

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15619

研究課題名(和文) 特異点に発光性プローブを有する特殊構造高分子の精密合成と構造・物性の相関

研究課題名(英文) Precise synthesis of architectural polymers with luminescent units at polymer connection points and evaluation of the correlation between structure and physical properties

研究代表者

後関 頼太 (Goseki, Raita)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20592215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：溶液または固体中で発光可能な分子をそれぞれ設計および合成し、これらの反応性を明らかにすることで同種・異種高分子連結点など任意の位置にこれら発光性分子を導入した高分子を精密に合成できることを明らかにした。合成したそれぞれの高分子は、望み通りに溶液中または固体(フィルム)状態でのみ強く発光できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同種または異種高分子の結合点のみに発光性分子を導入する方法を確立できたことは、その他の魅力的な機能性団を導入できることにも繋がり、学術的な更なる広がりが大いに期待できる。また、一分子のみの導入にも関わらず発光特性を強く示したことから、材料特性に直結する異種界面構造を発光特性により可視化できることが期待され、工業的な材料開発設計指針に繋がる可能性を示す研究結果となった。

研究成果の概要(英文)：A 1,1-diphenylethylene (DPE) analog based on a carbazole skeleton showing luminescence property in solution and a DPE derivative having tetraphenylethene skeleton exhibiting aggregation-induced luminescence were designed and synthesized, respectively. By clarifying the electrophilicity of these compounds and the nucleophilicity of the resulting anionic species, it was found that a series of architectural polymers (block copolymers, star polymers, and end-functionalized polymers) can be precisely synthesized. In addition, it was also found that the polymer synthesized from each compound showed luminescence property in a solution state or a solid (film) state, as expected.

研究分野：高分子合成

キーワード：アニオン重合 発光性分子 ブロック共重合体 特殊構造高分子 星型ポリマー 精密合成 ミクロ相分離 1,1-ジフェニルエチレン誘導体

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

研究開始時、高分子の構造と物性は密接であるとされているが、この相関に関して解明されていない点は未だ多かった。例えば、両末端成分の分子量(長さ)が異なる ABA' 非対称型ポリスチレン(S)-ポリイソプレン(I)系エラストマーが従来系よりも高い伸縮性を示すこと、構造は少々複雑となるが S-(S-block-I)₃ からなる 4 本鎖星型エラストマーが高強度な特性を示すことなどが新たに見出されていた。このように僅かな構造の違いにより大きく異なる物性を示すが、その理由は不明確であり構造に基づきマイクロ相分離構造の形態が変化したことと起因すると考えられているのみで、真の意味で異なる構造からなる高分子鎖の役割を理解できていないとまでは考え難かった。また、これらの例のみならず、現代の材料科学において様々な部分で実用化がなされている有機-無機ハイブリッド材料やポリマーアロイ技術においても、これら材料の持つ特性を最大限に引き出すためには、さらなる構造と特性の相関関係の解明が必須であるとされていた。特にこれらの技術において、“異種材料界面”は材料特性に関する多くの重要な情報を秘めている特異的な場であると考えられている。そのため、構造相違部位や界面構造の可視的や追跡方法の開発によって、高分子構造と材料特性の関係を紐解くことが期待されていた。

2. 研究の目的

本研究では、高分子鎖の結合界面に(凝集)発光分子を導入する合成手法を確立し、マイクロまたはマクロな構造と材料の力学物性との相関関係を高感度な発光現象を利用することで明らかにすることを目的として研究を行った。申請者はこれまでにアニオン重合法を基盤とする厳密に構造制御された特殊構造高分子の合成ならびに特殊構造に由来する新たな特性の解明を行ってきた。その合成法においては、鎖中心または鎖末端官能基化ポリマーアニオンを用いており、この官能基化を精密に行うために 1,1-ジフェニルエチレン(DPE)誘導体を利用している (図 1)。そのため着眼点を変えると、DPE 誘導体をポリマー間の結合点に組み込むことができることを意味しており、“任意の高分子連結点に機能団を導入できる”と考えた。ここでは、その機能性として発光性に着目し、上記した ABA' 型や星型エラストマーの任意の位置に発光性分子を導入した高分子の合成方法を確立することで、高分子鎖界面構造を発光現象により定量的に追跡可能なアプローチ法に繋がると考えた。

