

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月11日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26248032

研究課題名(和文) 可逆活性種変換を伴う新規ビニルモノマー共重合系の開発

研究課題名(英文) Development of Novel Copolymerization System Using Reversible Transformation of Active Species

研究代表者

佐藤 浩太郎 (Sato, Kotaro)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70377810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,900,000円

研究成果の概要(和文)：1本の高分子鎖を形成する重合反応の生長末端において、従来副反応の抑制にのみ用いられてきた安定なドーマント種を導入し、解離後の炭素原子の電子状態を制御可能な複数の刺激を用いることで、活性種を自在かつ可逆的に変換するという新しい概念に基づく新規な共重合体の合成手法を開発・確立した。具体的には、生長末端に従来のリビング重合同様のドーマント種を導入し、異なる複数の刺激で可逆的に活性化することで、同一のドーマント種から炭素カチオンやアニオン、ラジカルといった異種活性種へと反応系内で可逆的に変換させ様々なモノマーを重合できる全く新しいリビング重合系の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、ビニルモノマーの重合は、生長中間体の種類によって重合可能なモノマーおよび得られるポリマーが分類されてきた。異なる活性種を可逆的に経て1本の高分子鎖を形成することは、全く報告例のない新しい重合概念である。これにより、従来の活性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様々な共重合体の開発および設計が可能となり、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反応中間体を非選択的かつ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と考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have developed and established a new copolymerization system based on a new concept, in which the stable dormant species were freely and reversibly converting different active species at the growing end of polymerization reaction to form one polymer chain. To realize the concept, the carbon-sulfur or -halogen bonds were employed as the dormant species, which can be activated into various active species and have conventionally been used only for the suppression of side reactions in living polymerizations. With this system, we have succeeded in developing unprecedented living copolymers that consisted of various types of the monomers via radical, anionic, and cationic polymerizations.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 リビング重合 活性種変換 カチオン重合 ラジカル重合 アニオン重合 ドーマント種

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (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成り、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。1956年に Szwarc によってリビングアニオン重合が見出されて以来、さまざまな活性種を用いた重合系において重合の生長反応を精密に制御することで、リビング重合系が開発され、特殊構造ポリマーなどの合成が可能となってきた。

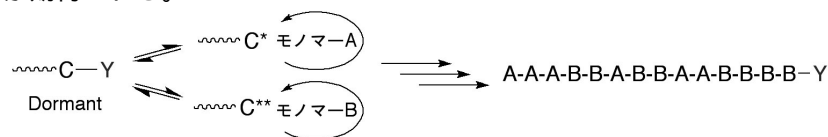
カチオン重合においては、1984年に東村、澤本らによって、リビングカチオン重合が可能なが明らかとなり、これまでにプロトン酸とルイス酸を組み合わせたいくつかのリビング重合系が見出されてきた。この反応では、プロトン酸とモノマー由来の安定な共有結合をルイス酸が可逆的に活性化することでリビング重合が進行する。一方で、1990年代半ばから、工業的にも汎用に用いられるラジカル重合においてもいくつかのリビングラジカル重合系が見出され、高分子合成の分野において最も活発に研究が行われている領域の一つとなっている。代表的な例に、炭素-ハロゲン結合を遷移金属錯体の1電子的な酸化・還元を伴って活性化することで低濃度のラジカルを生成する手法(遷移金属錯体によるリビングラジカル重合、原子移動ラジカル重合: ATRP)やジチオエステルなどの炭素-硫黄結合の可逆的な連鎖移動を伴って重合が進行する手法(RAFT重合)などがある。

反応機構は異なるものの、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と呼ばれる安定な共有結合種を、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を生成することでリビング重合が進行する。

本研究では、従来はリビング重合を達成するために反応制御を目的として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反応中間体を発生させ、活性種が変換しながら生長反応が進行する全く新しい重合反応の開発についての着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、1本の高分子鎖を形成する重合の生長末端において、安定なドーマント種を導入し、解離後の炭素原子の電子状態を制御可能な複数の刺激を用いることで、活性種を自在かつ可逆的に変換するという新しい概念に基づく新規な共重合体の合成手法を開発・確立することを目的とした。具体的には、生長末端に従来のリビング重合同様のドーマント種を導入し、異なる複数の刺激で可逆的に活性化することで、同一のドーマント種から炭素カチオンやアニオン、ラジカルといった異種活性種へと反応系内で可逆的に変換させる全く新しいリビング重合系の開発を行う。これにより、従来の生長活性種による分類を超えた全く新しい高分子(共重合体)の開発が期待される。



