

令和元年5月30日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05786

研究課題名(和文)大環状ポリマーブラシの合成と環拡大ビニル重合機構の実証

研究課題名(英文) Synthesis of Macrocyclic Polymer Brush and Mechanistic Clarification for Ring-Expansion Vinyl Polymerization

研究代表者

鳴海 敦 (NARUMI, ATSUSHI)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：60443975

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：「環拡大ビニル重合」すなわち「ビニルモノマーの環拡大重合」を可能とする重合系の開発に関する研究を実施した。ポリマーブラシ化することにより、重合生成物のモルフォロジーを原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。大環状ポリマーブラシが観察され、最終的に当該重合系が環拡大制御ラジカル重合で進行することを実証した。クロマトグラフィーや分光学的手法を用いた分子鎖解析を併せ、これまで不明であった環拡大ビニル重合の機構に関して重要な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1990年代から、精密高分子合成法としてリビングラジカル重合(制御ラジカル重合)が加わり、ビニルポリマーの特殊構造化・多様化が進められてきた。しかし、ビニルモノマーの環拡大重合に関してはその開発が世界的に特に遅延している。本研究では、顕微鏡による分子鎖の観察と解析・統計を併せ、学術的に有意義な重要な知見を得た。材料の軽量化・高強度化を達成する手段として、ポリマーへの環状モルフォロジーの導入は産業界でも注視されており、本研究の成果は社会的にも有意義である。

研究成果の概要(英文)：A study to develop the polymerization system that enables "ring-expansion vinyl polymerization" has been demonstrated. The polymerization products were transformed into polymer brushes and then observed by the atomic force microscopy (AFM). This process showed the ring-expansion polymerization system truly produced polymers with cyclic morphology. Additional molecular chain analyses based on the chromatographic and spectroscopic methodologies provided crucial insights into the mechanisms for the ring-expansion vinyl polymerization system.

研究分野：高分子化学

キーワード：大環状ポリマー ポリマーブラシ リビングラジカル重合 環拡大ビニル重合 ラジカル環交差反応
動的共有結合 原子間力顕微鏡 (AFM)

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1990年代から、精密高分子合成法としてリビングラジカル重合(制御ラジカル重合)が加わり、ビニルポリマーの特殊構造化・多様化に関する研究が進められてきた。しかし、ビニルモノマーの環拡大重合(環拡大制御ラジカル重合)は、開発が著しく遅延していた。生成物の構造解析や、重合メカニズムの解明が課題とされていた。

2. 研究の目的

安定ニトロキシドを媒体とする制御ラジカル重合(NMP)に基づいた「ビニルモノマーの環拡大重合(環拡大制御ラジカル重合)」の開発を行う。それを達成する鍵化合物として、環状NMP開始剤**1**(図1)を合成する。環状NMP開始剤**1**によるビニルモノマーの重合の系に関して、様々なアプローチで合成実験を行う。生成物の構造解析を分光学的に基づいた手法や顕微鏡観察により行い、系内で生じる反応について明確な知見を得る。

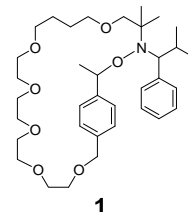


図1. 環状NMP開始剤**1**の構造

3. 研究の方法

- (1) 閉環メタセシス反応と水素添加反応により環状NMP開始剤**1**を合成する。
- (2) 環状NMP開始剤**1**によるビニルモノマーの重合を行い、生成ポリマーの構造解析を多角度光散乱検出器付サイズ排除クロマトグラフィー(SEC-MALS)を用いて行う。
- (3) 環状NMP開始剤**1**の加熱を、ビニルモノマーの非存在下で行う。すなわち、ビニル重合を排除し、ラジカル交差反応による環融合や環収縮について詳細な検証を行う。
- (4) 環状NMP開始剤**1**を用いてスチレン系モノマーの共重合を行い、さらに、重合生成物を原子間力顕微鏡(AFM)観察に有利なポリマーブラシに変換する。得られたAFM画像から、生成ポリマーの輪郭長(L_c)や多量体化度(x)などの分子パラメーターを求め、重合系の評価を行う。