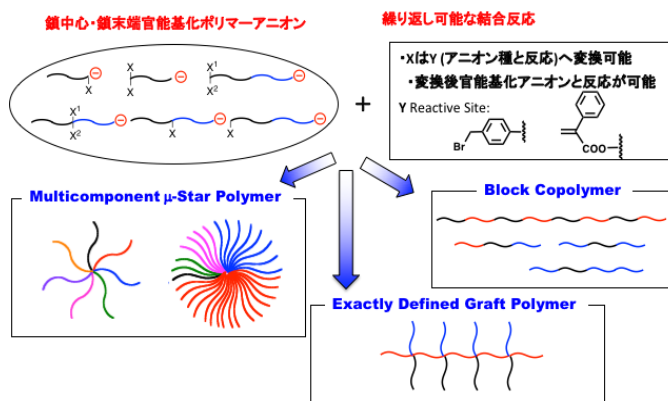


図 1. アニオン重合法に立脚した特殊構造高分子の合成

とりわけ本研究では、溶液または固体状態で発光を可能とする DPE 誘導体を設計し、これら化合物の反応性を明らかにすることで、同種・異種高分子連結点など任意の位置への導入が可能であるかを検討した。また、これらの発光特性を明らかにすることで、分子プローブとしての可能性を明らかにした。

3. 研究の方法

発光性分子としてはカルバゾールおよび凝集発光性分子であるテトラフェニルエテン (TPE)骨格を有する DPE 類縁体をそれぞれ設計した (図 2)。なお、**1** はカルバゾールとスチレンとの脱水素化カップリングにより合成した。一方、**2** はジフェニルメタンを出発物質として、*n*BuLi とのリチオ化の後、4-ブロモベンゾフェノンと反応させ、続く脱水反応により 1-(4-ブロモフェニル)-1,2,2-トリフェニルエテンを得た。その後、ジオキサボロラン化を経て 1-(4-ブロモフェニル)-1-フェニルエチレンとのカップリング反応により合成した。

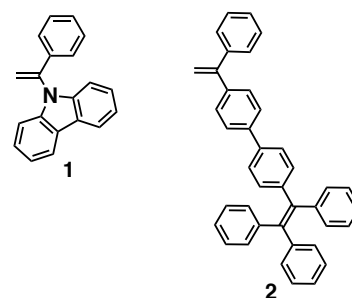


図2. DPE類縁体: カルバゾール型 (1) およびTPE型 (2).

まず、これらの反応性を調査するため、アニオンリビングポリマーと反応を行い、NMR、SEC および MALDI-TOF-MS 測定などにより得られたポリマーの構造解析を行った。また、生じる **1** または **2** のアニオン種の反応性を調査した。これらの知見を基に、これまでに確立してきた特殊構造高分子合成法を適用することで、発光性分子を中心または外殻に有するブロック共重合体や星型ポリマーの合成を検討した。最後に得られたポリマーの発光特性を UV スペクトル測定および蛍光スペクトル測定により明らかにした。

