

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15635

研究課題名（和文）Improving Self-Healing of Supramolecular Polymer Networks Using Halogen-Bonding and Living Cationic Polymerization

研究課題名（英文）Improving Self-Healing of Supramolecular Polymer Networks Using Halogen-Bonding and Living Cationic Polymerization

研究代表者

ランデンベーカー キラ・ベス (Landenberger, Kira Beth)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：00706517

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）：本研究では、新規ハロゲン結合性ビニルエーテル3種の開発に成功し、制御性の高いカチオン重合を実現するための反応条件を決定した。超分子ポリマーネットワーク（SPN）の形成を調べるために、ホモポリマーおよび様々なコポリマーや星型ポリマーの合成に成功した。これらのポリマーサンプルでは、ハロゲン結合が明確に測定されたが、分子間相互作用の強さは予想されたほど強くはなかった。SPNはまだ形成されていないが、研究は続けられており、アミンポリマーアクセプターの使用は有望である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回開発したハロゲン結合性ビニルエーテルは、我々の知る限り、カチオン重合に適合するハロゲン結合性モノマーとして初めて報告された例である。この結果は、カチオン重合による機能性材料の創製をこれまで以上に可能にするものである。同時に、ハロゲン結合性材料の研究においても、より多様な材料が実現できるようになった。さらに、現在も研究が進められているが、超分子ポリマーネットワーク（SPN）は、自己修復材料としても大きな可能性を秘めている。廃棄物や生産コストを削減し、より持続可能な社会を実現するためには、頻繁に交換する必要のない材料は重要な戦略の一つである。

研究成果の概要（英文）：In this research, we successfully developed three novel halogen bonding vinyl ethers and determined reaction conditions to achieve a well-controlled cationic polymerization. To investigate the formation of supramolecular polymer networks, polymer synthesis of homopolymers and a variety of copolymers and star-shaped polymers was successfully achieved. Halogen bonding was clearly measured in these polymer samples, however, the strength of the intermolecular interaction was not as strong as anticipated. While SPN have not been formed yet, research is continuing, and the use of amine polymer acceptors is promising.

研究分野：35010

キーワード：超分子 ハロゲン結合 カチオン重合 ポリマー構造 自己集合

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究では、新規でより特性の優れた超分子ポリマーネットワーク(supramolecular polymer networks, SPN)の合成法を提案した。リビングカチオン重合 (living cationic polymerization, LCP) で得られる柔軟性の高いポリビニルエーテルと、特異性の高い分子間相互作用であるハロゲン結合を用いることで、より優れた SPN を目指した。

(2) SPN は、ネットポイントで非共有結合から特定のかつ動的に結合した高分子でできている。現行の SPN 材料は、特にその自己修復性に大きな特徴がある。しかし、SPN は機械強度・自己修復性・使用可能な環境に限界がある。新たな材料によりこの欠点の解決を目指した。

(3) LCP 法は、制御された様々なポリマー構造を合成することができる。ビニルエーテルモノマーはこの重合法に適している。他ポリマーに比べ、ポリビニルエーテルは比較的柔軟な骨格を持ち、より優れた SPN の創成に有効であることが提唱されている。しかし、ラジカル重合法に比べ LCP 法では、より幅広い機能モノマー開発する必要がある。

(4) ハロゲン結合は、ハロゲンの電子不足σ-ホールと電子豊富な原子の相互作用であり、あまり研究されていない分子間相互作用である。ハロゲン結合は、水素結合に匹敵する結合強度を持ちながら、水素結合より高い選択性を提供することが可能である。また、ほとんどのハロゲン結合性材料が疎水性であり、水に対して安定な水素結合性材料の補完的な材料を作ることができる。この理由のもと、SPN 形成に大きな益をもたらすと示唆されている。

### 2. 研究の目的

本研究は、より優れた自己修復性を持つ SPN を実現するためには何が必要かを明らかにすることを目指した。研究提案は、「a)SPN 構成要素としてよりフレキシブルなポリマーと、b)それらのポリマーを選択性が高く適度な分子間相互作用により結合させて SPN を形成することで、より優れた自己修復性が達成できる」という仮説を立てていた。それを実証するために、より柔軟性のあるポリマー (ポリビニルエーテル) をリビングカチオン重合で合成し、より選択的な分子間相互作用をハロゲン結合により実現することを考えた。

### 3. 研究の方法

研究は、いくつかの段階で行った。最初に、リビングカチオン重合のために必要なハロゲン結合ビニルエーテルモノマーを合成した。そして、これらを用いてポリマー、コポリマー、および星型ポリマーを合成した。モノマーおよびポリマーのハロゲン結合の強さを評価した。同時にハロゲン結合のアクセプターを検討した。これらのポリマーを用いて SPN を形成することを検討する予定したが、まだ形成できていないため最後の段階となる SPN 材料の物性を評価することは不可能だった。

