

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：14303

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750178

研究課題名（和文） フラーレン担持重合開始剤を利用した特異構造高分子の精密合成と機能

研究課題名（英文） A Novel Fullerene-Appended Initiator for Living Cationic Polymerization to Synthesize Fullerene-End-Capped Polymers and their Properties

研究代表者

本柳 仁 (MOTOYANAGI JIN)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教

研究者番号：10505845

研究成果の概要（和文）：

本研究では、電子・光電子機能特性だけでなく、非天然型の生理活性を有するフルーレン C_{60} をブロックポリマーや楕型ポリマーなどに代表される特異構造高分子の末端に担持させることによりフルーレンの特性と高分子部位の機能性とを組み合わせた新たな材料の創製を目指した。本研究の成果として、（1）フルーレンを有する重合開始剤を用いた精密重合法によるフルーレンポリマーコンジュゲートの精密合成と（2）機能性ビニルエーテルモノマーを用いたフルーレンポリマーコンポジットの創製である。

研究成果の概要（英文）：

Since fullerene (C_{60}) has unique physical properties, biological activity and so on, fullerene polymer conjugates are expected to provide novel advanced materials in a variety of research fields. In this research, a fullerene-substituted polymerization initiator was newly designed, and fullerene-end-capped poly(vinyl ether)s having a definite structure were synthesized by living cationic polymerization of vinyl ethers. And functional group appended vinyl ethers were also polymerized by living cationic polymerization.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：有機合成・精密重合

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

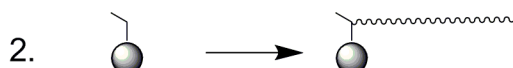
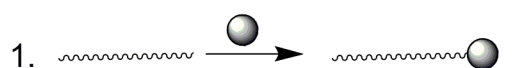
キーワード：精密重合、フルーレン、リビングカチオン、特異構造高分子

1. 研究開始当初の背景

機能性分子として依然として多くの関心を集めている分子素材に C_{60} を代表とするフラーレン類がある。フラーレン類はカーボンナノチューブと共に、ナノテクノロジーを基盤とする研究開発に今や不可欠な有機素材ある。特に C_{60} は、特異な電子特性・光学特性を有しており、 C_{60} の大量合成法の開発が契機となって、 C_{60} の機能性材料としての応用展開に関する研究が数多くなされている。さらに、興味深いことに C_{60} は、非天然型の生理活性物質としての特徴を示し、注目を集めている。(For a review, see; A. W. Jensen et al., *Bioorg. Med. Chem.*, **1996**, 767.) 一方、リビング重合法の開拓により、ブロックポリマーや楕型ポリマーといった特異な構造の高分子が合成可能となっている。これらの特異構造高分子は、高分子側鎖に機能性官能基を導入することで外部刺激に応じて自己組織化し、様々なナノ構造体を構築することが知られている。

これらの特徴を融合することで、フラーレンの光電子特性や生理活性特性を高分子部位の自己組織化によって制御できなかと考えた。そのためにフラーレン部位を有する重合開始剤の開拓とその重合開始剤を用いたリビング重合の実現を目指す。このような系の利点として、様々なモノマーを利用することによるポリマーの性質を制御することが可能となり、さらにリビング重合を適応することで、分子量の制御や特異構造高分子の合成が可能となる。また、自己組織化する際は、分子量分布が狭い必要があり、その観点からもリビング重合を適応できることは大きな利点となる。目的のフラーレンコンポジットを合成することができると、高分子部位を凝集させたり、分散させたりすることでフラーレン活性の ON/OFF を制御することが可能となる。

現在まで、フラーレンを高分子に担持させる手法についてこれまで様々な手法が開拓されている。(For a review, see; F. Giacalone and Nazario Martin, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 5136-5190.) フラーレンを有する特異構造高分子を作成するためには、リビング重合を適応させることが必須であるが、これまでの達成されている方法は、右図1に示すような、フラーレンのラジカル付加反応やアニオン付加反応を利用したリビングラジカル重合やリビングアニオン重合の終期にフラーレンを重合停止剤として添加する手法である。このような手法では、ポリマーのフラーレンへの付加する本数を制御することができず、高効率に目的のフラーレン担持コンジュゲートポリマーを得ることができない。そこで、カチオン種とフラーレンが反応しにくい点に着目し、新規にリビングカチオン重合のフ