4. 研究成果

(1) 環状NMP開始剤**1**の合成経路を図2に示す。両端にアリル基を有するアルコキシアミン誘導体を合成した。続いてGrubbs触媒を用いた閉環メタセシス反応により、内部アルケンをもつ環状アルコキシアミン誘導体を得た。最後に水素添加反応を実施し、環状NMP開始剤**1**を得た。環状NMP開始剤**1**は各種ビニルモノマーを含めた液体試薬に良好な溶解性を示した。

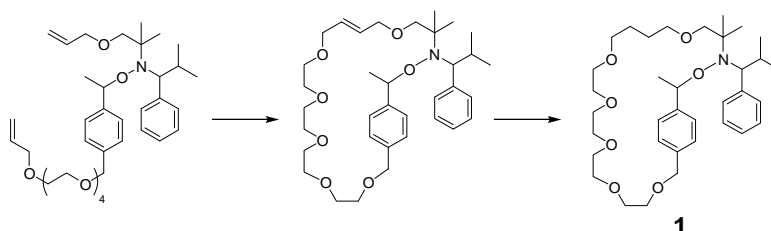


図2. 環状NMP開始剤**1**の合成

(2) 環状NMP開始剤によるスチレン(St)の重合を125°Cで6時間行った(図3)。サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定で示された特徴的な結果について述べる。生成物であるポリマー**2**のSECトレースは、鎖状開始剤を用いた系、すなわち、通常の制御ラジカル重合の系とは大きく異なり、高分子量領域にメインピークを示した。より詳細な知見を得るために、多角度光散乱検出器付SEC(SEC-MALS)による構造評価を実施した。SEC-MALS測定では、分子量10万以上を目安として、ポリマーの回転半径を見積もることができる。その範囲におけるポリマー**2**の回転半径は、同様の分子量を有する鎖状ポリスチレンよりもコンパクトで、環状ポリスチレンよりも大きなものであった。したがって、ポリマー**2**は完全ではないものの環状構造を有すると推測された。以上の結果から支持される反応メカニズムを図3に示す。本重合系では、ビニルモノマーの環拡大重合が進行し、これにラジカル環交差反応による環融合反応が加わり、最終的に多量体化した環状ポリマーが生成したと考えた。さらに、鎖の開裂による鎖状ポリマーの副生も生じたと結論した。

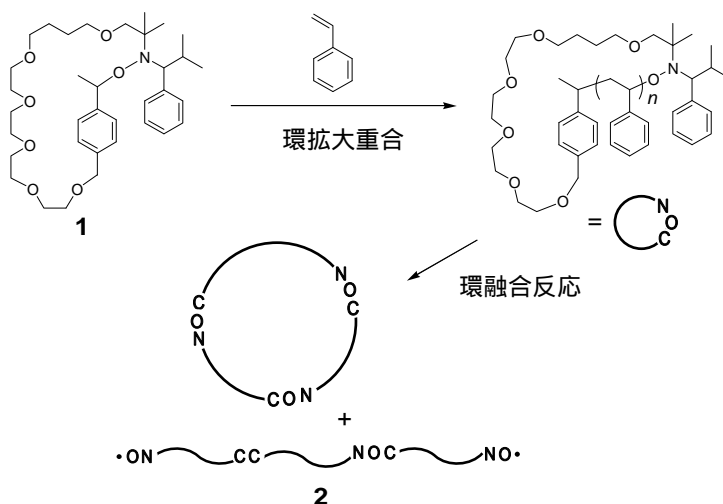


図3. 構造解析から支持された重合系のメカニズム

(3) 環融合反応に焦点を当てる方針とした。すなわち、(ビニルモノマーを加えずに) 環状 NMP 開始剤 **1** のみを所定時間加熱するモデル実験を実施し、生成物の SEC 測定を行った (図 4)。105 ~ 125°C に加熱した系において、**1** の環融合反応は高効率で進行し、高分子量体の生成物 **3** を与えた。SEC 測定において、i) 19~27 分、ii) 27~30 分、iii) 31 分、および iv) 32 分に溶出するピークは、それぞれ、i) 高分子量体、ii) オリゴマー、iii) 開環単量体、および iv) 環状単量体 (すなわち環状 NMP 開始剤 **1**) に帰属された。ポリマー **3** の ¹H NMR 測定では、C-ON 結合近傍の水素のシグナルが明確に観測された。それらから見積もった C-ON 結合の残存率 (ϕ) は一般に 80 ~ 98% という高い値であった。