### 4. 研究成果

(1) 第一段階では、ハロゲン結合部位を有する新規なビニルエーテルモノマーの合成を研究した。ハロゲン結合が可能な官能基は過去に様々な報告があるが、リビングカチオン重合を用いた制御合成を実現するためには、パラフルオロヨードベンゼン基が最も適していると判断された。パラフルオロヨードベンゼン基を有するビニルエーテルモノマーの合成をいくつかのアプローチを検討した結果、 $S_NAr$  反応を用いてクリーンな合成を達成した

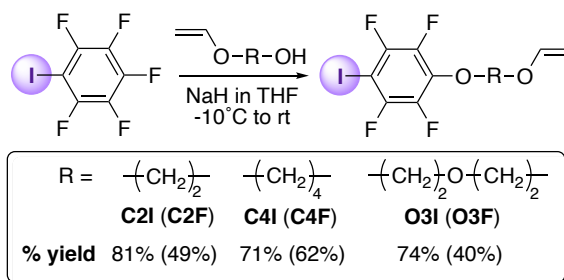


図1 モノマー合成方法、そして収率

(図1)。モノマーである 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodophenoxyethyl vinyl ether (**C2I**), 2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodophenoxybutyl vinyl ether (**C4I**) and 2-(2,3,5,6-Tetrafluoro-4-iodophenoxyethoxy)ethyl vinyl ether (**O3I**) は我々によって初めて合成されたものである。良好な収率が得られ、カラムクロマトグラフィーを用いてモノマーを容易に精製することができた。ハロゲン結合の存在を明確に証明するために、ヨウ素をフッ素に置き換えたモノマー (pentafluorophenoxyethyl vinyl ether、**C2F** ; pentafluorophenoxybutyl vinyl ether、**C4F** ; (pentafluorophenoxyethoxy)ethyl vinyl ether、**O3F**) も合成した。[1]

(2) 第二段階では、合成したモノマーを用いて、**C2I**, **C4I**, **O3I** の LCP 法の条件について慎重に研究した。以前の研究で、pentafluoroiodobenzene 存在下での isobutyl vinyl ether (IBVE) のカチオン重合から、パラフルオロヨードベンゼン基が重合を阻害しないことが示唆されていた。ルイス酸 ( $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ ) と開始剤 (1-(isobutoxy)ethyl acetate, IBEA) を使用し、ポリマーは成長した

が、分子量分布が広く、制御が不十分であることがわかった。そこで、プロトントラップである 2,6-di-tert-butylpyridine (DTBP) を添加したところ、不純物や副反応を抑制することに成功し、制御性の高い重合に達成した。パーフルオロヨードベンゼン基の極端な電子吸引性のために、LCP 法は非常に遅く、完了までに 72 時間かかる場合もあった。速度を上げるため、加速剤 (SnCl<sub>4</sub>) を添加し、使用した条件下で重合時間を最も 72 時間から 30 秒から 20 分まで短縮した。新規なハロゲン結合性ビニルエーテルの制御された重合が達成された。[1]

(3) 第三段階では、ハロゲン結合性ビニルエーテル (C2I、C4I、O3I) と IBVE を用いた様々な共重合体を合成し、最適な SPN 材料の開発を目指した。共重合体は AB ジブロックコポリマー、ABA トリブロックコポリマー、ランダムコポリマーであった (図 2)。すべてのモノマーとポリマー構造で合成に成功した。興味深いことに、ホモポリマーは側鎖の長さによって速度に決定的な差が見られたが (C2I 最短、20 分; C4I 中間、5 分; O3I 最長、30 秒)、C4I はランダムコポリマーに高い包接性を示し、O3I は三つのモノマー中最も包接性が低かった。反応速度はランダムコポリマーへの包接速度とは一致せず、この系が当初予想した以上に複雑であることが示され、今後の研究に大きな期待が寄せられている。

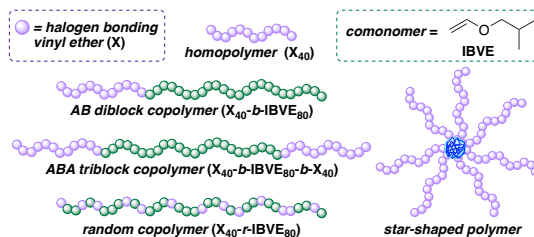


図 2 合成した重合体の構造と IBVE の構造

当初の提案とは異なったが、ハロゲン結合を有するビニルエーテルを用いた星型ポリマーは、相互作用点が大きく増加するため、SPN を実現するための優れた方法であると判断した。これらは我々が開発した新規モノマーであるため、まずは星型ポリマーをきれいに合成するための適切な条件を検討する必要があった。そこで、架橋剤 (divinyl ether, DVE) をモノマー C2I、C4I、O3I のいずれかと変化させる系統的な研究を実施した。その結果、C4I は増殖する鎖 1 本に対して架橋剤 10 個の割合で最も良い材料を作ることができた。O2I は 10 または 20 の比率で合理的であり、O3I は 20 の比率で最良であった。

