

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20531

研究課題名(和文)カルボニルの反応を利用したラジカル重合系の創出：主鎖と側鎖への多彩な官能基の導入

研究課題名(英文) Study of Radical Polymerizations Utilizing Carbonyl Reactions to Introduce Various Functional Groups into Side and Main Chain

研究代表者

渡邊 大展 (Watanabe, Hironobu)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：30912357

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カルボニル基の反応をモノマー合成や重合反応に活かすことで、ラジカル重合により主鎖と側鎖への多様な官能基を導入する手法の開発を目的とした。とくに、チオアミド類とビニルモノマーのラジカル共重合に基づく新規分解性ポリマーの合成、C=OやC=N二重結合のラジカル重合による主鎖にヘテロ原子を含むポリマーの合成、エノールのラジカル重合による主鎖にヒドロキシ基が直接結合したポリマーの合成、について研究を行った。適切な重合条件やモノマー構造の設計により、ラジカル重合では従来得られなかった多様なポリマーを合成することが可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、カルボニル化合物の反応を利用することで、ラジカル重合によって生成するポリマーの主鎖や側鎖に多様な官能基を導入できることを明らかにした。ラジカル重合は簡便で汎用性の高い高分子合成法であり、学術的・工業的に広く用いられる。そのため、カルボニルという有機化学におけるきわめて基本的な官能基を利用して従来にはない構造のポリマーを合成できるようになったことは意義深い。本研究は、種々の機能性や分解性を有する高分子材料の開発に繋がる結果であり、産業面や環境問題における貢献も期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed at the generation of novel polymers containing various functional groups in the side chains and main chains by exploiting reactions of carbonyl group in monomer design and radical polymerization reactions. In particular, we investigated the direct radical copolymerization of thioamide derivatives and vinyl monomers to synthesize novel degradable polymers, radical polymerization of carbonyl and imine compounds, and the synthesis of polymers with hydroxy groups directly attached to the main chains by radical polymerization of enols. Appropriate design of monomer structures and polymerization conditions allowed the synthesis of unique polymers that have not been obtained previously.

研究分野：高分子合成

キーワード：重合反応 高分子合成 ラジカル共重合 ヘテロ原子 硫黄 エノール 分解性ポリマー 機能性材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラスチックによる環境汚染問題や、医療の高度化により、分解性や生体適合性を有する新しいポリマー材料が求められている。その開発のためには、ポリマーの主鎖や側鎖にヘテロ原子を含む官能基を導入することが重要と考えられる。

ラジカル重合は、他の高分子合成法と比較して、極性不純物の厳密な除去を必要とせず、利用可能なモノマーの種類が多い等メリットが多く、優れた重合法として学術的・工業的に広く用いられる。しかし、ラジカル重合ではポリマー主鎖へのヘテロ原子の導入法は限られ、側鎖に導入できる官能基は他の重合法より多いもののやはり制限がある。そのためラジカル重合で主鎖や側鎖に官能基を自在に導入する新手法の開発が望まれる。

2. 研究の目的

カルボニル化合物やその誘導体をラジカル重合に組み込むことで、多彩な官能基をポリマー主鎖や側鎖に導入する手法を開発する。更に、分子量などポリマーの一次構造の制御を可能にする。

3. 研究の方法

上記の目的に沿い、モノマー設計と新しいラジカル共重合系の開発を行った。具体的には、以下の「4. 研究成果」に示す通り、(1) C=S 二重結合を有するチオカルボニル化合物とビニルモノマーの直接ラジカル共重合による新規分解性ポリマーの合成、(2) C=O や C=N 二重結合のラジカル重合による主鎖にヘテロ原子を含むポリマーの合成、および(3) エノールのラジカル重合による主鎖にヒドロキシ基が直接結合したポリマーの合成、について研究を行った。

4. 研究成果

(1) C=S 二重結合を有するチオカルボニル化合物とビニルモノマーの直接ラジカル共重合による新規分解性ポリマーの合成

チオカルボニル化合物はカルボニルの酸素が硫黄に置き換わった化合物であり、カルボニル化合物から誘導可能である。一部のチオカルボニル化合物は、その C=S 結合への生長ラジカルの付加に続いて隣接する C-S 結合がラジカル的に開裂(開裂)することで新たに生長ラジカルを生成し、可逆的付加 開裂連鎖移動重合(RAFT 重合)やラジカル開環重合を可能にすることが知られている。本研究では生長ラジカルが C=S 結合へ付加したあとに開裂しない構造の化合物を設計することで、チオカルボニル化合物をビニル化合物のように直接重合できる可能性を検討した。生成ポリマーはビニルポリマーに類似した骨格をもちながら、主鎖にチオエーテル結合を有するため分解性を示すことが期待される(図1)。

