

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350060

研究課題名（和文）高世代の樹木状多分岐構造を有するメガ分子の精密合成と機能化

研究課題名（英文）PRECISE SYNTHESIS AND APPLICATION OF HIGH-GENERATION DENDRIMER-LIKE HYPERBRANCHED MEGAMOLECULES

研究代表者

平尾 明（HIRAO AKIRA）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00111659

研究成果の概要（和文）：リビングアニオン重合を基として新規の繰り返し反応を開発し、構造が厳密に制御された高世代の樹木状多分岐構造を有したメガ分子の精密合成に成功した。さらに層構造を有するブロック共重合体の合成や有用な官能基導入にも成功し、多分岐構造を有する新しい機能材料を得た。ブロック共重合体は、それらの特異な分岐構造を反映した分子レベルで相分離、自己組織化と集合化によるナノ超分子組織体や集合体の創製が期待され、いくつか新しい知見を得ている。

研究成果の概要（英文）：We have successfully synthesized high-generation dendrimer-like hyper branched mega molecules with well-defined structures by developing a novel iterative methodology based on living anionic polymerization. Furthermore, the synthesis of block polymers consisting of different polymer segments introduced in each generation and the introduction of useful functional groups are also successful, resulting in new precisely designed functional polymers with hyper branched structures. In multiphase block polymers, it is expected to create quite novel nanosupramolecules and assemblies by molecular level phase-separation of each polymer segment, followed by self-organizing and assembling. Some new results have been obtained.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2010年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成・精密合成

1. 研究開始当初の背景

本研究の対象である樹木状多分岐ポリマーは、その特異な多分岐構造と層状形態を有しており、分子の大きさがナノサイズであるため、次世代の新しいナノ材料として大きな興味と注目を集めている。一方、構造の制御が可能で高世代の樹木状多分岐ポリマーの

合成経路は全く確立されておらず、その必要性が強く望まれていた。また多成分から構成される場合は、分子レベルでの相分離やそれにより構築されるナノ超分子構造が期待されることより、その研究についても着手することを計画している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1) 上記研究の背景で紹介した構造が厳密に制御された高世代の樹木状多分岐ポリマーの精密合成が可能な新しい合成法の確立、及び(2) 多成分から構成されるポリマーの分子レベルでの相分離やそれにより形成されるナノ超分子構造の創製である。

3. 研究の方法

第一に、構造が厳密に制御された高世代の樹木状多分岐ポリマーの精密合成を目指し、Divergent 法と Termination 法を組み合わせた新しい概念の繰り返し法を開発する。また構造の厳密な制御の観点より、リビングアニオン重合法を採用する。このように提案した新規繰り返し法を確立することで、当初の目的である高世代の樹木状多分岐ポリマーの精密合成を達成する。

第二に、単独のポリマーに加え、2 種類以上のポリマーセグメントを各世代に選択的に導入した、新しい層状構造からなるブロック共重合体を合成し、各ポリマーセグメントの分子レベルでの相分離やそれにより形成されるナノ超分子構造の創製を検討する。従来の線状ブロック共重合体と異なり、特異な多分岐構造と層状構造を反映した新しいナノ超分子構造や分子集合組織体の構築が期待される。電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、X 線解析等よりそれらの形態や配列を詳しく調べ同定する。

ここでさらに異種ポリマーセグメントにアミン、カルボン酸、パーフルオロアルキル基、多数の水酸基を有する単糖類分子、さらに酸化還元能を有し金属である Fe 原子を含むフェロセン分子等の官能基の導入を試み、機能性高分子材料としての可能性を検討する。

4. 研究成果

本研究機関を通じて達成した研究成果を以下にまとめる。

(1) Divergent 法と Termination 法を組み合わせた新しい概念に基づいた新規繰り返し法とそれを用いた構造の制御が可能で高世代の樹木状多分岐ポリマーの合成経路の確立に成功した。具体的には、*tert*-butyldimethylsilyl 基で保護したベンジルアルコールを開始末端に導入したりビングアニオンポリマーを合成し、その開始末端をベンジルブロミド、あるいは α -phenylacrylate 基に変換し、別途合成した同じ開始末端を修飾したりビングポリマーと結合反応させることで、世代毎の構成部位を構築した。そして再び鎖末端に導入されている *tert*-butyldimethylsilyl 基をベンジルブロミド、あるいは α -phenylacrylate 基に変

