

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15332

研究課題名（和文）炭素-水素結合の可逆的活性化を鍵とする新規精密重合系の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Precision Polymerization Systems by Reversible Activation of C-H Bond

研究代表者

内山 峰人（Mineto, Uchiyama）

名古屋大学・工学研究科・講師

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-水素結合からのアニオン種の生成に基づく新規精密アニオン重合の開発を目的とした。従来、可逆的活性化を必要としなかったメタクリレートのリビングアニオン重合に対し、炭素-水素結合をドーマント種として導入し、可逆的連鎖移動に基づく新規リビングアニオン重合を検討した。さらに、炭素-水素結合からのアニオン種の生成とビニルモノマーへの選択的な一分子付加を組み合わせることによって、炭素-水素結合の脱プロトン化に基づく新規逐次アニオン重合についても検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、炭素-水素結合への可逆的連鎖移動に基づく新たなリビングアニオン重合を見出した。従来の手法とは、反応機構が全く異なるため、アニオン重合およびその周辺分野に与える影響は大きく、精密重合法の更なる発展への寄与が期待できる。また、これら新規重合法の特徴を生かすことで、従来では困難であった構造制御が可能となり、新たな高分子材料の開発へと展開が可能となる。

研究成果の概要（英文）：This study was directed to the development of novel precision anionic polymerizations based on reversible activation of C-H bonds to anionic species. In particular, we investigated the novel anionic polymerizations of methacrylates that proceed via a reversible chain-transfer mechanism between active enolate species and the dormant C-H bonds derived from chain-transfer agents such as isobutyrate and nitrile compounds. In addition, we also examined the novel step-growth anionic polymerizations of AB-type monomers composed of a styryl group and an amide group with an acidic C-H bond, which proceed via the deprotonation of C-H bonds.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 リビング重合 アニオン重合 炭素-水素結合 可逆的連鎖移動 逐次重合 塩基触媒

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。

### 1. 研究開始当初の背景

高分子の性質は一次構造に大きく依存するため、その構造を精密かつ自在に制御することは新しい機能性高分子材料の開発において非常に重要である。これまでに、ビニルモノマーの重合においては、分子量の制御可能な様々なリビング重合が見出されている。とくに、生長活性種の不安定なカチオン重合やラジカル重合においては、炭素-ハロゲンや硫黄結合などをドーマント種として用い、不安定な生長活性種と安定なドーマント種との間に可逆的な平衡を導入することで、リビング重合が達成されてきた。我々も、これまでに、炭素-硫黄結合を有するチオエステルなどを可逆的な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で進行する新規なリビングカチオン重合を見出した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 1924 (2015)など)。このように、生長末端の可逆的活性化は分子量制御を実現する上で非常に重要であるが、数種の炭素-ヘテロ原子結合のみに限られており、より自在な精密重合手法の実現に向けて新たな結合の選択的活性化が必要である。

近年、有機化学の分野において、合成の効率化やアトムエコノミーの観点から、従来不活性であった炭素-水素結合を活性化し、直接官能基化する反応が活発に研究されている。とくに、塩基触媒を用いたアニオン種の生成<sup>1)</sup>や光触媒を用いたラジカル種の生成に基づく反応<sup>2)</sup>が比較的温和な条件下、高効率・高収率で進行することが報告されている。

一方、ビニルモノマーの重合においては、不活性な炭素-水素結合を選択的に活性化することは困難であり、これまでに精密重合に用いられた報告例は限られている。生長末端の炭素-水素結合を直接かつ可逆的に活性化することで重合制御が達成できれば、炭素-ヘテロ原子結合などの導入が不要になり、非常にシンプルかつ効率的な精密重合が可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、炭素-水素結合からのアニオン種の生成に基づく新規精密アニオン重合の開発を目的とした。とくに、従来ドーマント種を必要としなかったリビングアニオン重合に対し、炭素-水素結合をドーマント種として導入することで、炭素-水素結合への可逆的連鎖移動に基づく新規リビングアニオン重合を達成する。さらに、炭素-水素結合からのアニオン種の生成と効率的な一分子付加反応を組み合わせることで、新規逐次アニオン重合も達成する。