ラーレン担持開始剤を分子設計し、得られる重合開始剤を用いリビングカチオン重合することで簡便にかつ定量的にフラーレン担持コンジュゲートポリマーの合成ができると考えた(上図2)。

2. 研究の目的

本研究では、電子・光電子機能特性だけでなく、非天然型の生理活性を有するフラーレン C_{60} をブロックポリマーや楕型ポリマーなどに代表される特異構造高分子の末端に担持させることによりフラーレンの特性と高分子部位の機能性とを組み合わせた新たな材料の創製を目指す。高分子部位の具体的な機能としては、温度応答性・pH 応答性や生体分子認識能があり、それらを組み合わせることで、バルク材料では外部刺激応答性の光電子材料に、一方、溶液中では標的指向性薬としての展開が可能である。

そこで、以下の三つのステージを設置した。

[1] フラーレンを有する重合開始剤の合成と精密重合法の確立

[2] フラーレン・ブロックポリマーコンポジットの合成

[3] 末端フラーレンポリマーの自己組織化と物性評価

以下、各ステージの具体的な目的を示す。

[1] フラーレンを有する重合開始剤の合成と精密重合法の確立

リビングカチオン重合において、現在様々な研究が精力的に行われており、多くの重合開始剤や触媒が報告されている。これらのなかで最もフラーレンを有する系に最適であるかは、未知の領域である。そこで、モデル化合物やフラーレン重合開始剤を用い、高効率で反応条件が適した系を探索し、最適な重合開始剤の設計と重合触媒を導き出すことを目標とした。

[2] フラーレン・ブロックポリマーコンポジットの合成

上記で得られた条件に基づき、温度応答性・pH 応答性や生体分子認識能といった機能性官能基を有するモノマーを用い、機能性高分子とフラーレンのコンポジット材料を作製する。さらに、これらの機能性官能基をブロックポリマー化することで、高分子部位の凝集を精密に制御することを目指した。

[3] 末端フラーレンポリマーの自己組織化と物性評価

フラーレンと様々な機能性側鎖を有するポリマーとのコンポジット材料を用いて、温度や pH といった外部刺激によって凝集がどのように変化するか検討し、ポリマーの組成比や分子量といった構造と相関があるか調べることで、分子設計指針を得る。さらに、バルク状態についても同時に検討し、フラーレンコンポジットポリマーから得られるフィルムがどのようなナノ構造体になっているか調べる。そして、得られたナノ構造体とフラーレンの機能特性との関係を調べ、フラーレンの特性を高分子部位で制御可能か明らかにする。

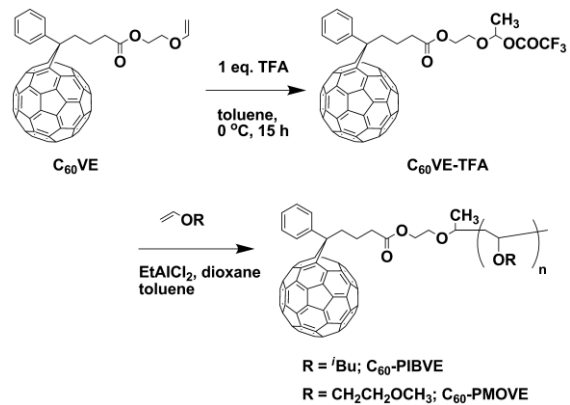
このように本研究では、フラーレンがリビング重合の開始末端に導入した新たなフラーレンコンポジット材料の精密合成法の確立と機能の評価を目指した。これまで、フラーレンがラジカル種やアニオン種との反応性が高いため、フラーレンをポリマーの開始末端に導入された例はなく、本研究が初めての試みである。本重合方法を確立することが可能となれば、モノマーの種類を変えるだけで簡単に様々なポリマーの末端にフラーレンを導入することができ、フラーレンポリマーのコンビナトリアルケミストリー的な性能探索が実現できる。

さらに、フラーレンの生理活性に着目すると、フラーレンを水中に溶かす必要があり、これまで水溶性フラーレンが数多く研究されてきている。本研究では、高分子側鎖に生体親和性を付与することや pH 応答性や生体分子を導入することが可能であり、ただ単純にフラーレンを水に溶かしたのものから、細胞標的性を付与した次世代の水溶性フラーレンとなる。一方、フラーレンの光電子的な特徴を利用し、高分子部位の自己組織化を駆動力としてフラーレン部位を一次元や二次元に配列させることで、高効率な電荷移動材料を形成させ、有機薄膜太陽電池の基盤材料となることも期待できる。