換し、同じリビングポリマーと結合させると次の世代部位が構築出来る。この反応を繰り返すことで、7 世代に及び高世代の樹木状多分岐ポリマーの合成に初めて成功した。分子量は 150 万に達し厳密に規制されている。分子量分布は単分散に近く、 M_w/M_n 値で 1.05 以下となる。

(2) また同じ概念でブロック共重合体アニオンを用いる別の合成法の開発にも成功し、各世代毎に平均で 12 本に分岐した樹木状多分岐ポリマーの精密合成にも成功した。得られたポリマーの分子量は、僅か 3 世代で分子量は 1500 万に達し、分子量分布は M_w/M_n 値で 1.05 であった。

(3) 各世代に異種のポリマーセグメントを導入した樹木状多分岐構造を有する層状ブロック共重合体の精密合成にも成功した。さらに新しくアミン、カルボン酸、パーフルオロアルキル基、多数の水酸基を有する単糖類分子、さらに酸化還元能を有し金属である Fe 原子を含むフェロセン分子等の官能基の導入にも成功した。導入位置、組成、分子量は厳密に規制が出来ることも示している。

(4) (3) で得られた樹木状多分岐構造を有する層状ブロック共重合体をフィルム状に調整、あるいは選択溶媒中に溶解させる。次いで、生成する様々なナノ超分子構造体や超分子集合体を透過型や走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、光散乱、X 線解析等より構造解析や同定を行い、分子量、組成、官能基の種類、分岐度、世代等の構造因子との関係を系統的に研究し、いくつかの新しい知見を得た。さらに現在詳しく研究しているところである。

(5) (4) の研究と並行にて、現在でも未知である樹木状多分岐高分子の溶液や個体状態での分子形態を高分解能の GIX や AFM を用いて解析した。その結果 GIX より溶液中の形態は、予想した球形ではなく、長径と短径の比が、3/2 である楕円球であることが世界で初めて示された。一方 AFM を用いた直接目視化では、平坦な板状の形態が観察され、自らの重量によりつぶれたと結論づけた。今後そのままの形態を観察するには、ポリマー自体を架橋するか、あるいは剛直なポリマーセグメントの導入による構造強化が必要であると考えている。

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 23 件)すべて査読済み
(1) H-S. Yoo, T. Watanabe, Y. Matsunaga, A. Hirao, Precise Synthesis of Dendrimer-Like Star-Branched Poly(*tert*-butyl methacrylate)s and Their

Block Copolymers by a Methodology Combining α -Terminal-Functionalized Living Anionic Polymers with a Specially Designed Linking Reaction in an Iterative Fashion, *Macromolecules*, 45, 2012, pp100-112

(2) A. Hirao, R. Inushima, T. Nakayama, T. Watanabe, H-S. Yoo, T. Ishizone, K. Sugiyama, T. Kakuchi, S. Carlotti, A. Deffieux, Precise Synthesis of Thermo-Responsive and Water-Soluble Star-Branched Polymers and Star-Block Copolymers by Living Anionic Polymerization, *Eur. Polym. J.*, 47, 2011, pp713-722

(3) A. Hirao, H-S. Yoo, Review Article: Dendrimer-Like Star-Branched Polymers; Novel Structurally Well-Defined Hyperbranched Polymers, *Polymer. J.*, 43, 2011, p2-17

(4) T. Higashihara, M. Hayashi, A. Hirao, Synthesis of Well-Defined Star-branched polymers by Stepwise Iterative Methodology Using Living Anionic Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 36, 2011, 323-375

(5) A. Hirao, K. Murano, T. Oie, M. Uematsu, R. Goseki, Y. Matsuo, Review: Chain-End- and In-Chain-Functionalized AB Block Copolymers as Key Building Blocks in the Synthesis of well-defined Architectural Polymers, *Polym. Chem.*, 2, 2011, pp1219-1233

(6) J-C. Hsu, C-L. Liu, W-C. Chen, K. Sugiyama, A. Hirao, A Supramolecular Approach on Using PFLS-b-P2VP, PCRM Composite Thin Films for Non-Volatile Memory Device Applications, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 2011, pp528-533

(7) A. A. Elmagd, K. Sugiyama, A. Hirao, Synthesis of Well-Defined miktoarm Star-Branched Polymers Consisting of Perfluorinated Segments by a Novel Methodology Using

Soluble-in-Chain-BnBr-Functionalized AB Diblock Copolymers as Key Building Blocks, *Macromolecules*, 44, 2011, pp826-834