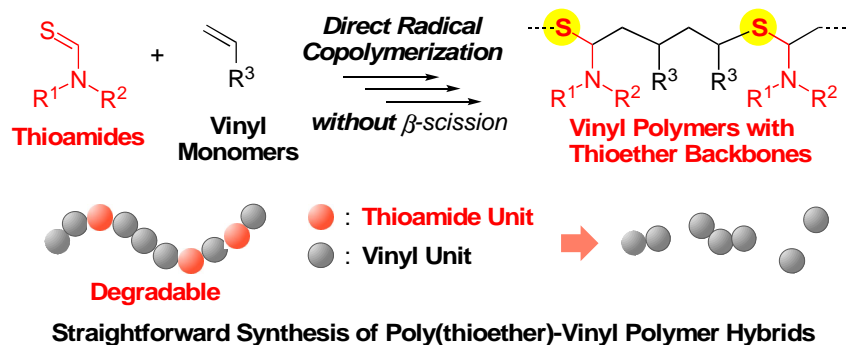


図1：チオカルボニルモノマーとビニルモノマーの直接ラジカル共重合による新規分解性ポリマーの合成

本研究ではとくに、C=S 結合の隣に窒素原子を有するチオアミドに着目した。チオアミドは、空気中で安定に取り扱い可能な化合物であると共に、ラジカル付加反応を受けた後に開裂しづらいことが計算化学より示唆された。そこで、種々のチオアミドを合成し、さまざまな汎用ビニルモノマーとのラジカル共重合を検討した。中でも、窒素の隣にアセチル基を有するチオアミドは、アクリル酸エステル、アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなど広範囲の汎用ビニルモノマーとラジカル共重合し、ポリマー中に最大 50-60%程度まで導入されることがわかった(図2)。いずれの共重合体でも、C=S 結合が C=C 結合と同じように直接重合して、主鎖に硫黄原子が導入されたことがわかった。また、チオアミドのラジカル重合性と反応機構について計算科学を利用して調べたところ、チオアミドの付加が速く可逆的であり、モノマー構造によってその反応性をコントロールできることが示唆された。また RAFT 重合による共重合体の分子量制御も可能であった。さらに、チオアミドの側鎖にかさ高いシクロヘキシル基を導入した場合も同様に共重合可能であった。



ビニルモノマー	アクリル酸エステル (MA)	アクリルアミド (DMAA)	酢酸ビニル (VAc)	スチレン (St)
共重合体				
数平均分子量 (M_n)	23900	22700	48200	19100
分子量分布 (M_w/M_n)	4.02	5.79	2.95	2.39
組成比	16/84	22/78	58/42	10/90

図 2 : アセチル基をもつチオアミドとさまざまなビニルモノマーとの直接ラジカル共重合

これらの共重合体はいずれも分解性を示し、硝酸銀水溶液などを作用させることで分子量が大きく低下した (図 3)。以上の結果から、シンプルなチオアミド類と広範囲のビニルモノマーの直接共重合により、主鎖にチオエーテル結合が導入されることで、従来にない分解性ビニルポリマー類縁体の合成が可能になった。

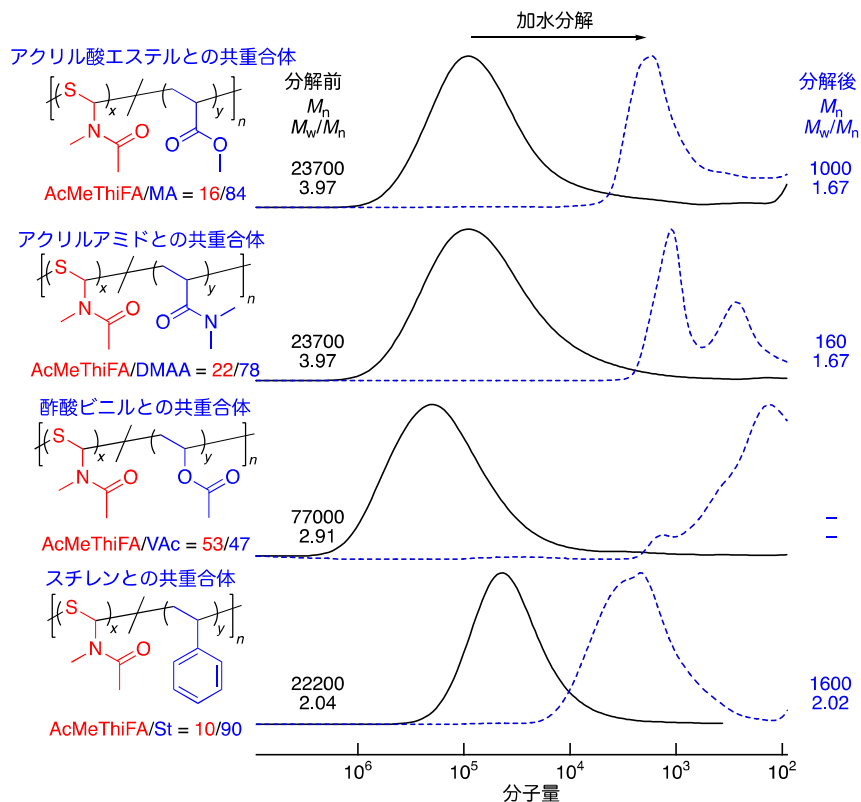


図 3 . 硝酸銀水溶液を用いた共重合体の分解前後のサイズ排除クロマトグラフィー曲線

(2) C=O や C=N 二重結合のラジカル重合による主鎖にヘテロ原子を含むポリマーの合成
アルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物は通常ラジカル重合において重合性を示さず、モノマーとして用いられた例はほとんどない。また、カルボニルと第一級アミンの反応により容易に得られるイミン類も、ラジカル重合の例は少ない。本研究ではこれらをラジカル重合のモノマーとして利用できないか検討した。とくに、ビニルモノマーとの共重合により、主鎖に酸素原子や窒素原子を有するポリマーの合成を試みた。その結果、モノマー構造や重合条件の検討により、C=O や C=N 二重結合とビニルモノマーの C=C 二重結合の共重合が進行し、主鎖にヘテロ原子を有するポリマーを合成できることがわかった。さらに、得られた一部のポリマーは分解性を示すことが示され、新規分解性ポリマーとしての応用も期待される。

(3) エノールのラジカル重合による主鎖にヒドロキシ基が直接結合したポリマーの合成
 ポリビニルアルコール(PVA)はヒドロキシ基に由来した水溶性やガスバリア性を示し、幅広く利用される。しかし、PVAの合成にはポリ酢酸ビニルなどの前駆体ポリマーの重合と、続く加水分解という2ステップが必要である。これは、ビニルアルコールのようなエノール体は通常、互変異性体のケト体として存在するためである。エノール類は炭素-炭素二重結合にヒドロキシ基が結合した構造をもちラジカル重合する可能性があるため、もしこれを達成できればPVAのように主鎖にヒドロキシ基が直接結合したポリマーをワンステップで合成できることになり興味深い。

本研究では、1,2-あるいは1,3-ジカルボニル化合物に着目した。このような化合物はケト-エノール平衡が通常より大きくエノール側に偏っており、このC=C二重結合をラジカル重合に利用できれば主鎖にヒドロキシ基を直接導入可能と考えられる。またこのようなエノール類は二重結合が多置換となるが、ヒドロキシ基が立体的に小さな置換基であることを考慮すると重合の可能性があり、従来にない多置換ポリマーが得られると期待される。そこで今回、種々のエノールモノマーのラジカル重合を検討した(図4)。

とくに、1,3-ジカルボニル化合物であるジエチルオキササセテート(DEO; 図4)(エノール:ケト = 79:21、重クロロホルム中)はStやMAと共重合し、ポリマー中に10-20%程度導入され、数平均分子量数千程度のポリマーが得られることがわかった。

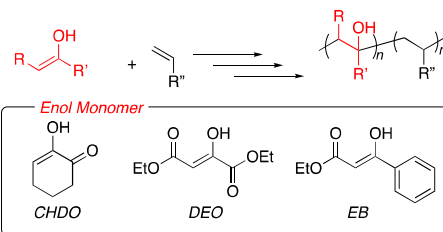


図4: ジカルボニル化合物のエノール体をモノマーとするラジカル共重合

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Watanabe Hironobu, Kamigaito Masami	4. 巻 145
2. 論文標題 Direct Radical Copolymerizations of Thioamides To Generate Vinyl Polymers with Degradable Thioether Bonds in the Backbones	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10948 ~ 10953
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.3c01796	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡邊大展、上垣外正己
2. 発表標題 炭素-ヘテロ原子二重結合を反応点とするラジカル重合：主鎖にヘテロ原子を有する新規ポリマーの開発
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯田泰輝、藤原直生、山下このみ、渡邊大展、内山峰人、上垣外正己
2. 発表標題 ケトーエノール互変異性を利用したヒドロキシ基含有多置換ビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊大展、上垣外正己
2. 発表標題 炭素-ヘテロ原子二重結合のラジカル重合：主鎖にヘテロ原子をもつ新規ポリマーの開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯田泰輝、渡邊大展、内山峰人、上垣外正己
2. 発表標題 ケト-エノール互変異性をもつジカルボニル化合物のラジカル重合: ヒドロキシ基含有多置換ビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯田泰輝、渡邊大展、内山峰人、上垣外正己
2. 発表標題 ケト-エノール互変異性をもつジカルボニル化合物のラジカル重合
3. 学会等名 第12回 CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

所属研究室ホームページ： http://chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/polymer2/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------