4. 研究成果

設計した発光性分子 **1** および **2** を用いてリビング PSt アニオンと反応させることで末端修飾が可能かをまず検証した。**1** の部分構造である *N*-ビニルカルバゾールはカチオン重合性を示す一方で、条件によってはアニオン重合が進行することが報告されている。設計した **1** はその α -フェニル置換体となっているため、生成するアニオンの安定化や置換基のかさ高さから低い重合性を示すことが期待される。まず、この考えを基に、*s*BuLi を開始剤に用いて合成した PSt アニオンに対し、**1** を -78°C の下で加え 10 分間反応させた。添加後、系中は **1** のアニオンが生じたと考えられる黒緑色へと変化した。メタノールで重合停止後に得られた白色のポリマーは、設計通りの分子量 ($M_n = 5.1$ (kg/mol)) と狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.06$) を有していた。また、 $^1\text{H NMR}$ 測定では 8.0 ppm 付近に、カルバゾール骨格に由来すると考えられるシグナルが観測された。開始末端である *s*Bu 基とそのシグナルの積分比から理想的に 1:1 付加反応が進行していることが示唆された。また、MALDI-TOF-MS 測定により詳細な構造解析を行った結果、スチレン骨格に基づく 104 Da の間隔からなる一つのシリーズからなるピークのみが観測された (図 3)。これらの結果から、鎖末端へ **1** が定量的に導入できることがわかった。さらに、両末端開始剤である K-Naph を用いた場合にも、末端修飾ポリマーの定量的な合成が可能であった。

同様に、PSt アニオンと **2** の反応を -78°C で 15 分間行った。添加後、系の色はポリスチリルアニオン特有の橙色から特徴的な紫色へと瞬時に変化した。反応停止後に得られた白色のポリマーは、設計通りの分子量 ($M_n = 11$ (kg/mol)) と狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.06$) を有していた。また、SEC 曲線は単峰性であり、MALDI-TOF-MS スペクトルからは一つのシリーズからなるピークのみを示した。従って、4 置換アルケンである TPE 部位とは反応せず、副反応なく選択的に DPE 骨格側に付加反応が生じていることが示唆された。なお、対カチオンを K^+ 系として、PSt アニオンと **2** との反応を行った場合も、構造の明確なポリマーが合成できることがわかった。

次にこれらの反応性をさらに調査するために、PIsp アニオンを用いた場合に付加反応が進行するかを検討した。THF 中、 -78°C において K-Naph を開始剤に用いて 4 時間 Isp の重合を行うことでリビング PIsp アニオンを調整し、ここに 2 倍当量以上となる **1** を添加した。添加後、系の色は赤褐色から暗褐色に瞬時に変化した。10 分後、メタノールを加えて重合停止後に得られたポリマーは、設計通りの分子量 ($M_n = 6.9$ kg/mol) と比較的狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.13$) を有していた。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルからは、8.1 ppm に **1** に由来のシグナルと 4.3-6.0 ppm 間にビニル基に基づくシグナルが確認できた。また、MALDI-TOF-MS 測定からは 1 シリーズのみが観測され、そのピーク間隔は Isp の分子量である 68 Da であった。また、各ピークの分子量は **1** が末端に 1 分子のみ導入された構造の分子量とよく一致していた。以上より、PIsp アニオンを用いた場合においても、**1** との定量的な 1:1 付加反応が進行することが明らかになった。

また、**1** から生じるアニオンの反応性を調べるため、*s*BuLi と **1** を反応させた後にメタクリル酸メチル (MMA) の重合を検討した。その結果、設計通りの分子量 ($M_n = 5.6$ (kg/mol)) と狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.05$) を有するポリマーが定量的に得られた。このことから **1** のアニオンは DPE と同様に MMA を重合できる程度の求核性を有していることがわかった。また、**2** より生じたアニオンは **1** 同様に MMA を重合できる求核性を有していることが確認できた。