(8) H-C. Moon, A. Anthonysamy, J-K. Kim, A. Hirao, Facile Synthetic Route for Well-Defined

Poly(3-hexylthiophene)-b-PMMA Copolymer by Anionic Coupling Reaction, *Macromolecules*, 44, 2011, pp1894-1899

(9) A. Hirao, K. Murano, A. A. Elmagd, M. Uematsu, S. Ito, R. Goseki, T. Ishizone, General and Facile Approach to Exact Graft Copolymers by Iterative Methodology Using

Living Anionic In-Chain-Functionalized AB Diblock Copolymers as Key Building Blocks, *Macromolecules*, 44, 2011, pp3302-3311

(1 0) A. Hirao, M. Uematsu, R. Kurokawa, T. Ishizone, K. Sugiyama, Facile Synthetic Approach to Exact graft (Co)polymers and Double-Tailed PS, *Macromolecules*, 44, 2011, pp5638-5649

(1 1) A. Hirao, Y. Matsuo, T. Oie, R. Goseki, T. Ishizone, K. Sugiyama, A. H. Groeschel, A. H. E. Mueller, Facile Synthesis of Triblock Co- and Terpolymers of Styrene, 2VP, and MMA by a New Methodology Combining Living Anionic Diblock Copolymers with a Specially Designed Linking Reaction, *Macromolecules*, 44, 2011, pp6345-6355

(1 2) T. Higashihara, K. Sugiyama, H-S. Yoo, A. Hirao, Feature Article: Combining Living Anionic Polymerization with Branching reaction in an Iterative Fashion to Design Branched polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 37, 2010, pp1031-1059

(1 3) 平尾明, 樹木状多分岐ポリマーの分子設計と精密合成、*高分子*, 59, 2010, p4 (招待論文)

(1 4) 平尾明, Hot Topics: Precise Synthesis and Molecular Shapes of Megamolecules called "Dendrimer-Like Star-Branched Polymers", *高分子*, 59, 2010, p566 (招待論文)

(1 5) K. Sugiyama, T. Oie, A. El-Magd Ahmed, A. Hirao, Synthesis of Well-Defined (AB)_n Multiblock Copolymers Composed of PS and PMMA Segments Using Specially Designed Living AB Diblock Copolymer Anion, *Macromolecules*, 43, 2010, pp1403-1410

(1 6) E. van Ruymbeke, E. B. Muliawan, S. G. Hatziriakos, T. Watanabe, A. Hirao, D. Vlassopoulos, Viscoelasticity and Extensional Rheology of Model Caley-tree Polymers of Different Generation, *J. Rheology*, 54, 2010, 643-662

(1 7) G. Floudas, M. Mondeshki, I. Lieberwirth, H. Spiess, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, A. Hirao, A. Gistas, Hierarchical Self-Assembly and Dynamics of a Miktoarm Star Chimera Composed of Poly(γ -benzyl-L-glutamate), PS, and PI, *Macromolecules*, 43, 2010, pp9071-9076

(1 8) S-W. Jin, T. Higashihara, K-S. Jin, J-W. Yoon, Y. Rho, B-G. Ann, J. Kim, A. Hirao, M. Ree, Synchrotron X-Ray Scattering Characterization of the Molecular Structure of Star PSs with Varying Numbers of Arms, *J. Phys. Chem., B*, 114, 2010, pp6247-6257

(19) T. Hirano, H-S. Yoo, Y. Ozama, A. A. El-Magd, K. Sugiyama, A. Hirao, Precise Synthesis of Novel Ferrocene-Based Star-Branched Polymers by Using Specially designed DPE Derivatives in Conjunction with Living Anionic Polymerization, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mat.*, 20, 2010, pp445-456
(20) A. Hirao, T. Watanabe, K. Ishizu, M. Ree, S-W. Jin, K-S. Jin, A. Deffieux, M. Schappacher, S. Carlotti, Precise Synthesis and Characterization of 4G Dendrimer-Like Star-branched PMMAs and Block Copolymers by Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization, *Macromolecules*, 42, 2009, pp683-692
(21) 平尾明、渡部拓海、H-S. Yoo、樹木状多分岐ポリマーの精密合成、*有機合成協会誌*, 67, 2009, pp1033-1043
(22) H-S. Yoo, T. Watanabe, A. Hirao, Precise Synthesis of Dendrimer-Like Star-Branched PSs and Block Copolymers Composed of PS and PMMA Segments by an Iterative Methodology Using Living Anionic Polymerization, *Macromolecules*, 42, 2009, pp4558-4570
(23) A. Hirao, K. Murano, R. Kurokawa, T. Watanabe, K. Sugiyama, Precise Synthesis of Exact Graft Copolymers, PMMA-graft-PS, by Iterative Methodology Using a Specially Designed In-Chain-Functionalized AB Diblock Copolymer Anion, *Macromolecules*, 42, 2009, 7820-7827

