

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H00910

研究課題名(和文) マルチ反応変換と組合せによる高分子の新規構造制御法の開発

研究課題名(英文) Development of new polymerization through combination of multi-reactions and transformations

研究代表者

佐藤 浩太郎 (Satoh, Kotaro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：70377810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来重合反応における副反応の抑制に用いられてきた生長末端の安定なドーマント種を、複数の刺激を用いて解離し炭素原子の電子状態を制御することで複数のマルチアクティブ種へ可逆変換するとともに、クリック反応など他の反応系と組み合わせることで、異種反応を経由して1本の高分子鎖を形成する新しい概念に基づく新規な高分子構造制御法を開発・確立することを目的とする。従来のリビング重合のドーマント種を可逆的に活性化もしくはアジド基などへ化学変換することで、自在に高分子を設計できる革新的な高分子精密合成法を開発するとともに、得られる従来未開拓の高分子材料についてその性質を明らかにする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題においては最終的にカチオンやラジカルといったアクティブ種に限定することなく、クリック反応を取り入れたビニルモノマーの重合全般において、マルチアクティブ種変換を行い、これまでの精密重合化学の集大成と言っても過言ではない革新的な自在な高分子合成法の確立を目指し、これまでにないクリックリビング重合の開発に成功した。最近ではこのような概念の重要性が高分子合成の分野で徐々に認識され始め、類似の研究例もいくつか報告されてきており、本分野で世界をリードし続けるためにも、本課題の更なる発展が重要と考えられ、社会的な意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aim to develop a novel method for controlling polymer structures based on a new concept, which involves reversibly converting stable dormant species, traditionally used to suppress side reactions in polymerization, into multiple multi-active species by controlling the electronic state of carbon atoms using multiple stimuli. By combining this approach with other reaction systems such as click reactions, we aim to form a single polymer chain through heterogeneous reactions. By reversible activation of the dormant species of conventional living polymerization or chemically converting them into azide groups, we explored an innovative method for precision polymer synthesis that allows for flexible design of polymers. In addition, we aim to evaluate the properties of the resulting polymer materials.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 リビング重合 クリック反応 マルチ反応変換 高分子構造制御

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子合成は、石油化学産業の発展とともに、最も活発に行われてきた研究分野の一つである。高分子の合成反応である重合反応の中でも、開始と生長反応からなり、連鎖移動、停止などの副反応のない付加重合をリビング重合と呼び、生成する高分子の構造と分子量を制御するのに非常に有効な手段である。1990年代半ばから、工業的に汎用に用いられるラジカル重合においてもドーマント種の活性化を用いた種々のリビング重合系が見出され、現在も高分子合成の分野において最も活発に研究が行われている領域の1つとなっている。これらの重合では、いずれの場合も反応の生長末端に存在するドーマント種を、ルイス酸や遷移金属錯体、他の生長ラジカルといった刺激により可逆的に活性化し、炭素カチオンや炭素ラジカルといった生長活性種(アクティブ種)を可逆的に生成することでリビング重合が進行する。

一方で、銅触媒によるアルキンとアジドの[3+2] Huisgen 環化反応(CuAAC)は、温和な条件下、高効率に進行するため、クリック反応と呼ばれ、様々な分野で注目されている。高分子合成の分野においても、クリック反応の結合形成による高分子反応や逐次重合など報告されていた。

本申請者は、従来副反応を抑制するために用いられてきたドーマント種の結合解離様式に着目し、単一のドーマント種から可逆的に異なる複数の反応中間体(マルチアクティブ種)を発生させることで、「複数のアクティブ種を変換しながら1本のポリマー鎖を生成する全く新しいリビング重合反応が実現できないか」との着想に至り研究を行なってきた。これにより、従来のアクティブ種による分類を超えた高分子材料を創出に繋がると期待できる。申請者はこれまでに、炭素-ハロゲン結合や炭素-硫黄結合をドーマント種として用いたアクティブ種の変換を検討し、最近、カチオン重合とラジカル重合の可逆的変換可能なリビング重合が進行することが明らかにしている。さらに、ラジカル重合に用いられるような炭素-ハロゲン結合を単純な S_N2 反応によりアジド基へと変換し、アルキン導入反応を組み合わせたクリック重合において、適切な触媒配位子の設計により、新規リビングクリック重合の実現可能性を明らかにしつつあった。