3. 研究の方法

本研究では、炭素-硫黄結合および炭素-ハロゲン結合などの単一の共有結合種を非選択的かつ可逆的に活性化可能な反応条件を探索し、異なる活性種を経て1本の高分子鎖を形成する新規な重合反応の実現を目的とし、特に以下の点に注力して検討を行い、それぞれの重合系について詳細な解析を行った。

- (1) 炭素-硫黄結合の活性化によるタンデム型カチオン/ラジカル重合系の開発
- (2) 炭素-ハロゲン結合の活性化によるカチオン/ラジカル/アニオン重合系の開発

4. 研究成果

- (1) 炭素-硫黄結合の活性化によるタンデム型カチオン/ラジカル重合系の開発

カチオン重合性モノマーとして種々のビニルエーテル、ラジカル重合性モノマーとして(メタ)アクリル酸エステルもしくは酢酸ビニルをモノマーとして用い、炭素-硫黄結合を有する

RAFT 試薬存在下、ラジカル発生剤による RAFT 重合とルイス酸によるリビングカチオン重合を同時に行うタンデム型活性種相互変換重合を明らかにした(図1)。種々のラジカル発生剤やルイス酸触媒などを検討し、より効率的なタンデム型リビング重合の反応条件を探索し、カチオンとラジカルの活性種を経て1本の高分子鎖を形成する新規な特殊構造高分子を実現した。ここで、触媒量の調節などにより、ワンショットで様々な共重合体を作り分けることにも成功した(図2)。また、カチオン重合性モノマーとして種々のビニルエーテル、ラジカル重合性モノマーとして(メタ)アクリル酸エステルを用いた系において、光刺激による活性種のスイッチングが可能であることを明確にした。さらに、官能基を有するモノマーへの反応系の適応範囲拡大を図り、光刺激による活性種のスイッチングと組み合わせることで、ポリマー鎖に任意に官能基を導入できる可能性を見出した。最終的に本重合系の汎用性拡大を目的に、カチオン重合性モノマーとして種々のビニルエーテル、ラジカル重合性モノマーとして(メタ)アクリル酸エステルを用いた系において、官能基だけではなく、二官能モノマーへの展開を図り、光刺激による活性種のスイッチングを利用して、精密に制御されたネットワーク構造や星形高分子のような特殊構造の構築にも展開できることを示した。

