

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501  
 研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2012～2014  
 課題番号：24350053  
 研究課題名(和文) 非共役 S - ビニルモノマー類の精密ラジカル重合の確立と新規機能性ポリマーの創製  
  
 研究課題名(英文) Establishment of controlled radical polymerization of non-conjugated S-vinyl monomers and creation of novel functional polymers  
  
 研究代表者  
 森 秀晴 (Mori, Hideharu)  
  
 山形大学・理工学研究科・教授  
  
 研究者番号：00262600  
  
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非共役S-ビニルモノマー類の精密ラジカル重合により様々な硫黄含有機能性高分子材料を開発した。S-ビニルスルホン酸エステルのRAFT重合及び脱保護反応を用いて、スルホン酸含有刺激応答性ブロック共重合体及び有機・無機ハイブリッドを合成した。S-ビニルチオエーテル誘導体のRAFT重合により、構造の規制された新規硫黄含有ポリマー、異なる2つの電子・光機能団を持つブロック共重合体、特定の官能基が交互に配列した交互共重合体、共役構造をコアに温度応答性部位をシェルに持つコア架橋型微粒子、及び金属と錯形成能を持つチアゾール含有ポリマーの精密制御に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed novel sulfur-containing functional polymers by controlled radical polymerization of non-conjugated S-vinyl monomers. Thermoresponsive block copolymers and organic-inorganic hybrids having sulfonic acid groups were synthesized by RAFT polymerization of vinyl sulfonate ester derivatives, followed by deprotection. RAFT polymerization of S-vinyl sulfide derivatives afforded novel sulfur-containing polymers having well-defined structures, block copolymers having two distinct optoelectronic functionalities, alternating copolymers with alternating arrangement of specific functional groups, core cross-linked nanoparticles with  $\pi$ -conjugate cores and thermoresponsive shell, thiazole-containing polymers having the ability to form metal complexations.

研究分野：高分子化学

キーワード：精密ラジカル重合 硫黄含有ポリマー 刺激応答性ポリマー 有機・無機ハイブリッド 微粒子 ブロック共重合体 自己組織化 交互共重合体

### 1. 研究開始当初の背景

近年、リビングラジカル重合は著しい発展を遂げており、数多くの機能性高分子や特殊構造高分子の精密合成が報告されている。この重合手法の特徴として、極性官能基と共存でき多様なモノマー類に適応可能な点が挙げられるが、実際のモノマー基本骨格は、主にスチレン、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド誘導体などに限定されていた。また、特殊な系ではジエンやビニルエステル誘導体などの重合制御が可能であるが、化学構造が限定されるため基盤骨格としての汎用性・有用性は低い。これに対して非共役 *S*-ビニルモノマー類はさまざまな構造類似体が合成可能であり、また電子・光機能性、高分子電解質、高屈折率、重金属との高い親和性など多様な機能を有するポリマーが簡単に合成できることから機能性材料のリード化合物としての有用性は高い。しかしながら、精密重合の観点からは最近まであまり注目されていなかった。

従来、非共役 *S*-ビニルモノマー類のラジカル重合の制御は困難と考えられていた。これは、*S*-ビニルモノマー類は *N*-ビニルモノマーや *O*-ビニルモノマー類と同様に非共役であり、且つ電子供与性置換基により生長ラジカルが高い電子密度を持つため、生長ラジカルが非常に不安定であることに起因する。しかしながら、近年、申請者らは、適切なザンテート型連鎖移動剤を用いた可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) 重合により、*N*-ビニルモノマー類の精密重合が可能である事を見出している。さらに、*S*-ビニルモノマーの一種である *S*-ビニルスルホン酸エステル類の精密ラジカル重合も可能である事を明らかにした。本研究では、これらの基礎的研究で得られたザンテート型連鎖移動剤を基盤とした精密重合の手法・知見を *S*-ビニルモノマー類に適応・展開することより新しい機能性材料の創製が可能であるという発想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、生長ラジカル種が高反応性のため重合制御が困難と考えられていた非共役 *S*-ビニルモノマー類の精密ラジカル重合手法を確立し、その基盤技術の体系化を図ると共に、キーマテリアルとしての有用性・可能性を追求することを目的とする。具体的には、適切な連鎖移動剤を用いたRAFT重合を用いて、新規機能性 *S*-ビニルモノマー類の精密重合手法の確立、新規機能性材料への展開、特殊構造ポリマーの精密合成と高次構造制御、ハイブリッド材料の創製、といった4つのプロジェクトを推進する。これらの研究を通じて、この材料が本来持っている極限的な性能を発揮させ、物性・機能の飛躍的高度化を目指すと共に、次世代 *S*-ビニル型ポリマーの製造技術の基盤を確立する。