2. 研究の目的

本研究では、従来の精密重合(リビング重合)に用いられてきた「共有結合種(ドーマント種)の可逆的活性化反応に基づく重合反応制御」の概念をさらに発展させて、マルチアクティブ種の共存に適用し、従来のモノマー構造由来の反応機構や活性種による分類を超えて未開拓の共重合体や位置特異的に自在にモノマー単位や機能団を組み込むことのできる革新的な高分子材料の合成・設計技術を確立することを目的とした。

生長末端のアクティブ種を1回変換してジブロック共重合体を合成した例はいくつかあるが、本申請のように異なるアクティブ種を可逆的に経て1本の高分子鎖を形成した例はなく、独自性および創造性に優れたこれまで全く報告例のない新しい重合概念である。これにより、従来のアクティブ種による分類を超えて、合成が不可能であった異種モノマーからなるランダムおよびマルチブロック共重合体など様々な未開拓の高分子材料の開発および設計が可能となる。本手法は原料として汎用のモノマーを用いているため、工業的にも意義のあるものと考えられる。また、ドーマント種という単一の化学種から複数のアクティブ種すなわち反応中間体や反応機構を可逆的に制御しながら生じる反応の開発は、新しい反応論として有機合成化学など他分野の研究に与える影響も大きい。さらに、外部刺激によるアクティブ種を制御したリビングポリマーへの情報記録は、1分子を記録媒体として考えることができる従来にはない機能性化学反応としてインパクトも大きい。

3. 研究の方法

本研究では、さまざまな活性種を経由する重合の生長反応において、単一のドーマント種から可逆的に異なるマルチアクティブ種や異種反応機構(リビングクリック重合)を経て1本の高分子鎖を形成するタンデム型活性種変換リビング重合の可能性および将来性を見極める。特に、以下の点について検討を行なった。

マルチアクティブ種変換による新しい重合系の開発

炭素-硫黄結合の活性化による切換え可能なカチオン/ラジカル重合系の開発

リビングクリック重合の確立

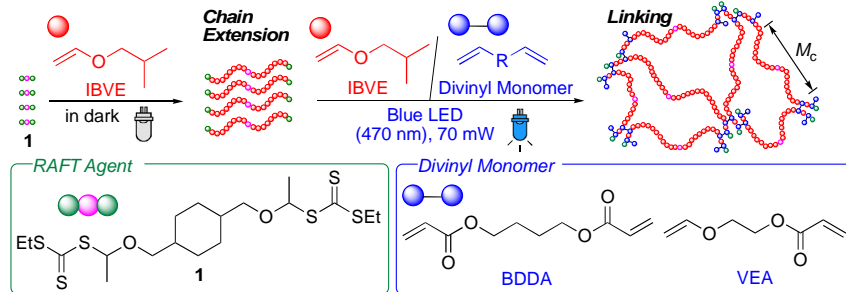
反応解析および生成ポリマー解析・新規特殊構造高分子設計

4. 研究成果

本研究では上記の方法について、検討を行い、以下のような成果を得た。

炭素-硫黄結合の活性化による切換え可能なカチオン/ラジカル重合系の開発

本研究ではこれまでに、光制御カチオン/ラジカル相互変換リング重合において、ラジカル重合性モノマーとしてジアクリレート、開始剤として一官能または二官能 RAFT 試薬を用いることで、さまざまな構造を有する架橋ポリマーの合成について検討してきた。そこで今回は、開始剤として二官能 RAFT 試薬、種々のビニルエーテルと二官能モノマーを用いることで、より精密なネットワーク構造の構築や、機能性ゲルの合成を目的とした(スキーム 1)。とくに、任意の架橋点間分子量を有するゲルの合成や、一分子内にビニルエーテルとアクリレート部位を有するジビニルモノマーを用いたより均一なネットワークの設計について検討した。



Scheme 1. Photo-Switchable Cationic/Radical Polymerization of IBVE and Divinyl Monomer