3. 研究の方法

[1] フラーレンを有する重合開始剤の合成と精密重合法の確立

フラーレンを有する重合開始剤として新規に $C_{60}VE-TFA$ を設計・合成した。開始剤となるフラーレン誘導体 ($C_{60}VE-TFA$) の前駆体である末端にビニルエーテル部位を有する $C_{60}VE$ を phenyl-C61 butyric acid とエチレングリコールモノビニルエーテルとの縮合反応によって得た。得られた $C_{60}VE$ にトリフルオロ酢酸を付加させ、リビングカチオン重合の開始剤 $C_{60}VE-TFA$ を合成した (Scheme 1)。続いて、得られた $C_{60}VE-TFA$ を重合開始剤として使い、ビニルエーテル類をモノマーとし

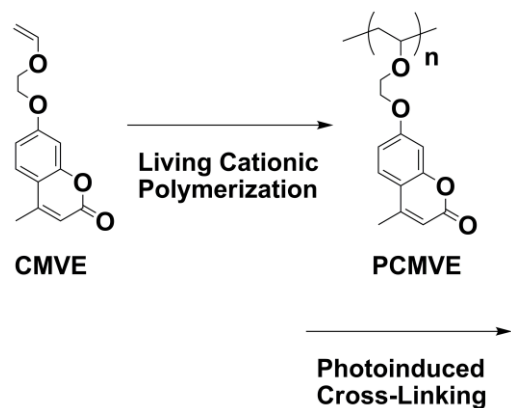


Scheme 1. Synthetic route of a novel C_{60} -appended initiator and C_{60} -end-capped polymers via living cationic polymerization.

てリビングカチオン重合の検討を行った。高い機能性官能基を有する重合開始剤を用いたリビングカチオン重合は、これまでほとんど報告例がなく、特にフラーレンが共存する系でのカチオン重合は未知数であり、本研究で最も挑戦的な課題であった。代表者は、反応させるモノマーや活性化剤 (ZnI_2 , I_2 , BF_3 etc...)、溶媒など重合条件の検討し、詳細に重合挙動を調べ、末端型 C_{60} 担持ポリマーの効率的な合成手法を確立した。これらの成果を Royal Chemical Society の Polymer Chemistry にて発表した。(Polymer Chemistry, 2012, 3, 329-331) 効率的な重合方法を確立したことで、[2] のブロックポリマーの合成も容易であり、分子設計通りのフラーレン・ブロックポリマーコンポジットの合成が可能となった。

[2] フラーレン・ブロックポリマーコンポジットの合成

オキシエチレン鎖やカルボキシル基、また糖側鎖などの機能性官能基を担持したポリマーは、温度や pH、生体分子といった刺激に応答し、自己組織化することで溶解性が大きく変化することが知られている。そこで、[1] で確立したリビングカチオン重合法を用いて、機能性官能基を有するビニルエーテルモノマーを重合することで、機能性側鎖を担持した末端型 C_{60} 担持ポリマーの合成を試みた。これに先立ち、光照射によってポリマー鎖間を可逆的に架橋・解架橋可能なクマリンを有するビニルエーテルモノマーを新たに設計・合成した。得られたクマリン担持ビニルエーテルモノマーがリビングカチオン重合に適応可能であることを見出し、さらに、光照射によって可逆的に共有結合形成が可能であることを確認した。そして、親水性ビニルエーテルモノマーとのブロック共重合により、水溶液中で自己組織化可能な両親媒



Scheme 2. Molecular design of a novel coumarin-substituted vinyl ether and their polymer prepared by living cationic polymerization.

性ポリマーの合成にも成功した。さらに、この自己組織体を照射によって、可逆的に固定化可能であることを見出し、報告した。

(*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 4701-4707)

このような新たに開発した機能性モノマーを用いたフラーレンポリマーコンポジットの合成を検討中である。一方、生体適合性分子である糖を側鎖に有するビニルエーテルモノマーを用いてフラーレンとのコンポジット化には成功しており、糖を側鎖に有しフラーレンを末端に持つグライコポリマーの創製を達成している。(Submitted)

以上、機能性を有するビニルエーテルモノマーを利用し、リビングカチオン重合を用いることで、フラーレンを末端に有する特殊構造ポリマーを簡便に作製することが可能となった。