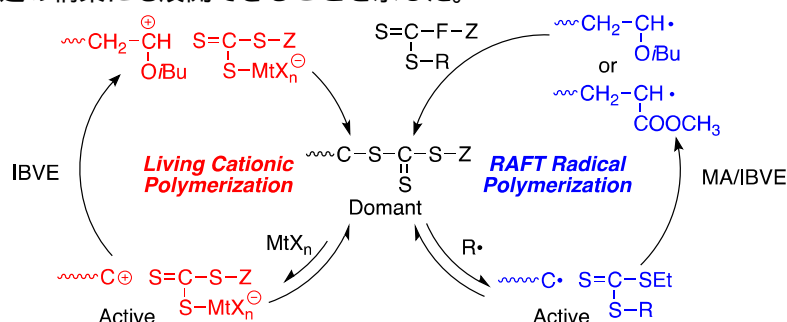


図1. タンデム型活性種相互変換重合

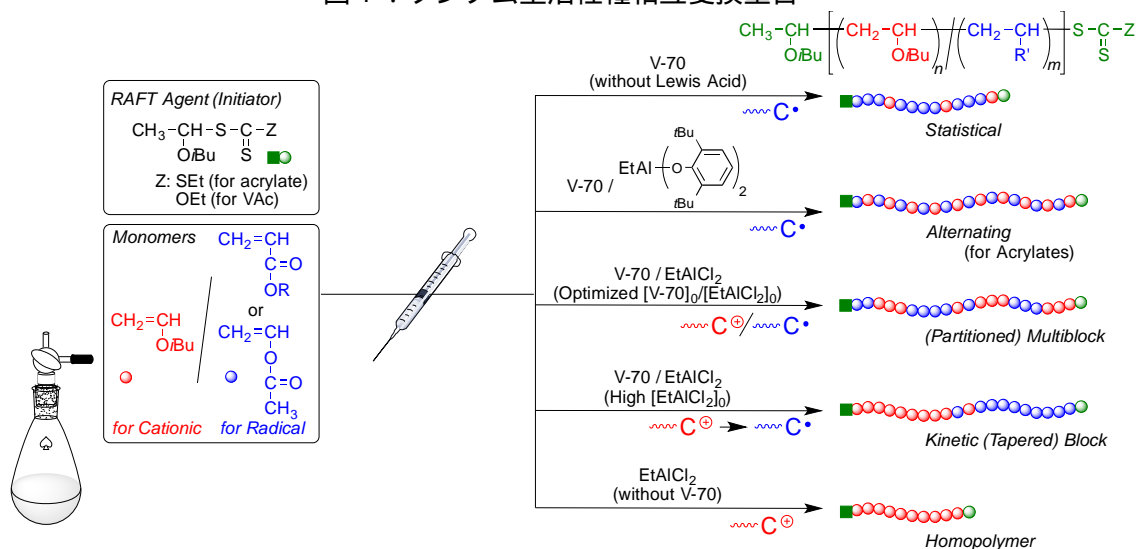


図2. 活性種相互変換重合を利用したワンショットでの共重合制御

炭素-硫黄結合を有する RAFT 試薬存在下、超強酸によるリビングカチオン重合を明らかにし、ラジカル発生剤による RAFT 重合と組合せたブロック共重合について示した。これにより、カチオンとラジカルの活性種を経て1本の高分子鎖を形成する新規な特殊構造高分子を実現した。また、このリビングカチオン重合をさらに拡張し、通常のジチオエステル以外に種々の結合を用いることができる点について示した。

(2) 炭素-ハロゲン結合の活性化によるカチオン/ラジカル/アニオン重合系の開発

ドーマント種として炭素-ハロゲン結合を介することで、メタクリレートの重合において、リビングアニオン重合からラジカル重合、およびラジカル重合からアニオン重合へ可逆的に変換可能であることを明らかとした。さらに、工業的にも重要な炭化水素系モノマーの変換についても可能性を見出した。これにより、ドーマント種として炭素-ハロゲン結合を介し、リビングアニオン重合からラジカル重合、およびラジカル重合からアニオン重合へ可逆的なスチレ

ンの変換的な活性種変換を明らかにした。ここで、p-メチルスチレンとスチレンの共重合を行うことで、これまでにないグラジエント-ブロック共重合体が得られることも示した(図3)。また、炭素-ハロゲン結合をアジド基へと変換することで、クリック反応と組み合わせられることも明らかにした。このことは、本反応系が今後さらなる発展を遂げられる可能性を示すものである。