(4) 第四段階では、モノマーとポリマーのハロゲン結合を調べた。赤外分光法では triethylamine (TEA) とハロゲン結合性ポリマー種の相互作用が示されたが、肝心のヨウ素のピークシフトは検出範囲外であった。そこで、ハロゲン結合の研究は、主に <sup>19</sup>F NMR のピークシフト研究によって行われた。これらの検討から、以下の点が明らかになった。①ピークシフトは、パラフルオロヨードベンゼン基を含む試料では非常に明瞭に確認でき、モノマー、ポリマーにかかわらず、完全にフッ素化された試料では存在しない。②一点アクセプターである TEA に対して、モノマー種はポリマー種に比べ優れたハロゲン結合能を示した。③ピークシフト値および推定された会合定数から、この系のハロゲン結合は、少なくともトルエン中では、当初の予想より弱いことが示唆された。④四つのアクセプター点を含む tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me<sub>6</sub>TREN) の場合には、モノマー種と比較して C4I ホモポリマーは明確にハロゲン結合を優先することが示された (図 3)。結果的に特にポリマー-ポリマー系が SPN 形成に最も効果的であることがわかった。

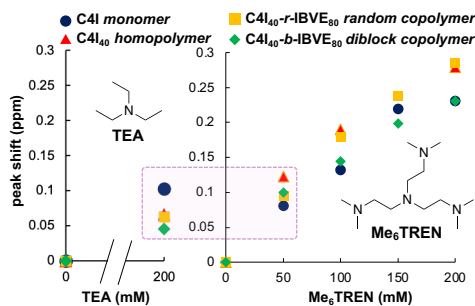


図 3 C4I 種モノマーとホモポリトルエン溶液中の <sup>19</sup>F NMR ピークシフト

(5) 研究が始まった頃には、優れた SPN を実現するためには適切なハロゲン結合アクセプターポリマーが必要であることが認識された。最初の策では、可逆的付加フラグメント連鎖移動重合 (RAFT) と LCP 法を組み合わせることに焦点を当て、LCP の開始剤 (カチオノゲン) と RAFT 重合の連鎖移動剤の両方の役割を果たし、ABA トリブロックコポリマーの形成を可能にする RAFT カチオノゲンを開発することを目指した。この戦略では、B セグメントは柔軟な IBVE であり、A セグメントは RAFT モノマーで容易に入手できるアミンアクセプターを含むことになる。しかし、綺麗な合成ができないため、poly(chloroethyl vinyl ether) (PCEVE) または poly(aminoethyl vinyl ether) (PAEVE) の重合後の反応に移行し、2° または 3° ポリアミンを作る研究が行なっている。研究は現在も進行中である。

(7) 結果的にこれらの新規ビニルエーテルにハロゲン結合が存在することは明らかであるが、SPN は予定通りには開発されなかった。<sup>19</sup>F NMR の結果から、ポリマーであるハロゲン結合アクセプターが最も効果的であることが判明したため、現在、新規ハロゲン結合性ビニルエーテルを用いた SPN 形成に向けたアクセプターシステムの創成に注力している。

#### <引用文献>

- 1 Yudai Morota, Takanaga Suzuki and Kira B. Landenberger, Synthesis and cationic polymerization of halogen bonding vinyl ether monomers, RSC Advances, 12, 2022, 2641-2651.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Morota Yudai, Suzuki Takanaga, Landenberger Kira B.	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis and cationic polymerization of halogen bonding vinyl ether monomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 2641 ~ 2651
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra06957h	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 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Suzuki, Takanaga; Tochitani, Kaito; Landenberger, Kira B.
2. 発表標題 Investigation of the influence of polymer structure on the halogen bonding ability of novel poly(vinyl ether)s containing perfluoriodobenzene moieties
3. 学会等名 ACS Spring 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuudai Morota, Takanaga Suzuki, and Kira B. Landenberger
2. 発表標題 Incorporation of halogen bonding in poly(vinyl ethers) towards the formation of supramolecular materials
3. 学会等名 ACS Spring 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 隆永
2. 発表標題 ハロゲン結合可能なビニルエーテルモノマーによるポリマー合成及びその解析-自己組織化を目指して-
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 Landenberger, Kira B.; 鈴木 隆永; 諸田 優大; 村田 政弥; Philamore, Hemma; Walling, Nickolas P.
2. 発表標題 Development of Functional Poly(Vinyl Ethers) Towards the Formation of Supramolecular Materials and Hydrogel Actuators
3. 学会等名 2020 KIPS若手高分子シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 諸田 優大; Landenberger, Kira B.
2. 発表標題 ハロゲン結合を有する超分子ポリマーネットワークの形成に向けて
3. 学会等名 第22回 ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Landenberger, Kira B.; 諸田 優大; 村田 政弥
2. 発表標題 Towards the Development of Novel Supramolecular Polymer Networks
3. 学会等名 2019 LCPO-KIPS Polymer International Symposium in Bordeaux (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Landenberger, Kira B.; 諸田 優大
2. 発表標題 Synthesis and Investigation of Halogen Bonding Monomers for Living Cationic Polymerization Towards the Creation of Supramolecular Materials
3. 学会等名 第68回高分子討論会
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
---------	---------