

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05216

研究課題名(和文)水媒体中での極性ビニルモノマー類のアニオン重合

研究課題名(英文)Anionic Polymerization of Polar Vinyl Monomers in Water

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ルイス酸と塩基の組み合わせであるルイスペア触媒系($\text{PPh}_3/\text{Cu}(\text{OTf})_2$)に、水を溶媒として添加することで、極性ビニルモノマーの高活性な重合反応が進行することを見出した。末端構造の解析や、各種添加剤やモノマーの親水性の効果など様々な重合実験を行うことで、Lewis Pair触媒がモノマーと水との界面でモノマーを活性化し重合が開始し、その後、アニオン重合ではなくラジカル重合機構で成長反応が進行するというこれまでにないビニル重合系(Lewis pair radical polymerization “on-water”)を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ルイスペア触媒と極性ビニルモノマー、水からラジカル重合活性種が生成することは、これまでの知見では想定できない新規な分子活性化手法である。また、水とモノマーの界面(on-water)において、Lewis Pair触媒だけではなく水の水素結合力が開始反応を促進していると考えられる。このような水の利用は、安価で環境低負荷な合成化学的手法として大きな波及効果が期待でき、社会的意義を有する。

研究成果の概要(英文)：Highly active and unprecedented radical polymerization of polar vinyl monomers was realized by Lewis pair catalysts composed of Lewis acid and base, e.g. $\text{PPh}_3/\text{Cu}(\text{OTf})_2$, using water as the solvent. A variety of experimental studies on the effects of additives and monomer hydrophilicity and analysis of polymer terminals have been performed. It is proposed that monomers are activated by the Lewis pair at the surface of water (“on-water”) to undergo rapid propagation through not an anionic but a radical polymerization mechanism.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：ラジカル重合 ルイスペア 水 (メタ)アクリル酸エステル 金属トリフレート

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

かさ高い置換基を有するルイス酸とルイス塩基との組み合わせから成るルイスペアは、安定な付加錯体を形成せず、水素などの小分子を活性化することが知られている^{1,2}。ルイス酸やルイス塩基のどちらか単独では進行しない反応が、両者を組み合わせることで新たな分子活性化や触媒的な反応が期待されるため、反応開発の新たな概念として着目されている。高分子化学の分野においても、この10年程度の間、ルイスペアを触媒として用いた付加重合や開環重合が報告されてきた^{3,4}。これらは、ルイス酸、塩基が協奏的にモノマーに作用して、重合反応を開始させると考えられる。付加重合に関しては、有機アルミニウム系化合物がルイス酸触媒として主に用いられてきた。しかし、有機アルミニウム化合物は高反応性であり自然発火性も高く、取り扱いに注意が必要である。

2. 研究の目的

そこで我々は、ビニルモノマーのルイスペア重合に水中でもルイス酸性を示す金属トリフラート類を用いることに着目した。その中でも $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ や $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ をルイス酸として用い、 PPh_3 をルイス塩基として用いたルイスペア触媒により、(メタ)アクリル酸エステル類の重合反応が進行することを見出した。さらにこの系では、水を添加することにより、重合性を大きく向上させた。しかしながら、重合反応がアニオン重合かラジカル重合のどちらで進行するかは不明であった。もしこの系が既存のルイスペア重合と同様にアニオン重合機構で進行すれば、水存在下でも進行する耐性の高いアニオン重合となる。一方、ラジカル重合で進行する場合には、ルイスペアによる新たなラジカル種の生成方法となる。いずれの重合機構にしても新規重合方法として意義深い。そこで、本研究ではこの重合反応について、条件やモノマー適用範囲の調査、重合機構の解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