[学会発表](計33件)

(1) A. Hirao, Precise Synthesis of Sequentially Different Block Polymers by Living Anionic Polymerization in Conjunction with Specially Designed Linking Reactions, The 12th Pacific Polymer Conference, Jeju, Korea, 2011.11.14
(2) 後関頼太、小座間洋子、平尾明、様々なポリメタクリル酸誘導体セグメントより形成される非対称星型ポリマーの精密合成、第60回高分子討論会、岡山、1C19, 2011. 9.28
(3) 松尾悠里、後関頼太、平尾明、特別に分子設計した結合反応とリビングアニオン重合を組み合わせた方法を用いた非対称トリブロック共重合体の精密合成、第60回高分子討論会、岡山、1Pb008, 2011. 9.28
(4) 伊藤祥太郎、後関頼太、平尾明、新規二官能性ジフェニルエチレンを用いた非対称星型ポリマーの精密合成、第60回高分子討論会、岡山、1Pa009, 2011. 9.28
(5) 上松正弘、後関頼太、平尾明、鎖末端と鎖中に異なる官能基を有するABジブロッ

ク共重合体を鍵とする構造が厳密に制御されたグラフト共重合体の精密合成、第60回高分子討論会、岡山、1Pd010, 2011. 9.28
(6) A. Hirao, Precise Synthesis of Alternate Multiblock and Asymmetric Triblock Co(ter)polymers by a Methodology Utilizing α -Chain-End-Multifunctionalized Living Anionic AB Diblock Copolymers as Key Building Blocks, The 3rd Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, Hsinchu, Taiwan, 2011.9.15
(7) A. Hirao, Synthesis of Sequentially Different Block Polymers with Well-Defined Structures by Means of Living Anionic Polymerization, 2011 International Symposium on Ionic Polymerization, Akron, USA, 2011.7.11
(8) 伊藤祥太郎、後関頼太、平尾明、リビングアニオン重合を用いた構造が厳密に制御されたグラフトPMMAの精密合成、第60回高分子年次会、大阪、1Pd012, 2011. 5.25
(9) 松尾悠里、尾家俊行、後関頼太、平尾明、リビングアニオン重合を用いたABA'型非対称トリブロック共重合体の精密合成、第60回高分子年次会、大阪、1Pe009, 2011. 5.25
(10) 村野耕太、後関頼太、平尾明、ABジブロック共重合体を鍵とする構造が厳密に制御されたグラフト共重合体の合成、大阪、第59回高分子討論会、1Pf018, 2011. 5.25
(11) 尾家俊行、杉山賢次、松尾悠里、平尾明、リビングアニオン重合法を用いた新規のシークエンシャルトリブロック共重合体の精密合成、大阪、第59回高分子討論会、1D05, 2010. 9.15
(12) A. Hirao, Synthesis of Architectural Polymers by Using Chain-Functionalized Diblock Copolymer Anion(s), 2010 International Chemical Congress on Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2010.12.19
(13) A. Hirao, Chain-End-Functionalized AB Diblock Copolymers as Efficient Building Blocks for the Synthesis of Well-Defined Architectural Polymers, The 8th Greek Polymer Society Symposium on Polymer Science and Technology, Hersonissos, Greece, 2010.10.25
(14) 平尾明、樹木状多分岐ポリマーの分子設計と精密合成(高分子学会賞受賞講演)、第59回高分子年次大会、横浜、3A091L, 2010. 5.28
(15) H-S. Yoo, A. Hirao, Synthesis of Dendrimer-Like Star-branched Block Copolymers Composed of P¹BMA and PS Segments Based on Living Anionic

