-dioxane at -80 °C in air.



**Figure 6-27.** The dissociated DABBF (%) in gel 3-1 swollen with 1,4-dioxane in response to reversible temperature changes (-80 and 25 °C).

最後に、この凍結誘起のメカノクロミズムが何度も繰り返し可能であるのか、ESR 測定により定量的に評価した。Figure 6-27 には、-80 °C と 25 °C で繰り返し温度を変えた際の解離した DABBF の割合を示している。5 サイクル目でもラジカルは急増し、メカノクロミズムは繰り返し発現可能であることが確認できたが、サイクルが増えるにつれて多少減少する傾向が見られた。Figure 6-26 で-80 °C では空気中においてもラジカルは失活しなかったことから、結晶が溶解し始めた際にラジカルが失活していることが考えられた。もう一つの原因として、コンホマー

ションが変化することで効率的に DABBF へ力が伝わらなくなっていることが考えられるが<sup>40-42</sup>、高温では DABBF は黄変してしまうため、加熱して分子間の相互作用を切断するという検討は今回できなかった。

## 6.4 結言

本章では、第3章で合成した力学的刺激応答性の動的共有結合 DABBF を有する架橋高分子を用い、溶媒で膨潤したゲル状態において、凍結による溶媒の結晶化で分子鎖に誘起される応力を利用したメカノクロミズム挙動を見出し、評価した。

冷却過程の ESR 測定による定量評価や UV-vis 吸収測定による定性評価から、溶媒の結晶化で分子鎖に力が加わり、DABBF が解離してクロミズムを示すことを見出し、また同様の組成を有する直鎖状高分子の溶液と比較することで、架橋により力が材料全体の DABBF に効率よく伝わることを明らかにした。さらに、このメカノクロミズム現象が溶媒の種類、特に膨潤度と融点に強く依存することも見出した。つまり、分子鎖と膨潤溶媒がよく相互作用し、かつ DABBF の結合が切れ易いより高温において、溶媒が結晶化して力が伝わることで、凍結誘起のメカノクロミズム現象は顕著に観測されることが分かった。また、ESR 測定による定量評価により、材料中のメカノフォアである DABBF の結合状態を評価することに成功し、DABBF は分子鎖が繋がることでエネルギー的に切れ易くなることを明らかにした。

このように本章では、DABBF を有するゲルにおける凍結誘起のメカノクロミズム挙動を詳細に評価した。ラジカル機構でメカノクロミズムを示す高分子材料はこれまでなく、ラジカル機構であるため、材料中のメカノフォアの状態をその場で知ることができる。また、今回評価した架橋高分子やゲルは巨視的な力、例えば引張や圧縮、剪断ではメカノクロミズムを示さないことも確認しており、溶媒の結晶化により誘起される力は他の応力よりも効率的に DABBF に伝達することも明らかとなった。DABBF のようにメカノクロミズムを示し、また穏和な温度で結合組み換え可能であれば、小さな損傷は自らで修復し、差し迫った致命的で大きな損傷は我々に知らせてくれる、損傷検知と自己修復を両立した夢の材料が実現可能になると期待している。

## 6.5 参考文献

1. A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
2. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, Lucia Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413–447.
3. M. K. Beyer, H. C.-Schaumann, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921–2948.
4. M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755–5798.
5. J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4460–4462.
6. K. L. Berkowski, S. L. Potisek, C. R. Hickenboth, J. S. Moore, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8975–8978.
7. S. S. Sheiko, F. C. Sun, A. Randall, D. Shirvanyants, M. Rubinstein, H.-I. Lee, K. Matyjaszewski, *Nature* **2006**, *440*, 191–194.
8. J. N. Brantley, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *Science* **2011**, *333*, 1606–1609.
9. H. M. Klukovich, T. B. Kouznetsova, Z. S. Kean, J. M. Lenhardt, S. L. Craig, *Nature Chem.* **2012**, *5*, 110–114.
10. M. B. Larsen, A. J. Boydston, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8189–8192.
11. S. S. M. Konda, J. N. Brantley, B. T. Varghese, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, D. E. Makarov, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12722–12729.
12. Z. S. Kean, Z. Niu, G. B. Hewage, A. L. Rheingold, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13598–13604.
13. A. Piermattei, S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 133–137.
14. R. T. M. Jakobs, R. P. Sijbesma, *Organometallics* **2012**, *31*, 2476–2481.
15. R. T. M. Jakobs, S. Ma, R. P. Sijbesma, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 613–616.
16. A. L. B. Ramirez, Z. S. Kean, J. A. Orlicki, M. Champhekar, S. M. Elsagr, W. E. Krause, S. L. Craig, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 757–761.
17. C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, S. R. Wilson, *Nature* **2007**, *446*, 423–427.
18. K. M. Wiggins, J. N. Brantley, C. W. Bielawski, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 623–626.
19. B. R. Crenshaw, C. Weder, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4717–4724.
20. B. R. Crenshaw, C. Weder, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9581–9589.



21. B. R. Crenshaw, M. Burnworth, D. Khariwala, A. Hiltner, P. T. Mather, R. Simha, C. Weder, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2400–2408.
22. S. Bao, J. Li, K. I. Lee, S. Shao, J. Hao, B. Fei, J. H. Xin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4625–4631.
23. S. H. Foulger, P. Jiang, A. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato, D. E. Dausch, S. Grego, B. R. Stoner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 685–689.
24. M. A. Haque, G. Kamita, T. Kurokawa, K. Tsujii, J. P. Gong, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5110–5114.
25. D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
26. Y. Chen, A. J. H. Spiering, S. Karthikeyan, G. W. M. Peters, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Nature Chem.* **2012**, 559–562.
27. E. Ducrot, Y. Chen, M. Bulters, R. P. Sijbesma, C. Creton, *Science* **2014**, *344*, 186–189.
28. S.-Y. Cho, J.-G. Kim, C.-M. Chung, *Sens. Act. B Chem.* **2008**, *134*, 822–825.
29. N. Bruns, K. Pustelny, L. M. Bergeron, T. A. Whitehead, D. S. Clark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5666–5669.
30. J. Sohma, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 451–596.
31. C. K. Lee, D. A. Davis, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, P. V. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16107–16111.
32. G. R. Gossweiler, G. B. Hewage, G. Soriano, Q. Wang, G. W. Welshofer, X. Zhao, S. L. Craig, *ACS Macro Lett.* **2014**, 216–219.
33. C. M. Kingsbury, P. A. May, D. A. Davis, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8381–8388.
34. S. L. Potisek, D. A. Davis, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13808–13809.
35. S. Jiang, L. Zhang, T. Xie, Y. Lin, H. Zhang, Y. Xu, W. Weng, L. Dai, *ACS Macro Lett.* **2013**, 705–709.
36. C. K. Lee, C. E. Diesendruck, E. Lu, A. N. Pickett, P. A. May, J. S. Moore, P. V. Braun, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2690–2694.
37. K. B. Åbbas, R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 553–564.
38. K. B. Åbbas, T. Kirschner, R. S. Porter, *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 361–367.
39. V. Lozinsky, L. Domotenko, E. Vainerman, A. Mamtsis, S. Rogozhin, *Polym. Bull.* **1986**, *15*, 333–340.
40. T. Q. Nguyen, *Polym. Deg. Stab.* **1994**, *46*, 99–111.

41. V. Zysman, T. Q. Nguyen, H.-H. Kausch, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1257–1269.
42. R. Qian, J. Shen, N. Bei, C. Bai, C. Zhu, X. Wang, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2165–2174.
43. S. Wang, X. Yan, J. Ding, M. Liu, R. Cheng, C. Wu, R. Qian, *J. Macromol. Sci. B Phys.* **1997**, *36*, 187–194.
44. H. Yang, R. Cheng, H. Xie, Z. Wang, *Polymer* **2005**, *46*, 7557–7562.
45. F. Gu, H. Bu, Z. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2597–2600.
46. F. Gu, H. Bu, Z. Zhang, *Polymer* **2000**, *41*, 7605–7609.
47. J. C. Scaiano, A. Martin, G. P. A. Yap, K. U. Ingold, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 899–901.
48. M. Frenette, C. Aliaga, E. Font-Sanchis, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2579–2582.
49. M. Frenette, P. D. MacLean, L. R. C. Barclay, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16432–16433.

