

平成 30 年 5 月 9 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17868

研究課題名(和文) ビニルモノマーから縮合系高分子の革新的合成プロセスの確立

研究課題名(英文) Synthesis of Condensation Polymers from Vinyl Monomers

研究代表者

松岡 真一 (MATSUOKA, Shin-ichi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10432288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、メタクリル酸エステル類などのビニルモノマー類を原料とし、それらの二量化反応と引き続き重合反応により、縮合系高分子を合成するプロセスを開発した。具体的には、N-ヘテロ環状カルベン触媒による二量化反応における触媒回転数を147回と向上させ高活性化を実現し、二量化反応の基質適用範囲を25種類と大幅に拡張した。さらに、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの自己縮合重合や、メタクリル酸ブチルとジオールとの重縮合反応により、不飽和ポリエステル合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed new synthetic process for condensation polymers by the tail-to-tail dimerization of polar vinyl monomers, such as methacrylates, catalyzed by N-heterocyclic carbene followed by the polymerization. We succeeded in 1) highly active catalytic dimerization (turnover number up to 147) at high reaction temperatures, 2) expanding the scope of the dimerization (25 types of dimers) ranging from highly reactive acrylonitrile to low reactive vinylpyridines, and 3) self-polycondensation of 2-hydroxyethyl methacrylate and polycondensation of n-butyl methacrylate with diols to produce unsaturated polyesters.

研究分野：高分子合成

キーワード：二量化反応 N-ヘテロ環状カルベン ポリエステル 有機触媒 メタクリル酸エステル

1. 研究開始当初の背景

高分子化合物が発現する特異な機能や物性は、高分子の繰り返し単位などの一次構造に最も大きく依存する。特に、(メタ)アクリル酸エステル類などのビニルモノマーは側鎖の官能基変換が容易であるため、多様な高分子材料の設計が可能である。一方、汎用的な縮合系高分子の化学構造は、数十年前と大きな変化がない。これは、二官能性モノマー群の合成法が古典的な方法論の域を脱していなく、新規方法論の開発に関するブレークスルーが生まれていないためである。例えば、汎用的ナイロンであるナイロン 66、610、6T (テレフタル酸の略)、6I (イソフタル酸の略) はすべて、シクロヘキサンの酸化開環プロセスから誘導されるヘキサメチレンジアミンを原料モノマーとしている。この合成法は一般性がなく、他のモノマーを供給する手法として用いられていない。例えば、メチル基を持つ C6 二官能性置換モノマー群は、試薬メーカーから供給されていない。すなわち、多様な構造の共重合体の合成が可能であることが逐次重合の大きな利点であるが、それを生かし切れていないのが現状である。

2. 研究の目的

我々が発見した N-ヘテロ環状カルベン触媒による極性ビニルモノマー類の Tail-to-Tail 二量化反応は、高効率・高選択的に進行し、単純な化学構造の新規二官能性物質群 (ジエステルやジシアノ化合物) を与えることができる。すなわち、ビニルモノマーを縮合系高分子のモノマーへと変換できることになる。そこで本研究ではまず、この二量化反応の高活性化を図り、より実用可能な低触媒量での二量体合成を実現する。二量化反応の基質適用範囲の拡張を行い、新規な二量体を合成することで、様々な二官能性モノマーを合成する。二量化反応を行いジエステルへと変換し、同時にエステル交換重合を行うことで、ポリエステル合成を行う。

3. 研究の方法

二量化反応の高活性化

メタクリル酸 *n*-ブチルを基質として用い、種々の条件検討を行った。触媒に TPT もしくは TPT-MeOH を用い、重合禁止剤として *p*-ヒドロキシフェノールを 0.5~2.0 mol% 添加し、無溶媒で反応を行った。

二量化反応の基質適用範囲の拡張

TPT-MeOH を触媒に用い、120 - 160 の反応温度にて、無溶媒もしくは 1,4-ジオキサン溶媒中にて様々なマイケル受容体 (ビニル、ビニリデンおよびビニレン化合物) の二量化反応を検討した。