現在の高分子材料の応用分野はバイオから電子・光学まで非常に幅広く、多種多様な機能や性能が要求される。本研究は、*S*-ビニル化合物を基本骨格 (キーマテリアル) として取り上げ、リビングラジカル重合、及び高分子ナノ構造体やハイブリッドの創製に関する最先端の技術を利用して新世代の材料設計を目指すものである。

### 3. 研究の方法

本研究では、様々な *S*-ビニルモノマー類の精密重合を、リビングラジカル法の一種である可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 法を用いて検討した。いずれの場合も、重合は、重合管にモノマー、連鎖移動剤、開始剤、溶媒を加え、脱気封管後、所定温度で行った。異なる高分子鎖が共有結合で結ばれているブロック共重合体や交互共重合体の合成も RAFT 重合法を用いた。

得られたポリマーの一次構造は NMR、GPC、GPC-RALLS 等で解析した。また、DLS 測定及び AFM 測定より自己組織化された高次構造体の構造を評価した。また UV-vis、蛍光測定、サイクリックボルタンメトリー測定等を用いて特性評価した。

### 4. 研究成果

(1) ポリビニルスルホン酸は、イオン交換基であるスルホン酸基の密度が高く、ホモポリマーとしては最も高いイオン交換量、高い親水性を示す。さらに、シンプルな構造から化学的安定性に優れていると考えられる。我々は、このポリビニルスルホン酸に着目し、スルホン酸部位を保護したモノマーであり且つ代表的な非共役 *S*-ビニルモノマーである *S*-ビニルスルホン酸エステル類 ( $-SO_3^-$ ) の RAFT 及び脱保護によるポリビニルスルホン酸の精密合成手法を確立した。

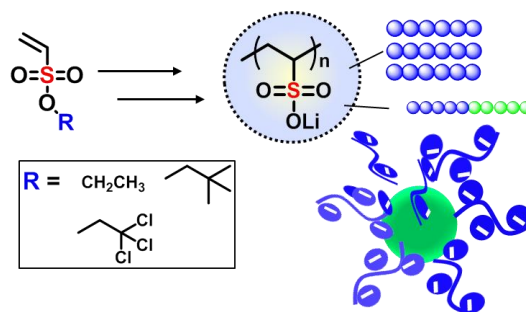


図1 *S*-ビニルスルホン酸エステルの精密ラジカル重合による刺激応答性ブロック共重合体の合成

さらに、この *S*-ビニルスルホン酸エステル類の精密ラジカル重合手法を展開させ、ポリ (ビニルスルホン酸エステル) とポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) とから成り、分子量、組成及び分子量分布の制御されたブロック共重合体の合成に成功した。脱保護反応により生成されるスルホン酸含有ブロック

共重合体は、ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) の LCST 以上でミセルを形成する温度応答性ブロック共重合体であり、その組成により特異的な高次構造体転移を示した (図 1)。