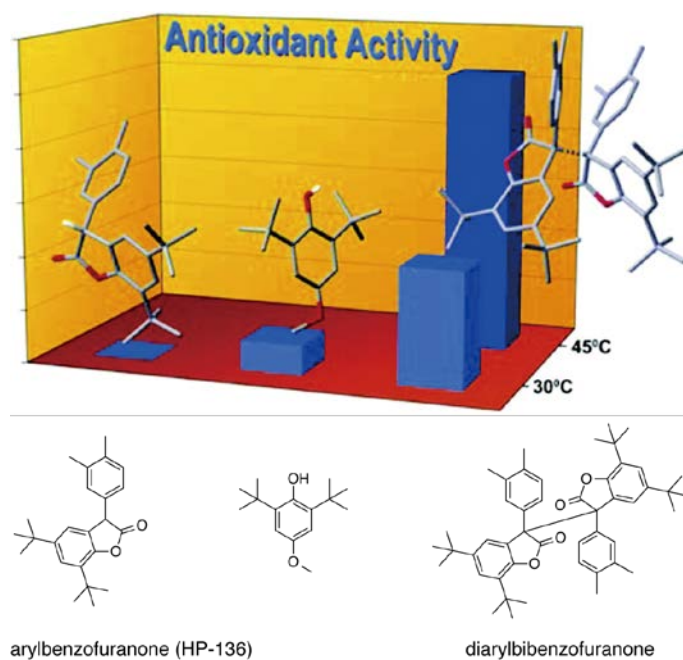
## 第7章

# 室温・空气中で駆動可能な 動的共有結合を有する架橋高分子の ラジカル重合法による調製

## 7.1 緒言

第3章から第6章までは、室温で均一解離・結合の平衡状態にある動的共有結合ユニット、diarylbibenzofuranone (DABBF) を有する架橋高分子を水酸基とイソシアネート基の重付加反応により一段階で合成した<sup>1,2</sup>。この重合法は、重合可能官能基の修飾が簡便であることや、重合機構がDABBFの影響を受けないなどの理由で用いてきたが、DABBFのより広範な応用を考慮すると、工業的に重要な連鎖重合、特に汎用的なラジカル重合による合成とその知見はDABBFの可能性を広げるためにも必要不可欠である。

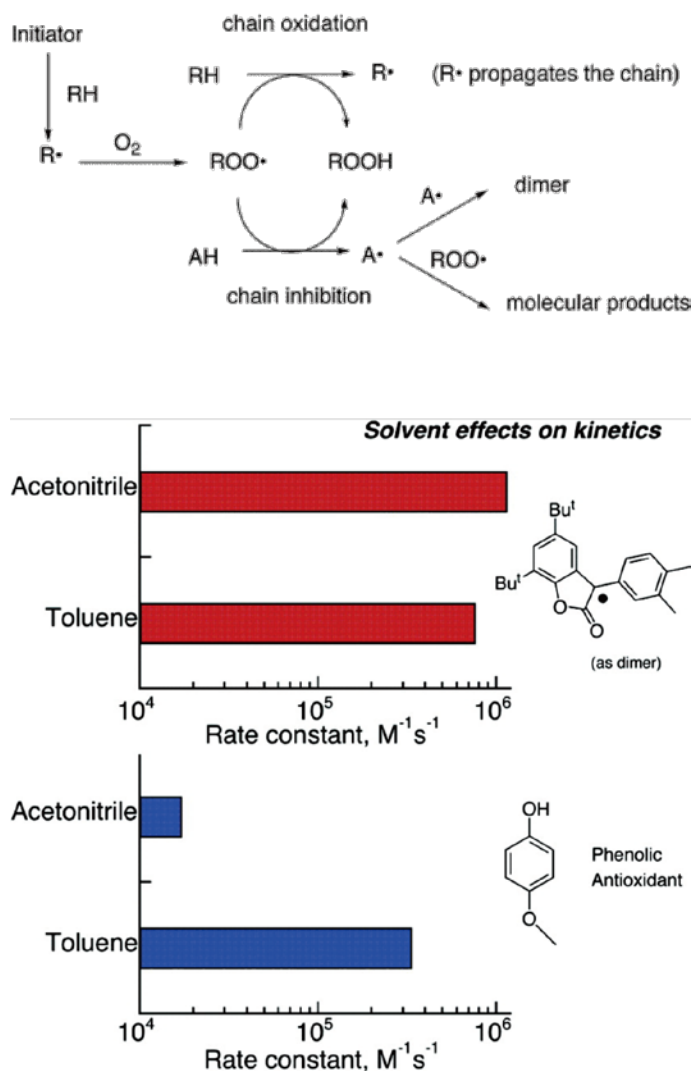
しかしながら、従来、DABBFは材料中に生成したラジカルをトラップする抗酸化剤として研究が行われてきた。既存の抗酸化剤を凌駕し、生体のビタミンEにも匹敵する抗酸化特性をDABBFが示すことも報告されている<sup>3</sup>。そのため、DABBFがラジカル重合において開始剤や成長末端を失活させることは容易に想像でき、DABBF存在下でのラジカル重合は困難であると考えられる。しかし、DABBFは通常の抗酸化剤にはない特性、高温ほど解離した割合が増加して抗酸化特性が向上する性質を有しており<sup>4</sup>、これを利用してDABBFが平衡状態にない低温であれば、ラジカル重合が進行する可能性はある (Figure 7-1)。



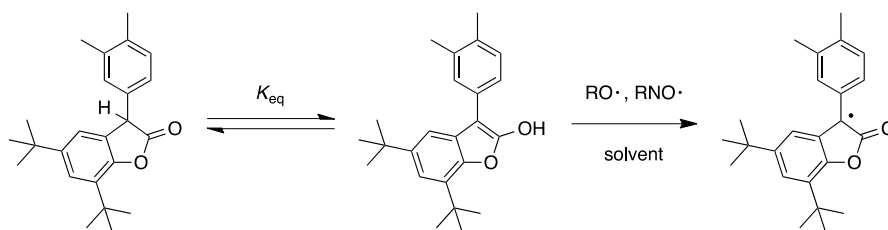
**Figure 7-1.** Antioxidant activity of arylbenzofuranone (HP-136), 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, and diarylbibenzofuranone at 30 and 45 °C.<sup>3</sup>

また、DABBFの前駆体 arylbenzofuranone (ABF) も優れた抗酸化特性を示し (プロトンを放出

して生成した ABF ラジカルや DABBF も抗酸化特性を示すため)、実用化された実績があるが、その特性は DABBF に大きく劣ることが報告されている (Figure 7-1) <sup>3,5</sup>。さらに、ABF のプロトン放出はエノール体支配的であるため、フェノール系抗酸化剤と同様、溶媒の極性に大きく依存する <sup>6</sup>。一般に 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluene (BHT) に代表されるフェノール系抗酸化剤では、抗酸化剤が放出したプロトンと過酸化ラジカルが反応して自動酸化が停止するため、水素受容性の溶媒中では抗酸化特性が低下することが知られているが、DABBF は解離して生成したラジカルが過酸化ラジカルと反応するため、抗酸化能が溶媒の極性に依存しないことが分かっている (Figure 7-2) <sup>4</sup>。これらの点から、DABBF ではなく ABF を用いて、特に極性溶媒中であれば ABF の抗酸化特性が極めて低いいため、ラジカル重合が可能になると考えられる。



**Figure 7-2.** Autoxidation mechanism and solvent dependence (effects) on antioxidant activity of diarylbibenzofuranone.<sup>4</sup>



**Scheme 7-1.** Equilibrium between keto form and enol form of arylbenzofuranone (HP-136) and hydrogen abstraction from the enol form.

