

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」
2023～2028 年度

2024
Dec.

News Letter

14

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

研究紹介

光エネルギーを駆使したラジカル生成に基づく
精密高分子合成

名古屋大学大学院工学研究科・講師
A03 班 内山 峰人

トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介



「光エネルギーを駆使したラジカル生成に基づく精密高分子合成」

名古屋大学大学院・講師

A03 内山 峰人

Email uchiyama@chembio.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

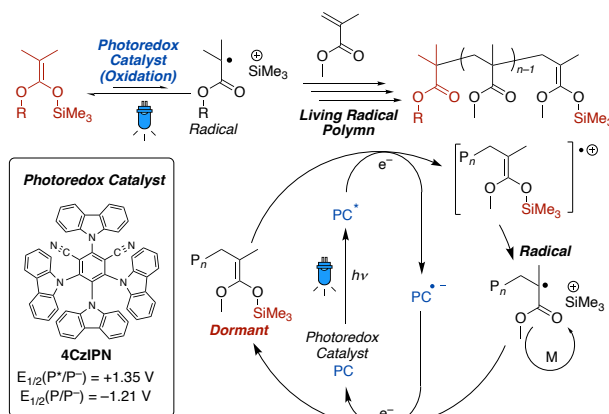
高分子材料において、分子量や末端構造などの一次構造を制御することは優れた高分子材料を開発する上で重要である。これまでラジカル重合においては、ドーマント種と呼ばれる安定な共有結合種を生長末端に導入し、ドーマント種から可逆的にラジカル種を生成することで、分子量の制御可能なリビングラジカル重合が達成されてきた。さらに、最近では、光レドックス触媒などを用いることで、温和な条件下での制御ラジカル重合が報告されている。しかしながら、このような制御ラジカル重合のドーマント種として用いることのできる結合は限られていた。

本研究では、光エネルギーで駆動するグリーン触媒を用いたラジカル生成に基づく精密重合の開発を目的とする。とくに、従来ラジカル生成に高温やイオン触媒が必要であった結合に対して、グリーン触媒による電子移動を用いたリビングラジカル重合を達成する。さらに、新たな重合触媒の設計や新規精密ラジカル重合の特徴を生かした機能性高分子材料の開発へと展開する。

2. これまでの研究成果

2-1. シリルケテンアセタールからのラジカル生成に基づく制御ラジカル重合

シリルケテンアセタール (SKA) (O-Si 結合) は、アニオン機構で進行するメタクリレートのグループトランスファー重合 (GTP) のドーマント種として古くから用いられてきた^[1]。この反応では、主にフッ素アニオンなどのイオン型の触媒などにより、可逆的に生長アニオン種が生成されていた。



最近、我々は、この SKA に対して、酸化型光レドックス触媒を作用させることで、一電子酸化反応による炭素ラジカル生成^[2]に基づくグループトランスファー型の新規リビングラジカル重合を見出した。メタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合を、SKA を開始剤、4CzIPN を光レドックス触媒として用い、青色 LED 照射下、CH₃CN 中、20℃ で検討したところ、重合は進行し、MMA は定量的に消費された。生成ポリマーの



分子量は、SKA 一分子からポリマー一分子が生成すると仮定した計算値によく一致し、分子量分布の非常に狭いポリマーの合成が可能であった ($D = 1.27$)。また、光照射の ON-OFF により、重合反応の進行を完全に制御が可能であった。

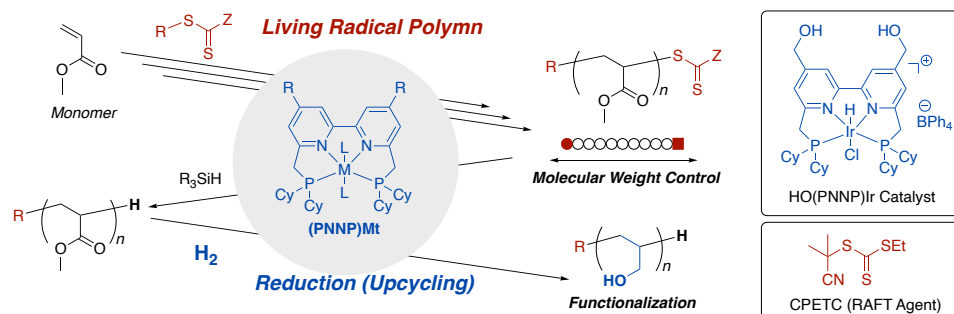
2-2. (PNNP)Ir 錯体を用いた制御ラジカル重合

A01 班斎藤らに見出された(PNNP)Mt 錯体は、リンと窒素の四座配位子からなる金属錯体であり、高温・高圧下で高い安定性を有するため、還元触媒として幅広く用いられ、カルボン酸やアミドの還元が可能である^[3]。また、光増感剤としても有効に作用し、CO₂ の光還元も報告されている^[4]。このような(PNNP)Mt 錯体の特性を活かした新規重合反応の開発や新規機能性高分子の合成が期待される。

本研究では、A01 班斎藤との協創研究により、(PNNP)Ir 錯体を用いたリビングラジカル重合から、側鎖還元反応へのカスケード化によるポリマーの精密合成と高機能化を目的とした。まず、アクリル酸メチル (MA) の PET-RAFT 重合を、触媒として水酸基を有する HO(PNNP)Ir、RAFT 剤としてトリチオカーボネート型の CPETC を使い、青色 LED 照射下、20 °C で検討した。暗所下や触媒非存在下では、重合は進行しなかったが、光照射と Ir 触媒を組み合わせることで重合は進行し、MA は 70 時間で 90%以上消費された。生成ポリマーの分子量は、理論値とよく一致し、分子量の制御されたポリマーの合成が可能であった。本重合は、光照射下、Ir 錯体からのエネルギー移動または一電子還元を介して、生長末端の炭素-硫黄結合からラジカル生成をすることで重合が進行した。

さらに、得られた poly(MA)に対し、水素加圧下 (6 MPa)、同じ HO(PNNP)Ir 錯体を用い、1,4-ジオキサン/メタノール/水混合溶媒中で、ポリマー側鎖の還元を検討したところ、還元反応は定量的に進行し、ポリアリルアルコールへと変換可能であった。

以上より、(PNNP)Ir 錯体は、重合反応に加え、ポリマー側鎖還元にも有効であった。



3. 参考文献

- [1] O. W. B.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706.
- [2] Paulisch, T. O.; Streith-Kalthoff, F.; Henkel, C.; Pitzer, L.; Guldi, D. M.; Glorius, F. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 731.
- [3] Grömer, B.; Yoshioka, S.; Saito, S. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1957.
- [4] Kamada, K.; Jung, J.; Wakabayashi, T.; Sekizawa, K.; Sato, S.; Morikawa, T.; Fukuzumi, S.; Saito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10261.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

・第2回公開シンポジウム

第2回公開シンポジウムを、令和6年12月13日（金）、14日（土）に筑波大学にて開催します。詳細は以下のリンクをご確認ください。

<https://greencatalysis.jp/event/sympo/1171/>