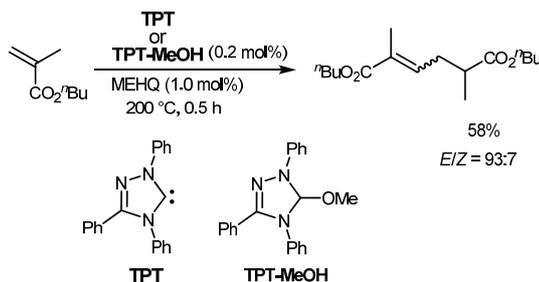
二量化反応とエステル交換反応からポリエステルの合成

まず、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) をモノマーとして、TPT-MeOH を触媒として用い、重合温度と減圧度などを調節しながら、重合反応の検討を行った。さらに、メタクリル酸 *n*-ブチルと各種ジオールとの重合を TPT-MeOH 触媒を用い同様に検討した。

4. 研究成果

二量化反応の高活性化

TPT 触媒が 2 mol% の時、マイクロウエーブ照射反応装置を用い 120 まで反応温度を上げることで、85% の収率で二量体が得られた。さらに TPT-MeOH 触媒を 0.2 mol% へと低減させ、200 で反応させても、収率 58% で二量体が得られた。このとき触媒回転数 (TON) は 146 回であった。また、TPT-MeOH を 0.5 mol% 用い、200、3 分間反応させたところ、収率は 33% であり、この時の触媒回転頻度 (TOF) は 11 min⁻¹ であった。このような高温条件においても、反応は選択的に進行した。以上のように、触媒量を大きく低減させることに成功し、実用化に近づけることができた。



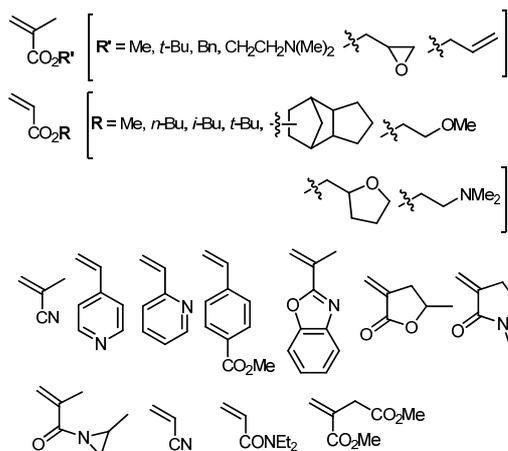
Scheme 1. メタクリル酸 *n*-ブチルの Tail-to-Tail 二量化反応の最適化

二量化反応の基質適用範囲の拡張

Figure 1 に示す通り、二量化反応が可能になった基質は、ビニル化合物においては、各種アクリル酸エステル類 (エステル側鎖は、かさ高い脂環式構造、エーテル、ジアルキルアミノ基が可能)、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、2-および 4-ビニルピリジンが、ビニレン化合物においては、各種メタクリル酸エステル類 (エステル側鎖はアリル基やグリシジル基も可能)、メタクリロニトリル、イタコン酸ジメチル、環状構造を有するジアルキルメタクリルアミドなどである。一方で、ビニレン化合物であるクロトン酸メチルやクロトンニトリルは Head-to-Tail 二量化反応が進行することが分かった。ビニル基上の置換基の位置の違いによって、反応の種類が異なる結果となった。また、高反応性のアクリル酸エステル類を系中に滴下することにより、メタクリル酸メ

