

分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

目次

・研究紹介

「変換型バルキーモノマーを用いた主鎖構築と側鎖変換の多段階反応による配列制御
ポリマーの合成」

京都大学大学院工学研究科
教授・大内 誠

・トピックス

業績・報道・活動などの紹介

 研究紹介変換型バルキーモノマーを用いた主鎖構築と側鎖変換の
多段階反応による配列制御ポリマーの合成

京都大学大学院工学研究科・教授

A03 大内 誠

ouchi.makoto.2v@kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

複数のモノマーユニットから成る共重合体は、組み合わせや組成によって物性のチューニングが容易であることから、身の回りの多くの材料で使われており、さらに付加価値の高い機能性材料の開発において重要な高分子である。一般にモノマーユニットは「でたらめ」に並んでおり、分子鎖間に組成分布が存在する。もしモノマー単位の並び方、すなわち配列を制御できれば、組成分布がなくなり、配列に基づく新しい物性や機能の創出が期待できる。このような背景のもと、我々はこれまでに連鎖重合で配列制御ポリマー（オリゴマー）を合成する手法を検討してきた。ここでは、後に変換可能なかさ高い側鎖構造を有する「変換型バルキーモノマー」を設計することで、主鎖構築反応と側鎖変換反応の多段階反応を制御し、汎用モノマーユニット [(メタ) アクリレート, アクリルアミド, スチレンなど] を有する配列制御ポリマー（オリゴマー）を合成する手法について述べる。

2. これまでの研究成果

リビング重合では、開始剤 (Init-X) に対して 100 当量のモノマーA を重合し、重合率 100% に到達すると、平均的に重合度 100 のポリマー (Init-A₁₀₀-X) が生成する。さらにモノマーB を 100 当量添加してブロック重合行くと、AB ブロック共重合体 (Init-A₁₀₀B₁₀₀-X) が生成する。理想的なブロック共重合ではこの添加を繰り返すことで、マルチブロック共重合体 (Init-A₁₀₀B₁₀₀C₁₀₀D₁₀₀E₁₀₀……) の合成が可能である。配列の制御されたオリゴマーやポリマーを合成するために、リビング重合系で開始剤に対して 1 当量のモノマー添加を繰り返せば、配列の制御されたオリゴマーやポリマー (Init-A₁B₁C₁D₁E₁……) の合成ができるように思えるかもしれないが、それはできない。平均重合度 100 は許されても、平均重合度 1 は許されないためである。一方、モノマーA の一分子付加体の活性結合 (A-X) が、Init-X の活性結合より不活性になると、一分子付加体の合成 (Init-A-X) は可能になる。しかし、配列制御のためには一分子付加反応を繰り返す必要があるため、反応サイトが不活性化する反応を繰り返すのは難しい。このように、連鎖重合機構をベースとして、主鎖の伸長方向の活性を維持しながら、一分子モノマー付加を繰り返すのは難しく、その実現には分子に特殊な仕掛けを組み込む必要がある。我々は「変換できるかさ高さ」を設計することで、かさ高さによって一分子モノマー付加を制御し、付加後にかさ高さを取り外すことで、一分子モノマー付加を繰り返すことができると考えた (図 1)。^{[1][2]}例えば、アダマンチル基とイソプロピル基を側鎖に有するメタクリレート (1) にラジカル重合開始剤である AIBN を加えて加熱してもポリマーはほとんど得られない。メタクリル酸メチル (MMA) との共重合は進行するので、二重結合はラジカル種に対して十分な反応性を示すが、かさ高さのために単独重合は進行しない。ここでルテニウム触媒を用いるリビングラジカル重合系で (1) を塩素型開始剤に反応させると、開始剤

に対して、**1** が 1 ユニット付加して反応はそれ以上進行しない。ここで **1** の側鎖は 3 級エステルを設計したので、付加後のかさ高い側鎖は酸分解によって取り外してカルボン酸に変換でき、さらにアルコールでエステル化することでアルキルメタクリレートユニットに変換できる。極端にかさ高いアルコールを用いない限り、再度この末端と **1** の一分子付加を制御できる。こうしてラジカル付加、側鎖変換を繰り返しながら、メタクリレートから成る配列の制御されたオリゴマーの合成が可能となった。フェノール基を側鎖に有するメタクリレート (**2**) も変換型バルキーモノマーとして同様に用いることができた。

また、二元ラジカル共重合でメタクリレートモノマーを M_1 とした時にモノマー反応性比 r_2 がゼロに近くなるコモノマー M_2 に対し、上で述べたような単独重合性の低いメタクリレートを組み合わせて共重合を行うと、メタクリレート連続成長が阻害されるために、交互性の高い共重合体が得られることが考えられる。変換型バルキーメタクリレート **2** に対し、活性化エステル型アクリート **3** を組み合わせると、交互性の高い共重合が進行した ($r_1 = 0.04, r_2 = 0.21$)。^[3]生成ポリマーはアミン添加によって **3** のユニットはアクリルアミドに、**2** のユニットは酸によってメタクリル酸に変換できるので、通常合成が困難なメタクリル酸とアクリルアミドの交互共重合体を合成できる。

