

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18日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550111

研究課題名（和文） 特異的機能団の組み合わせから成る交互共重合体の精密合成と機能発現

研究課題名（英文） Precise synthesis and functionalization of alternating copolymers consisting of a combination of specific functional groups

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

研究成果の概要（和文）：本研究では、特異的機能団が交互に配列した交互共重合体の精密合成とその交互配列に起因した新規機能発現を目指し、リビングラジカル開環重合を利用した主鎖に芳香族環を有する主鎖-側鎖型交互共重合体を多数開発した。また、非共役N-ビニルモノマー類の可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）共重合を基盤とした非共役-共役型交互共重合体も合成した。これらの結果より、ドナー・アクセプター等の特定の機能団が交互に配列した機能性交互共重合体が構築できる事を見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, various main-chain/side-chain type alternating copolymers containing aromatic rings in the main chains were developed by controlled radical ring-opening polymerization for the purpose of precise synthesis of alternating copolymers consisting of a combination of specific functional groups and emergence of novel functions derived from the alternating arrangement. Alternating copolymers composed of conjugated/non-conjugated monomers were also synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) copolymerization of non-conjugated N-vinyl monomers. These results indicated the feasibility to develop functional alternating copolymers with alternating arrangement of specific functional groups, such as donor and acceptor.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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、交互配列、リビング重合、開環重合

1. 研究開始当初の背景

（1）究極の生体高分子とみなすことができるタンパク質や核酸が示す洗練された機能は各分子に特有な配列及び2次～高次構造に依存する。それらの生体高分子の中で、あ

る特定の分子が精密に交互配列することにより特異的な機能を発現するものがある。例えば、疎水性と親水性のアミノ酸が交互に配列されたタンパク質は分子間水素結合が優勢となりβシート構造を取る。また、DNAは

デオキシリボース（糖）とリン酸が交互に連なった主鎖中の糖部位に核酸塩基が結合したものである。一方、縮合系合成高分子を考えると、ドナーとアクセプターが主鎖中で交互に配列した交互共重合体はユニット間での電荷移動が π 共役鎖を介して主鎖全体に広がった電荷移動型 π 共役系を形成する。しかしながら、この交互配列の特徴・有用性を最大限に利用した合成高分子の開拓には至っていない。

(2) 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。さらには、分子量と立体規則性の同時制御や、共重合においてモノマーの配列と分子量を同時に制御する試みも報告されつつある。しかしながら、交互共重合体の精密合成に関しては、無水マレイン酸などの電子受容性モノマーとスチレンなどの電子供与性モノマーとの組み合わせに限定されており、特定の機能団を交互に配列させることは困難であった。

(3) 近年、研究代表者は、リビングラジカル重合法の一種である可逆的付加開裂連鎖移動 (reversible addition-fragmentation chain transfer : RAFT) 重合を用いて、アミノ酸系材料、刺激応答性材料、光・電子機能性材料などの新規機能性高分子の精密合成に携わってきた。その一連の研究の中で研究代表者が開拓した RAFT 系リビングラジカル開環重合、及び非共役/共役モノマーの RAFT 共重合による交互共重合体の合成をさらに展開することで、より新しい機能性交互共重合体の精密合成が可能になるといった発想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、「ドナー・アクセプター、アニオン性・カチオン性弱電解質、親水性・疎水性アミノ酸、温度応答性・pH 応答性などの機能団が交互に配列した交互共重合体の精密合成とその交互配列に起因した新規機能発現」を目的とした。具体的には、研究代表者が近年開発したリビングラジカル開環重合を利用した主鎖に芳香族環を有する主鎖-側鎖型交互共重合体と、非共役 *N*-ビニルモノマー類の精密ラジカル重合を基盤とした非共役-共役型交互共重合体の構築を目指す。いずれも、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を用いることより、分子量が揃い分子量分布が狭い交互共重合体に適切な官能基を付与することが可能となり特定の機能団が交互に配列した機能性交互共重合体が構築できる。さらには、その交互配列の特性を最大限に利用した先駆的研究を押し進めることで、次世代精密交互共重合体の有用性・可能性を追求する。