チルもしくはメタクリロニトリルとアクリル酸エステルとの交差二量化反応が可能となった。これによりメチル置換基を一つのみ有する二量体の合成も可能となった。

Tail-to-Tail二量化反応



Head-to-Tail二量化反応

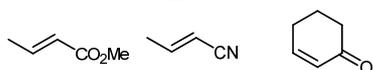
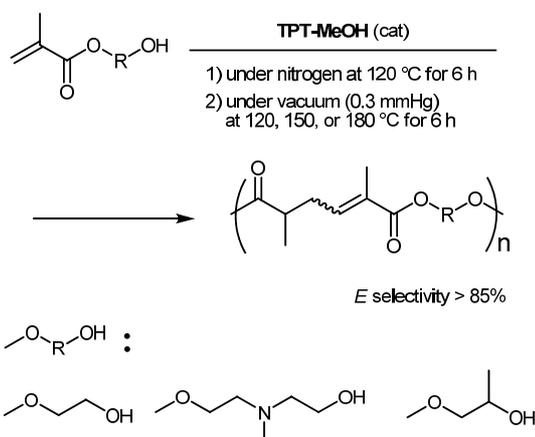


Figure 1. 二量化反応が可能な基質

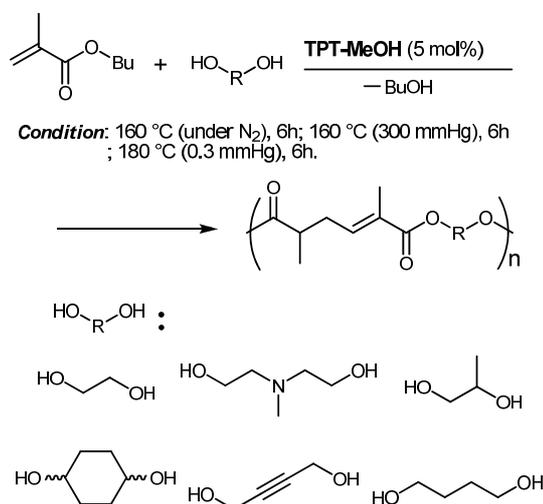
二量化反応とエステル交換反応からポリエステルの合成

TPT-MeOH を触媒に用い、HEMA の重合を行った。窒素雰囲気下 120 の後、減圧下 180 で反応させ、エチレングリコールを脱離させることで、HEMA の自己縮合重合が初めて進行し、収率 86% にて、 $M_n = 3300$, $M_w/M_n = 2.0$ の不飽和ポリエステルが得られることを見出した(Scheme 2)。重合反応を短時間で停止させて生成物を分析した結果、二量化反応とエステル交換反応がほぼ同時に起こっていることが分かった。

この結果をもとに、次にメタクリル酸ブチルとエチレングリコールとの重縮合反応を検討した(Scheme 3)。この場合も温度条件を適切に設定し、選択的にエチレングリコールを脱離させることにより、収率 73% で $M_n = 1900$, $M_w/M_n = 2.8$ のポリエステルが合成できた。エチレングリコール以外にも 4 種類のジオールから対応する不飽和ポリエステルの合成が可能になった。以上から、今回我々が開発した Tail-to-Tail 二量化反応を基盤とすることで、メタクリル酸エステル類の重合からポリエステルを合成するという新規な重合概念を提案することに成功した。



Scheme 2. ヒドロキシ基含有メタクリル酸エステルの自己縮合重合



Scheme 3. メタクリル酸 *n*-ブチルとジオールとの重縮合

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3件)

Shin-ichi Matsuoka, Yuki Fukumoto, Masato Suzuki

Tail-to-Tail Cross-Dimerization of Methyl Methacrylate/Methacrylonitrile with Acrylates Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene, 査読有 *Chem. Lett.* **2017**, 46, 983-986
DOI: 10.1246/cl.170263

Shin-ichi Matsuoka, Naoki Awano, Masanori Nakazawa, Masato Suzuki

Tail-to-Tail Dimerization and Rauhut-Currier Reaction of Disubstituted Michael Acceptors Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene, 査読有 *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 5707-5711

DOI:10.1016/j.tetlet.2016.11.031

Shin-ichi Matsuoka, Masanori Nakazawa,
Masato Suzuki
Expanding the Scope of the Tail-to-Tail
Dimerization of Vinyl Compounds Catalyzed by
N-Heterocyclic Carbene, 査読有
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2015**, 88, 1093-1099
DOI:10.1246/bcsj.20150048