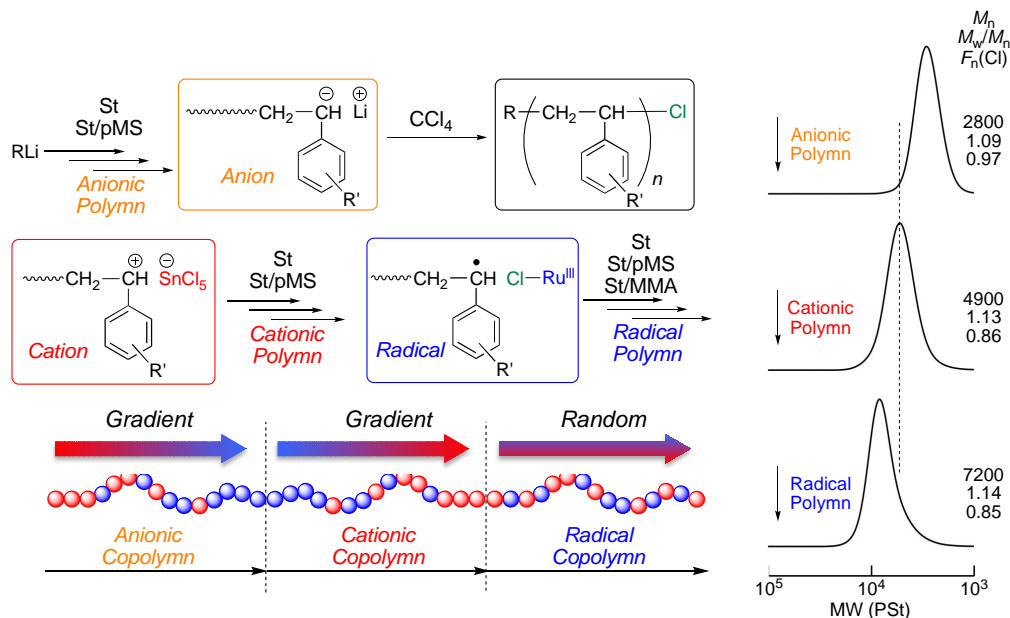


図3. 炭素-ハロゲン結合を介したアニオン/カチオン/ラジカル変換共重合

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18件)

1. 佐藤浩太郎, 森優也, 上垣外正己, "イソプレンのアニオン重合末端ハロゲン化を鍵としたブロック共重合体の合成," *高分子論文集*, **76**, 234-240 (2019). (査読有)
2. K. Satoh*, Y. Mori, M. Kamigaito "Direct through Anionic, Cationic, and Radical Active Species: Terminal Carbon-Halogen Bond for "Controlled"/Living Polymerizations of Styrene" *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **57**, 465-473 (2019). (査読有)
3. N. Usuki, H. Okura, K. Satoh*, M. Kamigaito*, "Synthesis and Stereocomplexation of PMMA-Based Star Polymers Prepared by a Combination of Stereospecific Anionic Polymerization and Crosslinking Radical Polymerization" *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **56**, 1123-1127 (2018). (査読有)
4. M. Guerre, M. Uchiyama, G. Lopez, B. Améduri, K. Satoh, M. Kamigaito*, V. Ladmiral*, "Synthesis of PEVE-*b*-P(CTFE-*alt*-EVE) Block Copolymers by Sequential Cationic and Radical RAFT Polymerization" *Polym. Chem.*, **9**, 352-361 (2018). (査読有)
5. Y. Jochi, T. Seki, T. Soejima, K. Satoh*, M. Kamigaito, Y. Takeoka*, "Spontaneous Synthesis of a Homogeneous Thermoresponsive Polymer Network Composed of Narrow Molecular Weight Distribution Polymers" *NPG Asia Materials*, **10**, 840-848 (2018). (査読有)
6. K. Satoh*, Y. Fujiki, M. Uchiyama, M. Kamigaito, "Vinyl Ether/Vinyl Ester Copolymerization by Cationic and Radical Interconvertible Simultaneous Polymerization" *ACS Symp. Ser.* **1284**, 323-334 (2018). (査読有)
7. N. Usuki, K. Satoh*, M. Kamigaito*, "Synthesis of Isotactic-block-Syndiotactic Poly(methyl Methacrylate) via Stereospecific Living Anionic Polymerizations in Combination with Metal-Halogen Exchange, Halogenation, and Click Reactions" *Polymers*, **9**, 723 (14 pages) (2017). (査読有)
8. M. Uchiyama, K. Satoh*, T. G. McKenzie, Q. Fu, G. G. Qiao*, and M. Kamigaito*, "Diverse Approaches to Star Polymers via Cationic and Radical RAFT Cross-linking Reactions Using Mechanistic Transformation", *Polym. Chem.*, **8**, 5972-5981 (2017). (査読有)
9. K. Satoh*, H. Hashimoto, S. Kumagai, H. Aoshima, M. Uchiyama, R. Ishibashi, Y. Fujiki, M. Kamigaito, "One-shot controlled/living copolymerization for various comonomer sequence distributions via dual radical and cationic active species from RAFT terminals", *Polym. Chem.*, **8**, 5002-5011 (2017). [Invited to "Pioneering Investigators" issue] [Inside Cover] (査読有)
10. M. Guerre, M. Uchiyama, E. Folgado, M. Semsarilar, B. Améduri, K. Satoh, M. Kamigaito*, V. Ladmiral*, "Combination of Cationic and Radical RAFT Polymerizations: A Versatile Route to