### 3. 研究の方法

上記の目的に従い、本研究では主に2つの内容について重点的に検討した。まず、①炭素-水素結合をドーマント種として用いた可逆的連鎖移動機構に基づく新規リビングアニオン重合の開発について検討した。さらに、②炭素-水素結合からのアニオン種の生成に基づく新規逐次アニオン重合の開発についても検討した。

### 4. 研究成果

#### ①. 炭素-水素結合への可逆的連鎖移動に基づく新規リビングアニオン重合の開発

一般にアニオン重合では、有機リチウム試薬などの開始剤から生じる生長アニオン種が安定な条件下で可能となり、有機金属試薬1分子から1分子のポリマーが生成することでリビング重合が進行する。このようなアニオン重合系に関しても、炭素-水素結合をドーマント種として導入し、脱プロトン化に基づく活性化の機構を組み込むことができれば、新たなリビングアニオン重合系が達成できると考えられる。

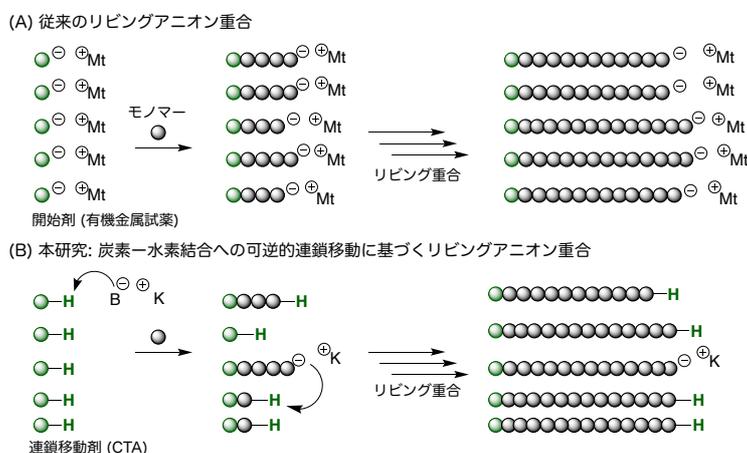


図1. 従来のリビングアニオン重合(A)と本研究で目的とする炭素-水素結合への可逆的連鎖移動に基づくリビングアニオン重合

活性な炭素-水素結合を有する種々の化合物 (**1-3**) を連鎖移動剤 (CTA) として用い、*tert*-ブチルメタクリレート (TBMA) のリビングアニオン重合を検討した。重合は、嵩高い塩基触媒として KHMDS を連鎖移動剤に対して 0.1 当量用い、クラウンエーテル存在下、THF 中、0°C でこれらを混合した後、モノマーを滴下することで行った。連鎖移動剤を用いない場合、分子量分布が広く、分子量の高いポリマーが得られた ( $M_n=55700, M_w/M_n=1.98$ )。一方、**1-3** を用いると、いずれの場合も、生成ポリマーの数平均分子量は、連鎖移動剤 1 分子から 1 分子のポリマーが生成すると仮定した計算値に近い値となり、分子量の制御されたポリマーが得られた ( $M_n \sim 4000, M_w/M_n \sim 1.2$ ) (図 2)。とくに、ニトリル化合物 **3** を用いた場合、分子量分布の狭いポリマーが得られた ( $M_w/M_n=1.13$ )。<sup>1</sup>H NMR スペクトルには、いずれの場合も連鎖移動剤に由来するピークが観測され、TBMA ユニットとのピーク面積比から求めた数平均分子量は、SEC から求めた分子量と近い値を示し、**3** の開始基がポリマー鎖にほぼ定量的に導入されていることが確認された。