3. 研究の方法

本研究では、特異的な機能団が交互に配列した交互共重合体を精密に構築する手法として、リビングラジカル開環重合を利用した主鎖に芳香族環を有する主鎖-側鎖型交互共重合体と、非共役 *N*-ビニルモノマー類の精密ラジカル重合を基盤とした非共役-共役型交互共重合体の合成を行った。いずれも、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を用いた。また、交互共重合体の特異性を確認するため、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そのランダム共重合体も合成し比較検討した。得られた共重合体の一次構造は NMR、GPC、GPC-RALLS 等で解析した。

4. 研究成果

(1) 新規環状ビニルモノマー類の RAFT 系開環重合

ラジカル開環重合を利用した交互共重合の合成では環状ビニルモノマーであるビニルシクロプロパン誘導体の分子設計が重要となる。この環状ビニルモノマーはジアゾアントロンをスチレンなどと反応させシクロプロパン部位を構築し、その合成したケトン誘導体を Wittig 反応することより合成できる (図 1)。本研究では、新規環状ビニルモノマーからのアプローチとして、まずモノマー合成の段階でスチレンの代わりに直接他のビニルモノマーを用いる手法を検討した。具体的には、さまざまな機能団を有する交互共重合体の精密合成を目指し、ハロゲン化スチレン誘導体を用いて環状ビニルモノマーを合成し、ラジカル開環重合した後に機能団を高分子反応で導入する手法を用いた。その結果、ハロゲン部位を有するシクロプロパン誘導体環状モノマーの合成に成功し、その RAFT 重合により主鎖にアントラセン構造、側鎖にハロゲン部位を持つ完全交互型ポリマーを精密合成することができた。

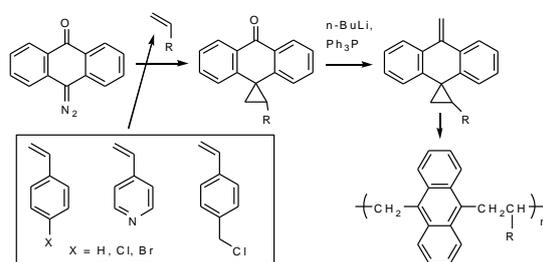


図 1. 新規環状ビニルモノマーの RAFT 系開環重合

新規環状ビニルモノマーからのアプローチとして、さらにビニルピリジンを導入する方法を開発した。このピリジン含有環状モノマーの合成においてもスチレンの代わりに直接

ピリジンを用いた。新たに合成したピリジン環を含むシクロプロパン誘導体モノマーのRAFT系開環重合により主鎖にアントラセン、側鎖にピリジン部位を持つ完全交互型ポリマーの精密合成に成功した。さらに、ピリジン部位と金属とのコンプレックス形成に基づく新規ハイブリッド材料の構築手法を確立した。

これら手法をさらに展開させクロロメチルスチレンを用いる合成ルートの開発にも成功した。合成された新規機能性環状ビニルモノマーを用いることで各種高分子反応の反応点と成りえるクロロメチル基を側鎖に有するアントラセン含有交互共重合体を合成した。

(2) RAFT系開環重合と高分子反応を利用した主鎖-側鎖型交互共重合体の合成

高分子反応の反応点と成りえる機能団を有する環状ビニルモノマーを合成し、ラジカル開環重合した後に機能団を高分子反応で導入する手法を検討した。具体的には、ハロスチレン部位を有する環状ビニルモノマーのRAFT系ラジカル開環重合により合成した交互共重合体のハロゲン部位に機能団を高分子反応で導入する手法を検討した。電子・光機能団として、光伝導性や青色発光など様々な興味深い光物性を有するカルバゾール、酸化還元活性を持つフェノチアジン、反応後にホール注入材料として知られているトリフェニルアミン構造が形成されるジフェニルアミンなどを検討し、これら電子・光機能団の導入に成功した。得られるポリマーはいずれの場合も、アントラセンと新規機能団が交互に配列する特異な一次構造を有する交互共重合体となった(図2)。

