

# 研究報告書

## 「異種反応を介した高分子共重合体の自在設計技術の構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 佐藤 浩太郎

### 1. 研究のねらい

高分子合成は、石油化学産業の発展とともに、最も活発に行われてきた研究分野の一つである。重合反応において、近年、高分子の分子量や末端構造などの一次構造を制御する精密重合系(リビング重合)が見出され、機能性高分子材料の創出が可能となってきた。例えば、工業的に汎用なラジカル重合において、生長末端に可逆的に活性化可能な共有結合種(ドーマント種)を導入することで副反応を抑制し、リビングラジカル重合が達成されている。しかし、このような重合においても、モノマーの構造により適切な重合活性種を選択する必要があり、全く異なる性質のモノマーユニットからなる高分子や配列およびシーケンスを自在に制御可能な一般的かつ化学的合成手法に基づく重合系は見出されていなかった。

本研究では、これまでの重合法では原理的に得られなかった高分子共重合体の自在設計技術を構築することを指向し、従来のモノマー構造由来の反応機構による分類を超えた機能性を有する高分子材料を創出することを目的とした。とくに、従来の精密重合系において、副反応の抑制に用いられてきたドーマント種の可逆的活性化の概念をさらに発展させ、ドーマント種を「異種の反応活性種や反応機構の媒介」として用い、それら反応を共存させることで、従来のモノマー構造由来の反応機構や活性種による分類を超えて、定序配列的や周期ブロック的に自在にモノマー単位を組み込むことのできる新しい高分子設計技術確立することを目指した。さらに、このようにして得られる共重合体の配列に由来した1本鎖で形成する高次構造や自己組織化によるミクロ相分離構造に基づく機能の発現を目指した。

具体的には、リビングラジカル重合反応などドーマント種を介した精密重合系を逐次重合機構や他の活性種によるリビング重合と同時に行うことで、従来のモノマー構造由来の反応機構や活性種による分類を超えた従来にはない未開拓の共重合体や自在にモノマー単位を組み込まれた配列制御高分子の合成に焦点をおいて研究を行う。このような高分子化学における新しい技術の確立は、新しい重合反応の概念としてだけでなく、生成ポリマーの1本鎖および集合体の高次構造制御合成高分子など、より高度な機能化への道が切り開かれると期待される。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、ドーマント種を「異種の反応活性種や反応機構の媒介」として用い、従来のモノマー構造由来の反応機構や活性種による分類を超えて、高分子共重合体を自在に設計する技術(方法論)の検証および構築を行った。さらに、このようにして得られた共重合体の配列に由来した自己組織化などを評価した。

具体的には、炭素-硫黄結合ドーマント種を用いることでカチオンとラジカルが変換しながら進行する新しいリビング重合、炭素-ハロゲン結合ドーマント種を用いたアニオン、カチオ

ン、ラジカル活性種変換によるブロック共重合、連鎖および逐次反応(重合)を組合せた共重合による周期配列設計高分子共重合体とその自己組織化、ドーマント種を利用した特異点高分子共重合体の合成手法開発について注力して検討を行った。

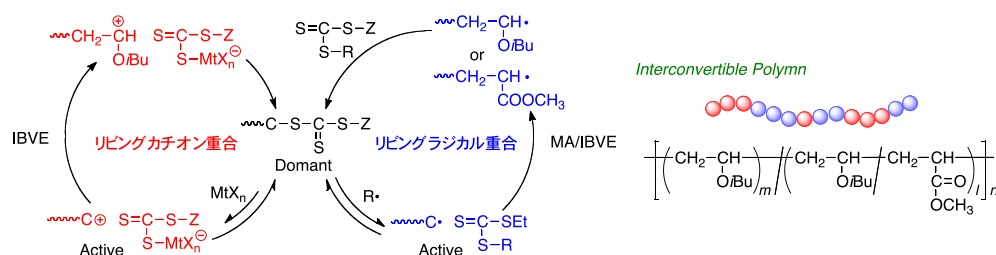
とくに、炭素-硫黄結合ドーマント種を用いたカチオン・ラジカル変換リビング重合においては、カチオン重合性のビニルエーテル類とラジカル重合性のアクリル酸エステルやビニルエステルなどの変換リビング重合が進行し、これら異なる性質のモノマーからなるリビング共重合体を得られることを明らかにした。さらに、光刺激によりラジカル種の発生を制御することで、リビングポリマー鎖の任意の位置へ官能基導入された自在な共重合体を得られることを明らかにした。また、触媒濃度や構造設計により、全く同じ末端構造をもち1:1交互共重合体からマルチブロック、ジブロック共重合体まで、従来の手法では作り分けることが困難であった多彩かつ自在な共重合分布組成をもつ共重合体を1ショット1ポットで合成可能であることも明らかにした。