(2) 架橋性モノマーであるビニルトリアルコキシシランと *S*-ビニルスルホン酸エステルを利用し、そのランダム共重合、脱保護、アルコキシシラン部位の加水分解/共縮合の手順により、新規スルホン酸含有有機-無機ネットワークの構築にも成功した (図 2)。ここで用いるビニルトリアルコキシシランは無機成分の前駆体とみなす事ができ、ゾル-ゲル法を用いることで無機成分の特徴である耐久性・熱的安定性を付与する事ができる。具体的には、*S*-ビニルスルホン酸エステル類の中で比較的高い重合性を示したモノマーを選択し、トリエトキシビニルシランとのランダム共重合体を、AIBN 存在下、バルク条件下にて行う事により組成比の異なる共重合体を合成した。次に、スルホン酸エステル部位の脱保護反応により得られたスルホン酸含有ランダム共重合体のトリアルコキシシラン部位とテトラエトキシシランを、酸性条件下で共縮合反応することで比較的高い透明性の高い有機-無機ネットワークフィルムを得た。本手法により分子内に芳香族環やエステル結合を介さないスルホン酸含有新規有機-無機ハイブリッドの構築に成功した。

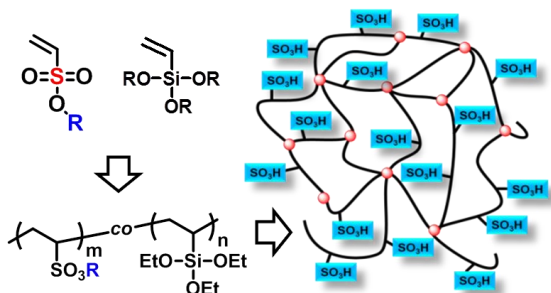


図 2 *S*-ビニルスルホン酸エステルを基盤とした有機・無機ハイブリッドの創製

(3) 芳香環を有する *S*-ビニルチオエーテルの RAFT 重合により新規硫黄含有ポリマーの精密合成および高屈折率材料を開拓した。まず、4 種類の *S*-ビニルスルフィド誘導体の RAFT 重合を検討し、構造の規制されたポリ (フェニル *S*-ビニルスルフィド) の合成手法を確立した。硫黄は高い原子屈折を有する元素であり、これを分子骨格に組み込むことで、高屈折率、高アッペ数を示し、凝集が起こらない光学用途に適した材料を構築することが期待できる。また、*N*-ビニルカルバゾールとのブロック共重合体の合成手法も確立した。さらに、ハロゲン置換されたポリマーの高分子反応により、異なる 2 つの電子・光機能団の導入を可能にした (図 3)。

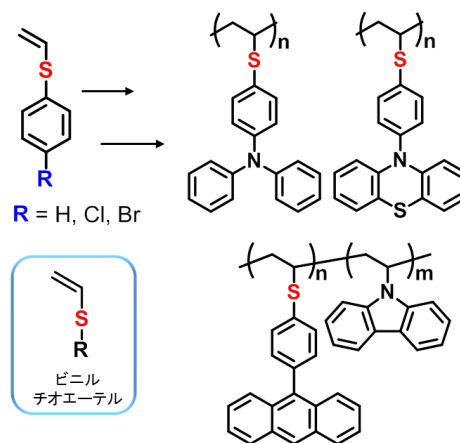


図 3 *S*-ビニルスルフィドの RAFT 重合による電子・光機能性高分子の精密合成

(4) フェニル *S*-ビニルスルフィド誘導体と共役モノマーあるいは非共役モノマーから構成されるブロック共重合体の精密合成技術を確立した (図 4)。この際、トリチオカーボネート型、ジチオカルバメート型、ザンテート型連鎖移動剤の中で適切な構造のものを選択することで、スチレン型、(メタ)アクリレート型、アクリルアミド型、及び非共役 *N*-ビニル型モノマー類とのブロック共重合体の精密合成が可能であることを見出した。また、それら硫黄含有ブロック共重合の自己組織化挙動を明らかにした。