〔学会発表〕(計 15 件)

Synthesis of polyesters by polycondensation of
methacrylates catalyzed by N-heterocyclic
carbene
Aoi Fukumoto, Shin-ichi Matsuoka, Masato
Suzuki
2nd FRIMS International Symposium on Frontier
Materials (名古屋工業大学) 2018 年 02 月 1
日

N-ヘテロ環状カルベン触媒を用いたメタ
クリル酸エステル類の重縮合反応によるポ
リエステルの合成
福本葵, 有元美晴, 松岡真一, 鈴木将人
第 26 回ポリマー材料フォーラム (大阪国際
交流センター) 2017 年 11 月 17 日 高分子学
会

N-ヘテロ環状カルベン触媒によるメタク
リル酸エステル類を原料としたポリエス
テル合成
松岡真一, 福本葵, 河合宏樹, 有元美晴, 鈴
木将人
第 66 回高分子討論会 (愛媛大学) 2017 年 09
月 20 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒を用いたメタ
クリル酸エステル類の重縮合によるポリエ
ステルの合成
福本葵, 有元美晴, 松岡真一, 鈴木将人
第 66 回高分子年次大会 (幕張メッセ) 2017 年
05 月 30 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒によるメタリ
クル酸エステル類の tail-to-tail 二量化反応の
最適化
河合宏樹, 松岡真一, 鈴木将人
日本化学会第 97 春季年会 2017 (慶応義塾大
学 日吉キャンパス) 2017 年 03 月 17 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒によるマイケ
ル受容体の極性転換反応とポリエステル合
成への応用
松岡真一, 河合宏樹, 福本葵, 有元美晴, 粟
野尚紀, 加藤輝将, 鈴木将人
第 9 回有機触媒シンポジウム (名古屋大学 ES
ホール) 2016 年 12 月 1 日

極性ビニルモノマーの二量化反応に基づ

く縮合系高分子の合成
松岡真一, 有元美晴, 河合宏樹, 鈴木将
人
第 25 回ポリマー材料フォーラム (名古屋国
際会議場) 2016 年 11 月 10 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒による極性ビ
ニルモノマー類の新反応開発と高分子合成
松岡真一 [招待有り]
第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大
会 (豊橋技術科学大学) 2016 年 11 月 6 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒によるビニル
モノマーの二量化反応と重縮合
松岡真一, 有元美晴, 福本裕紀, 鈴木将
人
第 65 回高分子討論会 (神奈川大学) 2016 年 09
月 16 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒によるメタク
リル酸 2-ヒドロキシエチルの重縮合
松岡真一, 有元美晴, 鈴木将人
第 65 回高分子学会年次大会 (神戸国際会議
場・展示場) 2016 年 05 月 26 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒によるビニル
モノマーの新規分子変換と高分子合成
松岡真一
高分子講演会 (東海) (信州大学繊維学部)
2015 年 12 月 18 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒を用いたビニ
リデン化合物の tail-to-tail 二量化反応
粟野尚紀・中澤正典・松岡真一・鈴木将人
第 46 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大
会 (津) (三重大学) 2015 年 11 月 8 日

N-ヘテロ環状カルベン触媒による各種マ
イケル受容体の tail-to-tail 交差二量化反応
福本裕紀・松岡真一・鈴木将人
第 46 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大
会 (津) (三重大学) 2015 年 11 月 8 日

N-ヘテロ環状カルベンによるマイケル受
容体の二量化反応と水素移動還元
松岡真一, 加藤輝将, 中澤正典, 粟野尚
紀, 鈴木将人
第 64 回高分子討論会 (東北大学川内キャン
パス) 2015 年 09 月 17 日

ビニルモノマーから縮合系高分子の合成
と耐熱化技術
松岡真一
東海国立 3 大学新技術説明会 (JST 東京本部
別館) 2015 年 07 月 23 日

〔その他〕
ホームページ

<http://polysyn.web.nitech.ac.jp/Welcome.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

松岡 真一 (MATSUOKA, Shin-ichi)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10432288