

# 研 究 報 告 書

## 「ナノ空間内でのトポケミカル反応による構造制御と単分散高分子への展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ～ 2019 年 3 月

研 究 者: 齋藤 敬

### 1. 研究のねらい

本研究は、ボトムアップ型のナノ材料への応用が期待できる、分子量が均一な単分散高分子合成法の超空間制御による確立を目的とする。既存の高分子合成法では成し得なかった、精密に制御されたナノ空間内でのトポケミカル重合 - 「ハイブリッドトポケミカル重合」に基づく高分子構造・分子量精密制御及び機能設計技術、およびにその技術により作り出される新規高分子によって織り成す新たな機能の創出に繋がる技術体系の構築を目指す。

研究代表者が開発した高分子合成法の一つに、チミンの $[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応を用いた新規トポケミカル重合がある。トポケミカル重合とは、結晶内での重合の事を言い、原料である単量体の結晶に光や熱を照射する事で高分子を固相反応で合成する方法である。結晶内で高分子反応が起きる場合、配列された単量体同士が逐次重合反応で進む事が確認されているため、結晶の大きさが高分子の鎖の長さに繋がると考えられる。純粹に結晶の大きさが分子の長さ、つまりは分子量に比例すると考えれば、単分散高分子の合成には、単分散の結晶作成が必須となる。そこで本研究では、領域がナノスケールに制御された空間内に単量体を内包させ、ナノ空間を反応場として利用し、精密に制御されたナノ空間内でのトポケミカル重合 - 「ハイブリッドトポケミカル重合」により立体構造、分子量共に完全に制御された単分散合成高分子(ユニフォームポリマー)を創製する事を目的とする。具体的には、1) ナノ空間であるマイクロエマルジョン内でトポケミカル重合、2) 単量体のナノ自己集合体内でのトポケミカル重合、3) ナノ結晶内でのトポケミカル重合、4) トポケミカル重合適応単量体の拡張、5)  $[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応を用いた高分子の新機能創出をテーマに研究に取り組んだ。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

精密に制御されたナノ空間内でのトポケミカル重合 - 「ハイブリッドトポケミカル重合」による単分散高分子の合成およびその機能創出について検討した結果。以下の成果が得られた。

1. マイクロエマルジョン内でのトポケミカル重合により、合成高分子の分子量がマイクロエマルジョンのサイズにより制御できる事を見出した。特に直径 5.8nm のマイクロエマルジョン内での反応では、環状 2 量体のみを選択的に合成する事に成功した。
2. 単量体のナノ自己集合体内でのトポケミカル重合からは、低分子量体が合成され、その自己集合体の三次元構造が可逆的に $[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応により変化する事を見出した。
3. )  $[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応を用いた高分子が、自己修復材料として応用できる事を見出した。

高分子研究者の長年の夢の一つである、分子量が完全に均一な合成単分散高分子(ユニフォームポリマー)の合成に繋がる、先見的科学的知見が多数得られた。

## (2) 詳細

### 研究テーマ 1) ナノ空間であるマイクロエマルジョン内でトポケミカル重合

マイクロエマルジョンをナノ空間として選択、マイクロエマルジョンでのトポケミカル重合を実施した。マイクロエマルジョンとは、相溶性のない 2 種の液体と界面活性剤の 3 成分からなり、これらの成分と組成よりの性質、マイクロエマルジョンのサイズが決定する。

単量体である、*n*-butyl-linked bis-thymine propanoate を 5.8nm の水/クロロホルム系のマイクロエマルジョン内に内包させ、トポケミカル反応を実施したところ、二量体のみが得られる事を見出した。またこの二量体の構造は、NMR、IR、

MASS、HPLC、および X 線構造解析を用いて環状化合物である事を明らかにした。単量体の長さが 2.12 nm のため、5.8 nm のマイクロエマルジョンには 2 つしか入る事ができないと考えられ、これにより、マイクロエマルジョンのサイズにより生成化合物の構造を選択的に制御できる事を見出した。合成された環状二量体は、UV 照射により元のモノマーに戻る事が確認でき、可逆的に開裂可能な新たな環状化合物としての応用が示唆された。

また、水/ヘキサン/DMFを用いた 3 系マイクロエマルジョンからは、10-22nm 程の大きさのマイクロエマルジョンが得られ、これらマイクロエマルジョン内でのトポケミカル重合を実施した所、同様にマイクロエマルジョンのサイズで、生成高分子の分子量が制御できる事を見出した。