そこで本章では、以下の2つのアプローチから、ラジカル重合法を用いた DABBF を有する架橋高分子の合成を行った。1. ラジカル重合可能な官能基を2つ有する DABBF を用いて、低温においてフリーラジカル重合を行う。2. ラジカル重合可能な官能基を1つ有する ABF を用いて、極性溶媒中でフリーラジカル重合を行った後、ABF の二量化により架橋する。どちらの手法でも主鎖には汎用高分子となる methyl methacrylate (MMA) をモノマーとして使用し、後者の手法では 0, 40, 60 °C の各温度において重合を実施し、それらを比較、検討した。

## 7.2 実験

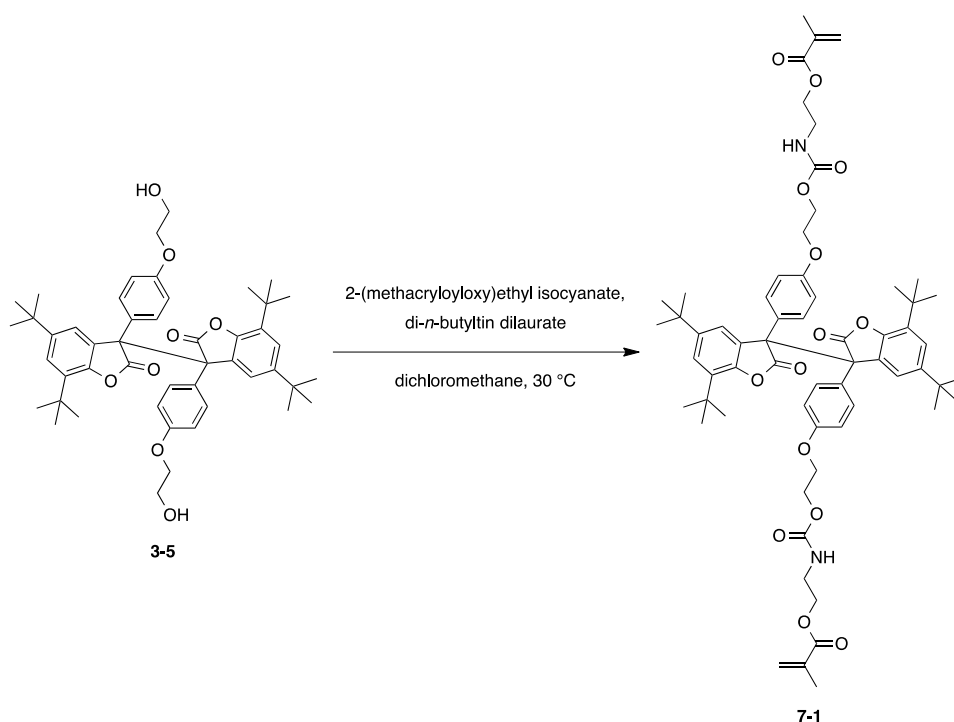
**Materials.** 合成で使用した全ての溶媒や試薬は、以下の会社より購入後、特に記述のない限りは精製せずに使用した。シグマアルドリッチ、和光純薬工業、東京化成工業、関東化学、キシダ化学。Methyl methacrylate (MMA) と *N,N*-dimethylformamide (DMF) は水素化カルシウム存在下、減圧蒸留により精製した。

**Measurements.** <sup>1</sup>H-NMR 測定は 300 MHz JEOL spectrometer を用いて、tetramethylsilane を内部標準とした chloroform-*d* (CDCl<sub>3</sub>) 溶液で 25 °C において実施した。IR 測定は Perkin-Elmer Spectrum One infrared spectrometer を用いて、KBr 薄膜を調製して実施した。Gel permeation chromatography (GPC) 測定はガードカラム (TOSOH TSK guard column Super H-L) とカラム (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, 2500)、示差屈折率検出器、UV-vis 検出器付属の TOSOH HLC-8220 GPC system を用いて、40 °C で実施した。Tetrahydrofuran (THF) を溶媒として用い、0.6 ml/min の流速で、また分子量の校正には標準物質として polystyrene (PS,  $M_n = 4920\text{--}3000000$ ;  $M_w/M_n = 1.02\text{--}1.03$ ) を使用して測定を行った。Differential scanning calorimetry (DSC) 測定は SII Nanotechnology DSC6220 を用いて、10 °C/min の昇温速度で実施した。

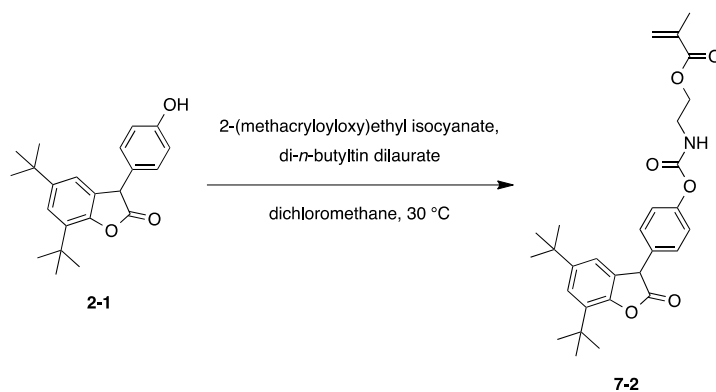
### 7.2.1 ラジカル重合可能な官能基を有する DABBF と ABF の合成

第3章で合成した DABBF **3-5** を用いて、両末端にメタクリロイル基を有する DABBF **7-1** を合成した (Scheme 7-2)。同様に第2章で合成した ABF **2-1** を用い、メタクリロイル基を1つ有する ABF **7-2** を合成した (Scheme 7-3)。

**Diarylbibenzofuranone 7-1.** Diarylbibenzofuranone **3-5** (1.98 g, 2.59 mmol) を入れたナスフラスコを N<sub>2</sub> 置換した後、dichloromethane (12 ml) と 2-(methacryloyloxy)ethyl isocyanate (0.80 ml, 5.66 mmol)、di-*n*-butyltin dilaurate (0.02 ml, 0.03 mmol) を N<sub>2</sub> 下で加えて 30 °C で 34 時間攪拌して反応させた。反応溶液を濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate/hexane = 3/1, v/v) により精製し、chloroform と hexane により再結晶することで、黄色固体 diarylbibenzofuranone **7-1** を得た (2.64 g, 95% yield)。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  ppm 1.03–1.50 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.52 (d,  $J = 8$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.18–4.25 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.44 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.07 (br, 2H, NH), 5.58 (s, 2H, vinyl proton), 6.11 (s, 2H, vinyl proton), 6.81–7.29 (m, 12H, aromatic). FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3590–3380, 3080, 2960–2870, 1800, 1740–1700, 1640–1610, 1510, 1250, 1180, 1080, 900.



**Scheme 7-2.** Synthetic route to dimethacryloyloxy DABBF **7-1**.



**Scheme 7-3.** Synthetic route to monomethacryloyloxy ABF **7-2**.

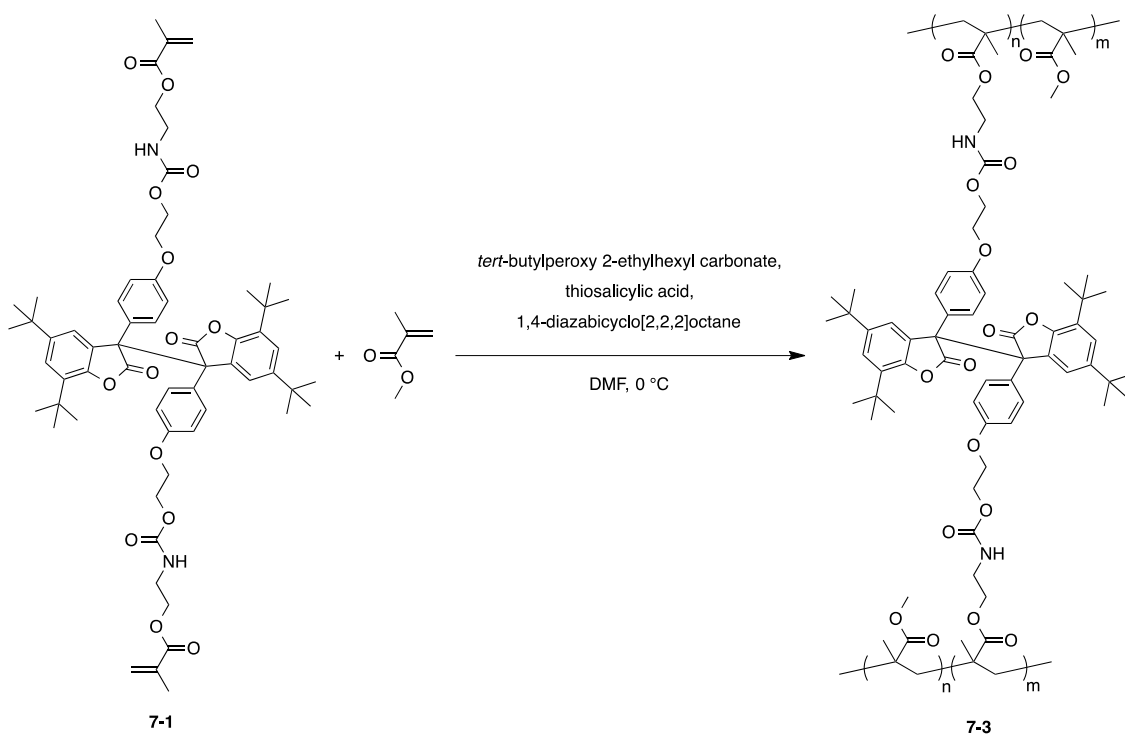
**Arylbenzofuranone 7-2.** Arylbenzofuranone **2-1** (10.5 g, 31.0 mmol) を入れたナスフラスコを  $N_2$  置換した後、dichloromethane (60 ml) と 2-(methacryloyloxy)ethyl isocyanate (8.80 ml, 62.2 mmol)、di-*n*-butyltin dilaurate (0.02 ml, 0.03 mmol) を  $N_2$  下で加えて 30 °C で 24 時間攪拌して反応させた。反応溶液を濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ethyl acetate/hexane = 2/1, v/v) により精製し、chloroform と hexane により再結晶することで、白色固体 arylbenzofuranone **7-2** を得た (14.0 g, 91% yield)。 $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): □ / ppm 1.30 (s, 9H,  $CH_3$ ), 1.43 (s, 9H,  $CH_3$ ), 1.97



(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.60 (td, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.31 (t, *J* = 5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.83 (s, 1H, CH), 5.32–5.33 (br, 1H, NH), 5.63 (s, 1H, vinyl proton), 6.16 (s, 1H, vinyl proton), 7.07 (s, 1H, aromatic), 7.14 (d, *J* = 9 Hz, 2H, aromatic), 7.25 (d, *J* = 9 Hz, 2H, aromatic), 7.33 (s, 1H, aromatic). FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3590–3350, 3040, 2960–2870, 1810–1800, 1740–1720, 1640, 1500, 1220, 1170, 1080, 900.

## 7.2.2 ラジカル重合可能な官能基を有する DABBF を用いたフリーラジカル重合

DABBF **7-1**/MMA = 1/19 の条件で、*tert*-butylperoxy 2-ethylhexyl carbonate (TBEC) を開始剤として、0 °C、DMF 中でラジカル重合を行った (Scheme 7-4)。



**Scheme 7-4.** Synthetic route to cross-linked polymer **7-3**.

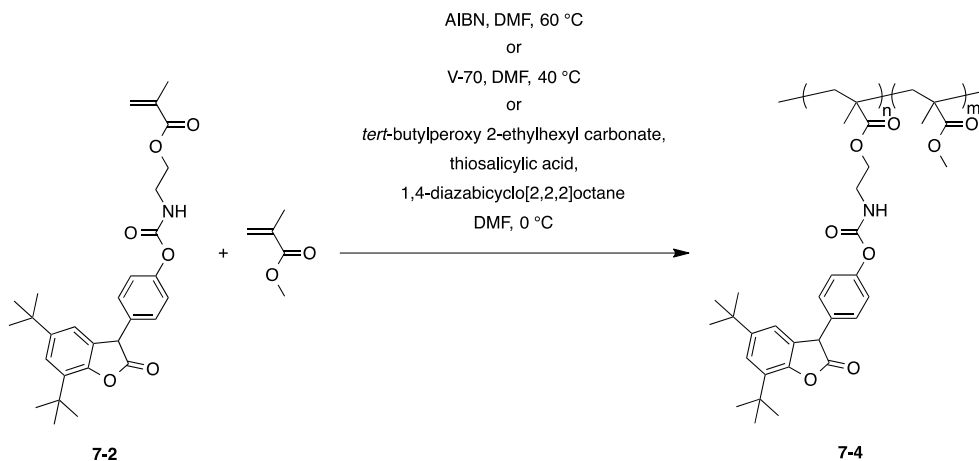
**Cross-linked polymer 7-3.** Diarylbibenzofuranone **7-1** (0.50 g, 0.47 mmol) と MMA (0.94 ml, 8.86 mmol) の DMF 溶液をガラス管に調製して凍結脱気した。そこに凍結脱気した TBEC (8.70 mg, 0.04 mmol) の DMF 溶液と thiosalicylic acid (8.00 mg, 0.05 mmol) の DMF 溶液、1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (0.89 mg, 7.90 μmol) の DMF 溶液を N<sub>2</sub> 下に加え、封管して 0 °C で 120 時間反応させた。DABBF **7-1**/MMA = 1/19、initiator/MMA = 1/250、DMF/MMA = 1/1 (v/v) となるように溶液を調製した (DMF は全体で 0.94 ml)。反応溶液は過剰量の methanol に再沈殿した後、

沈殿物を濾過し、減圧乾燥することで白色固体の目的物を得た (6.50 mg, 0.47% yield)。

### 7.2.3 ラジカル重合可能な官能基を有する ABF を用いたフリーラジカル重合

以下の3つの開始剤と温度にて、ABF **7-2** と MMA のラジカル共重合を行った (Scheme 7-5)。

1. ABF **7-2**/MMA = 1/9, 1/4, 1/1, 1/0 の条件で、2,2'-azodiisobutyronitrile (AIBN) を開始剤として、60 °C、DMF 中で重合した。
2. ABF **7-2**/MMA = 1/9, 1/4, 1/1, 1/0 の条件で、2,2'-azobis(4-methoxy-2.4-dimethylvaleronitrile) (V-70) を開始剤として、40 °C、DMF 中で重合した。
3. ABF **7-2**/MMA = 1/9, 1/4, 1/1 の条件で、TBEC を開始剤として、0 °C、DMF 中で重合した。

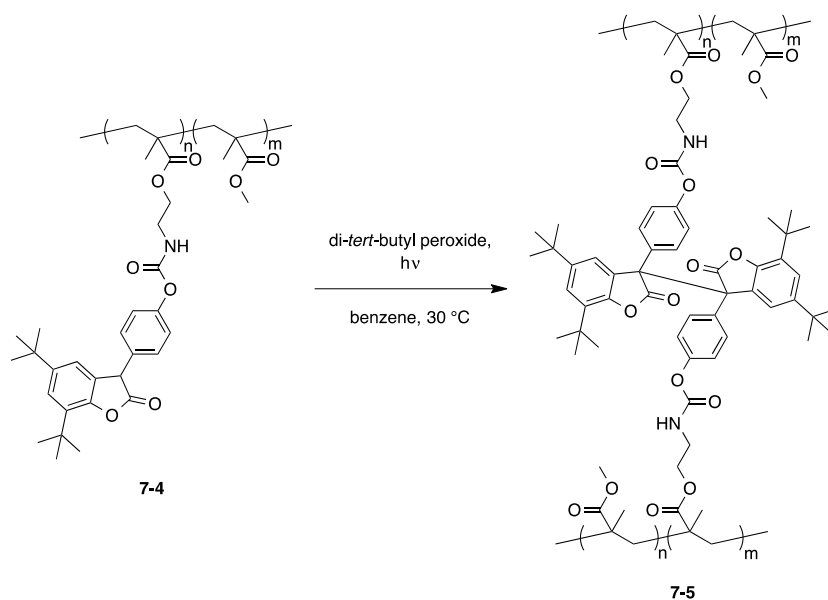


Scheme 7-5. Synthetic route to polymer **7-4**.