一方、二置換メタクリルアミドは二重結合とアミドのカルボニル結合の平面性が小さく、共役性が低いために単独重合性が小さい。例えばジブチルメタクリルアミドを AIBN と加熱しても、単独重合は進行せず、スチレンを共存させてもスチレンの単独重合が起こるだけである。しかし、最近我々が設計したサッカリンを側鎖に有するメタクリルアミド (**4**) は、やはりその単独重合は進行しないが、スチレンと交互共重合することを見出した。^[4]**4** のサッカリン側鎖のかさ高さによる共役性の向上と電子吸引性の強さによって、特異的にスチレンとの交互成長が進行したと考えられる。重合後に **4** のユニットを選択的に MMA ユニットに変換することで、MMA とスチレンの交互共重合体が合成された。

このように、かさ高さをモノマー側鎖に設計することで、モノマー一分子付加の繰り返しや特異的な交互共重合を実現でき、さらに変換性によって一般的なモノマーユニットの配列制御が可能になった。紙面の都合で紹介できなかったが、ランダム配列共重合体と比較することで、配列特異的な集合挙動や物性も明らかになりつつある。今後、配列制御によって革新的な機能創出が期待される。

3. 参考文献

- [1] Oh, D.; Ouchi, M.; Nakanishi, T.; Ono, H.; Sawamoto, M. *ACS Macro Lett.*, **2016**, *5*, 745-749. [2] Oh, D.; Sawamoto, M.; Ouchi, M. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1998-2003. [3] Oh, D.; Furuya, Y.; Ouchi, M. *Macromolecules* **2019**, *52*, 8577-8586. [4] Kametani, Y.; Ouchi, M. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 6505-6511.

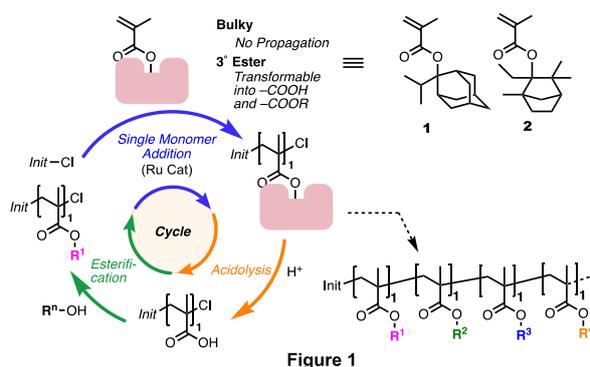


Figure 1

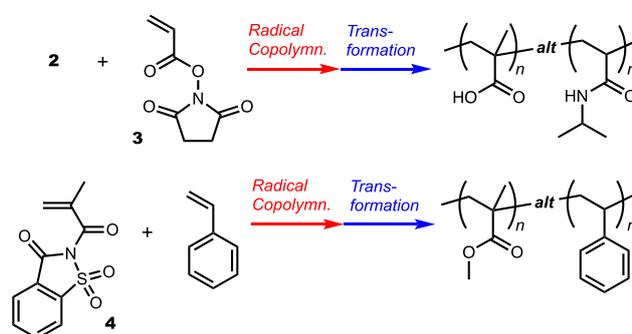


Figure 2

 トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

【プレスリリース】

・井上将行 教授 (東大院薬・A03)らの研究成果(*Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4935)の研究成果がプレスリリースされました。

<http://www.f.u-tokyo.ac.jp/topics.html?key=1601726506>

・吉野達彦 講師 (北大院薬・A02)・小野田晃 教授 (北大院地球環境・A02) らの研究成果 (*Nat. Catal.* **2020**, DOI: 10.1038/s41929-020-00513-w)の研究成果がプレスリリースされました。

<https://www.hokudai.ac.jp/news/2020/10/post-733.html>

【受賞・表彰】

・大松亨介 特任准教授 (名大院工・A02 協力)、近藤梓 准教授 (東北大院理・A02 協力)が、**Chemist Award BCA 2020** を受賞

大松 受賞題目 「イオン性分子の活用にもとづく高難度触媒反応」

近藤 受賞題目 「有機超強塩基によるアニオンの触媒的発生を鍵とする分子変換反応の開発」

https://www.msdlife-science-foundation.or.jp/symp/bca/bca_list.html

本賞は日本の有機合成化学分野における若手研究者の独創性を喚起し、優秀な人材を育成することを旨として設立された賞です (2019年4月1日時点で満40歳未満が対象)。



受賞者

大松 亨介

(名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所)

研究テーマ

イオン性分子の活用にもとづく高難度触媒反応



受賞者

近藤 梓

(東北大学大学院理学研究科)

研究テーマ

有機超強塩基によるアニオンの触媒的発生を鍵とする分子変換反応の開発

発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」 <http://hybridcatalysis.jp/>
連絡先 領域代表 金井 求 (hybrid_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp)