

ビニルポリマーの超精密合成法の開発： モノマー配列、立体構造、分子量の多重制御

名古屋大学大学院工学研究科の宮島 雅斗 博士後期課程学生、上垣外 正己 教授、堀部 貴大 特任助教（当時）、石原 一彰 教授、東京工業大学物質理工学院の佐藤 浩太郎 教授らは、ビニルモノマーのラジカル付加反応^{注1}とオレフィンメタセシス反応^{注2}を駆使することで、モノマー配列、分子量、立体構造が多重に制御されたビニルポリマーの合成を達成しました。

ビニルポリマーは、炭素-炭素二重結合をもつ多様な化合物（ビニルモノマー）を、連鎖的な反応によってつなぎ合わせることで得られる高分子化合物であり、その性質に応じて、プラスチック、ゴム、繊維などの材料として広く用いられています。ポリマーの性質は、分子量や立体構造に加え、異なるモノマーからつくられる共重合体ではモノマーの組成や配列にも依存します。これらの構造の多重制御は、優れた性能を有するビニルポリマーを開発するための重要な技術として期待されていますが、従来の重合反応では非常に困難でした。

本研究では、まず、遷移金属触媒を用いたラジカル付加反応により、ビニルモノマーを1分子ずつ順番につないだ後、両端に二重結合が導入された化合物を合成しました。その後、両端の二重結合の閉環メタセシス反応により環状化合物へと変換し、この環状物を開環メタセシス重合により高分子化することで、最初につないだビニルモノマー配列がそのまま順序正しく組み込まれ、分子量が制御された高分子の合成に成功しました。さらに、環状化合物を立体構造の違いにより精製した後に重合することで、ポリマーの立体構造の完全制御も達成しました。本成果は、今後、性能や機能に優れた次世代ビニルポリマー材料の開発につながると期待されます。

本研究成果は、2020年10月15日付米国化学会誌オンライン版に掲載されました。

なお、本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業（基盤研究A）「ビニルモノマーの反復的1分子付加と高効率連結反応による周期配列高分子の構築」（2018～2020年度）の支援のもとで行われたものです。

【ポイント】

- ・ ビニルモノマーを1分子ずつ順番につないだ環状化合物を合成してから、高分子化することで、周期的なモノマー配列と高分子の長さの制御を達成した。
- ・ 環状化合物の立体規則性の違いに基づく溶解性の差を利用して単離精製を行うことで、ポリマーの立体構造制御にも成功した。
- ・ 性能や機能に優れた次世代ビニルポリマー材料の開発につながると期待される。

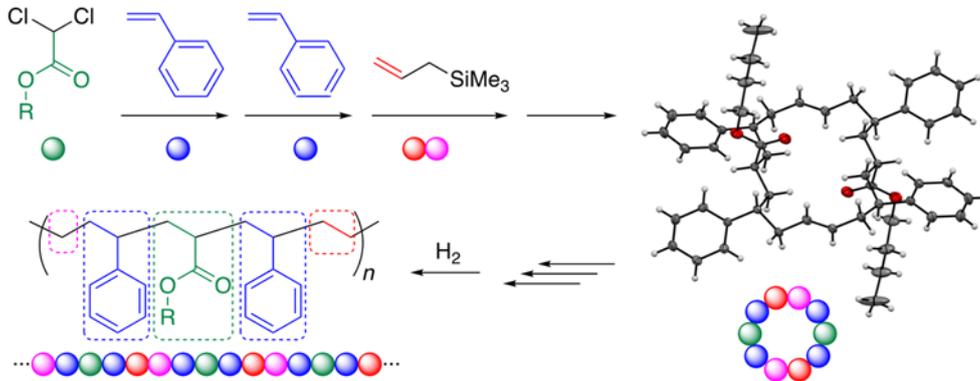


図1. 本研究のグラフィカルアブストラクト

【研究背景と内容】

ビニルポリマーは、プラスチック、ゴム、繊維などの材料として広く用いられ、合成高分子の中で最も多様性に富む一大ポリマー群です。ビニルポリマーは、ビニル基（炭素-炭素二重結合）にさまざまな置換基^{注3)}が結合した化合物（ビニルモノマー）を、連鎖的な重合反応によってつなぎ合わせることで合成されます（図2）。

