

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05601

研究課題名（和文）アシルシランの化学に立脚した新しいタイプの重合反応と高分子反応の開拓

研究課題名（英文）Development of New Type of Polymerizations and Polymer Reactions on the Basis of Acylsilane Chemistry

研究代表者

鈴木 将人（SUZUKI, Masahito）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：20179253

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）：アシルシランの化学に基づき反応設計した全く新しいタイプの重合反応の開拓に挑戦した。鍵となるのはシリル基のBrook転位反応であり、 α,β -不飽和アシルシランのアニオン重合とラジカル重合の過程で転移反応によってシリルエノールエーテル骨格がポリマー主鎖中に生成する。様々な構造のモノマーを検討したところ、メタクロイルシランのアニオン重合において目的の転位反応が15-30%程度起こっていることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ケイ素は炭素と同族体ではあるが、有機ケイ素化合物は独特の性質や反応性を示すことから、有機化学において一つの地位を築いている。本申請研究では、アシルシランの化学に注目し、これまで知られていない高分子合成の新たな方法論を提示することに成功した。しかしながら、時間の関係で重合制御の達成と高分子反応の検討は今後の課題として残った。

研究成果の概要（英文）：We have explored novel polymerization designed by chemistry of acylsilane. Its key is the Brook migration of a silyl group. Therein, a repeating unit of silyl enol ether would be produced in the anionic and radical polymerizations of α,β -unsaturated acylsilanes. Such various monomers were examined, and resultantly the anionic polymerization of methacroylsilane was found to conduct the desired migration at a rate of 10-15% along with the normal vinyl polymerization.

研究分野：高分子合成

キーワード：アシルシラン Brook転位 シリルエノールエーテル アニオン重合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ケイ素は炭素と同族体ではあるが、有機ケイ素化合物は独特の性質や反応性を示すことから、有機化学において一つの地位を築いている。この中で、有機ケイ素化合物は、有機合成の有用な試薬として重要な役割を果たしている一方で、それ自体の化学がユニークな世界を作っている。高分子化学においても同様であり、後者の典型的な例はシリコンである。一方、前者の例は多くないが、シリルエノールエーテルを成長末端とする MMA などのグループトランスファー重合を挙げることができる。

本研究では、前者の観点からアシルシランに注目した。アシル基とケイ素が直接結合した官能基で、通常のケトンとは性質と反応性が異なっている。アシルシランは、通常のケトンに比べて赤外吸収のカルボニル基の伸縮振動を低波数に示すことから、カルボニル基の二重結合性が弱いことが示唆される。このことは、カルボニル炭素の化学シフトが大きく低磁場に観測されることとも一致しており、アシルシランのカルボニル基が大きく分極し、当該炭素のカチオン性が高いことが指示される。さらに、 $^1\text{H NMR}$ におけるカルボニル基の α -水素のシグナルの低磁場シフトにもその状況が現れている。

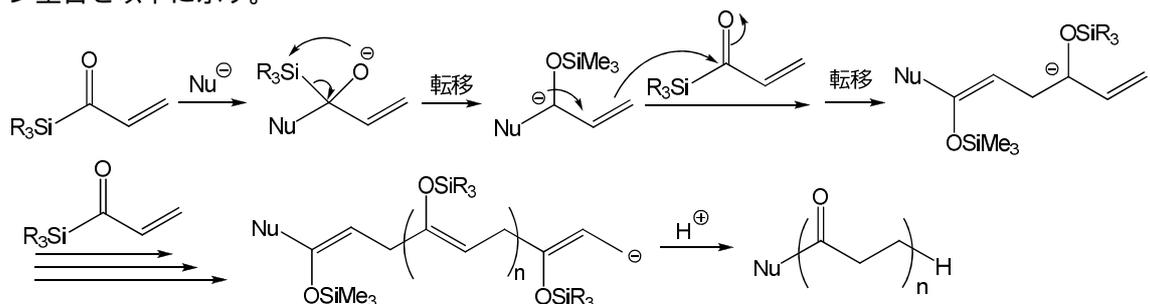
アシルシランのユニークな反応については、比較的多くの研究例があるが、高分子科学に関係する研究は、データベースを検索したところ 2 例のみであった。同じ著者によるもので、アクリロイルトリメチルシランをラジカル重合させ、得られたポリマーの光リソグラフィへの応用を検討している。¹ 側鎖のアシルシランの光ラジカル分解性を利用した研究である。しかし、アシルシランの化学はもっと多岐に渡っているので、「アシルシランについて有機合成化学で蓄積された知見を活用すれば、新たな高分子合成を提示できる」との考えから、本研究を立案した。

2. 研究の目的

高分子合成が有機合成の延長上にある以上、上記のような思考から新たな高分子合成が生まれることは自明であり、これまででも多くの有用な方法が生み出されてきた。今回は、これまで全く高分子合成に活用されてこなかった官能基であるアシルシランに注目し、ユニークで新しいタイプの重合反応と高分子反応を開拓することが目的である。