**Polymer 7-4.** Arylbenzofuranone **7-2** (0.13 g, 0.26 mmol) と MMA (0.25 mL, 2.35 mmol)、V-70 (2.41 mg, 7.83  $\mu$ mol) の DMF (0.25 ml) 溶液を、ABF **7-2**/MMA = 1/9、initiator/MMA = 1/300、DMF/MMA = 1/1 (v/v) となるようにガラス管に調製した。凍結脱気した後、封管して 40 °C で 72 時間反応させた。反応溶液は過剰量の methanol に再沈殿した後、沈殿物を濾過し、減圧乾燥することで白色固体の高分子 **7-4** を得た (144 mg, 40% yield)。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  / ppm 0.70–1.22 (br,  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 1.23–1.50 (br, CH<sub>3</sub>), 1.70–2.10 (br, CH<sub>2</sub>), 3.40–3.80 (br, CH<sub>2</sub>), 4.13 (br, NH), 4.84 (s, CH), 7.07–7.32 (m, aromatic). FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3380, 2990, 2950–2840, 1810–1800, 1740–1720, 1610, 1500–1440, 1270–1240, 1150, 1070, 990, 900, 750.

## 7.2.4 側鎖に ABF を有する高分子の架橋反応

合成した ABF を側鎖に有する高分子 **7-4** を benzene に溶解させ、di-*tert*-butyl peroxide を加えた後、UV 光を照射して 30 °C で反応させた (Scheme 7-6)。



**Scheme 7-6.** Synthetic route to cross-linked polymer **7-5**.

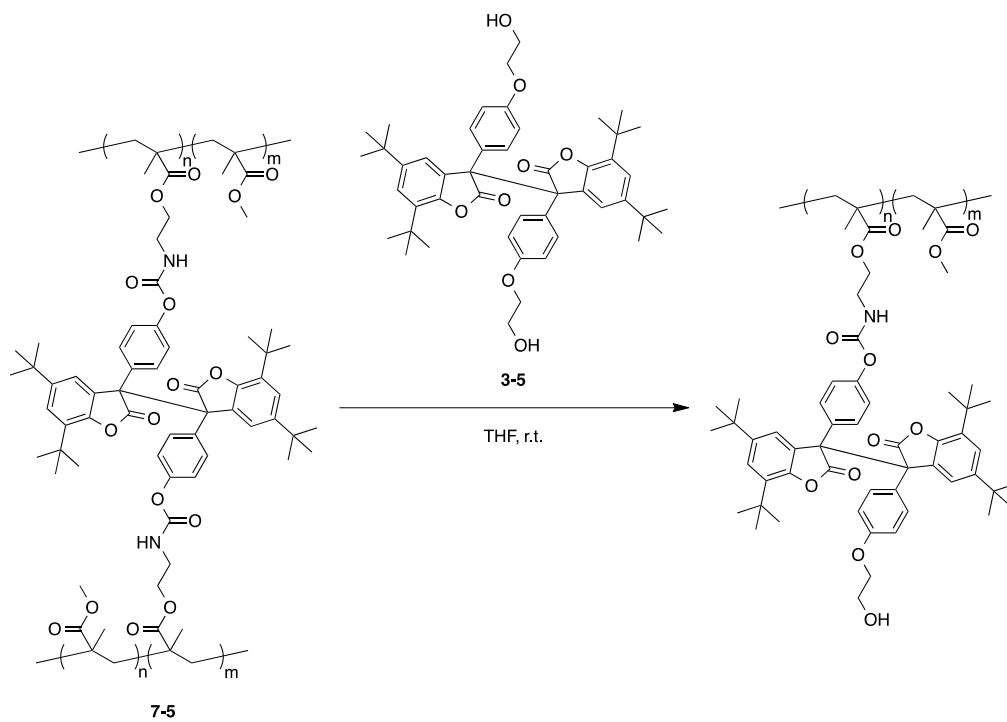
**Cross-linked polymer 7-5.** 高分子 **7-4** (50 mg,  $M_n = 22300$ ,  $M_w/M_n = 1.81$ , ABF **7-2**/MMA = 1/8.78) と di-*tert*-butyl peroxide (0.10 ml, 0.55 mmol)、benzene (0.51 ml) をナスフラスコに入れ、30 °C において UV 光を 120 分間照射した。得られたゲルを過剰量の benzene で洗浄し、凍結乾燥することで白色固体の架橋高分子 **7-5** を得た (52 mg, 104% yield)。

## 7.2.5 脱架橋反応

合成した架橋高分子 **7-5** 中の DABBF が室温・空气中で平衡状態にあることを確認するため、脱架橋反応を行った (Scheme 7-7)。合成した架橋高分子 **7-5** 中の DABBF に対して 20 倍等量の DABBF **3-5** を溶解させた tetrahydrofuran (THF) 溶液に架橋高分子 **7-5** を加えて、攪拌して室温で反応させた。

**De-cross-linking reaction.** Diarylbibenzofuranone **3-5** (架橋高分子 **7-5** 中の DABBF に対して 20

倍等量) を溶解させた THF 溶液 (4.48 ml) に架橋高分子 **7-5** (20 mg) を浸漬し、室温・空气中にて攪拌して反応させた。240 時間後、反応溶液を GPC 測定と  $^1\text{H-NMR}$  測定により解析した。



**Scheme 7-7.** De-cross-linking reaction of cross-linked polymer **7-7**.

### 7.3 結果と考察

#### 7.3.1 ラジカル重合可能な官能基を有する DABBF と ABF の合成

各目的物の生成は  $^1\text{H-NMR}$  測定と FT-IR 測定により確認することができた。ABF **2-1** の原料である 2,4-di-*tert*-butylphenol と 4-hydroxymandelic acid から DABBF **7-1** と ABF **7-2** までの全体の収率はそれぞれと 24%と 57%であった。

メタクリロイル基を有するイソシアネートと DABBF **3-5**、ABF **2-1** との反応はそれぞれ定量的に進行し、収率よく目的物を得ることができた。

#### 7.3.2 ラジカル重合可能な官能基を有する DABBF を用いたフリーラジカル重合

5日間反応後、精製して白色粉末を得た (Figure 7-3)。この粉末が溶媒に不溶であったことから架橋高分子であることは確認したが、収率は 0.47%と極めて低く、また重合時の濃度はバルクの架橋体を得るのに十分に高い濃度であったことから、DABBF がラジカル重合を阻害していることが考えられた。したがって、低温であっても DABBF モノマーのラジカル重合は困難であることが明らかとなった。



Figure 7-3. Photographs of cross-linked polymer **7-3** dried and swollen with anisole.

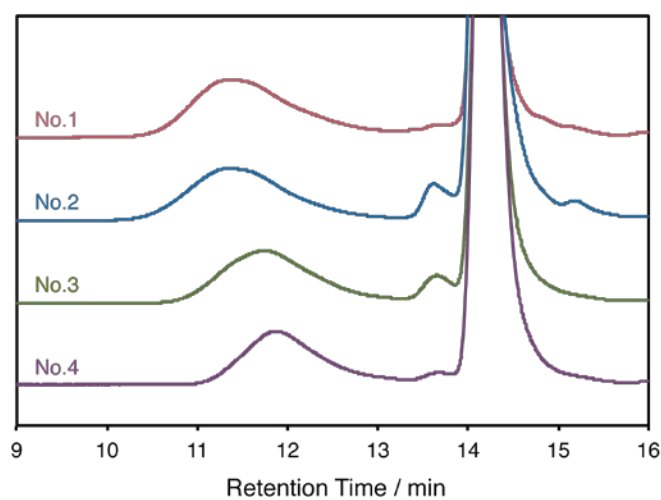
#### 7.3.3 ラジカル重合可能な官能基を有する ABF を用いたフリーラジカル重合

ABF を有する高分子 **7-4** を様々な組成で得ることができた。Table 7-1 には得られた高分子 **7-4** の反応の条件や転化率、収率、組成比、数平均分子量、分子量分布をまとめている。特に低温では高分子量体を得ることができた。しかし、低温の重合においては一部溶媒に不溶の成分が見られ、また得られた高分子の組成も仕込み比と大きく異なることが分かった。このことから、低温では架橋あるいは分岐により分子量が大きくなっている可能性が示唆された。

**Table 7-1.** Initiator, reaction temperature, conversion, yield, copolymer composition ratio of ABF 7-2/MMA,  $M_n$ , and  $M_w/M_n$  of copolymerization of polymer 7-4