- Well-Defined Poly(ethyl vinyl ether)-block-poly(vinylidene fluoride) Block Copolymers", *ACS Macro Lett.*, **6**, 393-398 (2017). (査読有)
11. M. Uchiyama, K. Satoh*, M. Kamigaito* "Diversifying Cationic RAFT Polymerization with Various Counteranions: Generation of Cationic Species from Organic Halides and Various Metal Salts" *ACS Macro Lett.*, **5**, 1157-1161 (2016). (査読有)
 12. M. Uchiyama, K. Satoh*, M. Kamigaito*, "Phosphonium Intermediate for Cationic RAFT Polymerization" *Polym. Chem.*, **7**, 1387-1396 (2016). [Back Cover] (査読有)
 13. T. G. McKenzie, Q. Fu, M. Uchiyama, K. Satoh, J. Xu, C. Boyer*, M. Kamigaito*, G. G. Qiao*, "Beyond Traditional RAFT: Alternative Activation of Thiocarbonylthio Compounds for Controlled Polymerization" *Adv. Sci.*, **3**, 1500394 (2016). (査読有)
 14. 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "炭素—硫黄結合を介する金属触媒フリーの新しいリビングカチオン重合(2) チオエーテルを用いた DT 機構によるカチオン重合", *日本ゴム協会誌*, **88**, 461-465 (2015). (査読有)
 15. 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "炭素—硫黄結合を介する金属触媒フリーの新しいリビングカチオン重合(1) チオエステルを用いた RAFT 機構によるカチオン重合", *日本ゴム協会誌*, **88**, 391-396 (2015). (査読有)
 16. M. Uchiyama, K. Satoh*, M. Kamigaito* "Thioether-Mediated Degenerative Chain-Transfer Cationic Polymerization: A Simple Metal-Free System for Living Cationic Polymerization" *Macromolecules*, **48**, 5533-5542 (2015). (査読有)
 17. M. Uchiyama, K. Satoh*, M. Kamigaito* "Cationic RAFT Polymerization Using ppm Concentrations of Organic Acid" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 1924-1928 (2015). (査読有)
 18. H. Aoshima, M. Uchiyama, K. Satoh*, M. Kamigaito*, "Interconvertible Living Radical and Cationic Polymerization through Reversible Activation of Dormant Species with Dual Activity" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10932-10936 (2014). [Inside Cover] (査読有)

[学会発表](招待講演計 36件、下記一部抜粋)