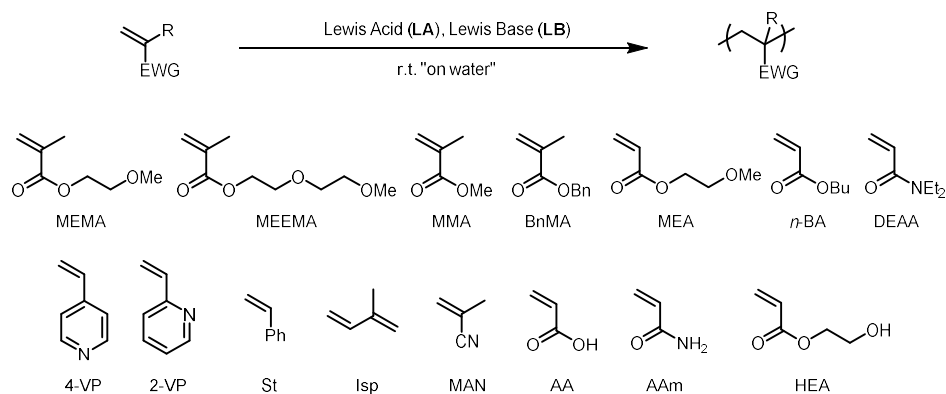
まずは、モノマーにメタクリル酸 2-メトキシエチル(MEMA)を用い各種ルイスペア触媒や溶媒を検討し、重合反応が進行する条件を探索した。生成する poly(MEMA)はジエチルエーテルに再沈殿させ、収率を算出した。また分子量、分子量分布は SEC (DMF eluent)により算出した。次に、重合反応が進行する条件において、モノマー適用範囲の調査を行った。そして、重合機構について、各種添加剤やポリマー末端を分析することでラジカル重合かアニオン重合のどちらかであるかを明らかにし、さらに、水溶媒の役割について考察した。

4. 研究成果

親水性の比較的高いメタクリル酸 2-メトキシエチル(MEMA)の重合反応を、ルイス酸に $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, $\text{Sn}(\text{OTf})_2$, $\text{Mg}(\text{OTf})_2$, $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ を、ルイス塩基には PPh_3 , PMes_3 , PrBu_3 を、溶媒には水、THF、塩化メチレン、トルエン、メタノールを用い試みた。室温、水溶媒中において、 PPh_3 , PMes_3 , PrBu_3 と $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ から成るルイスペア触媒により高活性な重合が進行し、数平均分子量 M_n が数万以上の poly(MEMA)が高収率で得られた(entries 1-3)。ルイス酸としては $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ に加えて $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ も活性を示した。ルイス酸または塩基を単独で用いたときには重合反応は進行しなかったことから、両者が協奏的に作用していることが分かった。また各種有機溶媒中よりも、水溶媒が最も良好な結果を与えた。 PPh_3 と $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ を 5 mol% から 1 mol% に低下させたところ、生成する poly(MEA)の M_n は 323,000 まで増加した(entry 4)。

MEMA 以外にも各種 (メタ)アクリル酸エステル類(entries 1-11)に加えて、*N,N*-ジエチルアクリルアミド(DEAA)(entries 12-15)、4-および 2-ビニルピリジン(4-VP, 2-VP)(entries 16-18)の重合が進行した。アクリル酸 2-メトキシエチル(MEA)は MEMA よりも活性が高く、3 分間で重合反応は完結していた(entry 10)。一方で、スチレンやイソプレンの炭化水素系モノマーからは重合が進行しなかった(entries 19, 20)。このことは、エステル基のようなルイス酸により活性化される極性官能基の存在が必要であることを示している。さらに、活性プロトン含有モノマーであるアクリル酸(AA)、アクリルアミド(AAm)、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEA)の重合反応からは、ビニル重合体が得られることを確認した(entries 22-24)。これらのモノマーは高温条件においてホスフィン系触媒により水素移動重合が進行し、ポリアミドやポリエステルが得られることが知られているが、今回の結果はそれとは異なり、ラジカル重合により生成するビニル重合体が得られた。

Table 1. Lewis Pair Polymerization of various vinyl monomers on water at r.t.



entry	monomer	LA		LB		time h	yield %	$10^{-3}M_n$	M_w/M_n
		type	mol %	type	mol %				
1	MEMA	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	95	63	2.3
2	MEMA	Cu(OTf) ₂	5	PMes ₃	5	4	0	-	-
3	MEMA	Cu(OTf) ₂	5	P ^t Bu ₃	5	4	43	306	2.4
4	MEMA	Cu(OTf) ₂	1	PPh ₃	1	4	38	323	3.0
5	MEMA	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	10 min	23	36	1.8
6	MEEMA	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	100	60	4.3
7	MMA	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	83	31	3.4
8	BnMA	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	85	141	4.4
9	MEA	Sn(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	46	33	2.1
10	MEA	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	3 min	97	93	4.0
11	n-BA	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	46	780	1.3
12	DEAA	Sn(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	40	123	2.4
13	DEAA	Sn(OTf) ₂	5	-	-	4	37	36	7.1
14	DEAA	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	60	13	1.5
15	DEAA	Cu(OTf) ₂	5	-	-	4	0	-	-
16	4-VP	Cu(OTf) ₂	2	PPh ₃	2	4	62	105	2.7
17	4-VP	Sn(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	0	-	-
18	2-VP	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	trace	-	-
19	St	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	0	-	-
20	lsp	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	0	-	-
21	MAN	Cu(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	trace	-	-
22	AA	Sn(OTf) ₂	2	PPh ₃	2	4	86	-	-
23	AAm	Sn(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	45	9.1	9.2
24	HEA	Sn(OTf) ₂	5	PPh ₃	5	4	100	-	-

