

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14274

研究課題名(和文)多様な機構に基づく炭素-硫黄結合の可逆的活性化を鍵とする特殊構造高分子の合成

研究課題名(英文) Precision Synthesis of Polymers with Special Architectures by Reversible Activation of C-S Bonds

研究代表者

内山 峰人 (Mineto, Uchiyama)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：10779680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭素-硫黄結合を介した異種の重合反応の組み合わせにより、分子量に加え、周期構造や立体構造など自在に制御可能な重合系の開発を目的とした。選択的な炭素-硫黄結合の形成に基づく逐次カチオン/ラジカル重合系の開発や、この逐次重合や開環重合を炭素-硫黄結合の可逆的連鎖移動に基づくりビングカチオン重合と組み合わせることで、さまざまな周期構造制御を達成した。

さらに、炭素-硫黄結合への可逆的連鎖移動に基づく分子量制御を不斉カチオン重合に組み込むことで、主鎖の不斉と分子量の同時制御可能な不斉リビングカチオン重合系を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、炭素-硫黄結合の活性化や結合形成などに基づく連鎖重合や逐次重合、開環重合など複数の重合反応を組み合わせることで、新規精密重合手法を確立した。従来の手法では困難であった高分子の周期構造の精密制御が可能となり、学術的にも興味深く、この新規重合系の特徴を生かすことで、これまでになかった高分子材料の設計が可能となる。とくに、主鎖中に周期的に炭素-硫黄結合は新しい分解性高分子材料として期待でき、環境問題の解決にも貢献できると考えられる。さらに、不斉リビングカチオン重合により、光学活性高分子の設計・合成が可能であり、光学分割材料への応用も期待できる。

研究成果の概要(英文)：This study was directed to the precision synthesis of polymers with special architectures by reversible activation and formation of C-S bonds. The cationic and radical step-growth polymerizations of divinyl ethers and dithiols were achieved using organic acids and radical catalysts respectively, which were based on the selective formation of thioacetal and thioether bonds. In addition, the various polymers with controlled periodic structures were synthesized by the combination of step-growth or ring-opening polymerization with cationic degenerative chain-transfer (DT) polymerization using C-S bonds as dormant species. Furthermore, DT cationic polymerization was used in asymmetric cationic polymerization to attain the dual control of molecular weight and enantioselectivity.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 制御 カチオン重合 ラジカル重合 炭素-硫黄結合 リビング重合 特殊構造高分子 周期構造

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、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子の性質は分子量や末端構造、立体構造などの一次構造に大きく依存するため、それらを精密に制御することは性能や機能に優れた高分子材料の開発において重要である。これまでに、さまざまな重合系において分子量制御可能なリビング重合系が見出されている。また、リビング重合法を用いることで、ブロック共重合体や星型高分子などの特殊構造高分子の合成が可能となり、機能性高分子材料の開発に応用されている。さらに高度な構造制御が可能となれば、従来にはない新たな機能性の付与が期待できることから、さまざまな構造を自在に制御可能な重合手法の確立が望まれている。

申請者はこれまでに、炭素-硫黄結合を有するチオエステルやチオアセタールを可逆的連鎖移動剤として用い、極少量の超強酸を組み合わせることで可逆的な交換連鎖移動機構で進行する新規リビングカチオン重合を見出した(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 1924 (2015).など)。この重合では、生長炭素カチオン種が連鎖移動剤由来の炭素-硫黄結合を可逆的に活性化することで、分子量の制御が可能となる。一般に、炭素-硫黄結合はリビングラジカル重合法の一つである RAFT 重合のドーマント種として用いられており、同様に可逆的活性化により分子量制御が達成されている。また、高効率で炭素-硫黄結合の形成が可能なチオールエン反応に基づく逐次ラジカル重合や、炭素-硫黄結合の開裂による開環カチオン重合や開環アニオン重合など、炭素-硫黄結合に関連したさまざまな重合系が報告されている。

このように、炭素-硫黄結合はカチオンやラジカルなど多様な活性種によって活性化や結合形成が可能であり、連鎖重合だけでなく逐次重合や開環重合など多様な機構に基づく重合反応に用いられてきた。これら多様な反応を炭素-硫黄結合を介して組み合わせることで、従来の手法では困難であった周期構造や立体構造などの特殊構造が自在に制御可能な重合系の開発について着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、炭素-硫黄結合の選択的活性化や結合形成に加えて、炭素-硫黄結合を介した異種の反応の組み合わせにより、分子量の制御だけでなく周期構造や立体構造などが自在に制御可能な新規重合系の確立を目的とした。とくに、申請者が見出した酸触媒を用いた選択的かつ効率的な炭素-硫黄結合の形成反応や炭素-硫黄結合への可逆的連鎖移動に基づくリビングカチオンを軸に、逐次重合や開環重合などの異なる機構の重合や立体構造制御を組み合わせることで、新規制御重合系の開発を目指した。