1. Switching Active Species During RAFT Radical and Cationic Polymerizations for the Synthesis of Unprecedented Copolymers, Kotaro Satoh, The IUPAC World Polymer Congress (MACRO2018), July 1-5, 2018, Cairns, Australia. (Invited)
2. Cationic/Radical Interconvertible and Simultaneous Polymerization, Kotaro Satoh, 8th International Symposium on Polymer Chemistry (PC2018), June 6-9, Changchun, China. (Invited)
3. Switching Active Species During Controlled/"Living" Polymerization of Vinyl Monomers, Kotaro Satoh, Department Seminar, Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, June 5, 2018, Hefei, China. (Invited)
4. 'Multiply-Controlled' Cyclic Polymers Prepared by Controlled/Living and Stereospecific Polymerizations, Kotaro Satoh, Masami Kamigaito, Symposium on Cyclic & Topologically Complex Polymers, 255th ACS National Meeting, Mar 18-22, 2018, New Orleans, LA, USA. (Invited)
5. Switching Active Species During Controlled/Living Polymerization of Vinyl Monomers, Kotaro Satoh, POLY/MAT Seminar, Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, August 25, 2017, North Carolina, USA. (Invited)
6. Photoswitchable dual radical and cationic controlled/living polymerization for various comonomer sequence distributions, Kotaro Satoh, 8th Symposium on Controlled Radical Polymerization, 254th ACS National Meeting, August 20-24, 2017, Washington, DC, USA. (Invited)
7. Switching Active Species during Polymerization for Unprecedented Copolymer Synthesis, Kotaro Satoh, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, Jun 8-10, 2017, Ho Chi Minh City, Vietnam. (Invited)
8. 高分子合成の新展開:異種重合反応の組み合わせと自在な高分子設計技術, 佐藤浩太郎, 第65回高分子学会北陸支部研究発表会 特別講演、高分子学会北陸支部、2016年11月12~13日、福井. (Invited)
9. Interconvertible Controlled/Living Radical and Cationic Polymerization via RAFT Terminal, Kotaro Satoh, Symposium for Biomacromolecules/Macromolecules Young Investigator Award, 252nd ACS National Meeting, August 22, 2016, Philadelphia, USA. (Invited)
10. Reversible Mechanistic Transformation between Radical and Cationic Species during Vinyl Copolymerization, Kotaro Satoh, Masami Kamigaito, 23rd IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC23), Jul 3-8, 2016, Sydney, Australia. (Invited)
11. Concurrent and Interconvertible Living Polymerizations for Unprecedented Copolymer Synthesis, Kotaro Satoh, 2016 Spring Meeting, The Polymer Society of Korea, Apr 7-8, 2016, Daejeon, Korea. (Invited)
12. 異種反応機構を介したビニルモノマーの新しい精密重合系の開発, 佐藤浩太郎, 触媒学会重合触媒設計研究会セミナー、触媒学会、2016年2月1日、東京. (Invited)
13. Mechanistic Transformation of Growing Nature in Vinyl Polymerizations, Kotaro Satoh, 2016 International Symposium on Polymer Materials, January 12, 2016, Harbin, China. (Invited)

14. Reversible mechanistic transformation of growing nature during vinyl polymerizations, Kotaro Satoh, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Session #112, December 15-20, 2015 Honolulu, Hawaii, USA. (Invited)
15. 異なる反応機構を制御したビニルモノマーの精密重合, 佐藤浩太郎, 第 64 回高分子学会 討論会、高分子学会 Wiley 賞受賞講演、2015 年 9 月 15-17 日、仙台。(Invited)
16. Unprecedented Copolymer Synthesis by Transformation of Growing Nature in Vinyl Polymerizations, Kotaro Satoh, 35th Australasian Polymer Symposium, 12-15 July 2015, Gold Coast, Australia. (Keynote)
17. Transformation of Growing Nature in Vinyl Polymerizations, Kotaro Satoh, 2014 International Symposium on Polymer Materials, July 1-3, 2014, Harbin, China. (Invited)
18. Reversible mechanistic transformation of active species during controlled/living polymerization, Kotaro Satoh and Masami Kamigaito, 3rd International Symposium on CONTROLLED/LIVING POLYMERIZATION (CLP14), May 1-4, 2014, Antalya, Turkey. (Invited)

〔図書〕(計 2 件)

1. 佐藤浩太郎「活性種の直接変換による新しい精密重合」リビングラジカル重合 機能性高分子の合成と応用展開, 松本章一 監修, シーエムシー出版, 2018, pp. 67-76.
2. 佐藤浩太郎, "リビング重合の基礎 Basic Concept -3: イオン重合", CSJ カレントレビュー-20, 精密重合が拓く高分子合成～高度な制御と進む実用化～, 日本化学会編, 化学同人, 2016, pp. 26-33.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: 重合体、重合体の製造方法

発明者: 石堂泰志、戸田智基、上垣外正己、佐藤浩太郎、石神有香子

権利者: 名古屋大学 (出願人), 積水化学工業 (出願人)

種類: 特許

番号: 特開 2016-210914

出願年: 2015 年

国内外の別: 国内

名称: ブロック共重合体およびその製造方法

発明者: 上垣外正己、佐藤浩太郎、内山峰人、井田大嗣、稲富敦、有馬隆広

権利者: 名古屋大学 (出願人), クラレ (出願人)

種類: 特許

番号: 特開 2016-176042

出願年: 2015 年

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/polymer2/index.html>

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

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 上垣外正己

ローマ字氏名: Masami Kamigaito

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。