重合反応の活性種がラジカル種であるかアニオン種であることを明らかにするために、Cu(OTf)₂ (5 mol%)と PPh₃ (5 mol%)のルイスペア存在下で、様々な添加剤を加えて MEMA の重合を試みた。*p*-メトキシフェノールや 4-*tert*-ブチルカテコール、フェノチアジンのようなラジカル重合禁止剤を 1 mol%添加したところ、重合反応は全く進行しなくなった。一方、安息香酸や酢酸のようなブレンステッド酸を 5 mol%添加しても重合反応は定量的に進行した。また、poly(MEMA)の MALDI-TOF-MS スペクトル解析から、開始末端は PPh₃、停止末端はアルケンもしくは水素であることがわかった。これは成長末端ラジカルが不均化停止した構造に一致する。この重合系に RAFT 剤である各種トリチオカーボネートを添加した。RAFT 剤不在下では M_w/M_n が 2.3 であったが、RAFT 剤存在下では 1.5 以下に低下した。また RAFT 剤の添加量を 1~10 mol%と変化させたところ、分子量制御が可能であった。以上のことから、今回のルイスペア重合がアニオン重合ではなくラジカル重合で進行していることを示している。

次に水とモノマーの界面の重要性を検証した。MEMA とメタクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル (MEEMA)、ベンジル (BnMA)、メチル (MMA) の重合を 10 分、30 分間で行い、その収率を比較した (Figure 1)。親水性の高い MEEMA が最も重合速度が高く、親水性の低い MMA や BnMA はやや低速であった。しかし、超音波を照射することにより BnMA の重合速度も上昇した。いずれのモノマーも不均一系にて重合が進行しているため、界面の面積が大きい方がより活性種を生成しやすいと考察された。Figure 2 には、静置して重合させたときの系の様子を示して

いる。界面が揺らいでいることから界面での開始反応を支持することができる。Figure 2 (e)において上部の無色透明な部分はポリマーに転化し固化しており、その分子量は極めて高くなった。静置しているため活性種濃度が極めて低く、停止反応が起こりにくいためと考えられる。

さらに界面の効果を検証するため、水とメタノールの混合溶媒中で重合を行った(Figure 3)。水の含量が約 50%以下では混合溶媒とモノマーが混和するが、この際、収率が大きく低下することが観察された。このことは重合反応における界面の重要性を支持している。均一系の場合、 PPh_3 と $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ の付加錯体が形成するためと推定される。

以上の結果から、Figure 4 に示した重合機構を推定している。水とモノマーの界面で $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ と水により活性化されたモノマーに PPh_3 が共役付加する(I)。水の界面 ("on-water") においては、水の水素結合性が高くなり基質を活性化することが知られている。生成したエノレート(II)とモノマーが 8 員環遷移状態(III)を経由し成長反応が進行する(path A)。また、このエノレートから $\text{Cu}(\text{II})$ や $\text{Sn}(\text{II})$ が還元されフリーラジカルが生成する電子移動(path B)や、系中の微量の酸素によりフリーラジカルが生成する機構(path C)も記述でき、そのいずれか、もしくは両方で重合が進行していると考えられる。

以上本研究の成果は、ルイスペアからラジカル重合が進行する新しい概念を提唱したことにある。水とモノマーの界面で重合反応が開始することが分かり、これまで注目されてこなかった水の界面"on-water"におけるモノマーの活性化が示唆される結果となった。これは今後、水を用いた環境低負荷な反応開発に貢献する概念であると考えられる。