以上より、酸性度の高い炭素-水素結合を有するエステルやニトリルなどを連鎖移動剤として用い、触媒量の塩基を作用させることで、生長アニオン種の炭素-水素結合への可逆的な連鎖移動機構で進行する新規リビングアニオン重合が可能となったことが明らかとなった。

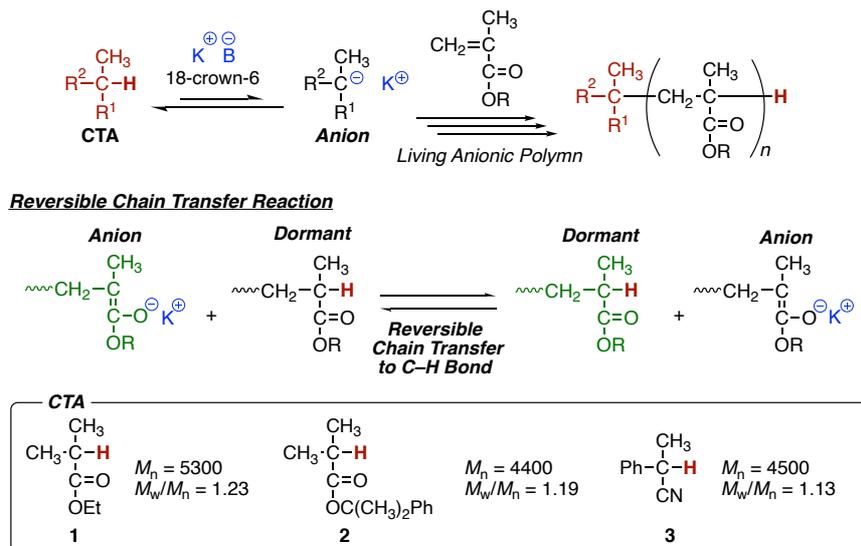


図 2. 炭素-水素結合への可逆的連鎖移動に基づくリビングアニオン重合

さらに、本重合では、従来アニオン重合の停止剤であるアルコール存在下においても、リビングアニオン重合が可能であった。**2** 存在下、KO $t$ Bu を塩基触媒として用いた TBMA のアニオン重合において、アルコールとして嵩高い *tert*-ブチルアルコール (*t*BuOH) を添加して重合を検討した。*t*BuOH の添加量を塩基に対して 10 当量まで増やしていくと、重合は次第に遅くなったが、いずれの場合も分子量分布の狭いポリマーが得られ、生成ポリマーの分子量は連鎖移動剤 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た ( $M_w/M_n \sim 1.2$ )。

以上のことから、本重合では、嵩高いアルコールは、生長エノラートアニオンをドーマント種に戻すことで、重合を遅くするものの、生成ポリマーの分子量には影響を与えずに、可逆的な停止剤として作用することが示唆された。従来アニオン重合の停止剤であるアルコール存在下でも、リビングアニオン重合が可能であった (図 3)。

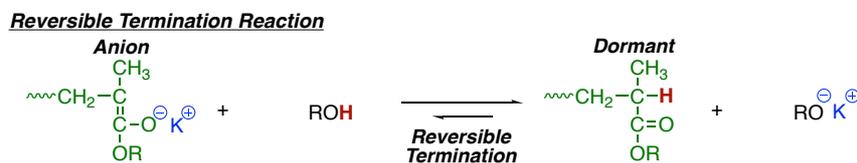


図 3. アルコールによる生長末端の可逆的停止反応

また、本重合は種々のメタクリレートの重合制御に有効であり、側鎖の異なるメタクリレートからなるブロック共重合体の合成も可能であった。

## ②. 炭素—水素結合の脱プロトン化に基づく新規逐次アニオン重合の開発

まず、逐次アニオン重合のモデル反応として、活性プロトンを有するエステルやアミドとの脱プロトン化に基づくスチレンとの一分子付加反応を検討した。嵩高い塩基触媒として KHMDS を用い、クラウンエーテル存在下、THF 中、0 °C で検討した (図 4)。カルボニル化合物としてエステル (**A1**) を用いた場合、反応はまったく進行しなかったが、アミド (**A2**) を用いた場合、スチレンは定量的に消費された。生成物を解析したところ、一分子付加体が定量的に得られたことが確認された。以上のことから、スチレンへの一分子付加においては、活性プロトンを有するカルボニル化合物の選択が重要であることがわかった。