これらの知見を基に続いて、**1** から生じるアニオンと求電子官能基であるベンジルプロミドとの反応を試みた。ベンジルプロミド基は DPE や PMMA アニオンと定量的に付加反応の進行が可能であり、ここではベンジルプロミド基を 4 点有する 1,1,4,4-テトラキス(3-ブロモメチルフェニル)ブタン ((BnBr)₄) を求電子剤として用いることで、星型ポリマーの合成を行った。まず、PSt アニオンと **1** を反応させることで **1** のアニオンを生成させた後、(BnBr)₄ の THF 溶液を添加して 1 時間反応させた。添加後には、**1** のアニオン種に由来する黒緑色が瞬時に消色する様子が観測された。1 時間後、重合溶液を大量のメタノールに再沈殿させることで白色のポリマーを得た。得られたポリマーの SEC 測定を行ったところ、二峰性の SEC 曲線が観測され、それぞれ目的とする星型ポリマーと過剰に用いた PSt-**1** に相当すると考えられた。また、これらの面積比は仕込み比から推定される比率と良い一致を示しており、定量的に反応が進行していることが示唆された。ヘキサン/シクロヘキサンを用いて分別沈殿を行い、設計通りの分子量と狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.06$) を有するポリマーが得られた。また、ポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは 8.0 ppm に PEC 由来と考えられるピークが確認できた。以上の結果から、核に発光性の **1** を有する星型 PSt が合成できることがわかった。

続いて、開始末端に **1** を有する PMMA アニオンを用いて星型 PMMA の合成も同様に行った。*s*BuLi と **1** を反応させた後 MMA を重合することで PMMA アニオンを調整し、アニオンに対して (BnBr)₄ を 2 倍量添加して -78°C で 24 時間反応を行った。反応後、大量のメタノールに再沈殿させることで白色のポリマーを得た。目的とする星型ポリマーを THF/Et₂O/hexane を用いた分別

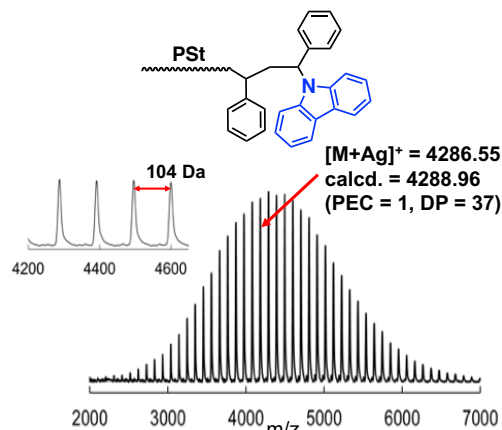


図3. 1末端となるポリスチレンのMALDI-TOF-MSスペクトル

沈殿により単離し、設計通りの分子量と狭い分子量分布($M_w/M_n = 1.04$)を有していることが確認された。また、ポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいて、**1**由来と考えられる 8.0 ppm のピークを観測することができた。これらの結果から、腕末端に**1**を有する4本鎖星型PMMAも合成可能であることがわかった。これらのことから、BnBr基は**1**のアニオン種とも定量的に求核置換反応が進行することが確認できた。従って、用いるポリマーアニオンを設計することで、分子連結点に発光性分子を有する様々な構造からなる高分子を合成できる可能性が示唆された。

さらに、PSt および PMMA 鎖中心に**1**を有するブロック共重合体の合成を行った (PS-1-PMMA)。THF 中、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ においてsBuLiを開始剤とし、Stの重合と続く**1**との反応を行った。その後、MMAを添加することでブロック共重合体の合成を行った。得られたポリマーは、設計通りの分子量 ($M_n = 52\text{ (kg/mol)}$)と狭い分子量分布($M_w/M_n = 1.04$)を有していた。また、ポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルからは、PSt及びPMMAに由来する芳香環およびMeO-基のシグナル、さらに8.0 ppm付近の**1**由来のシグナルがそれぞれ観測されたことから、ブロック共重合体が合成できていることがわかった。同様に、**2**を用いた場合も構造の明確なポリマーが得られることを明らかにしている。

次に、**1**または**2**を末端にのみ導入したPSt (PSt-**1** または PSt-**2**)および未修飾PStの固体または溶液に対して、256 nmのUV光を照射し定性的な発光特性を調査した。その結果、THF溶液中においては、PSt-**1**のみが青色の発光特性を示すことがわかった(図4上段)。一方で、固体状態ではPSt-**2**のみが特徴的な青緑色の発光特性を示した(図4下段)。このように、発光特性の異なる分子で鎖末端や鎖中心を選択的に修飾できることが明らかとなった。