結果の一例を、SEC トレースのメインピークのピークトップに対応する分子量 (M_p) と C-ON 結合の残存率 (ϕ) を用いて述べる。環状開始剤 **1** を 115°C で 3 時間加熱し、生成物 **3** ($M_p = 58,400$ 、 $\phi = 98\%$) を得た (図 4)。このサンプルを、溶媒を用いて高希釈条件下で加熱したところ、生成物 **4** ($M_p = 231$ 、 $\phi = 90\%$) が得られた。したがって、ラジカル環交差反応を高希釈下で行うことで、環収縮が進行することが示された。生成物 **4** を再び無溶媒下で加熱したところ、生成物 **5** ($M_p = 14700$ 、 $\phi = 84\%$) を得た。すなわち、2 回目の環融合反応が進行することを示した。この実験により、**5** が **3** と同様の構造からなる環状化合物であることが証明された。このことは、**5** の原料である **4** が環状モルフォロジーを有することも支持している。以上より、環融合 / 環収縮反応においては環状モルフォロジーが高効率で保持されることを明らかとした。

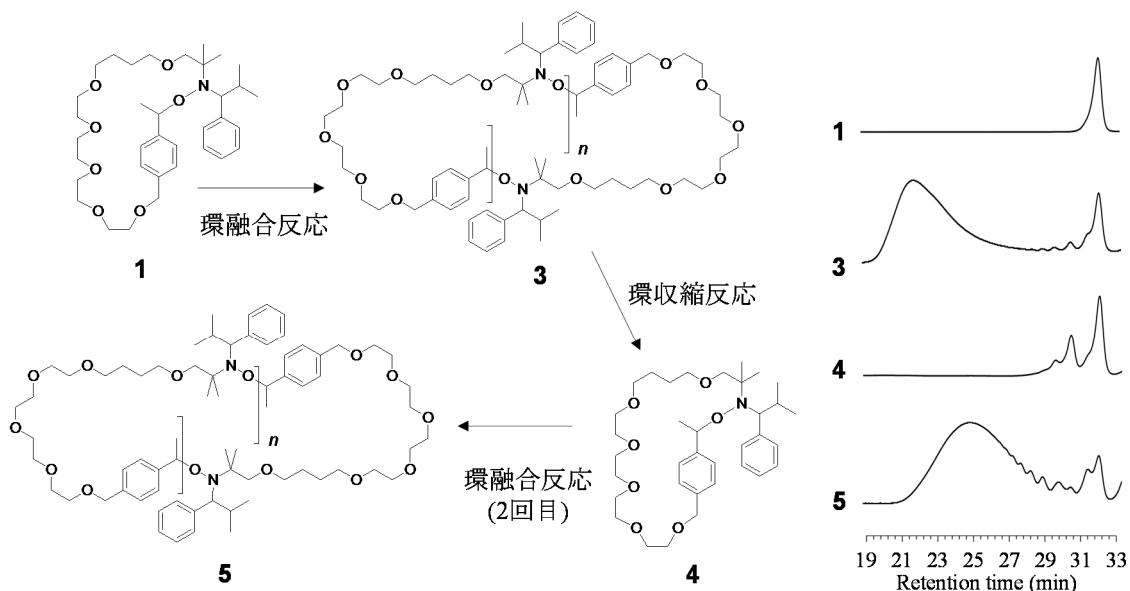


図4. モデル反応によるモルフォロジーの検証

(4) 原子間力顕微鏡 (AFM) によるモルフォロジーの観察を目的として、重合生成物のブラシ化について検討した (図 5)。**1** によるスチレン (St) とビニルベンジルアセテート (VBAC) の共重合を 115°C で行い、コポリマー **6** を得た。**6** を水酸基含有コポリマー **7** に変換した後、**7** を多官能性高分子開始剤とする ϵ -カプロラク톤の重合を、触媒にジフェニルリン酸を用いて行い、ポリマーブラシ **8** を得た。