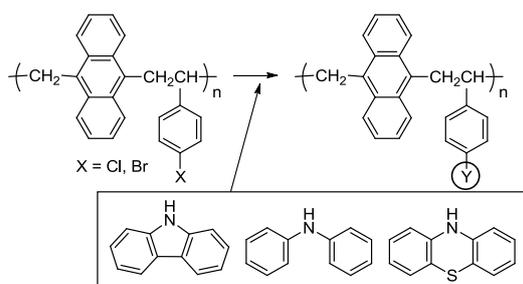


図2. 高分子反応を利用した主鎖-側鎖型交互共重合体の合成

反応前後の光学特性をUV及び蛍光スペクトルで解析した。ジフェニルアミン及びカルバゾール含有交互共重合体のUVスペクトルでは、310 nm 付近にジフェニルアミン由来のピークが、290 nm と 340 nm 付近にカルバゾール由来のピークがそれぞれ新たに観察された。蛍光スペクトルでは、ジフェニルアミン含有交互共重合体を 384 nm で励起した場合、その蛍光強

度が著しく低下した一方で、306 nm で励起した場合ではピーク強度の増加が確認された。これはアントラセンもしくはジフェニルアミンで吸収したエネルギーが分子内で移動する事に起因すると考えられる。さらに、様々な励起波長での蛍光挙動の変化を解析した。その結果、カルバゾール含有交互共重合体の場合は、カルバゾール部位からアントラセン部位へのエネルギー移動が、フェノチアジン含有ポリマーの場合は、アントラセン部位からフェノチアジン部位へのエネルギー移動が選択的に起こることを見出した。これらの現象は、近接した2個の発色団の間で励起エネルギーが、電磁波にならず電子の共鳴により直接移動する蛍光共鳴エネルギー移動 (Fluorescence resonance energy transfer: FRET) に相当し、交互配列に起因する隣接した両分子間で発現すると考えられる。これらの結果より、本研究で得られた主鎖-側鎖型交互共重合体は主鎖中に存在するアントラセン部位と側鎖部位との間で特異的な電子、ホール、エネルギーの移動を起こし、その挙動は側鎖部位の化学構造と機能団の空間的な距離やスタッキングに関係することを見出した。

(3) ラジカル開環重合による両親媒性ブロック共重合体の合成

異種高分子鎖が共有結合で結ばれているブロック共重合体は、ナノ (分子) レベルで自己組織化し、球、シリンダー、ラメラなど多様な規則性のある構造組織体を創り出すことが知られている。特に、両親媒性ブロック共重合体は自己組織化に由来する新しい秩序構造の出現が可能であり、特異的なナノ組織体の形成が期待される。そこで、RAFT系開環重合を用いて一方のセグメントに (メタ)アクリレート系ポリマーを持ち、もう片方のセグメントに主鎖にアントラセン構造を持つ両親媒性ブロック共重合体の合成、及びその自己組織化構造と電子・光機能を検討した(図3)。

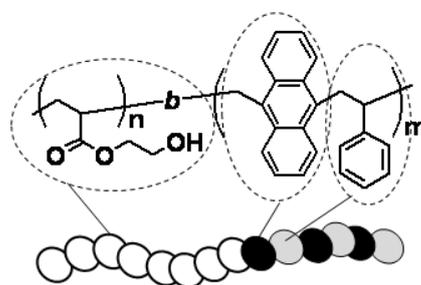


図3. 主鎖にアントラセン構造を持つブロック共重合体の構造

RAFT重合によるブロック共重合体の合成は、一段階目の単独重合により高分子連鎖移動剤 (マクロ連鎖移動剤) を合成し、単離、精製後、二段階目で環状ビニルモノマーを開環重