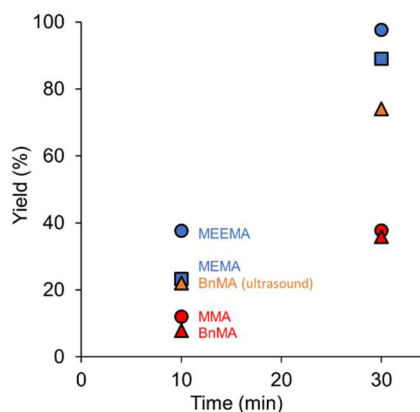


Figure 1. Effects of monomer hydrophilicity on Lewis pair polymerization of methacrylates in the presence of $\text{PPh}_3/\text{Cu}(\text{OTf})_2$ at r.t. "on-water".

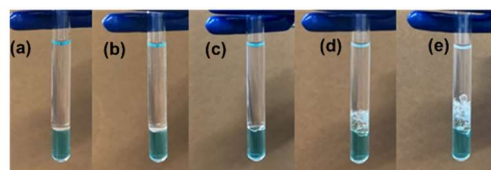


Figure 2. Lewis pair polymerization of MEMA by $\text{PPh}_3/\text{Cu}(\text{OTf})_2$ "on-water" without stirring in an NMR tube. Reaction at 1 min (a), 1 h (b), 5 h (c), 24 h (d), and 48 h (e).

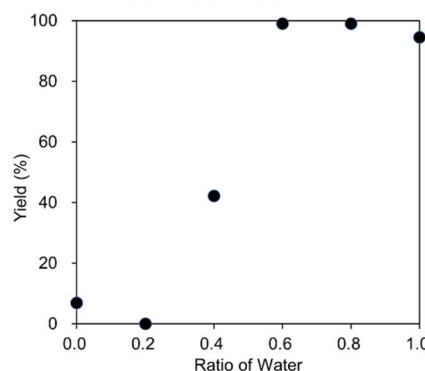


Figure 3. Effect of the water ratio, i.e., water/(water + MeOH) (v/v), on the yield of MEMA polymerization at r.t.

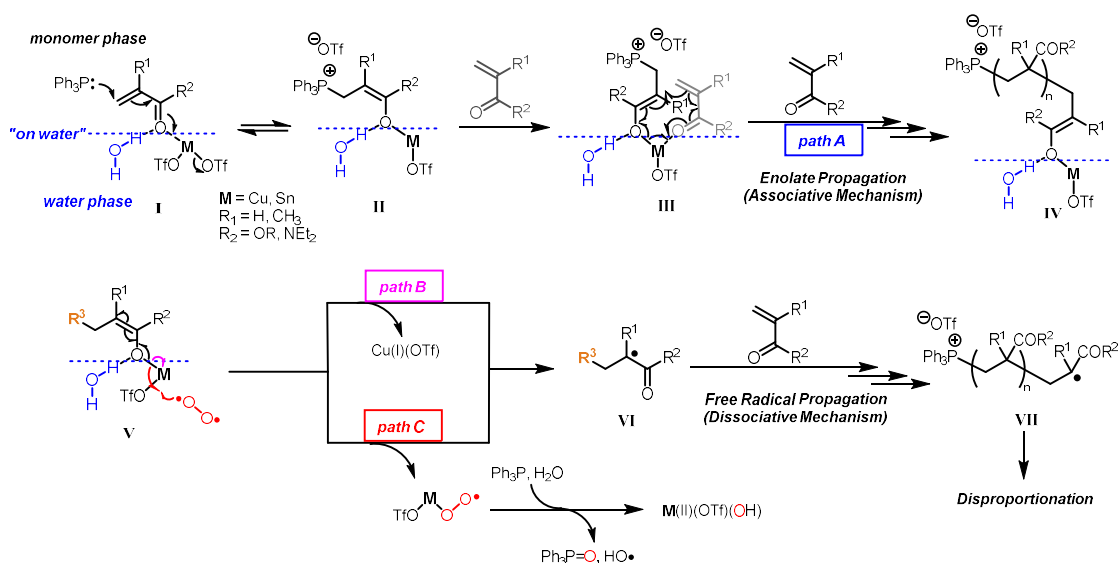


Figure 4. Proposed polymerization mechanism.