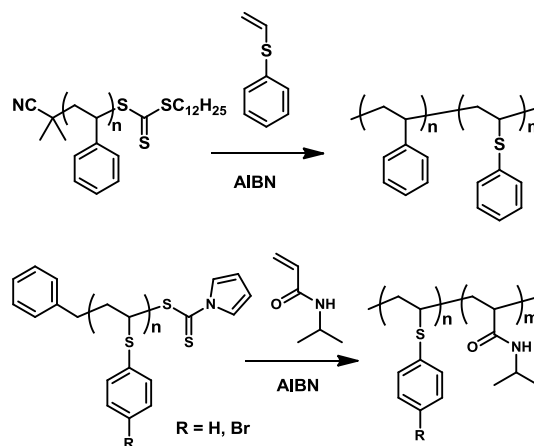


図 4 *S*-ビニルスルフィドの RAFT 重合によるブロック共重合体の精密合成

(5) 反応点として利用できるプロモベンゼン部位を側鎖に有するフェニル *S*-ビニルスルフィド誘導体の RAFT 重合とカップリング反応を組み合わせる事で、プロモ部位に種々の電子・光機能団が導入された機能性微粒子の新規合成手法を確立した。具体的には、温度応答性を付与する *N*-イソプロピルアクリルアミドとの両親媒性ブロック共重合体の自己組織化、及びコア架橋反応によりアクセプター性、またはドナー・アクセプター性をコアに有する温度応答性微粒子を合成で

きる (図5)。各微粒子はコア部の化学構造に由来する光電子機能性を示した。

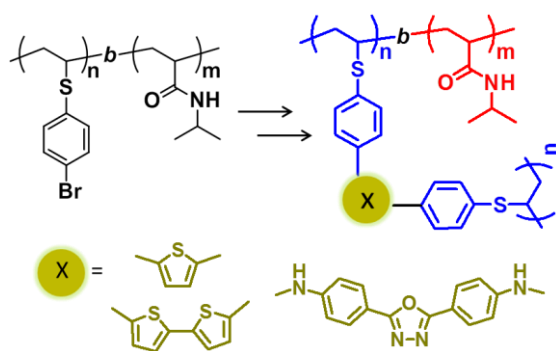


図5 *S*-ビニルスルフィドのRAFT重合によるコア架橋型微粒子の合成

(6) 電子供与性モノマーとしてフェニル*S*-ビニルスルフィド誘導体、電子受容性モノマーとして無水マレイン酸、*N*-置換マレイミドを用いた硫黄含有交互共重合体の合成に成功した (図6)。特に、*S*-ビニルスルフィドと *N*-フェニルマレイミドの共重合系をトリチオカルボネート型連鎖移動剤存在下で行った所、重合のリビング性が示唆された。また、*N*-置換マレイミド誘導体を用いた RAFT 共重合とチオール-エン型クリック反応を組み合わせることで新規硫黄含有交互共重合体の獲得に成功した。特に、非対称性ジビニルモノマーである *N*-ビニルマレイミドとの RAFT 共重合により二重結合を有する側鎖部位が交互に配列する交互共重合体の精密合成手法と選択的官能基化する手法を確立した。

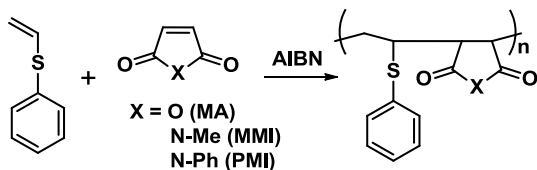


図6 *S*-ビニルスルフィドと電子受容性モノマーとのRAFT交互共重合

(7) 新規な*S*-ビニルスルフィド誘導体として芳香族性を持つ複素環式化合物であるチアゾール環に着目し、2-ベンゾチアゾリルビニルスルフィド、2-チアゾリルビニルスルフィド、及び1,3,4-チアジアゾリルビニルスルフィドなど様々なチアゾール環含有*S*-ビニルスルフィド誘導体を合成し、そのRAFT重合を検討した。その結果、一次構造が規制され側鎖にチアゾール環を有する新規ポリ(ビニルスルフィド)及びそのブロック共重合体の合成に成功した。このチアゾール環は芳香族性を持つ複素環式化合物の1つで、金属と錯形成することが知られている。そこで、様々な金属塩を用い錯形成を検討した所、亜鉛や銅等