以上のように、本研究で示したドーマント種を用いて異種反応を介した高分子共重合体を自在に設計する技術は、様々なアクティブ種の垣根を超えた重合反応を可能にする全く新しい方法論の概念であり、今後、様々な未開拓の共重合体の設計が期待される。

## (2) 詳細

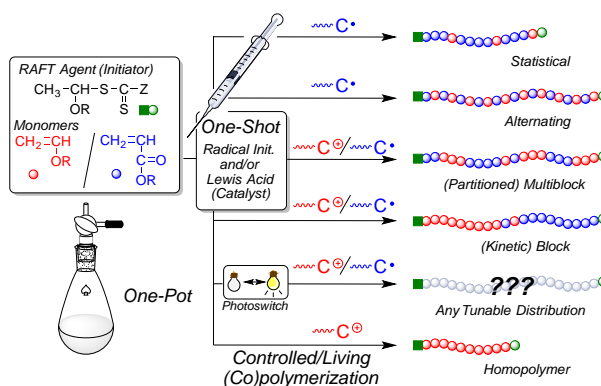
研究テーマ A「炭素-硫黄結合ドーマント種を介した活性種変換による高分子共重合体の自在設計」

従来のリビングカチオン重合およびリビングラジカル重合に使用可能なドーマント種であるジチオエステル誘導体の炭素-硫黄結合を用い、ジチオエステル誘導体とルイス酸の二種類の触媒を同時に用いることで、ラジカルとカチオンを変換しながら進行するタンデム型活性種変換リビング重合を検討した。



まず、平成 25 年度にさきがけ調査研究として採択され本格的に検討を開始し、カチオン重合性モノマーであるビニルエーテルとラジカル重合性モノマーであるアクリル酸エステルを用い、RAFT 試薬存在下、それぞれの触媒種や濃度などの反応条件を適切に設計することで、相互変換リビング重合が進行し、マルチブロック共重合体を生成することを明らかにした。さらに、平成 26 年度にさきがけ研究課題として採択後は、光を用いた外部刺激により2つの重合系のスイッチングについて検討を行った。これにより、従来のアゾ開始剤に加えて光ラジカル発生剤を使用可能であることを明らかにし、とくに可視光である青色 LED を使用したカチオンとラジカルリビング重合の変換に成功した。この重合においては、リビング性を損なうことなく「可逆的」な重合の切換えが可能であることを示し、官能基をもつアクリレートを用いた重合において光刺激によりラジカル種の発生を制御することで、任意の位置へ官能基の

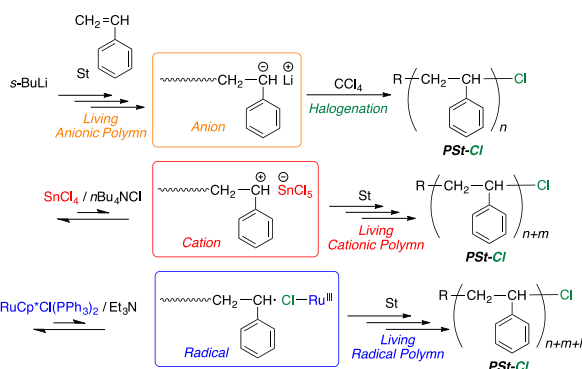
導入が可能な自在な共重合が可能であることを示した。ここで、クロロエチル基含有モノマーは種々の官能基へ誘導可能であり、グラフトポリマーへ誘導可能であることも示した。また、本重合技術を用いて触媒濃度や種類を調節することで、全く同じ末端構造と全く同じ組成をもちながら、ラジカル重合のみを用いた1:1交互共重合体からマルチブロック、ジブロック共重合体など、従来の手法では作り分けることが困難であった多彩かつ自在な共重合分布組成をもつ共重合体を1ショット1ポットで合成可能であることを明らかにした。



本自在な高分子共重合体の自在設計技術は、他のモノマーの組み合わせへ適用可能であることも明らかにした。とくに、ラジカル重合でのみ重合可能な酢酸ビニルなど非共役モノマーと、カチオン重合でのみ単独重合体が得られるビニルエーテル類の組み合わせにおいて様々な組成分布配列をもつ共重合体が自在に合成できることが示された。