No.	Initiator	Temp. (°C)	Conv. (%)	Yield (%)	ABF / MMA	$M_n$	$M_w/M_n$
1	AIBN	60	36.5	28.9	1 / 9.03	20,700	1.83
2	AIBN	60	10.6	4.8	1 / 4.11	24,400	1.44
3	AIBN	60	6.5	6.8	1 / 0.50	15,900	1.27
4	AIBN	60	-	2.5	1 / 0	14,400	1.19
5	V-70	40	53.9	39.6	1 / 8.78	22,300	1.81
6	V-70	40	33.3	22.6	1 / 3.26	19,000	1.61
7	V-70	40	12.5	-	-	-	-
8	V-70	40	4.7	3.9	1 / 0	12,300	1.39
9	TBEC	0	21.8	14.4	1 / 15.9	47,700	2.13
10	TBEC	0	9.5	3.1	1 / 5.28	34,300	1.75
11	TBEC	0	11.7	1.0	1 / 0.60	39,700	1.97

また、どの温度においても ABF の割合が増加するほど転化率、収率、分子量が減少する傾向が見られた。ABF やプロトンを放出した ABF ラジカルが成長ラジカルをトラップした可能性がある。全ての反応溶液の GPC 測定において、分子量 1000 程度にピークが見られたことから、特に重合初期において ABF や ABF ラジカルが成長ラジカルをトラップした、あるいは水素を放出した ABF が二量体を形成したことが考えられる (Figure 7-4, 5, 6)。

**Figure 7-4.** GPC curves of reaction mixtures of polymer 7-4 initiated by AIBN after 72 h.

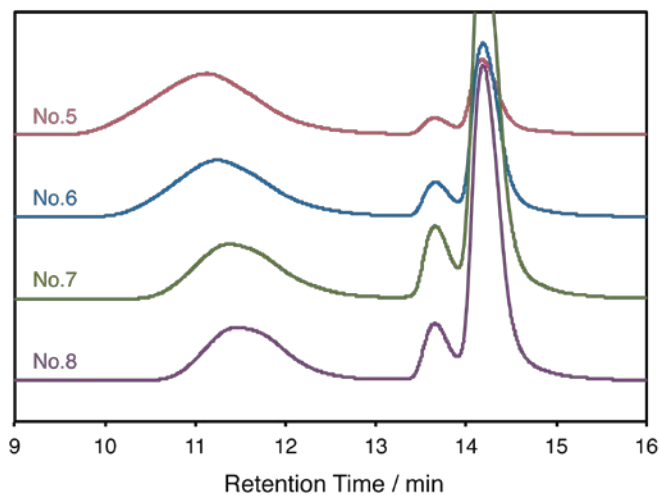


Figure 7-5. GPC curves of reaction mixtures of polymer 7-4 initiated by V-70 after 72 h.

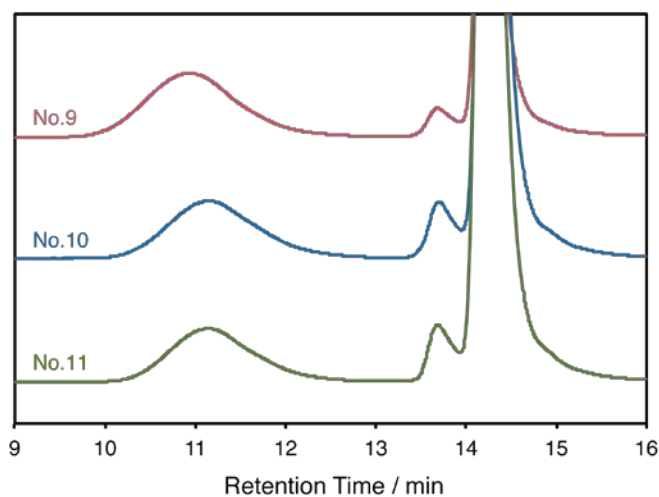
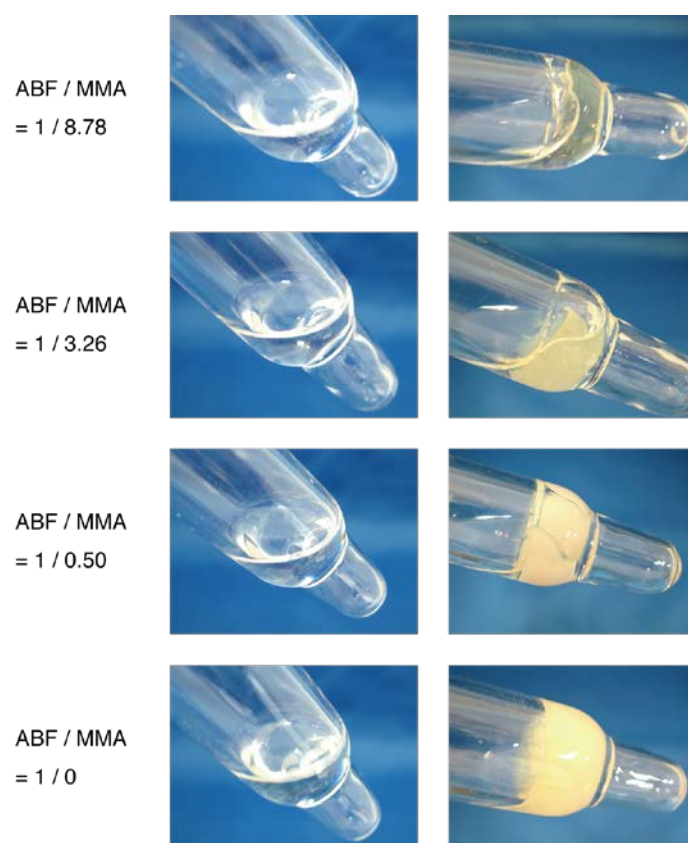


Figure 7-6. GPC curves of reaction mixtures of polymer 7-4 initiated by TBEC after 72 h.

### 7.3.4 側鎖に ABF を有する高分子の架橋反応

ABF を有する高分子 7-4 の架橋反応において、種々の組成の 7-4 で架橋が進行し、溶媒に不溶のゲルを形成した (Figure 7-7)。DSC 測定では、精製後の架橋高分子 7-5 のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が架橋前の高分子 7-4 よりも増加しており、架橋による架橋点間分子鎖のミクロブラウン運動の抑制を確認した (Table 7-2)。これらの結果から、ラジカル重合法を用いることでも DABBF を有する架橋高分子の合成が可能であることが明らかとなった。また、傾向としては高分子 7-4 及

び架橋高分子 **7-5** とともに高分子中の ABF の割合の増加とともに  $T_g$  が上昇していた。ABF/MMA = 1/0 の場合のみ、その傾向からずれていたが、これは重合度が他の高分子と比較して低いためであると考えられる。一般に  $T_g$  の重合度による効果は、重合度が 100 以上であればほとんど変わらないとされている<sup>7</sup>。高分子 **7-4** の ABF/MMA = 1/0.50 ~ 1/8.78 の組成のものは重合度 40 ~ 150 程度であるのに対し、ABF/MMA = 1/0 は重合度 25 と極端に低い。そのため、傾向から外れたと考えられる。



**Figure 7-7.** Photographs of cross-linking reaction of polymer **7-4** before and after the reaction.

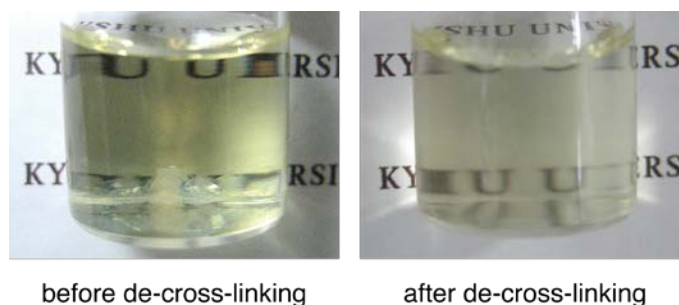
**Table 7-2.** Glass transition temperature of polymer **7-4** and cross-linked polymer **7-5**

ABF / MMA	$M_n$	$T_g$ before cross-linking (°C)	$T_g$ after cross-linking (°C)
1 / 8.78	22,300	108	120
1 / 3.26	19,000	111	126
1 / 0.50	15,900	113	131
1 / 0	12,300	105	130

