

[1]ロタキサン構造を有するクマリン架橋型ゲル材料における光分解性と光安定性のスイッチング特性

(東大院総合文化) ○新鞍 尚希・ラッセル 豪 マーティン・正井 宏・寺尾 潤
Switching between Photodegradable and Photostable States of Cross-linked Gel with Coumarins Bearing a [1] Rotaxane Structure (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Naoki Niikura, Martin Go Russell, Hiroshi Masai, Jun Terao

A gel material cross-linked by a 4-coumarinylmethyl ester derivative bearing [1]rotaxane structure was synthesized. The coumarinyl ester crosslinker in the gels possessed switchable supramolecular structures between insulation (2) and uninsulation (1) (Figure 1). The swelling ratio of 2 increased by 1.7 times under light irradiation, via cleaving the coumarinyl ester crosslinkers. On the other hand, that of the 1 increased only 1.2 times. Therefore, the insulated structure suppressed the photocleavage of the coumarinyl ester cross-linker as compared to the uninsulated counterpart because the [1]rotaxane structure suppressed photocleavage with water addition. These results demonstrated that the photoprocessable and photostable states of the gels could be controlled by their supramolecular structures.

Keywords : Photoprocessable Gels; [1]Rotaxanes; Coumarinyl Ester; Supramolecules Photostability;

近年、自在な光加工が可能である光分解性ゲル¹が注目されているものの、環境光でも分解するため、日常的な利用が困難である²。本研究では光照射により水分子の付加を伴って分解する4-クマリニルメチルエステル誘導体³に着目し、超分子構造を介して光分解性と光安定性が切替可能な材料の創成を目指した。まずクマリニルエステル骨格に対して、非被覆構造と被覆構造を切替可能な[1]ロタキサン構造を導入することで、被覆構造によって光分解時の水付加反応を抑制できる分子を合成した(Figure 1)。続いて、被覆及び非被覆構造をもつクマリン誘導体をそれぞれ架橋点として有するゲル(1, 2)を合成した。ゲル材料に対して光照射したところ、非被覆構造を持つ材料1は1.7倍の膨潤度の増加を示した一方、被覆型材料2は膨潤度の増加が1.2倍に留まった。従って、本材料は超分子構造を介して光分解性と光安定性の制御が可能な材料であることが示された。

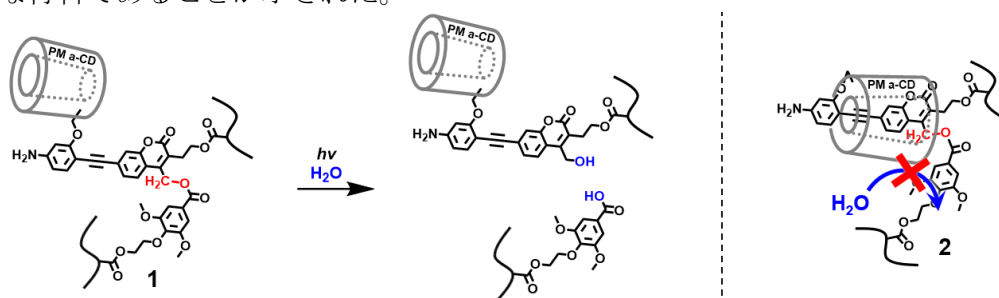


Figure 1. Chemical structures of polymer materials crosslinked by coumarin derivatives bearing insulated and uninsulated structures (1 and 2) and the photocleavage reaction with H₂O.

1) Kloxin, A. M.; Kasko, A. M.; Salinas, C. N.; Anseth, K. S. *Science* **2009**, 324, 59. 2) Russell, G. M.; Kaneko, T.; Ishino, S.; Masai, H.; Terao, J. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2205855. 3) Azagarsamy, M. A. McKinnon, D. D.; Alge, D. L.; Anseth, K. S. *ACS Macro Lett.* **2014**, 3, 515–519.