3. 研究の方法

上記の目的に沿い、本研究ではとくに以下の3つの内容に関して重点的に検討した。

- (1) 炭素-硫黄結合の選択的な形成反応に基づく新規カチオン/ラジカル逐次重合系の開発
- (2) 環状チオアセタールの開環重合とリビングカチオン重合を組み合わせた周期構造制御
- (3) 炭素-硫黄結合の可逆的活性化に基づく不斉リビングカチオン重合系の開発

4. 研究成果

(1) ジビニルエーテルとジチオールを用いたカチオン/ラジカル逐次重合系の開発

二官能性のジビニルエーテルとジチオールに対し、酸触媒を作用させることで選択的なチオアセタールの形成に基づく逐次カチオン重合が進行し、またラジカル発生剤あるいは UV 照射を作用させることで、チオエーテル形成に基づく逐次ラジカル重合がそれぞれ選択的に進行することを見出した(図1)。いずれも炭素-硫黄結合の形成により重合が進行するが、単純な触媒の違いにより、全く同じモノマーからそれぞれ選択的な反応が進行し、構造の異なるポリマーの合成が可能であった。さらに、酸触媒と UV 照射を組み合わせることで、系中で2種類の重合が同時に進行する逐次カチオン/ラジカル同時重合が可能であることを明らかにした。

また、チオアセタールはリビングカチオン重合の開始点となることから、逐次カチオン/ラジカル重合により、ポリマー主鎖中の様々な位置にカチオン重合の開始点となるチオアセタールを有するポリマーを合成し、これを用いて一官能ビニルエーテルのリビングカチオン重合を行うことで、ポリチオエーテルとポリビニルエーテルのセグメントからなる新規マルチブロック共重合体の設計・合成が可能であり、さまざまな周期構造の制御が可能であった(図2)。

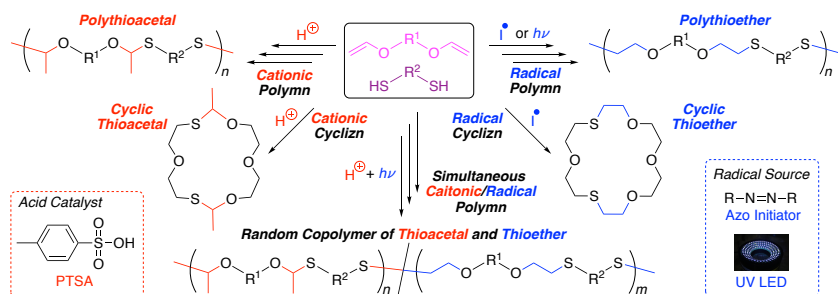


図1. ジビニルエーテルとジチオールを用いた逐次カチオン/ラジカル重合

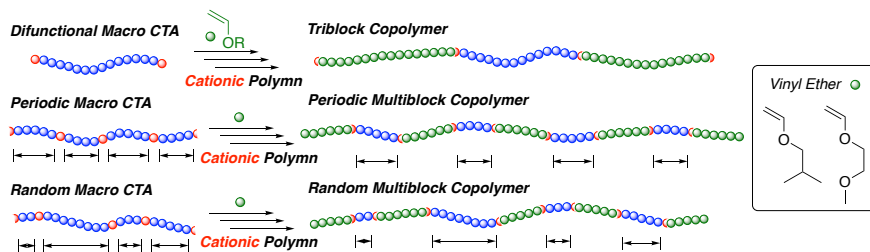


図2. 逐次カチオン/ラジカル重合と連鎖カチオン重合を組み合わせたさまざまなマルチブロック共重合体の合成

(2) 環状チオアセタールの開環重合とリビングカチオン重合を組み合わせた周期的に分解性ユニットを有するビニルポリマーの合成

ビニルエーテルのカチオン重合において、環状チオアセタールを連鎖移動剤として用いることで、主鎖に周期的にチオアセタールを有するポリマーの合成が可能であることを明らかとした(図3)。

この重合では、まず、環状チオアセタールの開環重合が進行し、低分子量のポリチオアセタールが生じた。その後、このチオアセタール結合にビニルエーテルのカチオン重合が可逆的に連鎖移動して進行することで、ビニルポリマー主鎖に周期的にチオアセタール結合を有するポリマーが得られることがわかった。

