

## 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 5日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550209

研究課題名（和文） 構造の明確な刺激応答性星型ポリマーの集合体による  
分子フラスコの構築研究課題名（英文） Construction of Molecular Reaction Flask Using Assemblies of  
Well-Defined Stimuli-Responsive Star-Shaped Polymers

研究代表者

金岡 鐘局 (KANAOKA SHOKYOKU)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10275167

研究成果の概要(和文):中心から放射状に多数の分岐したポリマー鎖を有する星型ポリマーは、その構造により、外層、内層で性質が異なり、溶液中で特殊な反応場（分子フラスコ）となりうる。このような星型ポリマーを精密に合成する革新的な方法を開発した。たとえば、モノマーとジビニル化合物を最初から共存させて星型ポリマーをワンステップで容易に合成するドミノ合成法、中心のコア部分の構造を制御してから合成する方法、異なる枝ポリマーをもつ星型ポリマーの新規合成法を確立した。

研究成果の概要(英文): Star-shaped polymers with many arms may function as “molecular flasks,” as their structures can be multi-layered. In order to realize effective reactions fields, star polymers with multiple components should be precisely synthesized. In this study, innovation strategies for precision star polymer synthesis of star polymers were achieved using base-assisting living cationic polymerization. Facile one-step synthesis of star polymers based on monomer-selective domino living polymerization of a vinyl ether and a divinyl compound with alkoxy styryl moieties can be achieved using an  $\text{EtAlCl}_2/\text{SnCl}_4$  initiating system. Well-defined star polymers were also synthesized by a core-first method, in which a microgel core was first prepared. Heteroarm star polymers were prepared by simple mixing of a couple of living polymers with a divinyl compound.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：星型ポリマー，リビング重合，カチオン重合，ワンステップ合成，分子フラスコ

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、多数の枝と架橋構造の中心部（コア）を有する星型ポリマーのコア部に、金属微粒子を担持させることで、反応に用いたのちも触媒機能を損なうことのない、高分

子複合型の金属ナノ微粒子触媒の開発に成功していた。しかし、複雑な反応場の構築に関しては、研究例が極めて少なかった。

## 2. 研究の目的

複数の星型ポリマー分子を集合させ、その中で連続的な反応を可能にするには、多成分からなる星型ポリマー構造を非常に高度に制御する必要がある。そこで、本研究では、種々の星型ポリマーを簡便な方法で精密に合成することを目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、エステルや環状エーテルなどの添加塩基存在下、ハロゲン化金属 (EtAlCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> など) とビニルエーテルの種々の付加体 (カチオン源) を組み合わせた開始剤系により、さまざまなシーケンスを有する星型ポリマー (末端官能性, ブロック, ヘテロアーム型 など) を合成する。

枝ポリマーは温度応答性, カルボキシ基またはアミノ基側鎖の pH 応答性ポリマーを組み合わせる。これらの刺激応答性を有する枝ポリマーは、集合体の制御に重要な役割を果たす。

## 4. 研究成果

以下に、本研究で初めて達成された代表的な新規星型ポリマー合成法を記す。

### (1) 星型ポリマーのワンステップ合成

SnCl<sub>4</sub>/添加塩基開始剤系を用いて、イソブチルビニルエーテル (IBVE) とアルコキシシチレン骨格を有するジビニル化合物 (1) の混合物をトルエン中、0℃で重合した。この反応では、まず IBVE が高選択的に重合し、IBVE の直鎖状リビングポリマーが生成した。次いで、このリビング生長末端に 1 が反応し、ほぼ定量的に分子量分布の狭い ( $M_w/M_n < 1.2$ ) 星型ポリマーが得られた。また、同様の方法で、温度応答性星型ポリマーのワンステップ合成も可能となり、ほぼ定量的に構造の明確な星型ポリマーを合成することに成功した。

### (2) コアファースト法による星型ポリマーの精密合成

ジビニルエーテル (DVE) 化合物の単独重合によりマイクロゲル核を形成し、そこから枝鎖を伸長させるコアファースト法を検討した。スペーサーにシクロヘキシル基をもつ DVE (2) を、THF 存在下、トルエン中、0℃で SnCl<sub>4</sub> により重合すると、比較的分子量分布の狭い ( $M_w/M_n = 1.2-1.3$ ) 可溶性マイクロゲルが生成した。そのリビング生長種を有するマイクロゲルに、反応性の大きなシクロヘキシル VE を添加すると、スムーズに重合が進行し、構造の制御された星型ポリマーが高収率で生成した。