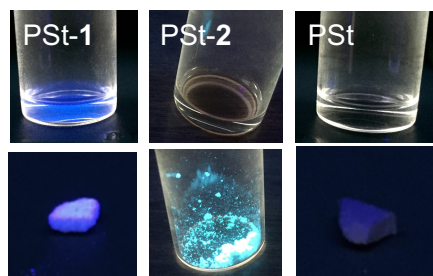


図4. UV照射下におけるポリマーサンプルの発光挙動 (THF溶液(上段)およびバルク(下段))

ついで、この発光現象をより詳細に調べるためにUV-vis スペクトル測定を行った。サンプルには、**1**、PSt-**1**、カルバゾールおよび未修飾PStを用いた。溶媒には塩化メチレンを用い、各溶液の濃度は $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ の範囲内となるように調製した。PSt-**1**のUVスペクトルには、PStに見られない239, 248, 295, 329, 343 nm付近の吸収ピークが観測された。これらのピークは、カルバゾール環に由来すると考えられるが、いずれのピークともカルバゾールのピークよりも長波長側にわずかにシフトしていた。このことは末端のカルバゾール環の共役系が拡大していることを意味していると考えられ、**1**のアニオン状態は比較的安定な構造となっていることが推測される。

この結果に基づいて次に蛍光スペクトル測定を行った。測定サンプルには、**1**、片末端および両末端を**1**で修飾したPSt、鎖中心に**1**を有するブロック共重合体および核に**1**を有する4本鎖PStを用い、比較サンプルとして未修飾PStを用いた。溶媒には塩化メチレンを用い、各溶液の濃度は $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ の範囲内となるように調製し、励起波長 $\lambda_{ex} = 300\text{ nm}$ における測定を行った。

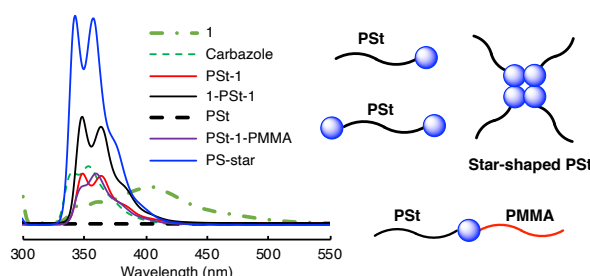


図5. 蛍光スペクトル測定結果

1で修飾したいずれのサンプルからも蛍光スペクトルが確認され、その形状はカルバゾールのものと似通っていた。ただし、UV-vis スペクトルに見られたように若干長波長シフトしている様子が観測された。一方、PStからはピークが観測されないことから、**1**で修飾を行うことで発光特性をポリマーに付与できることが確認された。また、規格化した発光強度に着目すると両末端を**1**で修飾したPSt (1-PSt-**1**)は、片末端のもの (PSt-**1**)と比較しておおよそ2倍となり、4本鎖星型PStは約4倍となっていた(図5)。強度は濃度と強い相関を示し、**1**の導入数と発光強度が比例関係にあることから、推定している構造からなるポリマーが合成できていることが間接的に証明された。

一方、**2**を末端に有するPStおよびPSt-**2**-PMMAの蛍光スペクトル測定を行うために、石英基板上にポリマー溶液をキャストし、スピんキャストすることによってサンプルを作製した。フィルムサンプルのUV-vis スペクトル (赤)、励起スペクトル (青)および蛍光スペクトル測定 (黒)の結果をそれぞれ図6に示す。測定の結果、**2**で修飾したサンプルは360 nm付近の紫外光で強く励起し、500 nm程度の蛍光を示すことがわかった。両サンプルともに蛍光スペクトルが観測できたことから、**2**が導入されていることが強く支持された結果となった。TPEは462 nmの凝集発光を示すことを考慮すると、DPE骨格に導入されたことに基づき長波長シフトしたのだと考えられる。また、これ