8 のクロロホルム溶液 ($c = 2.5 \times 10^{-5} \text{ g mL}^{-1}$) をマイカ基板にスピンキャストし、AFM 観察を行った。AFM 画像には、鎖状のポリマーブラシに加え、環状モルフォロジーを有するポリマーブラシが観察された。したがって、当該重合系では、ビニルモノマーの環拡大重合による環状ポリマーの生成、環融合反応による多量体化した環状ポリマーの形成、開環による鎖状ポリマーの副生が進行していることが真に証明された。観察された環状体を A-V とし、図 6 上に示す。例えば、環状体 **B** の輪郭長 (L_c) は 104.5 nm であった。一般に

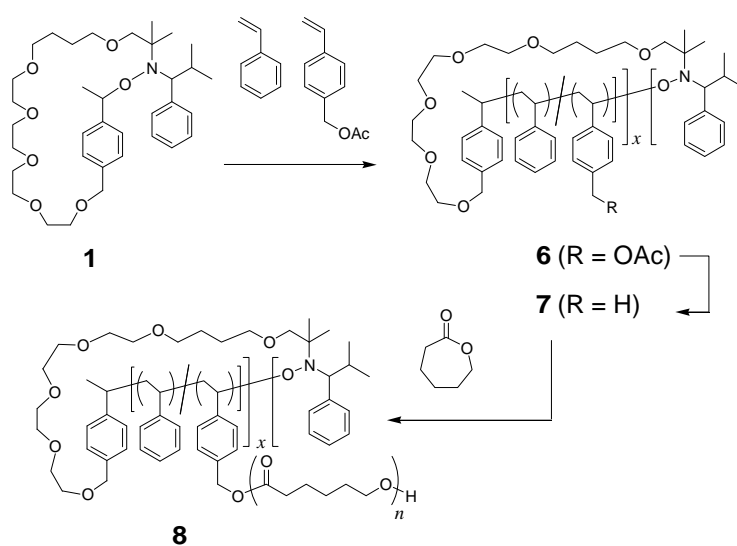


図5. ブラシ化の反応経路

動力学的連鎖長 (L_v) と定義される重合度に対応した鎖長 (L_c) は、主鎖の立体配座がトランスジグザグであると仮定すると、8.0 nm と見積もられた (図 6 下)。先に述べたように、本重合系では環拡大重合で環状ポリマーが生成し、さらにラジカル環交差反応が併発し、結果的に多量体化したポリマーが得られる。その多量体化度 (x) は L_c を L_v で割ることで見積もることができる。環状体 **B** の多量体化度 (x) は 13 と見積もられた (図 6 下)。

環状体 **A-V** の多量体化度 (x) について議論する。 x の値は、16 (**A**)、13 (**B**)、11 (**C, D**)、9 (**E**)、8 (**F, G, I**)、7 (**J**)、6 (**K, L, M, N**)、5 (**O, P, Q**)、および 4 (**R, S, T, U, V**) であった (図 6 上)。これらの値は、鎖状体の x に比べて明らかに小さな値であった。すなわち、 x の値がモルフォロジー (環状 vs. 鎖状) に大きな影響を与えることが実験的に初めて示された。本重合系の生成物は、 x 個の NO-C 結合によって互いに連結された多量体である。生成物が環状モルフォロジーを維持するためには、 x 個全ての NO-C 結合が最終的に重合休止種状態で保持されていることが必要である。以上より、環状モルフォロジーの保持には、 x の値が小さいほど有利である。このように、ブラシ化および AFM 観察のプロセスを取り入れることで、環拡大ビニル重合の系に関する重要な知見が得られた。

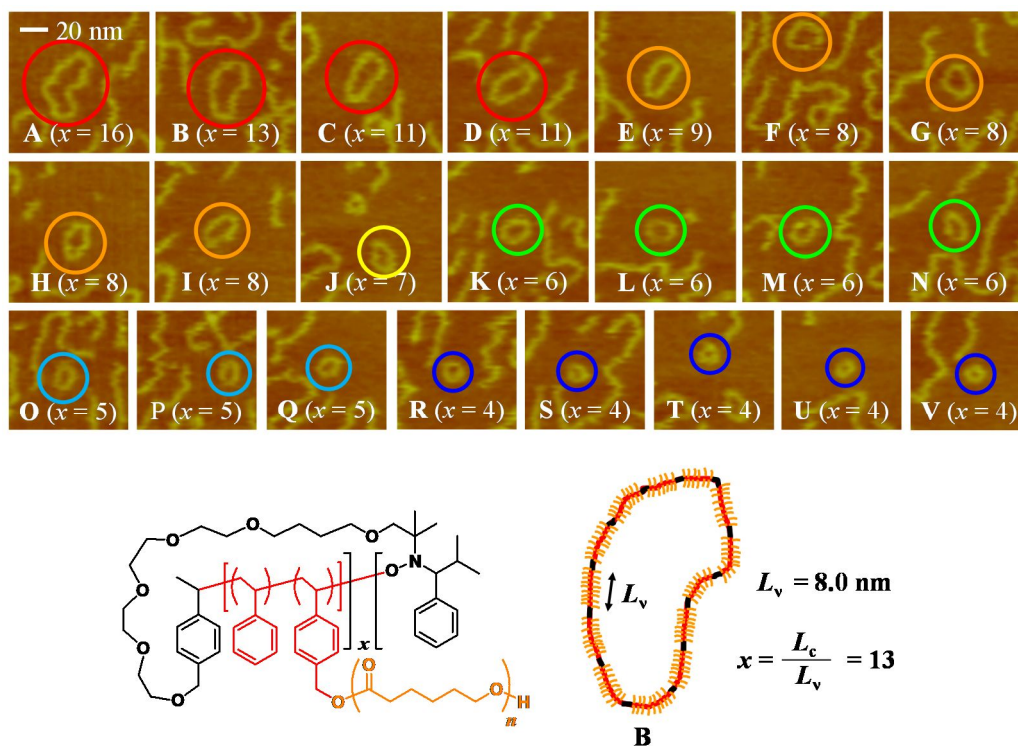


図6. 環状体**A-V**のAFM画像 (上) および環状体**B**の分子鎖解析 (下)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Atsushi Narumi, Masatsugu Yamada, Yamato Unno, Jiro Kumaki, Wolfgang H. Binder, Kazushi Enomoto, Moriya Kikuchi, Seigou Kawaguchi, "Evaluation of Ring Expansion-Controlled Radical Polymerization System by AFM Observation" *ACS Macro Letters* 2019, 8, 634-638 (査読有)
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00308>

Atsushi Narumi, Tetsuya Kobayashi, Masatsugu Yamada, Wolfgang H. Binder, Keigo Matsuda, Montaser Shaykoon Ahmed Shaykoon, Kazushi Enomoto, Moriya Kikuchi, Seigou Kawaguchi, "Ring-expansion/contraction radical crossover reactions of cyclic alkoxyamines: a mechanism for ring expansion-controlled radical polymerization" *Polymers* 2018, 10, 638-648 (査読有)
<https://doi.org/10.3390/polym10060638>

Atsushi Narumi, Shuhei Hasegawa, Ryo Yanagisawa, Miho Tomiyama, Masatsugu Yamada, Wolfgang H. Binder, Moriya Kikuchi, Seigou Kawaguchi "Ring Expansion-Controlled Radical Polymerization: Synthesis of Cyclic Polymers and Ring Component Quantification based on SEC-MALS analysis" *Reactive and Functional Polymers* 2016, 104, 1-8 (査読有)
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.04.013>

[学会発表] (計 8 件)

Atsushi Narumi, "Polymer Synthesis using Intramolecularly-Tethered Controlled Radical Polymerization Initiator" IPOMY: The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University, Yamagata University, Japan, 2019

Yamato Unno, Masatsugu Yamada, Moriya Kikuchi, Wolfgang H. Binder, Jiro Kumaki, Seigou Kawaguchi, Atsushi Narumi, "Ring Expansion-Controlled Radical Polymerization. Brush-Modification and AFM Observation" IPOMY: The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University, Yamagata University, Japan, 2019

Tetsuya Kobayashi, Moriya Kikuchi, Wolfgang H. Binder, Jiro Kumaki, Seigou Kawaguchi, Atsushi Narumi, "Evaluation of Ring-Expansion/Contraction Radical Crossover Reactions of Cyclic Alkoxyamine and Its Application to the Synthesis of Glycopolymer Brush" IPOMY: The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University, Yamagata University, Japan, 2019

鳴海敦、「主鎖にビニルモノマーを挿入する環拡大重合の開発」2018年度 繊維学会東北・北海道支部講演会（招待講演）日本大学工学部、2018年

海野倭、山田将貢、熊木治郎、菊地守也、川口正剛、鳴海敦、「環拡大ビニル重合が与えるポリマーのブラシ化とAFM観察」、高分子討論会、北海道大学、2018年

Atsushi Narumi, "Cyclic Polymer Synthesis via Ring Expansion-Controlled Radical Polymerization", International Symposium on Advanced Polymeric Materials 2017, Changchun University of Science and Technology (CUST), 2017

小林哲也 山田将貢 菊地守也 川口正剛 鳴海敦、「環拡大リビングラジカル重合における動的環融合反応の検証」、2017高分子学会東北支部研究発表会、山形大学、2017年

山田将貢、柳澤燎、鳴海敦、海野倭、小林哲也、菊地守也、川口正剛、「大環状ビニルポリマーの環拡大リビングラジカル重合による合成」2016高分子学会東北支部研究発表会、山形大学、2016年

〔図書〕(計1件)

鳴海敦、シーエムシー出版、環状高分子の合成と機能発現 (監修：手塚育志)・第 編 設計・合成 (環状高分子)・第3章 ビニルモノマーの環拡大重合、2018年、57-67

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://narumi-lab.yz.yamagata-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：矢野 重信

ローマ字氏名：(YANO, shigenobu)

所属研究機関名：奈良女子大学

部局名：大和・紀伊半島学研究所

職名：協力研究員

研究者番号 (8桁)：60011186

(2)研究協力者

研究協力者氏名：川口 正剛

ローマ字氏名：(KAWAGUCHI, seigou)

研究協力者氏名：菊地 守也

ローマ字氏名：(KUKUCHI, moriya)

研究協力者氏名：Wolfgang H. Binder

ローマ字氏名：(BINDER, wolfgang)

研究協力者氏名：熊木 治郎

ローマ字氏名：(KUMAKI, jiro)

研究協力者氏名：山田 将貢

ローマ字氏名：(YAMADA, masatsugu)

研究協力者氏名：海野 倭

ローマ字氏名：(UNNO, yamato)

研究協力者氏名：小林 哲也

ローマ字氏名：(KOBAYASHI, tetuya)

研究協力者氏名：宮崎 翼

ローマ字氏名：(MIYAZAKI, tsubasa)

研究協力者氏名：長谷川 集平 燎

ローマ字氏名：(HASEGAWA, shuhei)

研究協力者氏名：柳澤 燎

ローマ字氏名：(YANAGISAWA, ryo)

研究協力者氏名：富山 美穂

ローマ字氏名：(TOMIYAMA, miho)

研究協力者氏名：榎本 航之

ローマ字氏名：(ENOMOTO, kazushi)

研究協力者氏名：松田 圭悟

ローマ字氏名：(MATSUDA, keigo)

研究協力者氏名：Montaser Shaykoon Ahmed Shaykoon

ローマ字氏名：(SHAYKOON AHMED SHAYKOON, montaser)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。