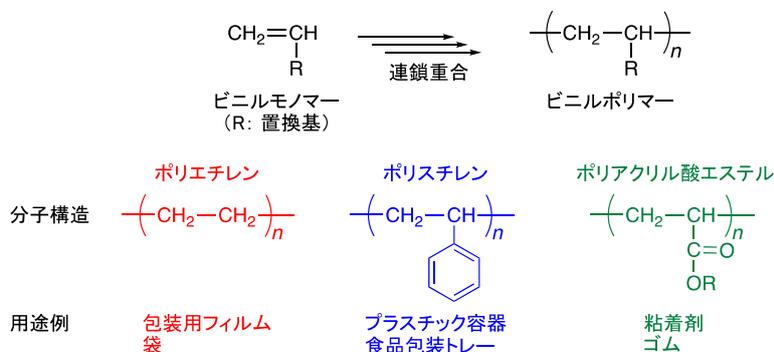


図2. ビニルポリマーの一般的な合成方法と例

ビニルポリマーの性質は置換基に依存し、例えば、置換基のないポリエチレンは包装用フィルムや袋、芳香環がついたポリスチレンはプラスチック容器や食品包装トレー、ポリアクリル酸エステルは粘着剤やゴムなどに用いられています。さらに、異なるモノマーを混ぜて重合して得られる共重合体は、モノマー組成によって性質を変えることができるため、広く製品開発に用いられています。ポリマーの性質は、置換基に加え、分子量、立体構造、モノマー配列などポリマーの構造に依存しますが、これらの構造の多重制御は、連鎖的な重合反応では非常に困難です。

本研究では、ビニルモノマーのラジカル付加反応とオレフィンメタセシス反応を駆使することで、モノマー配列、分子量、立体構造が多重に制御されたビニルポリマーの合成に取り組みました（図3）。

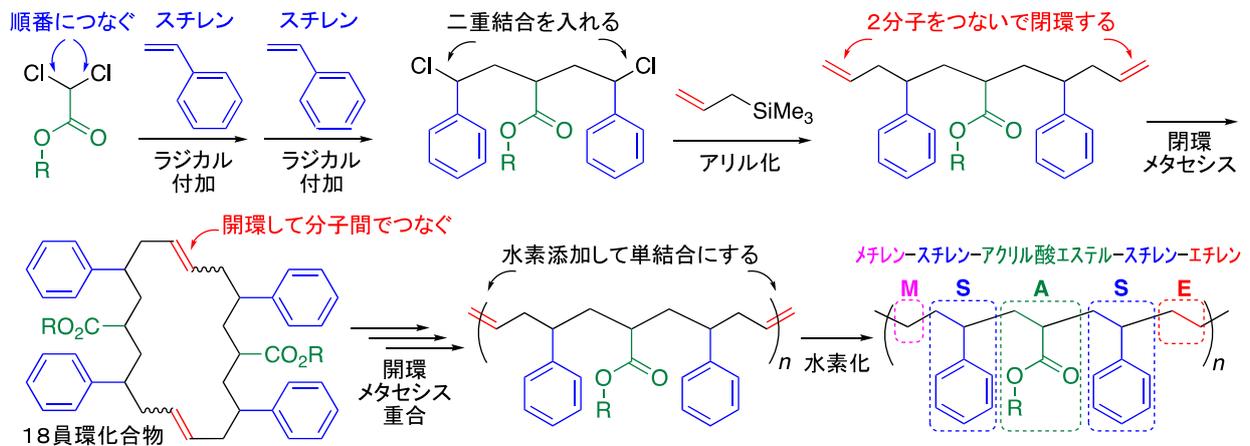


図3. ラジカル付加とオレフィンメタセシスを駆使した配列制御ビニルポリマー合成

具体的には、アクリル酸エステル骨格となるハロゲン化合物に、遷移金属触媒を用いたラジカル付加反応によりスチレンを1分子ずつ順番に両側に付加させた後に、両末端に二重結合（オレフィン）を導入しました。次いで、両端のオレフィン間での分子内環化を、ルテニウムを中心金属とする Grubbs 触媒^{注4)}を用いた閉環メタセシス反応により試みたところ、2分子が反応した後に閉環した18員環の環状化合物が選択的に得られることがわかりました。

この環状化合物に対して、同様な Grubbs 触媒を用いて開環メタセシス重合を行ったところ、重合はリビング的^{注5)}に進行し分子量が制御された高分子量のポリマーが得られました。さらに、ポリマー主鎖中に生じた二重結合を水素化することで、メチレン-スチレン-アクリル酸エステル-スチレン-エチレンから成るモノマー配列が、規則正しく周期的に組み込まれた共重合体を得られたことが明らかとなりました。

また、環状化合物の精製過程で得られた溶解性の異なる3種類の結晶のX線構造解析を行ったところ、スチレン-アクリル酸エステル-スチレンの三連子の立体構造が、イソタクチック、ヘテロタクチック、シンジオタクチック^{注6)}から成る、3種類の立体異性体^{注7)}として単離可能なることがわかりました（図4）。これらの立体異性体を開環メタセシス重合することで、立体構造も完全に制御された多重構造制御ビニルポリマーの合成に成功しました。