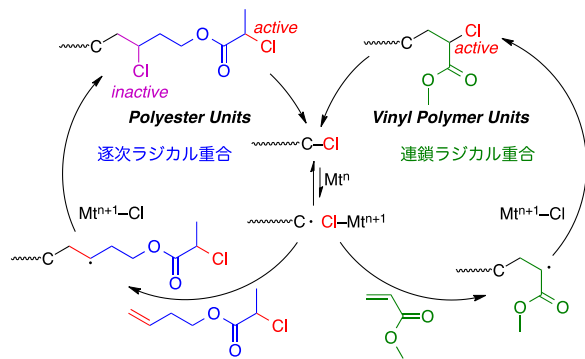
#### 研究テーマ B「炭素－ハロゲン結合ドーマント種を介した活性種変換」

遷移金属触媒によるリビングラジカル重合に代表されるドーマント種である炭素－ハロゲン結合を介して異なる活性種へと変換することで、様々な未開拓のブロック共重合体合成手法の開発を検討した。遷移金属触媒によるリビングラジカル重合と立体規則性リビングアニオン重合の可逆的な変換について検討した。炭素－ハロゲン結合はリビングラジカル重合のドーマント種として一般に用いられるが、今回、リビングアニオン重合において、適切な金属試薬とハロゲン化剤を組合せることで、炭素－ハロゲン結合からのアニオン生成とアニオンからの炭素－ハロゲン結合形成を達成し、回収・精製を経て2つの重合系を可逆的に行き来できることを明らかにした。また、炭化水素系モノマー（スチレン誘導体や共役ジエン）のアニオン重合の生長末端の高効率ハロゲン化にも成功し、アニオン→カチオン→ラジカルの三段階リビング重合変換を達成した。さらに、アニオン重合の生長末端の高効率ハロゲン化については、炭素－ハロゲン結合をアジド基へと変換することで、異種反応であるクリック反応とも組合せが可能となり、新しいブロック共重合体や環状ポリマーなど特殊構造高分子の合成へ展開できることを明らかにした。



#### 研究テーマ C「周期配列設計高分子共重合体の自己組織化による高次構造形成および一般原理の確立」

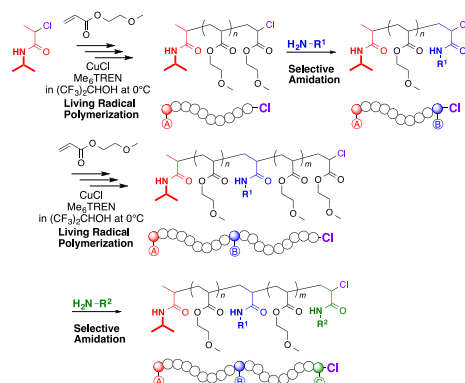
炭素-ハロゲン結合などのドーマント種を介することで、連鎖重合であるビニルモノマーの重合とさまざまな逐次反応(重合)を組合せた共重合系の開発についても検討した。まず、通常のラジカル重合と逐次ラジカル同時重合において、反応機構が共存していることを確認するために、共重合におけるそれぞれのモノマー単位由来のドーマント種を捕捉する実験を行った。とくに、 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR を用いた解析により、それぞれのドーマント種の捕捉が可能であり、異種反応機構の変換が生じて重合進行した立証ができることがわかった。この手法を用いると親水性基であるカルボン酸塩を周期的にポリマー主鎖に導入でき、溶液中で分子集合体を形成することを示した。ここで、カルボン酸塩と主鎖の間のスペーサーの影響などについて詳細に検討し、スペーサーを導入により凝集体のサイズを制御可能であることがわかった。



また、いずれも逐次重合であるジビニルエーテルとジチオール・ラジカルおよびカチオン重付加反応が触媒系の設計により同時に行えることを示し、新しい機能性高分子となる可能性を示し、得られたポリマーについて、カチオン重付加によって得られた部位がビニルモノマーであるビニルエーテルのカチオン連鎖重合の開始点として用いられることを明らかにし、水溶性ビニルエーテルを用いることで、特殊な自己組織化を示す新しい機能性ブロック共重合体が合成できることを明らかにした。

#### 研究テーマ D「ドーマント種を利用した特異点高分子共重合体の合成手法開発」

特異点高分子共重合体の合成における、官能基の導入手法として新たにリビングラジカル重合の生長末端への選択的な1ユニット官能化手法についても検討した。炭素-ハロゲン結合をドーマント種とする種々のアクリレート・ATRP で得られたポリマーへ1級もしくは2級アミンを作用することで、生長末端1ユニットの官能基導入を明らかにした。これにより、任意の特異点への1ユニットアクリルアミド共重合体が得られ、様々な1ユニット配列制御高分子共重合体や特殊構造ポリマーへと展開できることを明らかにした。



### 3. 今後の展開

本研究で示したドーマント種を用いて異種反応を介した高分子共重合体を自在に設計する技術は、様々なアクティブ種の垣根を超えた重合反応を可能にする全く新しい重合概念である。本方法論により、本研究で明らかにした活性種の変換にとどまらず、今後、様々なマルチアクティブ種変換により、まだまだ未開の高分子材料の設計が可能となると考えられる。とくに、リビングラジカル/配位変換重合などにより、汎用ポリオレフィンへの極性官能基導入など高分子産業にお