Polymerization, 第 59 回高分子年次大会、横浜、1C10、2010、5.26
(16) A. A. Elmagd, K. Murano, K. Sugiyama, A. Hirao, Precise Synthesis of Graft Copolymers via New Methodology Based on Living Anionic Polymerization, 第 59 回高分子年次大会、横浜、2K06、2010. 5.27
(17) A. Hirao, Precise Synthesis of Architectural Polymers by Novel Iterative Strategy Using Chemistry of DPE in Conjunction with Living Anionic Polymerization, Frontiers in Polymer Chemistry, Akron, USA, 2010. 5.14
(18) A. Hirao, Precise Synthesis of Exact Graft (Co)polymers by Iterative Methodology Using Living Anionic Polymerization, The Spring 2010 ACS National Meeting, San Francisco, USA, 2010. 3.22
(19) A. Hirao, Precise Synthesis of Exact Graft Copolymers by Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization, IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis, Shanghai, China, 2009, 10.19.
(20) 平野智之、杉山賢次、平尾明、フェロセニルメチルメタクリレートのリビングアニオン重合、第 58 回高分子討論会、熊本、2Pf064, 2009.9.17
(21) 黒川良介、杉山賢次、平尾明、リビングアニオン重合を基とした構造が厳密に制御されたグラフトポリマーの精密合成、第 58 回高分子討論会、熊本、3Pa005, 2009.9.18
(22) 村野耕太、黒川良介、杉山賢次、平尾明、鎖中に官能基を有するポリマーアニオンを用いたグラフト共重合体の精密合成、第 58 回高分子討論会、熊本、3Pb006, 2009.9.18
(23) H.-S. Yoo, A. Hirao, Synthesis of Well-Defined Dendrimer-Like Star-Branched Poly(^tBMA)s by Living Anionic Polymerization, 第 58 回高分子討論会、熊本、3Pd044, 2009.9.18
(24) A. Hirao, Precise Synthesis of Asymmetric Star-Branched Polymers by Iterative Approach Based on Living Anionic Polymerization, 13th Asian Chemical Congress, Shanghai, China, 2009, 9.16
(25) A. Hirao, Successive Synthesis of Well-Defined Miktoarm Star-Branched Polymers by Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization, European Chemical Congress, Graz, Austria, 2009, 7.12
(26) 井上享一、江原清登、杉山賢次、平尾明、 α -フェニルアクリル基とアニオンリビングポリマーを用いた新規繰り返し法による星型 PMMA の合成、第 58 回高分子年次大

会、神戸、1Pe001,2009.5.27
(27) 中山貴文、犬島玲子、杉山賢次、平尾明、A. Deffieux、リビングアニオン重合を用いた新規水溶性非対称スターポリマーの精密合成、第 58 回高分子年次大会、神戸、1Pf002,2009.5.27
(28) 村野耕太、黒川良介、杉山賢次、平尾明、分子量及び分岐点間距離が厳密に制御されたグラフト共重合体の合成、第 58 回高分子年次大会、神戸、1Pg027,2009.5.27
(29) 尾家俊行、Abou El-Magd Ahmed、杉山賢次、平尾明、AB 二元ブロック共重合体を用いた多段(AB)_nブロック共重合体の精密合成、第 58 回高分子年次大会、神戸、1Ph004,2009.5.27
(30) 黒川良介、杉山賢次、平尾明、リビングアニオン重合を基とした構造が制御されたグラフトポリマーの精密合成、第 58 回高分子年次大会、神戸、1Ph026,2009.5.27
(31) 平野智之、杉山賢次、平尾明、フェロセニルメチルメタクリレートのリビングアニオン重合、第 58 回高分子年次大会、神戸、2Pe025,2009.5.28
(32) A. Hirao, Synthesis of Well-Defined Exact Graft PSs Having up to Five Graft Chains by Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization, Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, Taipei, Taiwan, 2009, 4.23
(33) A. Hirao, Successive Synthesis of Well-Defined Regular and Asymmetric Star-Branched Polymers by Iterative methodology Based on Living Anionic Polymerization, Taiwan Chemical Society Meeting, Taipei, Taiwan, 2009.1.9

【図書】(計 3 件)

A. Hirao et al., Elsevier, Polymer Science: A Comprehensive References, 2012, pp591-621

A. Hirao et al., Wiley-VCH, Synthesis of Polymers: New Structures and Methods, 2011, pp81-133

A. Hirao et al., John Wiley & Sons (Asia), Complex Macromolecular Architectures, 2011, pp97-132

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平尾 明 (HIRAO AKIRA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：00111659

(2) 研究分担者(2009-2010)

杉山賢次 (SUGIYAMA KENJI)

法政大学・工学部・教授

研究者番号：20282840