3. 研究の方法

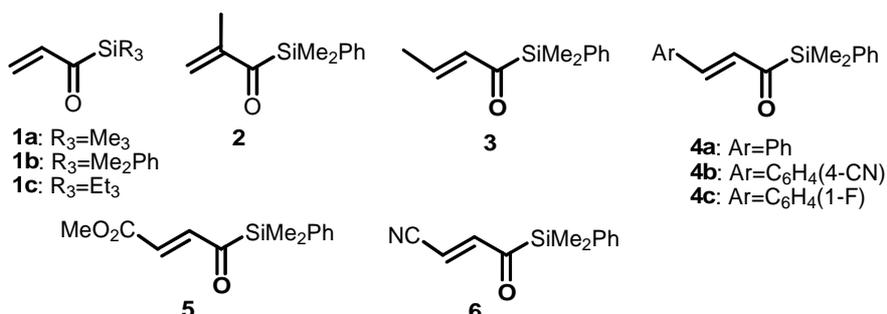
アシルシランの化学に基づき設計した新規重合反応の開拓に取り組んだ。ケイ素原子が炭素原子から隣の酸素原子に転位する反応 (Brook 転位) を鍵として、モノマーは、 $\text{R}_3\text{Si}-\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})_2$ 不飽和アシルシランを基本骨格とするものである。例として、アクリロイルシランをモノマーとするアニオン重合を以下に示す。



1, 2 - 付加と当該転位反応が連続して起こることで重合が進行し、シリルエノールエーテル骨格を繰り返し単位に有するポリマーを生成する。求電子試薬との反応により様々な骨格に変換できるが、酸で処理するとポリケトンとなる。

4. 研究成果

検討を加えたモノマーは、1 ~ 6 である。順次説明を加えて行く。



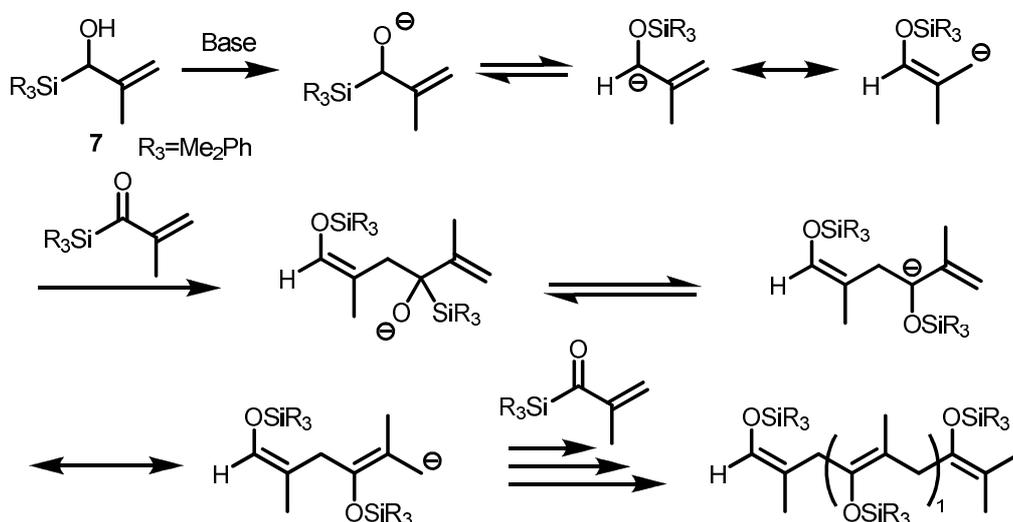
1) アクロイルシランの検討

1a は、既知化合物であるが、蒸気圧が高く蒸留での分離が困難で単離精製できなかった。ケイ素上にフェニル基を導入し沸点を高くすることで **1b** を単離することができたが、非常に重合性が高く保存中のモノマーに自然重合したポリマーが混在してしまった。そのため、ケイ素上の置換基を高くすることで重合性を下げること考え **1c** を合成したが、このモノマーも溶液状態で保存しても自然重合してしまった。アクロイルシランは定量的な重合検討が出来ないと判断した。

2) メタクロイルシランの検討

既知法にしたがってメタクロイルシラン **2** を合成した。THF 中 -78 で *n*-BuLi (10 mol%) を作用させたがモノマーの転化率 50% で反応が停止した。KCN/18-crown-6 や (*n*-Bu)₄NCN を開始剤 (5 mol%) とした場合には、DMF あるいは THF 中で 4~18 時間後にモノマーは定量的に転化したが、副反応を抑えるため -40 で反応させてもオリゴマーしか得られず構造の特定にも至らなかった。文献を参考にして CuI, *t*-BuOLi, EtMgBr から調製した銅アート錯体を開始剤 (10 mol%) に用いた場合も、モノマーの転化率は 24% に止まった。