サイズが 12.1nm のマイクロエマルジョンからは、分子量 3 千程度の高分子が分散度 1.04 で合成でき、小さいサイズのマイクロエマルジョンでは分散度が精密に制御された。しかしながら、マイクロエマルジョンのサイズが大きくなるにつれ、分散度も広がり(18.1nm のマイクロエマルジョンからは、分子量 6 千程度の高分子が分散度 1.98)、マイクロエマルジョン内トポケミカル重合での分子量制御の限界を示した。

### 研究テーマ 2) ナノ自己集合体内でのトポケミカル重合

単量体のナノ自己集合体内でのトポケミカル重合を実施するため、水中で自己集合体を形成する、ポリエチレングリコールを置換し両親媒性を付与した種々新規単量体を合成した。合成した両親媒性の単量体の自己集合体を水溶液中で形成、結晶内ではなく自己集合体内で

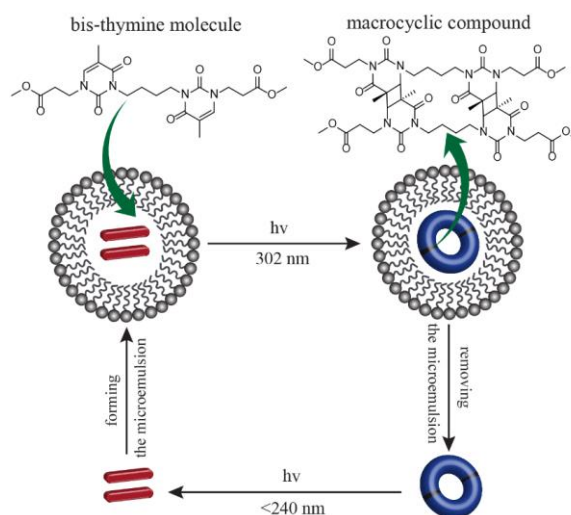


Fig. 1 Schematic representation of synthesis of reversible macrocyclic compounds inside o/w microemulsion

の光照射によるトポケミカル重合を始めて試みた。自己集合体内重合体の分子量測定を、MALDI-TOF-MS で試みたところ、5 量体まで分子量が伸びている事が確認された。これにより、自己集合体内重合の進行を明らかとしたが、単量体構造を変化させると、多種多様な自己集合体を得られたため、今後更なる単量体構造と反応後の構造体との相関研究を進める必要がある。

また、光照射後、自己集合体の構造変化は UV、NMR で確認、その 3 次元自己集合体構造は、光により可逆的に変化する事を見出した。また、これらの自己集合体は、ドラッグデリバリーシステムに応用できるという予備的知見を得た。

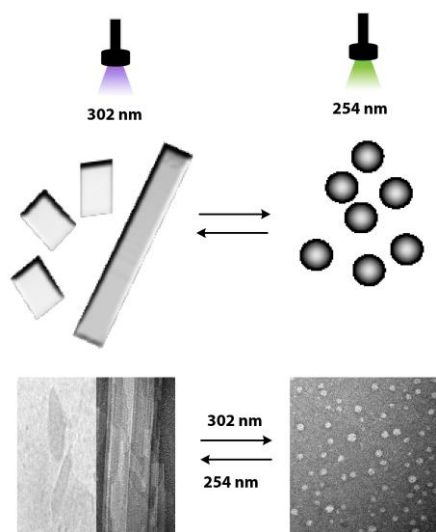


Fig. 2 Photo-reversible self-assembly, ChemPlusChem, 2017, 82, 1135

### 研究テーマ 3) ナノ結晶内でのトポケミカル重合

トポケミカル可能な単量体の結晶は、重合が進行するにつれ亀裂を生じる事が知られている。そこで、結晶内でどのように重合が進行しているのかを理解するため、トポケミカル重合した後の高分子構造を粉末 X 線を用いて解析した。それにより、単量体の結晶に重合するにつれ亀裂を生じるのは、 $[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応に伴う結晶構造の変化に由来する事を明らかとし、結晶構造の変化を最小限に留められる亀裂が生じる前のナノなサイズの結晶であれば、分子量が制御できる可能性がある事を明らかとした。