合させる手法を用いて行った。得られた生成物は、poly(A)-*b*-poly(B-*alt*-C)の構造を有するブロック共重合体で、その組成比、セグメントの違いから様々な溶媒に可溶となった。親水性セグメントを有するものは水、メタノールといった溶媒に可溶となり、疎水性セグメントを有するものはアセトンや酢酸エチルといった溶媒に可溶となった。いずれの場合も、RAFT系開環ラジカル重合を用いるため二段階目の重合で形成されるセグメントは完全交互構造を有する。

次に、選択溶媒中においてDLS 測定を行った結果、ナノオーダーの粒子形成が確認された。この際、選択溶媒の種類によりミセル構造及び逆ミセル構造をそれぞれ形成しているものと考えられる。得られた両新媒性ブロック共重合体の光学特性の検討をUV-vis スペクトル、蛍光スペクトル測定によって行った。各種溶液中で測定を行った結果、ミセル構造を形成する選択溶媒中でのみ、蛍光強度が減少する自己消光現象が見られた。また AFM 測定を行ったところ、薄膜上で相分離構造を形成していることが確認された。

(4) 非共役N-ビニルモノマー類のRAFT共重合による交互共重合体の開発

近年、さまざまな機能を付与するN-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の創製に関する最先端の技術を利用した材料設計・開発が進められている。従来、非共役N-ビニルモノマー類のラジカル重合は精密重合の観点からはあまり注目されていなかったが、スチレンやアクリレート誘導体などと匹敵する多様性・汎用性を秘めており、これらの精密重合手法を積極的に利用することで従来法では構築できなかった新規機能性高分子材料の創出が期待できる。

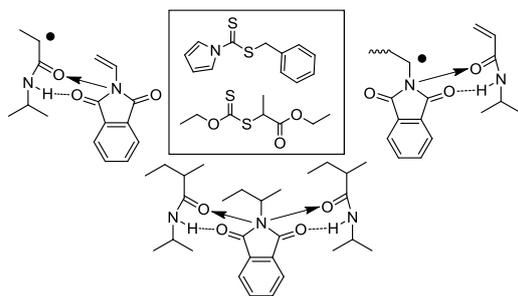


図4. 非共役-共役型交互共重合の反応機構

近年、研究代表者らは生長ラジカルが高い電子密度を持ち非常に不安定であるため重合制御は困難と考えられていた非共役 N-ビニルモノマー類の精密ラジカル重合を確立している。具体的には、適切なザンテート型

連鎖移動剤を用いた RAFT 重合により、N-ビニルカルバゾールや N-ビニルフタリミドの重合制御に成功している。

本研究ではこれら一連の研究をさらに非共役-共役型交互共重合体の構築へと展開した。具体的には、フタリミド部位を有する非共役 N-ビニルモノマーである N-ビニルフタリミドとモノ置換アクリルアミドである N-イソプロピルアクリルアミド（共役モノマー）との RAFT 共重合で構造の制御された非共役-共役型交互共重合体が得られることを見出した(図4)。

さらに、N-ビニルフタリミドと構造の異なる各種モノ置換アクリルアミドとの共重合により、両親媒性、温度応答性、pH 応答性などの機能を有する交互共重合体の精密合成に成功した。モノ置換アクリルアミドとしては N-アクリロイル-L-アラニン、N-アクリロイル-L-アラニンメチルエステル、11-アクリルアミドウンデカン酸等を用いた。いずれも、RAFT 共重合を用いることより、分子量が揃い分子量分布が狭い交互共重合体に適切な官能基及び機能を付与することに成功した。