ける長年の課題も解決されると考えられる。以上、本手法は、これまでのビニルモノマーの重合化学の集大成と言っても過言ではない革新的な自在高分子合成法の確立に繋がると期待される。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

従来副反応の抑制にのみ用いられてきたドーマント種概念を発展させ、異種反応を介した新しい重合反応を見出して高分子共重合体を自在に設計する技術を構築する、といった研究目的に対しては概ねその立証ができた。それを用いて自己組織化能をもつ新規な高分子材料設計までは至らなかったが、本研究で提唱できた新しい方法論を用いると従来の技術では未開拓の様々な高分子材料の設計が可能となるため、今後、企業などと連携して本分子技術を利用し、新たな素材開発や事業創出に繋がる可能性があると考えられる。科学技術の視点からは、本研究の活性種の可逆変換を低分子のタンデム反応へと適応することで、新しい極性変換による有機反応論として、他分野の研究にも関連していくと思われる。研究実施体制及び研究費執行状況については概ね計画に沿って終了できたと考えている。また、本さがけ研究を通じて、招待講演などの機会も多くなり、研究者としてもステップアップできたと感じている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究では、従来の技術に立脚しているが、全く新しい視点から従来技術を飛躍的に向上させる高分子合成反応の反応論の開発が行われた。特に、異種活性種により様々な定序配列構造をもった高分子共重合体を自在に作り分けできる技術を確認するといった本課題の目的が達成されている。今後は、方法論としてだけでなく、得られる高分子共重合体の有用性について、外部の企業などとの連携を図って研究を推進し、実用化に向けた分子技術として確立していくべきであると考え。それにより、従来の高分子産業にはなかった新しい素材開発が期待され、社会への波及効果も大きいと考える。また、研究者個人としては、本さがけ研究を通じて研究の成果が認められ、国際学会での招待講演も増えるとともに、世界レベルの若手研究リーダーとして本分野のトップランナーの一人として注目されるようになり、研究者として飛躍につながったと思われる。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. H. Aoshima, M. Uchiyama, K. Satoh\*, M. Kamigaito\*, "Interconvertible Living Radical and Cationic Polymerization through Reversible Activation of Dormant Species with Dual Activity" *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 10932-10936 (2014).
2. M. Uchiyama, K. Satoh\*, M. Kamigaito\* "Cationic RAFT Polymerization Using ppm Concentrations of Organic Acid" *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 1924-1928 (2015).

3. M. Uchiyama, K. Satoh\*, M. Kamigaito\*, "Phosphonium Intermediate for Cationic RAFT Polymerization" *Polymer Chemistry*, **7**, 1387-1396 (2016).
4. K. Satoh\*, H. Hashimoto, S. Kumagai, H. Aoshima, M. Uchiyama, R. Ishibashi, Y. Fujiki, M. Kamigaito, "One-shot controlled/living copolymerization for various comonomer sequence distributions via dual radical and cationic active species from RAFT terminals", *Polymer Chemistry*, **8**, 5002-5011 (2017).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. Kotaro Satoh, "Interconvertible Controlled/Living Radical and Cationic Polymerization via RAFT Terminal", Symposium for Biomacromolecules/Macromolecules Young Investigator Award, 252nd ACS National Meeting (米国化学会), August 22, 2016, Philadelphia, USA (招待).
2. Kotaro Satoh, "Concurrent and Interconvertible Living Polymerizations for Unprecedented Copolymer Synthesis", 2016 Spring Meeting, The Polymer Society of Korea (韓国高分子学会年次大会), Apr 7-8, 2016, Daejeon, Korea (招待).
3. Kotaro Satoh, "Mechanistic Transformation of Growing Nature in Vinyl Polymerizations ", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (環太平洋国際化学会議), Session #112, December 15-20, 2015 Honolulu, Hawaii, USA (招待).
4. 佐藤浩太郎, "異なる反応機構を制御したビニルモノマーの精密重合", 第 64 回高分子学会討論会、高分子学会 Wiley 賞受賞講演、2015 年 9 月 15-17 日、仙台 (招待).
5. Kotaro Satoh, "Unprecedented Copolymer Synthesis by Transformation of Growing Nature in Vinyl Polymerizations", 35th Australasian Polymer Symposium (オーストラリア高分子学会年次大会), 12-15 July 2015, Gold Coast, Australia (招待).

受賞

・平成27年9月16日 高分子学会 Wiley 賞「異なる反応機構を制御したビニルモノマーの精密重合」(公益社団法人 高分子学会)