2 はアルコール **7** を酸化して合成するが、**7** と塩基を組み合わせることで目的の転位反応を伴って生成する開始剤を用いることを考えた。このアニオンは目的の成長末端と同じ構造を持っており、意図した重合が起こると期待した。



7 と *t*-BuOK を THF 中 -20 で 20 分反応させて開始剤 (5 mol%) を調製し、そこに **2** を加えた。18 時間後に 75% 転化し、数平均分子量 (ポリスチレン換算) 1500 のオリゴマーが生成した。¹H および ²⁹Si NMR スペクトルにおいて、通常のビニル重合に基づく構造のピークとともに目的のシリルエノールエーテル骨格由来のピークが観測された。ESI マススペクトルでは、測定時の溶媒中の水分でシリルエノールエーテル骨格が加水分解されてできるケトン構造由来の繰り返し単位に相当するピークが観測され、ポリマーの末端基は両末端が水素のものと *t*-BuO と H が付加したものに同定された。前者は、目論見通り **7** から生成したアニオンが開始剤として働いたことを指示した。**7** と組み合わせる塩基として (Me₃Si)₂NK を用いて溶媒や温度を変えて重合制御を目指したが、大きな違いは生じなかった。得られたポリマーの ¹H NMR スペクトルのピーク積分強度比から目的の繰り返し構造の占める割合は約 27% を計算された。塩酸を使って積極的に加水分解すると、²⁹Si および ¹³C NMR スペクトルからシリルエノールエーテル骨格の消失とケトン骨格の生成が観測された。また、マススペクトルから両末端が水素と同定され、開始剤が有効に働いていることが示唆された。

ラジカル反応でも Brook 転位が起こることが知られていることから、**2** のラジカル重合を行った。無溶媒で開始剤として V-70 (30%), AIBN (60%), BPO (70%) を用いたところモノマーの転化は観察されたが生成物は分子量 1000 程度のオリゴマーであった。スチレンとの共重合では、数平均分子量 3000~4000 の重合体が得られ、**2** の含有量は 50% であった。一方、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルとの共重合では生成物の分子量は 1000 程度であった。また、いずれの場合も、ビニル重合体のみが生成しており、目的の転位反応は起こっていないことが ²⁹Si NMR スペクトルから分かった。

3) 置換モノマーの検討

立体障害によって 1,4-付加を少なくし、1,2-付加を有利にする目的で 置換モノマー **3**

~ 6を検討した。クロトノイルシラン 3は、*n*-BuLi や MeMgBrなどを作用させてもほぼ未反応であった。そこで、シンナモイルシラン 4aでは転位後のアニオンをベンゼン環が共鳴安定化させる効果を期待したが、*n*-BuLi や EtMgBrなどを開始剤に用いた場合には最初の付加反応のみが進行し、開始剤がシアノアニオンでは複雑な反応が起こった。4b、4cでは、シンナモイルシランのベンゼン環に電子求引基を導入して転位後のアニオンをさらに安定化することを期待した。しかしながら、4aと同じ結果となった。立体障害によって1,2-付加も起こり難くなったためと考えられる。さらに、立体障害の緩和と電子求引基による安定化効果が直接的に働くことを考え5と6を設計した。未知化合物であったので既報を参考に合成に挑戦したが、単離することはできなかった。

桂皮酸エステルがスチレン等とラジカル共重合することから、AIBN を使って 70 で 4a,4c とスチレン、アクリル酸ブチル、酢酸ビニルとの共重合を試みた。結果的にはアクリル酸ブチルの単独重合体が生成したのみで、他の組み合わせでは重合反応自体が起こらなかった。

4)総括

メタクロイルアシルシランで目的の新規重合反応が起こることを見出した。今後は、シリコン原子上の置換基が転位反応の起こり易さに与える効果を明らかにするとともに、重合制御を達成する必要がある。また、当初計画した生成ポリマー中のシリルエノールエーテル骨格の高分子反応によって官能基の導入やグラフトポリマーの合成の達成を目指すことが課題である。また、モノマーの種類についてもさらなる検討が必要である。

参考文献

- 1 A. S. Goetz et al., *Macromolecules*, 1987, **20**, 2031; *Adv. Chem. Ser.*, 1990, **224**, 697.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉松 朋希・佐藤 諒・松岡 真一・高木 幸治・鈴木 将人
2. 発表標題 シリル基の転位を伴う , -不飽和アシルシランの特異な重合開拓
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 吉松 朋希・佐藤 諒・松岡 真一・高木 幸治・鈴木 将人
2. 発表標題 Brook転位を利用した , -不飽和アシルシランの新規重合反応
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 佐藤 諒, 松岡 真一, 高木 幸治, 鈴木 将人
2. 発表標題 , -不飽和アシルシランのアニオン重合
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔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
---------	---------