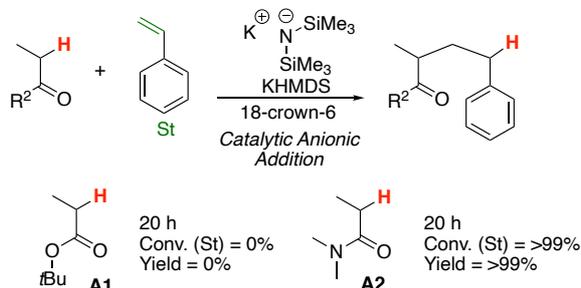


図 4. カルボニル化合物とスチレンの一分子アニオン付加反応

そこで、一分子内にスチレン型のビニル基と脱プロトン化によりエノラート種を生成可能なアミド基を有するモノマーを合成し、塩基触媒を作用させることで、エノラート種の生成に続く、ビニル基へのアニオン付加反応に基づく新規逐次アニオン重合の開発を検討した。まず、*p*-クロロメチルスチレンをメチルアミンと反応させた後、イソブチルクロリドを反応させることで、目的とするモノマー (**M1**) を合成した。得られた **M1** の逐次アニオン重合を、モデル反応と同様に、KHMDS とクラウンエーテルを用い、THF 中、0 °C で検討した (図 5)。重合はスムーズに進行し、ビニル基は定量的に消費された。生成物は反応初期ではオリゴマーが生成し、重合後期に分子量が急激に増加する逐次重合の特徴が見られ、最終的に分子量 2400 程度の分子量のポリマーが得られた。

一方、生成ポリマーの <sup>1</sup>H NMR 解析より、生成ポリマーは理想的な反応が進行した場合に得られる直鎖状のポリアミド構造に加え、ベンジルプロトンが引き抜かれて生長した分岐状の構造がほぼ半分ほど含まれていることが示唆された。

以上のことから、スチレン型のビニル基と活性プロトンを有するアミド基から成るモノマーに、塩基触媒を作用させることで、炭素—水素結合の脱プロトン化に基づく逐次アニオン重合が可能であり、ポリアミドを生成することが示された。