(5) 有機-無機ハイブリッドの構築

上記手法を発展させシルセスキオキサン微粒子とアミノ酸含有ポリマーとのコンプレックス形成に基づく刺激応答性有機-無機ハイブリッドの構築に成功した。アミノ酸系ポリマーの特異な機能と組織化に着目し、モノマーユニット内に水酸基とカルボン酸部位を有するヒドロキシプロリン含有アクリルアミドから成る水溶性ポリマーを用いた。このアミノ酸含有ポリマーとシルセスキオキサン微粒子の非共有結合を利用し、pH 等によりコンプレックスの形成・解離が制御できる刺激応答性有機・無機ハイブリッドを開発した。このハイブリッド材料の基盤となるシルセスキオキサン微粒子は、3-(アミノプロピル)トリエトキシシランと2-ヒドロキシエチルアクリレートから得られるトリアルコキシシラン中間体の加水分解・縮合反応から得られたものであり、粒子表面に水酸基が多数存在するため水に溶解（均一に分散）し透明な溶液を与える。

さらに、二重温度応答機能を有するアミノ酸系共重合体とシルセスキオキサン微粒子とのハイブリッド形成を試みた。その結果、pH = 2 において温度に対する濁度測定から LCST の相転移温度が高温側にシフトし、UCST の相転移温度が低温側にシフトすることが観察された。これらの結果より、多重刺激応答機能を有する新規アミノ酸系有機-無機ハイブリッドの構築が可能であることを見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Mori, T. Endo, Amino acid-based block copolymers by RAFT polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, in press (2012)、査読有、DOI: 10.1002/marc.201100887
- ② H. Mori, H. Tanaka, Synthesis, assembled structures, and optoelectronic properties of amphiphilic block copolymers containing anthracene unit in the main chain, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 2349-2359 (2011)、査読有、DOI: 10.1002/macp.201100357
- ③ H. Mori, S. Saito, Smart organic-inorganic hybrids based on the complexation of amino acid-based polymers and water-soluble silsesquioxane nanoparticles, *Reactive and Functional Polymers*, 71, 1023-1032 (2011)、査読有、<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.07.004>
- ④ H. Mori, S. Saito, K. Shoji, Complexation of amino-acid-based block copolymers with dual-thermoresponsive properties and water-soluble silsesquioxane nanoparticles, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 2558-2572 (2011)、査読有、DOI: 10.1002/macp.201100420
- ⑤ H. Mori, I. Tando, H. Tanaka, Synthesis and optoelectronic properties of alternating copolymers containing anthracene unit in the main chain by radical ring-opening polymerization, *Macromolecules*, 43, 7011-7020 (2010)、査読有、DOI: 10.1021/ma100820z
- ⑥ Y. Maki, H. Mori, T. Endo, Controlled synthesis of alternating copolymers by RAFT copolymerization of *N*-vinylphthalimide with *N*-isopropylacrylamide, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 1137-1147 (2010)、査読有、DOI: 10.1002/macp.200900544

[学会発表] (計 20 件)

- ① H. Mori, Controlled synthesis of optoelectronic polymers by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, 14th Asian Chemical Congress 2011 (14ACC),

Bangkok, Thailand (Sep. 8, 2011), P. 294. (招待講演)

- ② H. Mori, New amino acid-based block copolymers, stars, and hybrids, IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-VII) & 21st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), Shanghai, China (Oct. 17, 2011), P. C19. (招待講演)
- ③ S. Inoue, K. Nakabayashi, H. Mori, Synthesis and metal complex formation of alternating polymers composed of anthracene moiety and pyridine unit by radical ring-opening polymerization, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Gyeongju, Korea (Sep. 17, 2011), P72.
- ④ 永瀬翔太、森秀晴、ラジカル開環重合によるアントラセン-ピリジン交互型ポリマーの合成と金属錯体形成、第 60 回高分子年次大会、大阪国際会議場 (大阪府大阪市)、2011 年 5 月 26 日、P414.
- ⑤ 永瀬翔太、津田歩、中林千浩、森秀晴、アントラセン-ピリジン交互共重合体の合成と機能化、平成 23 年度化学系学協会東北大会、東北大学 (宮城県仙台市) 2011 年 9 月 17 日、P130.
- ⑥ H. Mori, Controlled synthesis of conductive and optoelectronic polymers by RAFT polymerization, IUPAC 6th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-VI) & 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XX), Wuhan, China (Oct. 12, 2010), P. 77. (招待講演)
- ⑦ H. Mori, RAFT Polymerization of *N*-vinylimidazolium salts for controlled synthesis of polymeric ionic liquids, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii (Dec. 18, 2010) (招待講演)
- ⑧ H. Mori, RAFT/MADIX Polymerization of *N*-vinyl monomers in aqueous media, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, Hawaii (Dec. 20, 2010)
- ⑨ H. Tanaka, H. Mori, Synthesis, assembled structure, and opto-electronic properties of novel block copolymers containing