[3] 末端型フラーレン担持ポリマーの自己組織化と物性評価

まず、[2]で得られる側鎖に機能性官能基を有する末端型フラーレン担持ポリマーの溶液中での会合状態について検討を行った。溶液中においてフラーレン同士の相互作用によって凝集し、ナノ構造体が得られると期待できる。このようなナノ構造体は、側鎖の機能性に応じて、温度変化や pH 変化といった外部刺激によって会合状態が変化すると予想できる。そこで、各種溶媒中での UV スペクトルや光散乱を用い、得られる構造体の状態や大きさを調べる。さらに、水溶液中での UV スペクトル変化から側鎖に導入したオキシエチレン鎖による温度応答性について調べた。その結果、両親媒性ポリマーとのフラーレンポリマーコンジュゲートが溶媒極性に依存し、フラーレン部位が会合している

ことを見出した。(*Polymer Chemistry*, 2012, 3, 329-331)

4. 研究成果

(1) フラーレンを有する重合開始剤を用いたフラーレンポリマーコンジュゲートの精密合成法の開拓と (2) 光応答性ビニルエーテルモノマーのリビングカチオン重合への適応と利用である。

まず、新規に開発したフラーレン担持重合開始剤を用いたカチオン重合において、重合挙動を詳細に解析することで、種々のビニルエーテルモノマーのリビングカチオン重合に開始剤として適応可能であることを明らかにした。(*Polymer Chemistry*, 2012, 3, 329-331) この結果、高効率にフラーレンをポリマー末端に有するフラーレンポリマーコンジュゲートを精密合成することが可能となった。

次に、光反応性ビニルエーテルモノマーとして、クマリン部位を有する新規ビニルエーテルモノマーの合成に成功した。そして、リビングカチオン重合に適用可能であることを見出し、クマリン部位の光反応性を検討した結果、可逆的な光反応が進行し、両親媒性ブロックポリマーにクマリン部位を導入することで、自己集合したポリマーの構造を光反応によって固定化することに成功した。

(*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 4701-4707)

以上、本研究によって、電子・光電子機能特性だけでなく、非天然型の生理活性を有するフラーレン C₆₀ をブロックポリマーや楕円型ポリマーなどに代表される特異構造高分子の末端に担持させることによりフラーレンの特性と高分子部位の機能性とを組み合わせさせた新たな材料の創製が可能となった。

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 2 件)

1. “A Novel [60]Fullerene-Appended Initiator for Living Cationic Polymerization and its Application to the Synthesis of [60]Fullerene-End-Capped Poly(vinyl ether)s”

Jin Motoyanagi, Ryo Miyabara, Masashi Suzuki, Sadao Miki, and Masahiko Minoda *Polymer Chemistry*, **2012**, 3, 329-331. 査読有り

2. “Living Cationic Polymerization of a Coumarin-Substituted Vinyl Ether and Reversible Photoinduced Cross-linking

of the Resulting Homopolymers and Amphiphilic Block Copolymers”
Jin Motoyanagi, Izumi Nishimura, and Masahiko Minoda
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2011**, 49, 4701-4707.
査読有り

[学会発表] (計6件)

1. “配位結合を利用したブラシ形超分子ポリマーの創製”
小川裕之, 本柳 仁, 箕田雅彦
第30回無機高分子研究討論会, 2011年11月10-11日, 京都.

2. “開始末端にフラーレンを有する両親媒性ポリビニルエーテルの精密合成と自己組織化挙動”
倉田彰弘, 鈴木雅詞, 本柳 仁, 箕田雅彦
第60回高分子討論会, 2011年9月28-30日, 岡山.

3. “精密重合を用いた新規フラーレンポリマーコンジュゲートの創製”
本柳 仁, 鈴木雅詞, 宮原 亮, 箕田雅彦
第57回高分子研究発表会, 2011年7月15日, 神戸.

4. “Synthesis of novel fullerene polymer conjugates by living polymerization”
Jin Motoyanagi, Ryo Miyabara, Masashi Suzuki, and Masahiko Minoda
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月15-20日, Honolulu.

5. “光応答性官能基を有する両親媒性ブロックポリマーの精密合成と光誘起による構造形成”
西村いずみ, 本柳 仁, 箕田雅彦
第59回高分子討論会, 2010年9月15-17日, 札幌.

6. “配位結合形成を利用したブラシ形超分子ポリマーの開発”
小川裕之, 本柳 仁, 箕田雅彦
第59回高分子討論会, 2010年9月15-17日, 札幌.

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本柳 仁 (MOTOYANAGI JIN)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・助教
研究者番号：10505845

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：