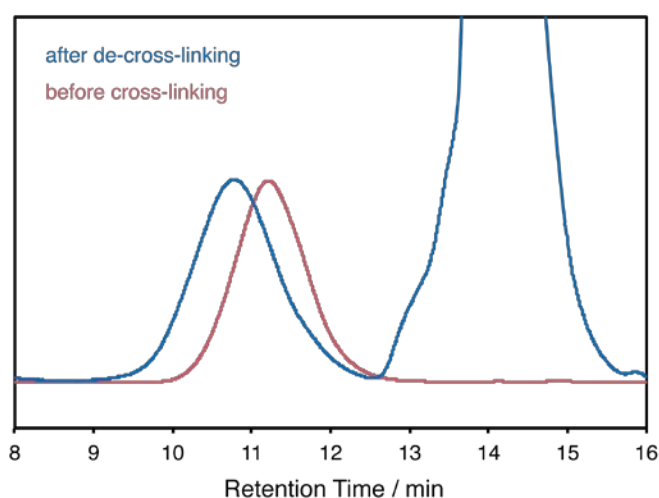


## 7.3.5 脱架橋反応

溶媒に不溶であった架橋高分子 **7-5** は、脱架橋反応後には溶媒に溶解した (Figure 7-8)。反応溶液の  $^1\text{H-NMR}$  測定では架橋高分子を構成していた成分に由来するピークが観測され、GPC 測定では高分子量成分を検出したことから脱架橋反応の進行を確認し、架橋高分子 **7-5** 中の DABBF が室温・空气中で平衡状態にあり、自発的に結合組み換えを行っていることが明らかとなった (Figure 7-9)。脱架橋反応後の分子量が架橋前の分子量よりも大きい理由は、高分子の側鎖が ABF から DABBF に変わっているため、また全ての DABBF が交換しておらず、一部は架橋に関与しているためと考えられる。この成分を分画してさらに解析を進める予定だったが、これまでの章と同様にやはり分画後に再架橋が生じ、これ以上の詳細な解析を行うことができなかった。

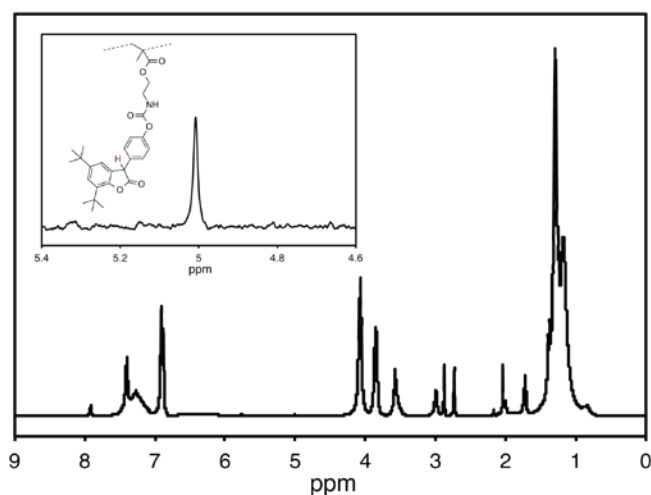


**Figure 7-8.** Photographs of de-cross-linking reaction of cross-linked polymer **7-5** before and after the reaction.



**Figure 7-9.** GPC curves of polymer **7-4** and reaction mixture after de-cross-linking of cross-linked polymer **7-7**.

また、反応溶液の  $^1\text{H-NMR}$  測定から架橋高分子 **7-5** 中の架橋に関与している ABF の割合を算出した結果、どの組成の高分子においてもおよそ 60% の ABF が架橋に関与していることを確認した (Figure 7-10 と Table 7-3)。GPC 測定でもこの値を算出することは可能であるが、GPC 測定の測定温度が 40 °C であるため、DABBF が結合組み換えを行い、測定の最中に再び架橋反応が生じる可能性は否定できない。そのため、今回は GPC 測定による架橋度の算出は行わなかった。



**Figure 7-10.**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of reaction mixture after de-cross-linking of cross-linked polymer **7-5**.

**Table 7-3.** Degree of cross-linking DABBF (%) in cross-linked polymer **7-5**

ABF / MMA	Cross-linking DABBF (%)
1 / 8.78	53
1 / 3.26	63
1 / 0.50	56
1 / 0	60

## 7.4 結言

本章では、これまでの章とは異なり、重付加反応ではなくラジカル重合法により、室温・空气中で解離・結合の平衡状態にある動的共有結合、DABBFを架橋点に有する架橋高分子の合成が可能であることを見出した。

これまでの報告から、DABBFは優れた抗酸化剤としてラジカルを補足するが、その抗酸化特性は温度に強く依存し、低温では低下することが知られていたため、2つのメタクリロイル基を有するDABBFモノマーを用いて0℃といった低温でラジカル重合を試みたが、重合は殆ど進行しないことが確認された。そこで、温度の影響は受けませんがDABBFよりも抗酸化特性が劣り、さらにフェノール系抗酸化剤と同様に極性溶媒中で抗酸化特性が低下する、DABBFの単量体、ABFを用いたラジカル重合と、続くABFの二量化による架橋反応を行い、DABBFを有する架橋高分子の合成に成功した。この反応経路では、多少副反応が進行するが、様々な組成の架橋高分子を得ることができた。また、脱架橋反応により、この架橋高分子中のDABBFが室温・空气中において平衡状態にあり、自発的に結合組み換え可能であることを確認し、さらにこの反応により架橋高分子の架橋率の算出も可能となった。

このように本章では、DABBFのより広範な応用を目的として、工業的に重要で汎用的なラジカル重合によるDABBFを有する架橋高分子の合成法を見出した。一般的にはラジカル重合の重合禁止剤として働くDABBFやABFであっても、重合条件をうまく設定することで高分子を得ることができた。この合成法は、DABBFを汎用高分子に簡便に導入することが可能である点で非常に重要であると考えている。

## 7.5 参考文献

1. K. Imato, M. Nishihara, T. Kanehara, Y. Amamoto, A. Takahara, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1138–1142.
2. M. Nishihara, K. Imato, A. Irie, T. Kanehara, A. Kano, A. Maruyama, A. Takahara, H. Otsuka, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 377–379.
3. M. Frenette, P. D. MacLean, L. R. C. Barclay, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16432–16433.
4. V. Filippenko, M. Frenette, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3634–3637.
5. X.-Q. Zhu, J. Zhou, C.-H. Wang, X.-T. Li, S. Jing, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3588–3603.
6. C. Aliaga, D. R. Stuart, A. Aspée, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3665–3668.
7. 社団法人 高分子学会, *基礎高分子科学*, 東京化学同人, **2006**.

## 第 8 章

### 結論

本論文は、室温・空气中で均一解離・結合の平衡状態にある動的共有結合、diarylbibenzofuranone (DABBF) を有する架橋高分子の合成とその架橋高分子が示す、穏和な環境下で駆動する新たな機能性に関して研究をまとめたものである。以下にその成果を総括する。

第 2 章では、架橋高分子に DABBF を導入する目的で、重合可能な官能基である水酸基を複数有する DABBF モノマーを合成し、その溶液中における平衡状態や結合解離エネルギー ( $\Delta H$ )、エントロピー変化 ( $\Delta S$ )、粉末状態の力学的刺激 (圧力) 応答性を電子スピン共鳴 (ESR) 測定により評価した。合成した複数の水酸基を有する DABBF は、室温、溶液中において極僅かに解離しており、ラジカル的な解離・結合の平衡状態にあることが確認できた。また、この解離した割合は、 $0^{\circ}\text{C}$  以上の温度で温度上昇に伴い指数関数的に増大することや、DABBF の中心 C-C 結合の  $\Delta H$  が、通常の C-C 結合よりも小さく、超分子的な相互作用よりも大きな特殊な値であることが明らかとなった。さらに、その粉末はすり潰しという力学的な刺激により白色から青色へ可逆的に変化するピエゾクロミズムを示すことも見出した。これらの挙動は、高分子に導入することで増幅され、また実用化も期待できる魅力的な特性であった。