と錯形成が可能であり、その錯体形成に基づく新規電子・光機能の獲得が可能である事を見出した (図7)。

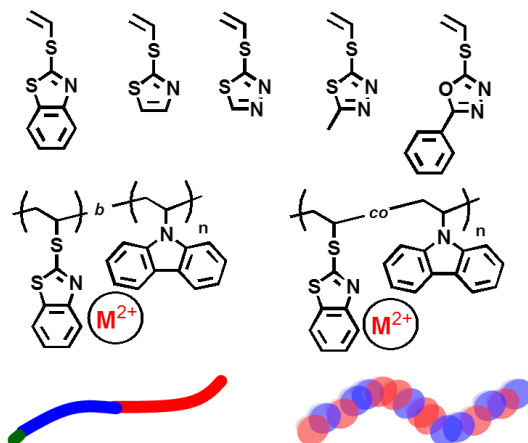


図7 チアゾール環含有 *S*-ビニルスルフィド誘導体のRAFT重合と金属錯体形成

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6件)

- ① Y. Abiko, K. Nakabayashi, H. Mori, RAFT Polymerization of phenyl vinyl sulfide using trithiocarbonate mediating agents and synthesis of block copolymers, *Macromolecular Symposia*, 349, 34-43 (2015)、査読有、<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.201400003/full>
- ② Y. Abiko, A. Matsumura, K. Nakabayashi, H. Mori, Thermoresponsive core-shell nanoparticles with cross-linked  $\pi$ -conjugate core based on amphiphilic block copolymers by RAFT polymerization and palladium-catalyzed coupling reactions, *Polymer*, 55, 6025-6035 (2014)、査読有、<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114008192>
- ③ K. Nakabayashi, Y. Abiko, H. Mori, RAFT Polymerization of *S*-vinyl sulfide derivatives and synthesis of block copolymers having two distinct optoelectronic functionalities, *Macromolecules*, 46, 5998-6012 (2013)、査読有、<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma400813e>
- ④ H. Mori, Y. Saito, E. Takahashi, K.



Nakabayashi, A. Onuma, M. Morishima, Synthesis of sulfonated organic-inorganic hybrids through radical copolymerization of vinyl sulfonate esters and vinyl trialkoxysilanes, *Reactive and Functional Polymers*, 73, 658-667 (2013)、査読有、<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.02.001>

- ⑤ 森秀晴、*S*-ビニルモノマー類のリビングラジカル重合を用いた機能性高分子の精密合成、*高分子*、62(5)、242-243 (2013)、査読なし、<http://main.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobu2013/1305.html#242>
- ⑥ H. Mori, Y. Saito, E. Takahashi, K. Nakabayashi, A. Onuma, M. Morishima, Controlled synthesis of sulfonated block copolymers having thermoresponsive property by RAFT polymerization of vinyl sulfonate esters, *Polymer*, 53, 3861-3877 (2012)、査読有、<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.06.043>

[学会発表] (計 16 件)

