

平成 22 年 5 月 25 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750077
 研究課題名 (和文) 高機能性コポリマー合成を指向したマイクロフロー精密付加重合法の開発
 研究課題名 (英文) Synthesis of Structurally Well-defined Polymers via Microflow System Controlled Polymerization
 研究代表者
 永木 愛一郎 (NAGAKI AIICHIRO)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：80452275

研究成果の概要 (和文)：高機能性コポリマー合成を指向したマイクロフロー精密付加重合法の開発を行った。研究成果として、① カチオン付加重合を用いたマイクロフローシステムの開発、② アニオン付加重合を用いたマイクロフローシステムの開発、③ 開発後のマイクロフローシステムによるポリマー成長末端活性種を利用した反応開発、④ 高機能性コポリマー合成を指向した連結型マイクロフローシステムの開発とコンビナトリアルコポリマー合成、に成功した。

研究成果の概要 (英文)：We have developed the synthesis of structurally well-defined polymers via microflow system controlled polymerization. In this research, we have found that the use of microflow system could be effective method for ① controlled cationic polymerization of vinyl monomer ② controlled anionic polymerization of vinyl monomer ③ the development of the reaction based on the livingness of the polymer chain end ④ integrated and combinatorial synthesis of structurally defined block copolymers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 有機化学

キーワード：マイクロ化学・有機合成化学・高分子化学

1. 研究開始当初の背景

マクロスケールの反応器でのテクノロジーがこれまでの化学産業を支えてきたが、近年、化学のダイウンサイジングの流れの中から生まれたマイクロテクノロジーがこれからの 21 世紀を支える重要な技術として注目されている。特に、マイクロテクノロジーはマクロスケールのテクノロジーと比較した場合、より精密な反応制御が可能であり、そ

のことから高機能性材料の開発への重要な技術になると国内・国外において期待されている。しかしながら、これまでの研究の中心は、マクロスケールで行われている合成反応に対してマイクロリアクターを用いる報告が大多数を占め、真にマイクロリアクターの特長を活かした高選択的な反応の報告例はほとんどないのが現状である。このような背景の下、これまで、申請者が所属する研究室

ではマイクロリアクターの特長を生かした合成反応の開発に取り組み、マイクロな反応器では実現困難な高選択的な有機合成反応の開発を世界に先駆けて行ってきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マイクロリアクターを用いた高分子合成反応の精密制御による高機能性コポリマーを得るための方法論を開発することである。高分子合成化学全般に対して非常に大きなインパクトを与えるに留まらず、多段階からなる有機合成化学の反応制御法にも重要な知見を与え、合成化学全般の発展に大きく貢献するものである。

3. 研究の方法

バッチ型反応器を用いたトリフルオロメタンスルホン酸を開始剤とする重合反応は報告されている。しかしながら、スルフィド系の添加剤が反応制御には必要であり、その結果、著しい反応速度や反応性の低下を伴う。これに対して、添加剤などを必要としない高速精密重合反応を可能にするマイクロフローシステムの構築を図る。(a) 最適流速条件、(b) 各種マイクロリアクター、(c) 最適反応溶液濃度、などを検討し更にマイクロフローシステムの最適化を図り、分子量分布 1.1 を目指す。また、カチオン付加重合だけでなくアニオン付加重合へのマイクロフローシステムの最適化も同様に図り、解決を試みる。さらに、不安定なリビングポリマー成長末端活性種を、分解する前に連続的に炭素求核剤や求電子剤で補足することを試みる。さらに、ポリマー末端への求核剤の導入反応を試みだけでなく、異なるモノマーを加えることで、ブロックコポリマー合成を、ポリマー生長末端の分解が進行する前に停止反応や末端修飾を行うための精密滞留時間制御の詳細な検討を行うことで達成する。

4. 研究成果

【平成 20 年度研究成果】

トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を重合開始剤とする *iso*-ブチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルとのマイクロフローシステムによる重合反応系の最適化を行い、0 °C で分子量分布を 1.1-1.2 前後に制御可能であることを見出した。その上で、カチオン重合に対して、ポリマー成長末端活性種を分解する前に連続的に反応に用いることで、様々な組み合わせのブロックコポリマーの合成やポリマー成長末端官能基化ポリマー (アリルトリメチルシランとの反応によるアリル化) のワンフロー合成を行うことができた。また、カチオン付加重合だけでなくアニオン付加重合へのマイクロフローシステムの検討も行った。一般に、極性溶媒中では、アニオン重合の代

表的モノマーであるスチレンの重合反応において高い分子量分布制御を実現するためには-78 °C のような低温条件下で行う必要がある、さらには、モノマーを霧状あるいは低濃度 (<1.5 M) で加えなければならないなど実践的な面で問題があるのに対して、マイクロフローシステムを用いることで、0 °C (高濃度 (2.0 M)) で行える実践的フローシステムの開発を行うことができた。

【平成 21 年度研究成果】

マイクロフローシステムを用いたトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を重合開始剤とする各種ビニルエーテル類 (*n*-ブチルビニルエーテル、*iso*-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル) のカチオン重合反応において、一定の濃度の開始剤とモノマーのそれぞれの流速を連続的に変化させることで、分子量分布の制御された様々な数平均分子量の連続的なポリマー合成が可能であることを見出した。また、スチレン類だけでなくメタクリル酸エステル類 (メチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート) のリビングアニオン重合において、(1,1-diphenylhexyl) lithium などの立体的に嵩高いソフトな反応性をもつ重合開始剤を用いることで、-28 ~ 20 °C で分子量分布 1.1 前後の制御可能なマイクロフローシステムの構築に成功した。さらに、複数のマイクロリアクターとマイクロチューブリアクターを組み合わせ、多種多様な高機能性コポリマー合成を可能とする連結型マイクロフローシステムの開発の検討を行った。具体的には、アニオンポリマー成長末端活性種とトリメチルクロロシラン、クロロメチルビニルシランなどの親電子剤との反応を試みた結果、マイクロミキサー、マイクロチューブリアクター、溶媒、濃度、流速、重合反応温度などを最適化することで、最終的には、ジクロロジメチルビニルシランなどのジクロロシラン類とポリマー成長末端との当量関係を精密にコントロールすることが可能となり、ケイ素をコアにしたブロックコポリマーの効率的な合成が可能となった。

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 15 件)

- (1) Generations and Reactions of Cyano-Substituted Aryllithium Compounds Using Microreactors
Nagaki, A.; Kim, H.; Matuo, C.; Yoshida, J.
Org. Biomol. Chem. **2010**, *8*, 1212-1217.
- (2) Nitro-Substituted Aryl Lithium Compounds in Microreactor Synthesis: Switch between Kinetic and

Thermodynamic Control

Nagaki, A.; Kim, H.; Yoshida, J.
Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 8063-8065.

(3) Generations and Reactions of *N-t*-Bus-aziridinylolithiums Using Microreactors

Nagaki, A.; Takizawa, E.; Yoshida, J.
Chem. Lett. **2009**, *38*, 1060-1061.

(4) Allenylsilane Synthesis by Carbolithiation of Conjugated-enynes using Aryllithium in Microflow System.

Tomida, Y.; Nagaki, A.; Yoshida, J.
Org. Lett. **2009**, *11*, 3614-1317.

(5) Microflow System Controlled Anionic Polymerization of MMA

Nagaki, A.; Tomida, Y.; Miyazaki, A.; Yoshida, J.
Macromolecules **2009**, *42*, 4384-4387.

(6) Microflow Systems for Organic Synthesis: A New Synthetic Chemistry from Space Controlling Time.

Yoshida, J.; Nagaki, A.
Kagaku, **2009**, *64*, 22-26.

(7) Synthesis of Unsymmetrically Substituted Biaryls via Sequential Lithiation of Dibromobiaryls Using Integrated Microflow Systems.

Nagaki, A.; Takabayashi, N.; Tomida, Y.; Yoshida, J.
Beilstein J. Org. Chem. **2009**, *5*, No16.

(8) Generation and Reactions of *a*-Silyl Oxiranyllithium Using Microflow System.

Nagaki, A.; Takizawa, E.; Yoshida, J.
Chem. Lett. **2009**, *38*, 486-487.

(9) Oxiranyl Anion Methodology Using Microflow System

Nagaki, A.; Takizawa, E.; Yoshida, J.
J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 1654-1655.

(10) Aryllithium Compounds Bearing Alkoxy-carbonyl Groups. Generation and Reactions Using a Microflow System.

Nagaki, A.; Kim, H.; Yoshida, J.
Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 7833-7836.

(11) Synthesis of Unsymmetrical Biaryls by Means of Mono-Selective Reaction of polyhaloarenes Using Integrated Microflow System

Nagaki, A.; Takabayashi, N.; Tomida, Y.; Yoshida, J.
Org. Lett. **2008**, *18*, 3937-3940.