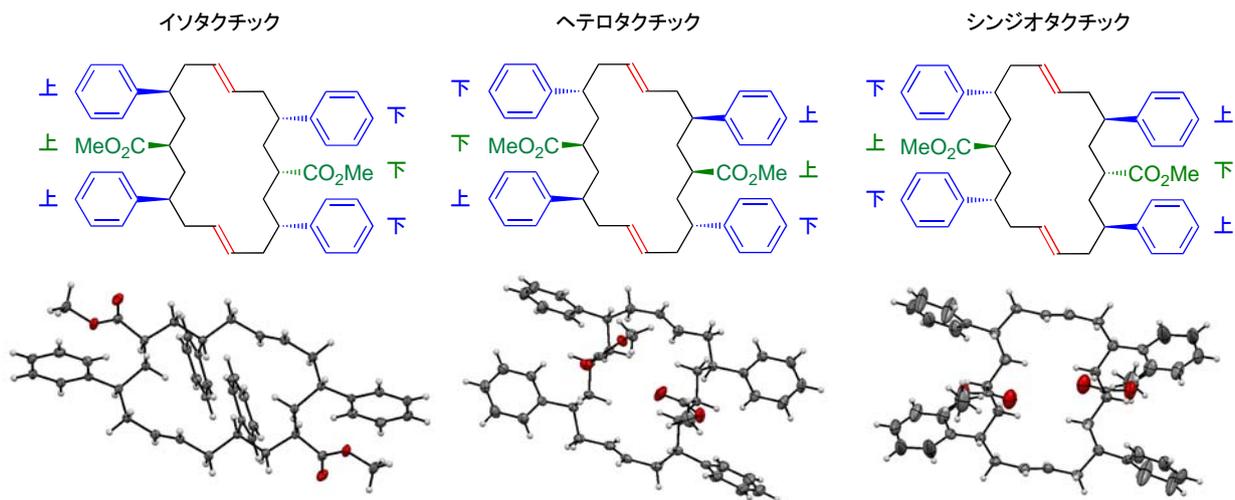


図4. 異なる立体規則性の18員環化合物の構造とX線結晶構造
(図中の上下は置換基の相対的な位置関係を表す)

【成果の意義】

合成高分子、特にビニルポリマーにおけるモノマー配列制御は、高分子化学における最難関の課題です。さらに、モノマー配列に加え、分子量と立体構造も同時に制御し、天然高分子にみられるような完全な構造制御を行うことは究極の課題であり、機能や性能に優れた新しいビニルポリマーの開発につながると期待されています。

本研究では、この課題に対して、ビニルポリマーは連鎖的な重合反応で合成するものであるという通常概念にとらわれずに、逐次的な1分子ずつの付加反応に加え、高効率で進行するオレフィンメタセシス反応を駆使して取り組むことで、ビニルポリマーにおける高度な多重構造制御を初めて達成しました。

この方法は多様なビニルモノマーに適用可能なことに加え、さまざまな官能基の導入も可能であると考えられます。本成果は、精密に制御されたモノマー配列に基づく新たなビニルポリマー開発の可能性を示したことで、高分子化学、高分子材料科学において大きな意義があると考えています。

【用語説明】

- 注1) ラジカル付加反応：活性の高いラジカル種が、炭素-炭素二重結合などに付加する反応。炭素-ハロゲン結合を遷移金属触媒で活性化して、ラジカルを制御して生成させることで、選択的な付加反応が可能となる。
- 注2) オレフィンメタセシス反応：炭素-炭素二重結合であるオレフィンの組み替え反応であり、ルテニウムなどの遷移金属触媒を用いることで高効率に進行し、医薬品、高機能化合物、高分子化合物などの合成に広く用いられている。
- 注3) 置換基：有機化合物の水素原子を置き換えた他の原子または原子団。この場合は、ビニル基に結合した水素以外の原子または原子団。
- 注4) Grubbs 触媒：Robert H. Grubbs (2005年ノーベル化学賞受賞)らによって開発されたルテニウム錯体で、オレフィンメタセシス反応の触媒として非常に有用。
- 注5) リビング重合：モノマーとポリマーの生長末端が反応して進行する連鎖重合に

において、生長末端が副反応を起こさずに「生きた」状態を保ったまま生長反応を繰り返す重合反応。分子量が制御された高分子や構造の制御された高分子を合成できるなど、機能性高分子の合成に極めて有用な重合反応。

注6) イソタクチック、ヘテロタクチック、シンジオタクチック：高分子において、隣り合うモノマーユニットの置換基の相対的な立体的位置関係を表す用語。

注7) 立体異性体：分子を構成する原子が同じ種類、同じ数、同じ順序で結合しているにもかかわらず、三次元的に重ね合わせることができない分子。

【論文情報】

雑誌名：Journal of the American Chemical Society

論文タイトル：Multifactor Control of Vinyl Monomer Sequence, Molecular Weight, and Tacticity via Iterative Radical Additions and Olefin Metathesis Reactions

著者：M. Miyajima (名古屋大学大学院生)、K. Satoh (東京工業大学教授、名古屋大学客員教授)、T. Horibe (名古屋大学特任助教 (当時))、K. Ishihara (名古屋大学教授)、M. Kamigaito (名古屋大学教授)

DOI : 10.1021/jacs.0c09289