References

- (1) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis Pairs: Metal-free Hydrogen Activation and More. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- (2) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis Pair Chemistry: Development and Perspectives. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441.
- (3) Hong, M.; Chen, J.; Chen, E. Y.-X. Polymerization of Polar Monomers Mediated by Main-Group Lewis Acid–Base Pairs. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10551–10616.
- (4) McGraw, M. L.; Chen, E. Y.-X. Lewis Pair Polymerization: Perspective on a Ten-Year Journey. *Macromolecules* **2020**, *53*, 6102–6122.
- (5) For example; Zhang, Y.; Miyake, G. M.; Chen, E. Y.-X. Alane-Based Classical and Frustrated Lewis Pairs in Polymer Synthesis: Rapid Polymerization of MMA and Naturally Renewable Methylene Butyrolactones into High-Molecular-Weight Polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10158–10162.

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 0件）

1. 著者名 Mori Kazumasa, Shimizu Atsushi, Horibe Mayo, Takei Momoko, Awano Naoki, Matsuoka Shin-ichi, Suzuki Masato	4. 巻 54
2. 論文標題 Lewis Pair Radical Polymerization “On-Water”	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3~10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.0c01969	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松岡 真一, 森 一将, 堀部 真代, 小山 智子, 鈴木 将人
2. 発表標題 水界面で開始するルイスペアラジカル重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小山 智子, 松岡 真一, 鈴木 将人
2. 発表標題 ルイスペア触媒によるRAFT重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小山 智子, 清水 淳志, 松岡 真一, 鈴木 将人
2. 発表標題 ルイスペア触媒によるRAFT重合
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀部 真代, 森 一将, 松岡 真一, 鈴木 将人
2. 発表標題 様々な極性ビニルモノマー類のルイスペアラジカル重合
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森一将、清水淳志、松岡真一、鈴木将人
2. 発表標題 ルイスペアラジカル重合
3. 学会等名 第 50 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (信州大学松本キャンパス)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森 一将, 清水 淳志, 武井萌々子, 堀部 真代, 小山 智子, 松岡真一, 鈴木将人
2. 発表標題 ルイスペアラジカル重合
3. 学会等名 第68回高分子討論会 (福井大学 文京キャンパス)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin-ichi Matsuoka
2. 発表標題 Lewis Acid and Base Catalysis for Reactions and Polymerizations of Polar Vinyl Monomers
3. 学会等名 Japan-Korea GIST Joint Symposium (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin-ichi Matsuoka
2. 発表標題 Reactions and Polymerizations of Polar Vinyl Monomers Using Lewis Acid and Base Catalysts
3. 学会等名 International Symposium on Polymer Synthesis and Materials (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森一将, 松岡真一, 鈴木将人
2. 発表標題 ルイスペアラジカル重合
3. 学会等名 第169回東海高分子研究会講演会夏期合宿
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森一将, 清水 淳志, 武井 萌々子, 松岡 真一, 鈴木 将人
2. 発表標題 ルイスペア触媒による極性モノマー類のビニル重合
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 (大阪府立国際会議場)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin-ichi Matsuoka, Masato Suzuki
2. 発表標題 Reactions and Polymerizations of Vinyl Monomers Enabled by N-Heterocyclic Carbene Catalysis
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森 一将, 松岡 真一, 鈴木 将人
2. 発表標題 ルイス酸・塩基触媒によるシクロペンタジエンのビニル重合
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水 淳志, 武井 萌々子, 松岡 真一, 鈴木 将人
2. 発表標題 ルイス酸・塩基触媒による水溶媒中での極性モノマーのビニル重合
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松岡 真一
2. 発表標題 有機触媒による極性ビニルモノマー類の重合反応
3. 学会等名 第67回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森一将・松岡真一・鈴木将人
2. 発表標題 ルイス酸・塩基触媒によるシクロペンタジエンのビニル重合
3. 学会等名 第165回東海高分子研究会講演会 (夏期合宿)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森 一将, 松岡 真一, 鈴木 将人
2. 発表標題 ルイス酸・塩基触媒によるシクロペンタジエンのビニル重合
3. 学会等名 第67回高分子年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水 淳志, 松岡 真一, 鈴木 将人
2. 発表標題 (メタ)アクリル酸エステル類のルイス酸・塩基触媒による水溶媒中でのビニル重合
3. 学会等名 第67回高分子年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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