### (3) 刺激応答性ヘテロアーム星型ポリマーの簡易合成

複数の刺激応答性部位を有する星型ポリマーの合成を目指し、ヘテロアーム星型ポリマーの合成を検討した。それぞれ別の反応容

器でリビング重合により合成した第一級アミンセグメントの前駆体であるフタルイミド側鎖ポリ VE と温度応答性ポリマーを、重合終期に任意の割合で混合し、さらに架橋剤 2 を加えて反応させた。かさ高いフタルイミド基を側鎖に有しているポリマーの反応であるにも関わらず、条件を選択すると高収率で分子量分布の狭い星型ポリマーが生成した。脱保護して得られた第一級アミンセグメントと温度応答性セグメントからなるヘテロアーム星型ポリマーは、pH によって異なる温度応答挙動を示した。

上記以外にも、フラワー型ポリマーの精密合成、連続添加法による星型ポリマーの構造制御法の確立など、星型ポリマーを含む多分岐ポリマーの精密合成法において飛躍的な進展がみられた。

## 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 15 件、全て査読有)

1. Synthesis of Graft Copolymers Based on Selective Living Cationic Polymerization Using an Acetal Group with a Combination of Lewis Acids, H. Shimomoto, H. Yoshida, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (査読有), **50**, in press (2012).
2. Highly Efficient Synthesis of Heteroarm Star-Shaped Polymers using Polymer-Linking Reaction and Their Characteristic Stimuli-Responsive Behaviors, Y. Oda, T. Shibata, H. Tsujimoto, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *Polym. J.* (査読有), **44**, 541-549 (2012).
3. 高速リビングカチオン重合による極性官能基を有する星型ポリマーの精密合成, 織田ゆかり, 藤山栄一, 金岡鐘局, 青島貞人, 高分子論文集 (査読有), **69**, 291-296 (2012).
4. Naturally Occurring Aldehydes for Selectively Degradable Alternating Copolymers: Controlled Cationic Copolymerization and Effects of Cyclic Side Chains, Y. Ishido, A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *Macromolecules* (査読有), **45**, 4060-4068 (2012).
5. Synthesis of Fluorine-Containing Star-Shaped Poly(vinyl ether)s via Arm-Linking Reactions in Living Cationic Polymerization, H. Shimomoto, D. Fukami, T. Irita, K. Katsukawa, T. Nagai, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (査読有), **50**, 1547-1555 (2012).
6. Fluorinated Vinyl Ether Homopolymers and