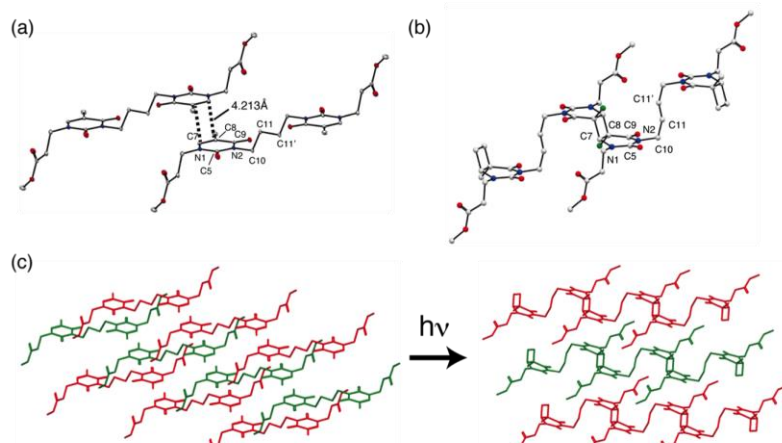


Fig. 3 Molecular structures in the crystals of (a) monomer and (b) polymer. Each colored ellipsoid shows different atom: carbon (white), nitrogen (blue), oxygen (red) and methyl carbon related to stereochemistry (green); (c) Schematic illustration of the topochemical polymerization. Hydrogen atoms were omitted for clarity. RSC Advances, 2017, 6, 107317

### 研究テーマ 4) トポケミカル重合適応単量体の拡張

$[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応を用いて、トポケミカル重合可能な単量体を拡張するため、種々、チミン、クマリン誘導体を合成、多種多様な単量体がトポケミカル重合する事を見出した。

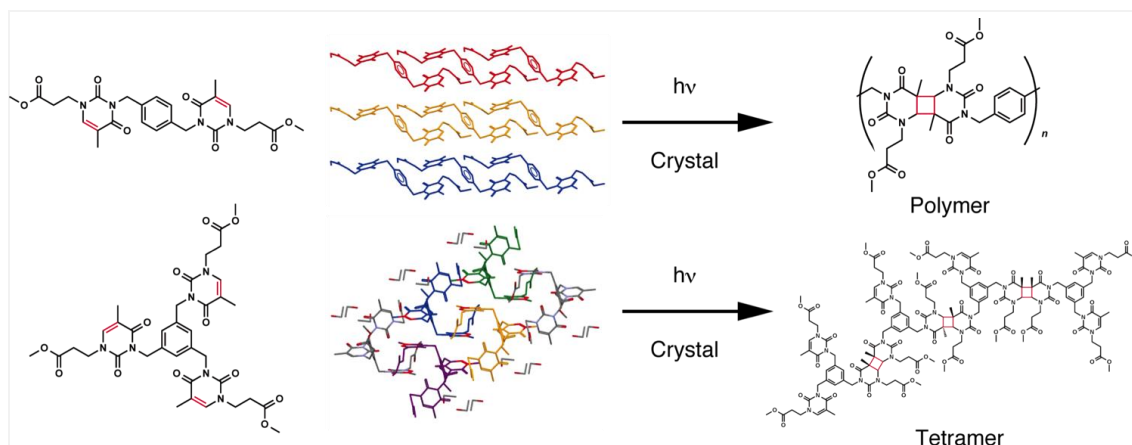


Fig. 4 Solid-state photochemical Reaction of multi-substituted thymine derivatives. ACS Sustainable Chem. Eng, 2016, 4, 6107.

### 研究テーマ 5) $[2\pi + 2\pi]$ 光可逆環化付加反応を用いた高分子の新機能創出

$[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応を用いた高分子は、光により分子量、および架橋度を可逆的に変化させることができることから、自己修復性ポリマーへの応用が期待できる。 $[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応可能なチミン、クマリン、アントラセンの置換したスター型の単量体を多数合成、それらが、傷を修復する自己修復性ポリマーとして利用出来ることを見出した。これまでの単量体と違い、スター型のモノマーは光反応性、速度が格段に向上し、またその高分子のフィルムはナノサイズまで薄くする事ができたことから、自己修復可能なナノ新規材料として利用できる。

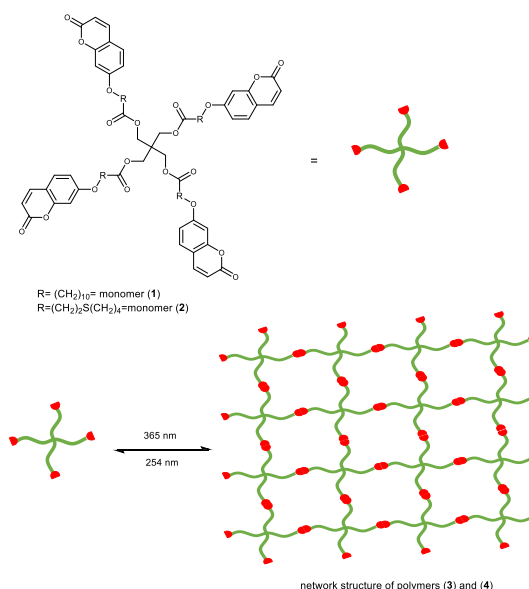


Fig. 5 Photo-crosslinked polymers from 4-arm monomers.