チオアセタールは酸により容易に分解可能である。実際に、硝酸銀を用いて主鎖のチオアセタールの分解を検討したところ、生成物の SEC 曲線は単峰性で分子量分布の狭い低分子量子ポリマーへと分解可能であった。

以上のことから、環状チオアセタールの開環重合と炭素-硫黄結合への可逆的連鎖移動によるリビングカチオン重合を組み合わせることで、主鎖に周期的に分解性ユニットを有するビニルポリマーの合成が可能であった。

現在、この重合系の特徴を生かしたマルチブロック共重合体の合成による周期構造制御を検討中である。

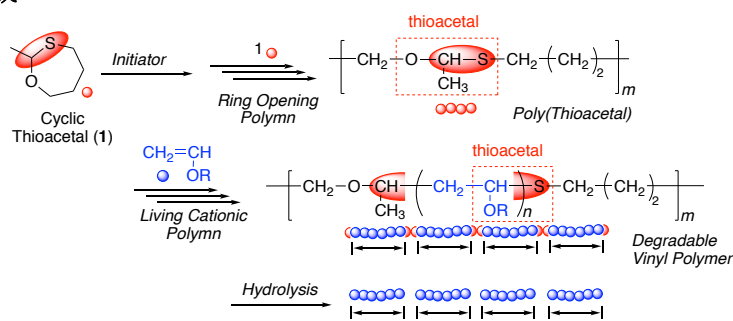


図3. チオアセタール開環重合と可逆的連鎖移動に基づくリビングカチオン重合を組み合わせた分解性ビニルポリマーの合成

(3) 炭素-硫黄結合の可逆的活性化に基づくベンゾフランの不斉リビングカチオン重合

非対称環状ビニル化合物はあるベンゾフランは、ルイス酸にキラル添加剤を組み合わせた開始剤系を用いることで、主鎖に不斉が誘起され、光学活性ポリマーが得られることが報告されている。本研究では、この対アニオンの設計に基づく不斉カチオン重合系に対し、申請者が見出した炭素-硫黄結合への可逆的連鎖移動に基づく分子量制御を組み込むことで、主鎖の不斉と分子量の同時制御可能な不斉リビングカチオン重合が可能であることを明らかにした(図4)

まず、不斉カチオン重合においてキラル添加剤の構造が不斉選択性に与える影響について検討した。ベンゾフランの不斉カチオン重合を、ルイス酸として AlCl_3 、キラル添加剤として種々の α -および β -アミノ酸とその誘導体を用いて検討したところ、 β -アミノ酸骨格でアミノ基を保護したものが高い不斉選択性を示し、高い比旋光度を有する光学活性ポリマーを与えることを明らかとした。

次に、可逆的連鎖移動に基づくリビングカチオン重合と組み合わせることで、主鎖の不斉と分子量の同時制御可能な不斉リビングカチオン重合について検討した。連鎖移動剤としてチオエ

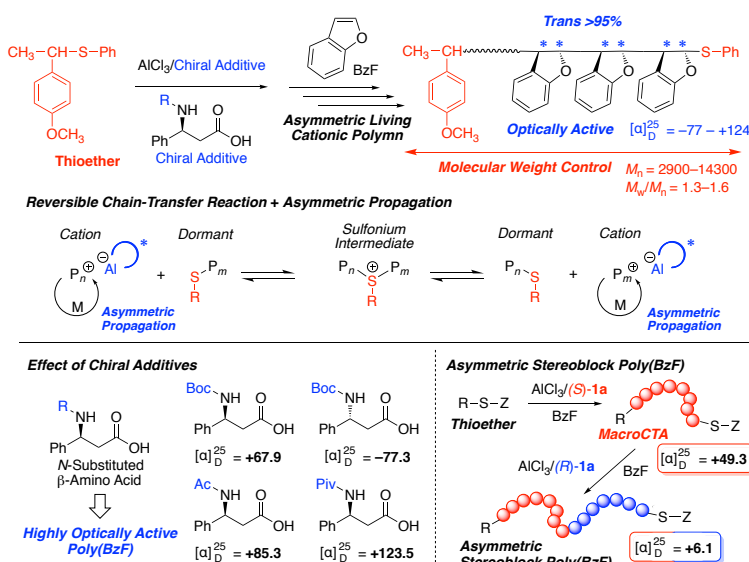


図4. 炭素-硫黄結合への可逆的連鎖移動に基づくベンゾフランの不斉リビングカチオン重合

ーテルを加えて重合を行ったところ、分子量はチオエーテル1分子からポリマー1分子が生成すると仮定した計算値によく一致し、分子量分布の狭いポリマーが得られた。また、比旋光度も+123.6と最も高い値を示し、光学活性を維持したまま分子量の制御が可能であることを明らかにした(図4)。