- ① 高橋智貴、中林千浩、森秀晴、温度応答性シェルと電子機能性コアからなるコア架橋型微粒子の合成、第 64 回高分子学会、札幌コンベンションセンター (札幌)、2015 年 5 月 27 日-5 月 29 日、1Pa001
- ② H. Mori, Sulfur-containing polymers for optoelectronic applications by RAFT polymerization, IUPAC 10th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-X), Zhengzhou, China (10-14 October, 2014), C03 (IL28) (招待講演)
- ③ 松村阿衣子、中林千浩、森秀晴、硫黄含有複素環を側鎖に有する *S*-ビニルポリマー類の精密合成と金属錯体形成による機能化、2014 年高分子学会東北支部研究発表会、日本大学 (郡山)、2014 年 11 月 13 日-11 月 14 日、P9 (A09)
- ④ 松村阿衣子、中林千浩、森秀晴、チアゾール環を有する *S*-ビニルスルフィドの RAFT 重合による電子・光機能性高分子の精密合成と金属錯体形成、第 63 回高分子討論会、長崎大学 (長崎)、2014 年 9 月 24 日-9 月 26 日、P4668-4669 (1G08)
- ⑤ 松村阿衣子、中林千浩、森秀晴、チアゾール環を有する *S*-ビニルスルフィド誘導体の RAFT 重合、第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場 (名古屋)、2014 年 5 月 28 日-5 月 30 日、P599-600 (2F06)
- ⑥ H. Mori, Sulfur-containing polymers for optoelectronic applications by

RAFT Polymerization, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013), Kaohsiung, Taiwan (November 21, 2013), P64 (S4-20) (招待講演)

- ⑦ Y. Abiko, K. Nakabayashi, H. Mori, RAFT Polymerization of *S*-Vinyl sulfide derivatives for controlled synthesis of functional block copolymers, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013), Kaohsiung, Taiwan (November 21, 2013), P89 (Poster-S1-050)
- ⑧ H. Mori, Controlled polymerization of *N*-vinyl and *S*-vinyl monomers, International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (IP13), Awaji, Japan (September 26, 2013), P54 (IL27) (招待講演)
- ⑨ Y. Abiko, K. Nakabayashi, H. Mori, Synthesis of block copolymers having two distinct optoelectronic functionalities by RAFT polymerization of *S*-vinyl sulfide derivatives, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2013 (KJF2013), Busan, South Korea, (August, 30, 2013), P125 (P-253)
- ⑩ 安孫子洋平、中林千浩、森秀晴、*S*-スルフィド誘導体の RAFT 重合による 2 つの異なる電子光機能を有するブロック共重合体の精密合成、平成 25 年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀 (東京都江戸川区)、2013 年 6 月 12 日、1PB08
- ⑪ 安孫子洋平、中林千浩、森秀晴、*S*-ビニルスルフィド誘導体と電子受容性モノマーのラジカル交互共重合、第 62 回高分子学会年次大会、京都国際会議場 (京都)、2013 年 5 月 30 日、P408 (2Pf004)
- ⑫ H. Mori, RAFT Polymerization of *S*-vinyl monomers, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe Convention Center (Kobe, Japan), (December 12, 2012), P13 (12A09)
- ⑬ Y. Abiko, K. Nakabayashi, H. Mori, Controlled synthesis and optoelectronic properties of carbazole-containing block copolymers by RAFT polymerization of *S*-vinyl sulfide derivatives, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012 (KJF2012), Tohoku University (Sendai, Japan) (August 30, 2012), P71 (PA33)
- ⑭ 安孫子洋平、中林千浩、森秀晴、*S*-ビニルスルフィド誘導体の RAFT 重合による機能性含硫黄ポリマーの精密合成、第 61 回高分子討論会、名古屋工業大学 (名古

- 屋市)、2012年9月19日、P2137 (1B17)
- ⑮ 安孫子洋平、中林千浩、森秀晴、RAFT重合によるポリ(S-ビニルスフイド)誘導体の精密合成と応用、平成24年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀(東京都江戸川区)、2012年6月6日、P322 (1P203)
- ⑯ 安孫子洋平、中林千浩、森秀晴、芳香環を有するS-ビニルスフイド誘導体のRAFT重合と新規ブロック共重合体の合成、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜(横浜市)、2012年5月31日、P309 (3E03)

[その他]

ホームページ等

<http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/~morilab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森 秀晴 (MORI HIDEHARU)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00262600

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者