第 3 章では、第 2 章で合成した 4 つの水酸基を有する DABBF モノマーを用いて、DABBF を架橋点に導入した架橋高分子を水酸基とイソシアネートの重付加反応により合成し、この架橋高分子が溶媒で膨潤したゲル状態において、DABBF の結合組み換えに起因した穏和な温度におけるネットワークの構造再編成挙動を、膨潤挙動や ESR 測定、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により評価した。合成した架橋高分子中の DABBF も溶液中と同様に室温において平衡状態にあり、自発的に結合組み換えを行うことが脱架橋反応により確認できた。また、この架橋高分子のゲルが良溶媒中、室温以上の穏和な温度において膨潤し続け、ネットワーク構造が再編成することや、ESR 測定による定量評価から、この膨潤挙動やネットワークの構造再編成挙動の差異を生み出す DABBF の解離した割合 (平衡状態) の変化は  $10^{-3} \sim 10^{-2}\%$  で生じており、材料全体から見て極めて僅かな変化であることが明らかとなった。さらに、SAXS 測定からはネットワークの構造再編成により、網目サイズの変化を確認し、穏和な温度において膨潤時間や温度を操作することで、ネットワーク構造やそのサイズが制御可能であることを見出した。これらの特性は、高分子材料の自己修復材料や可塑性、リサイクル性等の応用に対して非常に重要な知見であり、また穏和な温度で制御可能であることから、生体材料や徐放材料、ドラッグデリバリーシステム等への応用も期待されるものであった。

第 4 章では、第 2 章で合成した 4 つの水酸基を有する DABBF モノマーを用い、第 3 章で確立した重付加反応により第 3 章とは異なる組成の DABBF を架橋点に有する架橋高分子を合成し、

この架橋高分子が溶媒を含んだゲル状態において、DABBFの結合組み換えに起因した外部刺激不要の自己修復性を評価した。合成したゲルはDABBFの結合組み換えにより、室温・空気中において外部刺激を加えなくても自己修復性を示し、引張試験による定量評価では、ゲルは切断しても切断面同士を接合させるだけで24時間後には殆ど元の力学物性を示すほど回復することが明らかとなった。さらに、このゲルは空気中において損傷部の修復性が時間経過とともに減少しないという超分子化学に基づく修復システムとは異なる挙動を示すことも見出した。動的共有結合化学において初となる外部刺激不要の自己修復のため、今後広範な応用が期待される結果であった。

第5章では、第2章で合成した2つの水酸基を有するDABBFモノマーを用い、第3章、第4章と同様に重付加反応によりDABBFを主鎖に有する架橋高分子を合成し、この架橋高分子の無溶媒系のバルク状態における自己修復性を、引張試験やESR測定等により、巨視的な力学物性と微視的な分子レベルの化学反応の観点から詳細に評価した。この架橋高分子もDABBFの結合組み換えに由来する通常の化学架橋高分子とは異なる力学物性を示し、また穏和な温度において自己修復可能であることが明らかとなった。さらに、動的粘弾性測定やESR測定により、修復性には分子鎖の熱運動性の変化とDABBFの平衡状態の変化が相乗的に影響を及ぼし、極めて強い温度依存性を示すことを見出した。この架橋高分子は、第4章で合成した自己修復ゲルと比較して数倍高強度であり、またリサイクル性も示すことから、今後広範な応用が期待される。また、これまでは困難であったが、本章で確立した材料中の動的結合の状態評価は、自己修復性高分子材料の詳細な機構解明や実用化に向けて今後不可欠なアプローチと言える。

第6章では、第3章で合成したDABBFを架橋点に有する架橋高分子が、溶媒で膨潤したゲル状態において、凍結による溶媒の結晶化で分子鎖に誘起される力を利用したメカノクロミズム挙動を見出し、評価した。ESR測定や紫外可視吸収測定より、このメカノクロミズム機構が膨潤溶媒の結晶化に起因していること、また直鎖状高分子の溶液における挙動との比較により、架橋が効率よく力を材料全体のDABBFに伝えること、種々の溶媒での挙動の評価により、膨潤溶媒の高い融点と架橋高分子と溶媒間の強い相互作用によりこの挙動が生じることを明らかにした。さらに、ESR測定により低分子の溶液中や直鎖状高分子の溶液中、ゲル中においてDABBFの結合状態が異なり、分子鎖が繋がることでDABBFがエネルギー的に切れ易くなることを見出した。高分子材料においてラジカル機構のメカノクロミズムや凍結誘起の力を用いたメカノクロミズムがこれまでに報告がないこと、またラジカル機構はESR測定によりメカノクロミズムの定量評価を可能にし、凍結誘起の力はマイクロレベルで効率的に分子に伝わることから、この成果はメカノクロミズムの分野において非常に重要な知見となると思われる。また、DABBFは

高分子に導入することでメカノクロミズムと自己修復を可能にするため、小さな損傷は自ら修復し、差し迫った致命的で大きな損傷は我々に知らせてくれる、損傷検知と自己修復を両立した夢の材料が、DABBFにより実現可能になることも期待できる。

第7章では、2つのメタクリロイル基を有するDABBFモノマーと1つのメタクリロイル基を有する、DABBFの単量体であるarylbenzofuranone (ABF)モノマーを合成し、これらモノマーを用いて重付加反応ではなく、ラジカル重合によりDABBFを架橋点に有する架橋高分子の合成が可能であることを見出した。DABBFは優れた抗酸化剤であるが、その抗酸化特性は温度に強く依存して低温で低下するため、0℃といった低温でDABBFモノマーを用いたラジカル重合を試みたが、重合は殆ど進行しないことを確認した。そこで、温度の影響は受けないがDABBFよりも抗酸化特性が劣り、さらにフェノール系抗酸化剤と同様に極性溶媒中で抗酸化特性が低下するABFモノマーを用いたラジカル重合と、続くABFの二量化による架橋反応を行い、DABBFを有する架橋高分子の合成に成功した。この反応経路では、多少副反応が進行するが、様々な組成の架橋高分子を得ることができた。工業的に重要で汎用的なラジカル重合によるDABBFを有する架橋高分子の合成法は、DABBFの汎用高分子への簡便な導入を可能にし、より広範な応用に繋がることを期待される。

最後に、本研究が今後の科学の発展に貢献すること、また自己修復性や損傷検知といった高分子材料の新たな機能性の発展と実用化に寄与すること、更には高分子材料の安定性や信頼性を向上するような材料や機能に繋がることを切に願う。



## 謝辞

本論文は、九州大学先導物質化学研究所 教授 高原 淳 先生、東京工業大学大学院理工学研究科 教授 大塚 英幸 先生の懇切丁寧なる御指導のもとに作成したものであり、常日頃より多くの御意見、御鞭撻を賜りましたことを心より厚く感謝申し上げる次第であります。

本論文の執筆にあたり、有益な御指示、御助言を頂きました、九州大学大学院工学研究院 教授 田中 敬二 先生、教授 三浦 佳子 先生に心より感謝申し上げます。

本研究を行う上で、懇切かつ丁寧に御指導して頂きました九州大学先導物質化学研究所 准教授 小椎尾 謙 先生、助教 檜垣 勇次 先生、助教 平井 智康 先生、東京工業大学大学院理工学研究科 助教 後関 頼太 先生に深く感謝申し上げます。

本研究を行う上で御指導をして頂きました、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 助教 西原 正通 先生、九州大学先導物質化学研究所 大石 智之 特任助教、JST（科学技術振興機構） 天本 義史 博士、神奈川大学工学部 特別助手 太田 佳宏 先生、京都大学化学研究所 特任助教 石毛 亮平 先生、(株) コーセイ 入江 惇史 氏に深く感謝申し上げます。

研究を遂行するに当たり、有意義な御助言、御協力を頂きました、高原研究室の職員、卒業生、在学生の皆様には厚く御礼申し上げます。

互いに切磋琢磨し研究活動を進めてきた、九州大学大学院工学研究院応用化学部門機能コースの同窓生、卒業生の皆様には厚く御礼申し上げます。

研究遂行にあたり御協力頂きました、宮本 愛子 事務補佐員、水田 真由美 事務補佐員、松尾 章子 事務補佐員、檜垣 圭子 事務補佐員、御手洗 亜紀子 事務補佐員に深く感謝致します。

研究活動に際し、便宜を図って下さいました、九州大学大学院工学研究院応用化学部門機能コース 事務職員、九州大学先導物質化学研究所 事務職員の皆様には深く感謝致します。

最後に、有意義な学生生活を送るにあたり、様々な面で支援を受けた両親、今任 賢一、今任 京子に心より感謝致します。

平成 26 年 7 月

今 任 景 一