- Copolymers: Living Cationic Polymerization and Temperature-Induced Solubility Transition in Various Organic Solvents Including Perfluoro Solvents, H. Shimomoto, D. Fukami, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (査読有), **49**, 2051-2058 (2011).
7. Synthesis of Dual pH/Temperature-Responsive Polymers with Amino Groups by Living Cationic Polymerization, Y. Oda, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (査読有), **48**, 1207-1213 (2010).
  8. Major Progress in Catalysts for Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether: Effectiveness of a Variety of Conventional Metal Halides, A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *Macromolecules* (査読有), **42**, 3965-3972 (2009).
- [学会発表] (計 60 件)
1. 織田ゆかり, 山田麻友香, 小野久美子, 金澤有紘, 金岡鐘局, 青島貞人, 新しい手法を用いたリビングカチオン重合による星型ポリマーの精密合成, 第 23 回高分子ゲル研究討論会, 2012 年 1 月 11 日, 東京大学.
  2. H. Shimomoto, D. Fukami, S. Kanaoka, S. Aoshima, Synthesis of Fluorine-Containing Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization and Unique Temperature-Induced Solubility Transitions in Various Organic Solvents, The 12th Pacific Polymer Conference, Nov. 17, 2011, Jeju, Korea.
  3. M. Yamada, J. Ashida, S. Kanaoka, S. Aoshima, Facile One-Step Synthesis of Star Polymers by "Domino" Living Cationic Polymerization, The 12th Pacific Polymer Conference, Nov. 14, 2011, Jeju, Korea.
  4. Y. Oda, S. Kanaoka, S. Aoshima, Synthesis of Star-Shaped Polymers with Amino and Carboxy Groups by Living Cationic Polymerization and Their Stimuli-Responsive Behaviors, The 12th Pacific Polymer Conference, Nov. 14, 2011, Jeju, Korea.
  5. 小野久美子, 金岡鐘局, 青島貞人, コアファースト法によるコア構造の明確な星型ポリマーの精密合成, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 30 日, 岡山大学.
  6. 山田麻友香, 芦田 淳, 金岡鐘局, 青島貞人, モノマー選択ドミノ重合反応による星型ポリマーの新規ワンステップ精密合成法, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学.
  7. S. Kanaoka, H. Shimomoto, D. Fukami, S. Aoshima, Fluorine-Containing Vinyl Ether Polymers: Precision Synthesis and UCST-Type Phase Separation, 242nd ACS National Meeting, Sep. 1, 2011, Denver, CO, USA.
  8. K. Ono, M. Yamada, S. Kanaoka, S. Aoshima, Novel Methods for Star Polymer Synthesis by Living Cationic Polymerization, 242nd ACS National Meeting, Aug. 28, 2011, Denver, CO, USA.
  9. 山田麻友香, 金岡鐘局, 青島貞人, スチレン誘導体ポリマーを枝とする星型ポリマーのリビングカチオン重合による精密合成, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 27 日, 大阪国際会議場.
  10. 深見 大・下元浩晃・山中悠司, 金岡鐘局, 青島貞人, リビングカチオン重合によるフッ素含有星型ポリマーの合成, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 25 日, 大阪国際会議場.
  11. 小野久美子, 金岡鐘局, 青島貞人, リビングカチオン重合による星型ポリマーの合成 - コアファースト法による構造制御の可能性 -, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 25 日, 大阪国際会議場.
  12. S. Kanaoka, T. Tokuyama, A. Yanagisawa, Y. Ueba, S. Aoshima, Well-Defined Multibranching Polymers by Base-Assisting Living Cationic Polymerization: Selective Synthesis of Star and Flower-Shaped Polymers of Vinyl Ethers, PACIFICHEM 2012, Dec. 19, 2010, Honolulu, HI, USA.
  13. D. Fukami, H. Shimomoto, T. Nagai, K. Katsukawa, S. Kanaoka, S. Aoshima, Synthesis of Fluorine-Containing Vinyl Ether Polymers by Living Cationic Polymerization and their UCST-type Phase Separation Behavior, PACIFICHEM 2012, Dec. 18, 2010, Honolulu, HI, USA.
  14. 金岡鐘局, 小野久美子, 徳山尊大, 柳澤 文, 青島貞人, リビングカチオン重合による星型ポリマーおよびフラワーポリマーの精密合成, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15 日, 北海道大学.
  15. 織田ゆかり, L. M. Thoma, 黒田賢一, 金岡鐘局, 青島貞人, リビングカチオン重合による種々の両親媒性ポリマーの合成 - 抗菌活性制御のための分子設計, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15 日, 北海道大学.
  16. 柳澤 文, 矢木直人, 金岡鐘局, 青島貞人, リビングカチオン重合を用いたフラワーポリマーの選択的合成, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 26 日, パシフィック横浜.
  17. 小野久美子, 徳山尊大, 金岡鐘局, 青島貞人, リビングカチオン重合による星型ポリマーの合成 ~ アームファースト法およびコアファースト法による反応の制御 ~, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010

- 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜.
18. 瀧下大貴, 辻本浩行, 金岡鐘局, 青島貞人, リビングカチオン重合による種々のブロックおよび星型ポリマーの精密合成及び新規刺激応答性膜の設計と創製, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜.
  19. 徳山尊大, 矢木直人, 西田真吾, 金岡鐘局, 青島貞人, リビングカチオン重合による星型ポリマーの合成: 開始剤系の影響及び金属ナノ微粒子触媒の創製, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 18 日, 熊本大学.
  20. 上羽悠介, 瀬野賢一, 矢木直人, 西田真吾, 金岡鐘局, 青島貞人, 連続添加型リビング重合法を用いたシークエンス分布の制御されたブロック、グラジエント、星型コポリマーの合成, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 18 日, 熊本大学.
  21. 織田ゆかり, 吉満隼人, 金岡鐘局, 青島貞人, 数種の官能基を有するブロック、星型コポリマーの合成および刺激応答自己組織化, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本大学.
  22. S. Kanaoka, et al., Stimuli Responsive Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization: Rapid Synthesis, Smart Films, and Metal Nanoparticles, 238th ACS National Meeting, Aug. 20, 2009, Washington, DC, USA.
  23. S. Kanaoka and S. Aoshima, Thermosensitive Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization: Smart Films and Metal Nanoparticles, 13th International IUPAC Conference on Polymers and Organic Chemistry, Jul. 7, 2009, Montréal, Canada.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金岡 鐘局 (KANAOKA SHOKYOKU)  
大阪大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 10275167