(12) Microflow System Controlled Anionic Polymerization of Styrenes.

Nagaki, A.; Tomida, Y.; Yoshida, J.
Macromolecules **2008**, *41*, 6322-6330.

(13) Microflow System Controlled

Carbocationic Polymerization of Vinyl Ethers

Nagaki, A.; Iwasaki, T.; Kawamura, K.; Yamada, D.; Suga, S.; Ando, T.; Sawamoto, M.; Yoshida, J.

Chem. Asian J. **2008**, *3*, 1558-1567.

(14) Flash Chemistry: Fast Chemical Synthesis Using Microreactors

Yoshida, J.; Nagaki, A.; Yamada, T.
Chem. Eur. J. **2008**, *14*, 7450-7459.

(15) Modern Strategies in Electroorganic Synthesis

Yoshida, J.; Kataoka, K.; Horcajada, R.; Nagaki, A.
Chem. Rev. **2008**, *108*, 2265-2299.

[学会発表] (計 8 件)

(1) Generation and Reactions of Unstable Aryllithiums Using Integrated Microflow Systems

A. Nagaki, H. Kim, Y. Tomida, N. Takabayashi, H. Usutani, J. Yoshida
The 11nd International Conference on Microreaction Technology, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan (March 8-10, 2010)

(2) Flash Chemistry: Fast Chemical Synthesis in Microflow Systems

A. Nagaki, J. Yoshida (invited)
Proceedings of the Seventh International ASME Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels (ICNMM2009) Pohang, South Korea (June 22-24, 2009)

(3) Generation and Reactions of ortho-Bromophenyllithium without Benzyne Formation Using Microflow System.

A. Nagaki, Y. Usutani, H. Tomida, H. Kim, N. Takabayashi, T. Nokami, H. Okamoto, J. Yoshida

The 10nd International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, US (April, 2008)

(4) 「マイクロフローシステムを用いた不安定アリールリチウム種の発生・反応」

永木愛一郎、金ヒジン、高林尚史、富田裕、吉田潤一

第 56 回有機金属化学討論会、京都 (2009 年 9 月)

(5) 「アルキルメタクリレート類のマイクロフロー精密アニオン重合反応」

永木愛一郎、宮崎豊生、富田裕、吉田潤一

第 58 回高分子討論会、熊本 (2009 年 9 月)

(6) 「マイクロフロー精密アニオン重合反応によるスチレン-アルキルメタクリレート類のブロックポリマー合成」

永木愛一郎、宮崎豊生、吉田潤一

第 58 回高分子討論会、熊本（2009 年 9 月）
(7) 「スチレン類のマイクロフロー精密アニオン重合反応による精密構造制御ポリマー合成」

永木愛一郎、富田 裕、吉田潤一

第 58 回高分子討論会、熊本（2009 年 9 月）
(8) 「有機合成反応へのマイクロリアクターの利用」

永木愛一郎、吉田潤一

IN CHEM TOKYO 2009、東京
(2009 年 11 月)

[図書] (計 5 件)

(1) マイクロリアクターを用いたアニオン重合の制御

Nagaki, A.; Yoshida, J.

「マイクロリアクターによる合成技術と工業生産」サイエンス&テクノロジー, **2009**, 147-159.

(2) Polymerization: Cationic Living Polymerization

Yoshida, J.; Nagaki, A.

Micro Process Engineering, Volume 2: Devices, Reactions and Applications. Volume 2 2009, Wiley-VCH, 229-242 (Chapter 14).

(3) Gas Phase and Gas/Liquid Phase Reactions: Substitution

Yoshida, J.; Nagaki, A.

Micro Process Engineering, Volume 2: Devices, Reactions and Applications. Volume 2 2009, Wiley-VCH, 131-140 (Chapter 8).

(4) Liquid Phase and Liquid/Liquid Phase Reactions: Oxidations and reductions

Yoshida, J.; Nagaki, A.

Micro Process Engineering, Volume 2: Devices, Reactions and Applications. Volume 2 2009, Wiley-VCH, 109-125 (Chapter 7).

(5) Liquid Phase and Liquid/Liquid Phase Reactions: Addition and elimination reactions

Yoshida, J.; Nagaki, A.

Micro Process Engineering, Volume 2: Devices, Reactions and Applications. Volume 2 2009, Wiley-VCH, 81-96 (Chapter 5).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永木 愛一郎 (NAGAKI AIICHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 80452275