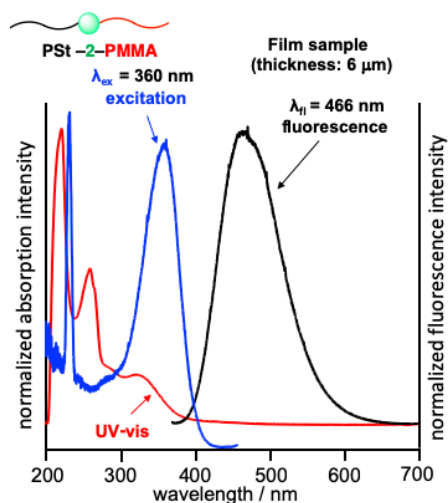


図6. **2**を鎖中心に有するブロック共重合体の蛍光スペクトル測定結果

らのサンプルの量子収率を算出したところ、それぞれ 84%および 90%となった。

現在これらの知見を基に、蛍光プローブとしての応用を目指して、発光性分子を有するブロック共重合体を相溶化剤として利用し、マクロ相分離界面の構造調査を行っている。併せて、異種高分子間に発光性分子を導入したエラストマーの動的挙動なども調査中である。以上のように、本研究では当初目的を十分に達成し、さらにその他にも多くの知見を得ることができた。本研究で得られた基礎的な知見は、より発展的な基礎研究や応用的な開発研究へと展開できることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Goseki Raita, Miyai Shogo, Uchida Satoshi, Ishizone Takashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Polymerizability of exomethylene monomers based on adamantlyl frameworks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	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) 10.1039/D1PY00500F	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 Raita Goseki, Taro Koizumi, Reina Kurakake, Satoshi Uchida, and Takashi Ishizone	4. 巻 54
2. 論文標題 Living Anionic Polymerization of 4!Halostyrenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1489-1498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02417	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 Raita Goseki, Sho Miyao, Satoshi Uchida, Hideyuki Yokoyama, Kohzo Ito, Takashi Ishizone	4. 巻 190
2. 論文標題 Surface Characterization of Amphiphilic Block Copolymers Possessing Polyisoprene and Poly[tri(ethylene glycol) methacrylate] Segments and the Effect of Side Chain w-Function on Surface Energy,	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	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) 10.1016/j.polymer.2020.122257	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 Raita Goseki, Fan Zhang, Kazuki Takahata, Satoshi Uchid and Takashi Ishizone	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of a well-defined alternating copolymer of 1,1-diphenylethylene and tert-butylidimethyl- silyloxymethyl substituted styrene by anionic copolymerization: toward tailored graft copolymers with controlled side chain densities	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 6413-6422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py01161g	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Raita Goseki
2. 発表標題 Synthesis of Architectural Polymers and Functionalized Polymers based on the Recent Developed 1,1-Diphenylethylene Chemistry
3. 学会等名 The 2nd International Conference of Polymeric and Organic Materials Yamagata University (2nd IPOMY), Dec. 17-20, 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Raita Goseki
2. 発表標題 Synthesis of Well-defined Alternating Copolymer of 1,1-Diphenylethylene with Styrene having Bulky Substituent through Anionic Copolymerization
3. 学会等名 Korea-Japan Joint Symposium on Polymer Science 2019, Sep. 18-20, 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Raita Goseki
2. 発表標題 Synthesis of Well-defined Alternating Copolymer of 1,1-Diphenylethylene with Styrene having Bulky Substituent through Anionic Copolymerization,
3. 学会等名 IUPAC INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON IONIC POLYMERIZATION; IP ' 19, Sep. 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 町田 和規, 後関 頼太, 石曾根 隆
2. 発表標題 -フェニル-N-ビニルカルバゾールのアニオン付加反応
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------