### 3. 今後の展開

ナノサイズの単分散の結晶を作成しさえすれば、単分散の高分子が得られる事を明らかにしたため、今後は単分散結晶の大量合成法の手法開発を、理学だけに留まらず、工学、企業との共同研究の下国際的に進めていきたい。またトポケミカル重合だけに留まらず、他の重合方法を用いても、単分散高分子への展開を引き続き進めていきたい。 $[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応を用いた高分子は、自己修復材料、ナノ材料として応用可能との知見を得たため、具体的な材料の開発まで展開していく。

### 4. 自己評価

$[2\pi + 2\pi]$  光可逆環化付加反応を用いたトポケミカル重合を、制御された空間内で実施する

ことにより、生成高分子の分子量を制御する事に成功した。また、その空間をマイクロエマルジョンだけに留めず、自己集合体内重合及び結晶自体を空間と捉え、結晶の大きさを変化させることにより、分子量を制御するなど、数々の手法を新たに見出した。

ハイブリッドトポケミカル重合で完全なる単分散高分子、ユニフォームポリマーを創製するという、当初の最終目的は十分に達成できていないが、ナノ空間内でトポケミカル重合を試みるという採択時の研究テーマから、領域会議でのディスカッション、総括、アドバイザーからのアドバイスなどにより、研究内容は多種多様に変化し、より深くトポケミカル重合を基礎から理解し、結晶工学の観点から、理論的にユニフォームポリマーの合成法を提案できるに至ったと考えている。特に有機高分子合成を専門としていた自分としては、空間という定義を根本から見直す良い機会となり、研究の幅が格段に広がったと感じている。海外、豪州を拠点とする自分としては、日本の優秀なさがけ研究者との出会い、共同研究への発展も大きな成果といえる。

また論文として、さがけ研究テーマでは8報を報告(すべて責任著書)、自分の研究室としては26報を報告し、RSCのFRSC(Fellow of Royal Society of Chemistry)に選ばれるなど飛躍の年となった。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. M. Abdallh, M. Hearn, G. P. Simon,* K. Saito* “Light Triggered Self-healing of Polyacrylate Polymers Crosslinked with 7-Methacryloyloxy coumarin Crosslinker”, <i>Polym. Chem.</i> , <b>2017</b> , <i>8</i> , 5875–5883.                             |
| 2. A. Al-Sherei, B. J. Boyd, K. Saito*, “Photo-Switchable Self-Assemblies Based on Thymine-Containing Bolaamphiphiles”, <i>ChePlusChem</i> , <b>2017</b> , <i>82</i> , 1135–1144.   |
| 3. A. Udagawa, P. Johnston, H. Uekusa, H. Koshima, K. Saito*, T. Asahi*, “Solid-State Photochemical Reaction of Multisubstituted Thymine Derivatives”, <i>ACS Sustainable Chem. Eng.</i> , <b>2016</b> , <i>4</i> , 6107–6114                           |
| 4. A. Udagawa, P. Johnston, A. Sakon, R. Toyoshima, H. Uekusa, H. Koshima, K. Saito*, T. Asahi*, “Crystal-to-crystal photo-reversible polymerization mechanism of bis-thymine derivative”, <i>RSC Advances</i> , <b>2016</b> , <i>6</i> , 107317–107322 |
| 5. Ruchi Pal, Arun K. Sikder, Kei Saito*, Alison M. Funston*, Jayesh R. Bellare*, Electron energy loss spectroscopy for polymers: A review, <i>Polym. Chem.</i> , <b>2017</b> , <i>8</i> , 6927–6937.   |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0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)

海外招待講演

- Invited Speaker: International Conference on Advanced and Applied Petroleum,



Petrochemicals and Polymers, Bangkok, Thailand, (2018)

- Invited Speaker: RACI National Congress, Polymer Division, Melbourne, Australia, (2017)
- Invited Speaker: The 6th International Conference on Bio-based Polymers (ICBP2017), Taoyuan, Taiwan, (2017)
- Keynote Speaker: SQU- Chemistry Conference 2017 Green and Sustainable Chemistry, Muscat, Oman, (2017)
- Invited Speaker: Green Chemistry New Zealand 2017, Auckland New Zealand, (2017)
- Invited Speaker: IUPAC International Symposium on Advanced Polymeric Material, Jeju, Korea, (2016)
- Invited Speaker: 2nd Korea-Australia Polymer Symposium (KAPS2), Gumi, Korea, (2016)

#### 受賞

- Elected as a Fellow of the Royal Society of Chemistry (UK) in 2017.