- anthracene unit in the main chain, JSPS/NRF the 4th Joint Seminar, Yonezawa, Japan (Nov. 12, 2010), P-31.
- ⑩ 田中広美、丹藤泉、森秀晴、RAFT 系開環重合によって合成されたアントラセン含有両親媒性ブロック共重合体の集合構造と電子・光特性、第 59 回高分子年次大会、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）、2010 年 5 月 26 日、1C24.
- ⑪ 神原リイナ、森秀晴、エチレングリコール部位を有する N-ビニルイミダゾリウム塩誘導体の RAFT 重合によるイオン液体型ポリマーの合成、第 59 回高分子年次大会、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）、2010 年 5 月 26 日、1Pg009.
- ⑫ 神原リイナ、森秀晴、極性溶媒中での N-ビニルイミダゾリウム塩誘導体の RAFT 重合、第 59 回高分子討論会、北海道大学（北海道札幌市）、2010 年 9 月 16 日、2B05.
- ⑬ 田中広美、森秀晴、主鎖にアントラセン構造を持つ電子・光機能性ブロック共重合体の精密合成と自己組織化、平成 22 年度 化学系学協会東北大会、岩手大学工学部（岩手県盛岡市）、平成 22 年 9 月 25 日、1P092.
- ⑭ H. Mori, RAFT/MADIX polymerization of *N*-vinyl monomers for controlled synthesis of functional polymers with complex architectures, 2009 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, Taipei, Taiwan (April 24, 2009), P. 40. (招待講演)
- ⑮ H. Mori, Dual stimuli-responsive block copolymers derived from proline derivatives, The 1st Nano Today Conference, Biopolis, Singapore (Aug. 5, 2009), P. 29.
- ⑯ H. Mori, RAFT polymerization of *N*-vinyl monomers for controlled synthesis of functional polymers with complex architectures, Bayreuth Polymer Symposium (BPS 09), Bayreuth, Germany (Sep. 14, 2009), L11.
- ⑰ H. Mori, RAFT/MADIX polymerization of *N*-vinyl monomers, The 1st FAPS Polymer Congress, Nagoya, Japan (Oct. 22, 2009), 22A15, P. 26.
- ⑱ 田中広美、丹藤泉、森秀晴、ラジカル開環重合によるアントラセン含有両親媒性ブロック共重合体の合成と特性解析、第 58 回高分子討論会、熊本大学（熊本県熊本市）、2009 年 9 月 17 日、2Pc024
- ⑲ 丹藤泉、森秀晴、ラジカル開環重合によるアントラセンを主鎖に有する交互型ポリマーの合成と高分子反応による電子・光機能団の導入、平成 21 年度化

学系学協会東北大会、日本大学（福島県郡山市）、2009 年 9 月 20 日、P. 89.

- ⑳ 庄司嵩、真木勇弥、森秀晴、非共役 N-ビニルフタルイミドの RAFT 共重合を用いた非共役-共役型交互共重合体の精密合成、2009 高分子学会東北支部研究発表会、弘前大学（青森県弘前市）、2009 年 11 月 20 日、P. 38.

〔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