イソブチルビニルエーテル(IBVE)と、1,4-ブチレンジグリコールジアクリレート(BDDA)をモノマーとし、二官能 RAFT 試薬(1)存在下、ルイス酸として ZnCl_2 、光ラジカル発生剤として TPO を用いて、トルエン中、0 または 20 °C で重合を行い、光照射のスイッチングによる活性種の変換を伴った、架橋点間分子量の明確なゲルの合成について検討した(図 1)。モノマーと RAFT 試薬の仕込み比を変化させて重合を行ったところ、いずれの仕込み比においても、暗所下でのカチオン単独重合から、光照射により両モノマーが消費される相互変換重合に切り替えることで、IBVE ホモポリマーの両末端から BDDA の導入による架橋反応が進行し、反応系全体がゲル化した。最終的に得られたそれぞれの不溶性ゲルについて、ナトリウムメトキドを用いたエステル交換反応でメチルエステル化することで架橋部位を切断した(図 2)。

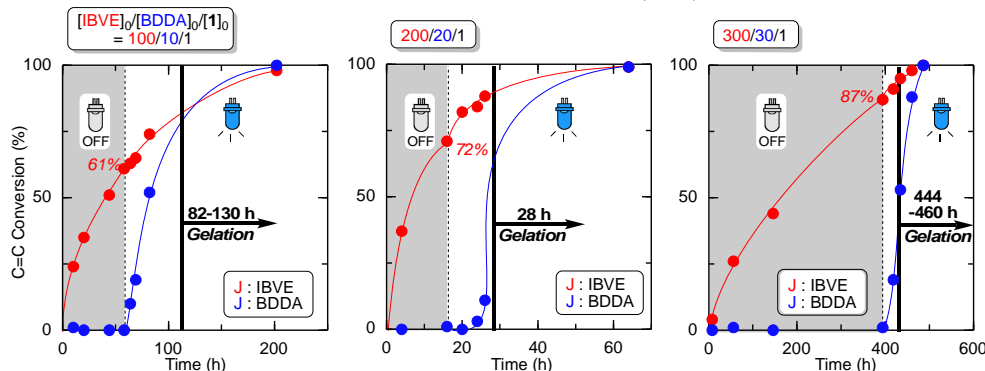


Figure 1. Crosslinking control by photo-switchable cationic/radical polymerization of IBVE and BDDA using bifunctional RAFT agent: $[\text{IBVE}]_0/[\text{BDDA}]_0/[1]_0/[\text{ZnCl}_2]_0/[\text{TPO}]_0 = 2250\text{--}3000/225\text{--}300/7.5\text{--}30/2.5\text{--}7.5/2.5\text{--}15$ mM in toluene/Et₂O (9/1) at 0 or 20 °C.

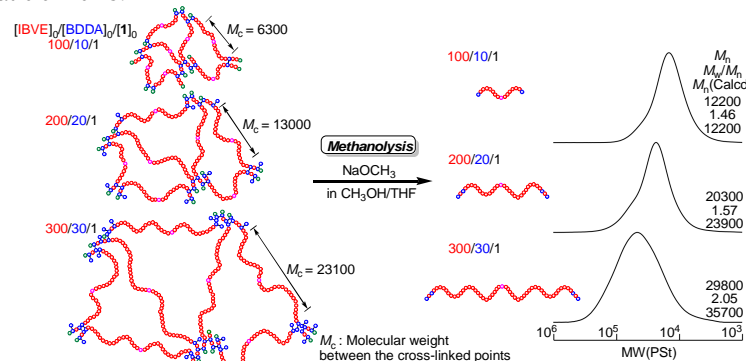


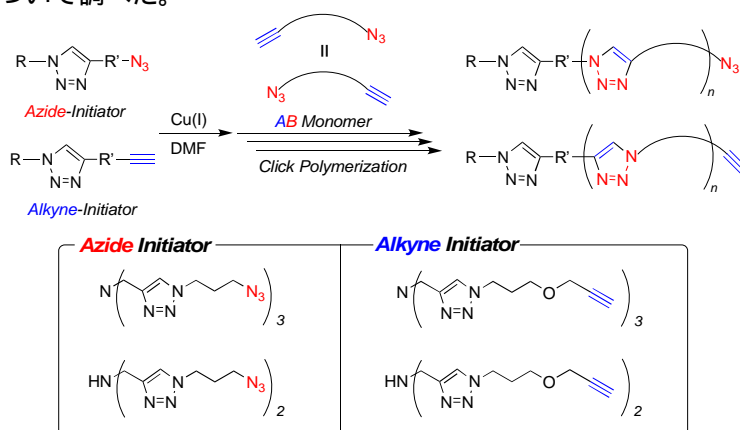
Figure 2. SEC curves after methanolysis of the obtained gels.

得られた可溶性ポリマーの SEC 解析から、モノマーに対して RAFT 試薬の仕込み量が少ないほど、数平均分子量の高いポリマーが得られた。また、高分子量体では比較的広い分子量分布をもつものの、数平均分子量は RAFT 試薬 1 分子から 1 本のポリマーが生成すると仮定した計算値に近い値であることが確認された。以上のことから、二官能 RAFT 試薬を用い、光照射の切り替えを行うことで、任意の架橋点間分子量を有する精密に制御されたネットワークポリマーが得られることが示された。

リビングクリック重合の確立

銅触媒を用いたアルキンとアジドの環化付加反応は温和な条件下高効率で進行するため、クリック反応とよばれる。アルキンとアジドを分子内に有する AB モノマーはクリック反応による逐次重合が報告されているが、最近、効率的に銅触媒を捕捉可能な配位子型のアジド末端開始剤を設計することでリビング的な重合が進行することが明らかになりつつある。この重合では、開始および生長反応で生じるトリアゾール環が銅触媒の配位子として作用するため、生成ポリマー近傍に触媒が捕捉され、ポリマー鎖中の唯一の活性点である末端のアジド基が選択的に反応すると考えられている。この重合機構に従うのであれば、開始剤の末端構造が必ずしもアジド基である必要はないと考えられる。

本研究では、種々の末端構造や分岐構造を持つ開始剤を用いた末端官能性ポリマーについて検討した(スキーム 1)。リビング的な重合が報告されているアジド型開始剤と末端構造のみ異なるアルキン型開始剤を新たに合成し、開始剤の末端構造が重合挙動に及ぼす影響や得られるポリマーの性質について調べた。



Scheme 1. Click Polymerization of Alkyne-Azide AB Monomer with Triazole-Containing Initiator in the Presence of Cu Catalyst

3 官能アルキン型開始剤 **I-2** を用い、側鎖にメチル基を持つエステル型 AB モノマー (**M-1**) の重合を、ヨウ化銅を触媒とし DMF 中、0 °C で行った。リビング的な重合が報告されている 3 官能アジド型開始剤 (**I-1**) と比較すると、**I-2** では重合が速く、数十時間程度で定量的に完結した(図 3)。SEC 曲線では、**I-2** においても重合初期より高分子量側に分子量分布の狭いメインピークを生じ、反応の進行と共に高分子量側へとシフトした。重合後期では、**I-2** を用いた場合に、低分子量側の環状オリゴマーと考えられるピークがより少なくなった。これは、ポリマー末端での銅アセチリド形成により、ポリマーとモノマー間の反応がより優先的に進行したためと考えられる。また、**I-1** と同様に、生成ポリマーのメインピークの数平均分子量は狭い分子量分布を保ったまま、ほぼ直線的に増加した。以上のことから、アルキン型開始剤においてもアジド型開始剤と同様に、連鎖的なクリックリビング重合が進行することがわかった。

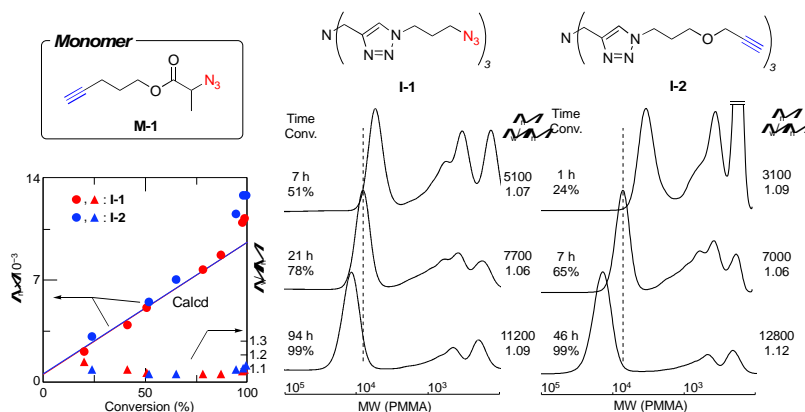


Figure 3. Click living polymerization of **M-1** with **I-1** and **I-2**: $[M]_0/[I]_0/[Cu]_0 = 250/5.0/15$ mM in DMF at 0 °C.

I-1 および **I-2** を用いて得られたポリマーを ¹H NMR によって解析した(図 4)。**I-1** ではモノマーに由来するアジド基隣接のメチレン基のピーク (*e*) が残存する一方で、**I-2** ではモノマーの付加反応の方向が逆であるため、アルキン及びアルキンに隣接するメチレン基のピーク (*a*, *b*) が残存していることが確認された。また、いずれのポリマーにおいても、開始剤由来のピークと繰り返し構造のピークとの積分比から求まる分子量は、開始剤 1 分子からポリマー 1 分子が生成すると仮定した計算値に近い値となった。**I-2** を用いたポリマーで計算値により近いことは、重合の

SEC 曲線においてポリマーの成長反応に関与せず残存する低分子量の環状オリゴマーの割合が少なかったことと一致する。以上より、同一の AB モノマーの重合においても、用いる開始剤によりモノマーの挿入方向とそれに伴う末端構造の異なるポリマーが得られることが示された。

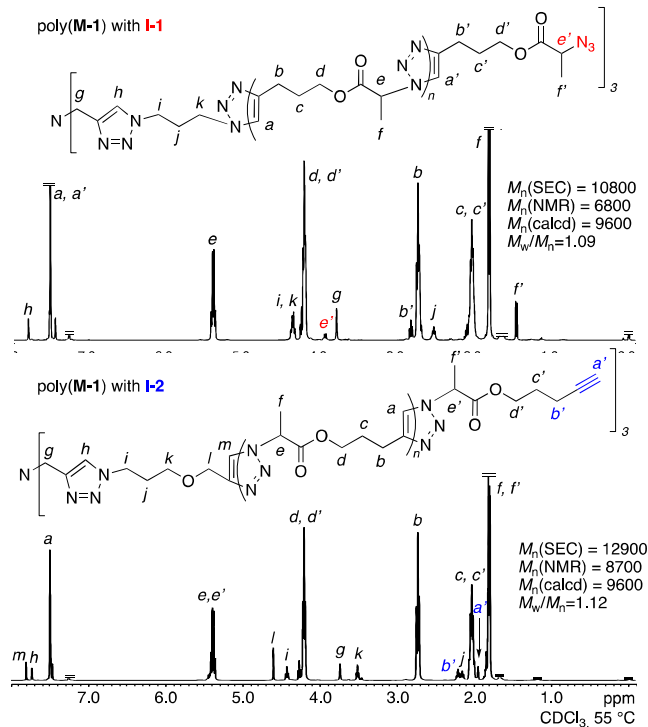


Figure 4. ¹H NMR spectra (400 MHz, CDCl₃, 55 °C) of the poly(M-1) with I-1 and I-2.

以上のような代表的な例に加えて、見出した新規重合系を様々な構造のモノマーへと適用することで自在に高分子を設計できる革新的高分子精密合成法を開発するとともに、得られる従来未開拓の高分子材料についてその性質を調べた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 佐藤浩太郎	4. 巻 58
2. 論文標題 制御/リビングラジカル重合の基礎から最新の研究動向まで	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 2022
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Satoh, Z. Sun, M. Uchiyama, M. Kamigaito, J. Xu, C. Boyer	4. 巻 52
2. 論文標題 Interconvertible and Switchable Cationic/PET-RAFT Copolymerization Triggered by Visible Light	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer journal	6. 最初と最後の頁 65-73
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-019-0257-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sakai Tomoki, Ito Nagisa, Hara Mitsuo, Seki Takahiro, Uchiyama Mineto, Kamigaito Masami, Satoh Kotaro, Hoshino Taiki, Takeoka Yukikazu	4. 巻 13
2. 論文標題 One-pot synthesis of structure-controlled temperature-responsive polymer gels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 4230 ~ 4240
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2PY00554A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Sota, Kubo Tomohiro, Satoh Kotaro	4. 巻 60
2. 論文標題 Interlocking degradation of vinyl polymers via main chain C-C bonds scission by introducing pendant responsive comonomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 3435 ~ 3446
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pol.20220250	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Amano Maki、Uchiyama Mineto、Sato Kotaro、Kamigaito Masami	4. 巻 61
2. 論文標題 Sulfur Free Radical RAFT Polymerization of Methacrylates in Homogeneous Solution: Design of <i>exo</i> -Olefin Chain Transfer Agents (R ² CHC(=CH ₂)Z)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202212633	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計24件 (うち招待講演 16件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 佐藤浩太郎
2. 発表標題 異種反応を用いた精密高分子合成の新しい手法
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kotaro Satoh
2. 発表標題 Controlled Polymerization of Functional Styrene from Natural Resource
3. 学会等名 The 48th World Polymer Congress, IUPAC-MACRO2020+ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤浩太郎
2. 発表標題 再生可能な植物資源を用いた高分子の精密合成
3. 学会等名 第50回繊維学会 夏季セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤浩太郎
2. 発表標題 高分子化学
3. 学会等名 基本を深く学ぶ接着基礎講座、日本接着学会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤浩太郎
2. 発表標題 高分子合成の基礎1 連鎖重合を中心に
3. 学会等名 2021年度若手社員のための高分子基礎講座，高分子学会関東支部（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kotaro Satoh
2. 発表標題 New Polymerization Systems by Switching Active Species
3. 学会等名 Web Seminar, National Chung Hsing University, Taiwan（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kotaro Satoh
2. 発表標題 Novel controlled polymerization systems by switching active species
3. 学会等名 Pacifichem 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤浩太郎
2. 発表標題 異種活性種を操る新しい精密重合
3. 学会等名 第168 回ラドテック研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kotaro Satoh
2. 発表標題 Controlled Polymerization of Renewable Vinyl Monomers for Novel Functional Bio-Based Polymers
3. 学会等名 BASF-Kyoto Univ. AGORA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤浩太郎
2. 発表標題 種々の活性種を組み合わせた新しい精密重合反応系の開発
3. 学会等名 第69回TPE技術研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤浩太郎
2. 発表標題 既成概念を超えた新しい精密重合系の開発
3. 学会等名 関東高分子若手研究会 2020 ミニシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤浩太郎
2. 発表標題 様々な活性種を組み合わせた新規精密重合
3. 学会等名 2020年度繊維学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kotaro Satoh
2. 発表標題 Cationic/Radical Interconvertible and Simultaneous (Co)polymerization
3. 学会等名 China-Japan-Singapore Joint Symposium on Supramolecular Systems and Optoelectronic Functions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kotaro Satoh
2. 発表標題 Switching Active Species During Controlled Polymerizations of Various Vinyl Monomers
3. 学会等名 Precision Synthesis and Thin Film Self-Assembly of Polymers, Seminaire Polymeres (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kotaro Satoh
2. 発表標題 Switching Active Species During Various Controlled Polymerizations
3. 学会等名 2nd Glowing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kotaro Satoh
2. 発表標題 Switching Active Species to Combine Various Controlled Polymerizations
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (PPC16) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤浩太郎・中村拓哉・大野 美樹・内山 峰人・上垣外 正己
2. 発表標題 アルキン - アジド含有モノマーのクリックリビング重合の開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂井里誌, 久保智弘, 中村拓哉, 内山峰人, 上垣外正己, 佐藤浩太郎
2. 発表標題 多様な構造を有するABモノマーのクリックリビング重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂井里誌, 久保智弘, 佐藤浩太郎
2. 発表標題 水溶性PEOスパーサーを有するABモノマーのクリックリビング重合
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂井里誌, 久保智弘, 佐藤浩太郎
2. 発表標題 クリックリビング重合の機構解明に向けたアルキン型開始剤の開発
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂井里誌, 久保智弘, 佐藤浩太郎
2. 発表標題 アルキン及びアジド型開始剤を用いたクリックリビング重合による末端官能性ポリマー
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sakai S, Kubo T, Satoh K.
2. 発表標題 Synthesis of Polymers with PEG Spacer by Click Living Polymerization
3. 学会等名 2nd Energy & Informatics International Forum (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内田誠一郎, 久保智弘, 佐藤浩太郎
2. 発表標題 共役系ABモノマーのクリックリビング重合及び共重合
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林祥彰, 久保智弘, 佐藤浩太郎
2. 発表標題 AB型マクロモノマーのクリックリピング重合によるマルチブロック共重合体の精密合成
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www.satoh-cap.mac.titech.ac.jp/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------