さらに、リビング重合の特徴を生かすことで、一分子内に逆の絶対配置を有するベンゾフランの不斉ステレオブロック共重合体の合成も可能であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Uchiyama Mineto, Sakaguchi Masataka, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 37
2. 論文標題 A User-friendly Living Cationic Polymerization: Degenerative Chaintransfer Polymerization of Vinyl Ethers by Simply Using Mixtures of Weak and Superstrong Protonic Acids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chinese Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 851-857.
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10118-019-2233-0	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 -
1. 著者名 Kamigaito Masami, Satoh Kotaro, Uchiyama Mineto	4. 巻 57
2. 論文標題 Degenerative chain-transfer process: Controlling all chain-growth polymerizations and enabling novel monomer sequences	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 243-254
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pola.29257	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 -
1. 著者名 Uchiyama Mineto, Satoh Kotaro, Kamigaito Masami	4. 巻 55
2. 論文標題 Cooperative reduction of various RAFT polymer terminals using hydrosilane and thiol via polarity reversal catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5327-5330
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CC00900K	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 -
1. 著者名 M. Uchiyama, M. Osumi, K. Satoh, and M. Kamigaito	4. 巻 59
2. 論文標題 Thiol-Ene Cationic and Radical Reactions: Cyclization, Step-Growth, and Concurrent Polymerizations for Thioacetal and Thioether Units	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed., 59, 6832-6838 (2020).	6. 最初と最後の頁 6832-6838
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201915132	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 -

1. 著者名 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己	4. 巻 56(4)
2. 論文標題 可逆的連鎖移動機構に基づくリビングカチオン重合による精密高分子合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 材料の科学と工学	6. 最初と最後の頁 14-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 内山峰人	4. 巻 61
2. 論文標題 交換連鎖移動機構による精密高分子合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 118-123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito
2. 発表標題 Simultaneous Control of Molecular Weights and Stereo-Structures Using Cationic RAFT Polymerization
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 D. Watanabe, M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito
2. 発表標題 Asymmetric Living Cationic Polymerization of Benzofuran via Reversible Chain-Transfer Mechanism in the Presence of Chiral Additives
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺大智, 大角昌弘, 宮島雅斗, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 ベンゾフランの不斉リビングカチオン重合
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 メタルフリーカチオンRAFT重合を用いた分子量と立体構造の同時制御
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 渡辺大智, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 可逆的連鎖移動に基づくベンゾフランの不斉リビングカチオン重合
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 渡辺大智, 大角昌弘, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 可逆的連鎖移動を利用したベンゾフランの不斉リビングカチオン重合
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito
2. 発表標題 Metal-Free Living Cationic Polymerization Based on Degenerative Chain-Transfer Mechanism
3. 学会等名 258th American Chemical Society National Meeting and Exposition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Watanabe, M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito
2. 発表標題 Asymmetric Living Cationic Polymerization of Benzofuran Using Chiral Additive and Reversible Chain-Transfer Agent
3. 学会等名 13th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP '19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺大智, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 種々のキラリ添加剤を用いたベンゾフランの不斉リビングカチオン重合
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上幸大, 渡辺大智, 天野真希, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 硫黄(S8)由来C-S結合を用いたリビングカチオン重合による新規マルチブロック共重合体の合成
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺大智, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 可逆的連鎖移動機構に基づくベンゾフランの不斉リビングカチオン重合
3. 学会等名 第169回東海高分子研究会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 カチオン重合における交換連鎖移動機構を活かした精密高分子設計
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺大智, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 ベンゾフランの不斉リビングカチオン重合: キラル添加剤と可逆的連鎖移動剤の設計に基づく不斉選択性と分子量の同時制御
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上幸大, 渡辺大智, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 C-S結合に基づくリビングカチオン重合を用いた主鎖に硫黄を含むビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上幸大, 渡辺大智, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 C-S結合に基づくリビングカチオン重合を用いた主鎖に硫黄を含むビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺大智, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 可逆的連鎖移動機構に基づくベンゾフランの不斉リビングカチオン重合
3. 学会等名 第50回中部化学関係協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺大智, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 ベンゾフランの不斉リビングカチオン重合による光学活性ポリベンゾフランの精密合成
3. 学会等名 第28回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 内山峰人	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 328
3. 書名 リビングラジカル重合-機能性高分子の合成と応用展開-, 松本章一 監修	

〔産業財産権〕

〔その他〕

上垣外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
--	---------------------------	-----------------------	----