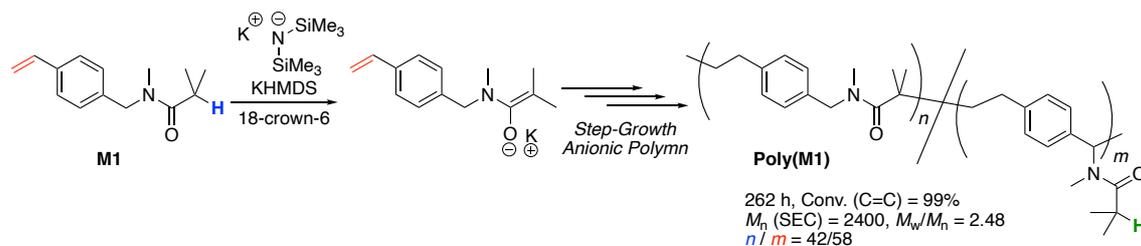


図 5. 炭素—水素結合の脱プロトン化に基づく逐次アニオン重合

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito	4. 巻 124
2. 論文標題 Cationic RAFT and DT polymerization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Prog. Poly. Sci.	6. 最初と最後の頁 101485
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.progpolymsci.2021.101485Get rights and content	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, K. Satoh, M. Kamigaito	4. 巻 5
2. 論文標題 Stereospecific Cationic RAFT Polymerization of Bulky Vinyl Ethers and Stereoblock Poly(vinyl Alcohol) via Mechanistic Transformation to Radical RAFT Polymerization of Vinyl Acetate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Giant	6. 最初と最後の頁 100047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.giant.2021.100047	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, K. Satoh, M. Kamigaito	4. 巻 -
2. 論文標題 Hybridization of Step-/Chain-Growth and Radical/Cationic Polymerizations Using Thioacetals as Key Components for Triblock, Periodic and Random Multiblock Copolymers with Thermoresponsiveness	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromol. Rapid Commun.	6. 最初と最後の頁 2100192 ~ 2100192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202100192	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 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大平奈津美, 杉原静, 西田竹_, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 活性プロトンを介した可逆的連鎖移動機構に基づく新規リビングアニオン重合系の設計
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内山峰人, 大平奈津美, 山下このみ, 藤田雅也, 上垣外正己
2. 発表標題 炭素 水素結合を基軸とした精密アニオン重合系の開発と精密高分子合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平奈津美, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 活性プロトンを介した可逆的連鎖移動機構に基づく新規リビングアニオン重合系の開発
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 的場馨, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 環状チオアセタールを用いたリビングカチオン重合による異種結合を有するマルチ分解性ビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下このみ, 大平奈津美, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 炭素 水素結合を介した可逆的連鎖移動に基づくリビングアニオン重合による末端官能性ポリマーの合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平奈津美, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 活性プロトンを介した可逆的連鎖移動機構に基づく新規リビングアニオン重合系の開発
3. 学会等名 第51回中部化学関係協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下このみ, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 炭素 水素結合を介した可逆的連鎖移動に基づくリビングアニオン重合を用いた特殊構造ポリマーの合成
3. 学会等名 2021年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 的場馨, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 環状チオアセタールを用いたリビングカチオン重合による異種結合を有するマルチ分解性ポリマーの合成
3. 学会等名 2021年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内山峰人
2. 発表標題 可逆的連鎖移動機構を駆使した新しい精密重合系の開発
3. 学会等名 2021年度高分子講演会(東海) - (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mineto Uchiyama, Kotaro Satoh, Masami Kamigaito
2. 発表標題 Synergistic Advances in Precision Polymer Synthesis Using Cationic and Radical Degenerative Chain-Transfer Polymerizations
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平奈津美, 杉原静, 西田竹_, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 炭素 水素結合への可逆的連鎖移動機構を介するリビングアニオン重合系の開発
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 大平奈津美, 西田竹_, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 炭素 水素結合を介した交換連鎖移動機構に基づくメタクリレートのリビングアニオン重合
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 大平奈津美, 西田竹_, 内山峰人, 上垣外正己
2. 発表標題 炭素 水素結合を介した交換連鎖移動機構に基づくメタクリレートのリビングアニオン重合
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内山峰人, 村上幸大, 大角昌弘, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 チオアセタールへの可逆的連鎖移動に基づくメタルフリーカチオン重合を用いた周期構造制御
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 村上幸大, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 環状チオアセタールを用いたリビングカチオン重合による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
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 村上幸大, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 環状チオアセタールを用いたリビングカチオン重合による分解性マルチブロック共重合体の合成
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 村上幸大, 内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己
2. 発表標題 環状チオアセタールを用いたリビングカチオン重合による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
3. 学会等名 第9回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Mineto Uchiyama, Kotaro Satoh, Masami Kamigaito	4. 発行年 2021年
2. 出版社 In "RAFT Polymerization; Materials, Synthesis and Applications," G. Moad, E. Rizzardo eds., Wiley-VCH, Weinheim	5. 総ページ数 24
3. 書名 Cationic RAFT Polymerization	

〔産業財産権〕

〔その他〕

名古屋大学 大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻 上垣外研究室 <a href="http://chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/polymer2/">http://chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/polymer2/</a> 名古屋大学 大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻 上垣外研究室 <a href="http://chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/polymer2/">http://chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/polymer2/</a>
--

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
---------	---------