

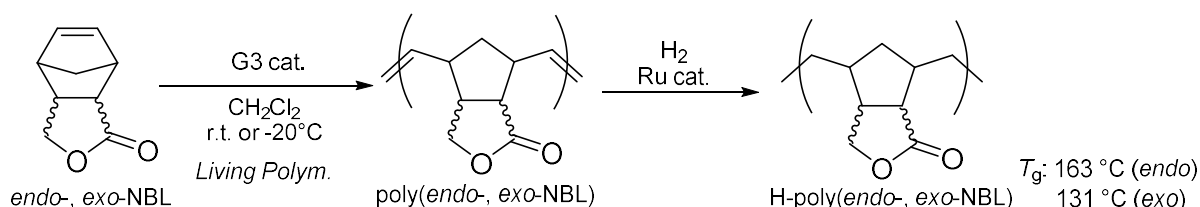
高分子合成化学の進展を目指して ～新構造高分子の合成と重合触媒系の開発～



1. 新規シクロオレフィンポリマー(COP)の合成

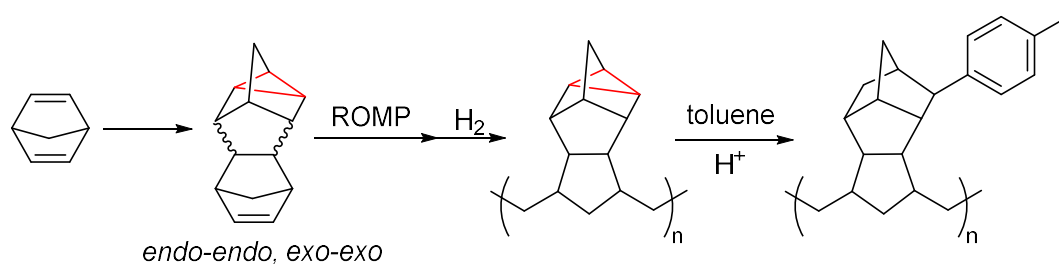
4年ほど前から始めた比較的新しいプロジェクトである。これまでモノマーとしてほとんど用いられていない脂環式炭化水素系化合物群に着目し、その合成、重合性を調査するところから、得られるポリマーの熱物性や光学特性まで評価することで、次世代の耐熱性光学系プラスチックの設計指針を獲得することを目的としている。

まずノルボルネンラクトン(NBL)をモノマーに着目した。ラクトン環は耐熱性や高極性、低複屈折に貢献できると期待される。NBLの開環メタセシス重合(ROMP)と水素化反応により、新規COPを合成した。得られたポリマーの T_g は十分な耐熱性と成形加工性を有する値であった。また、*endo*体と*exo*体の違いが重合性や熱物性に大きく影響を与えることにも見出している。

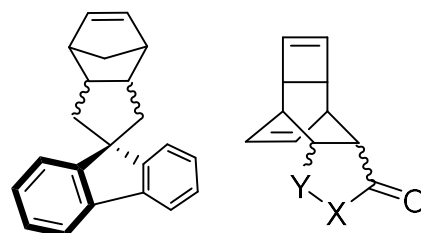


NBLは炭化水素系モノマーとの共重合や、Pd触媒系によるノルボルネンとの配位共重合も行っている。

また、多様な構造のCOPの合成を目指して、高分子反応可能なモノマーを設計した。具体的には、ノルボルナジエンを適切な遷移金属触媒系により行うことで、シクロプロパンを含有するノルボルネン誘導体 (*exo-exo*および*endo-endo*二量体) を合成し、ビニル基の選択的ROMPと酸触媒存在下による芳香環の導入が可能となった。



これ以外にも右図に示すようにフルオレン骨格のスピロ構造を有するモノマーや、シクロブテンを重合性基となるモノマーを設計に、主鎖および側鎖が既存の骨格と異なるCOPの設計も行っている。

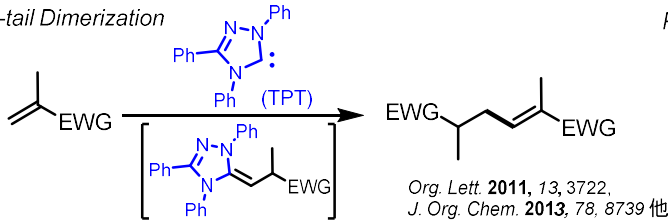


加えて、配位重合系の開発も行っている。官能基耐性があり、Pdよりも比較的安価なNiに着目し、Lewis酸なしでも重合活性を示す $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SbPh}_3)_2$ を用いた重合系の開発も行っている。

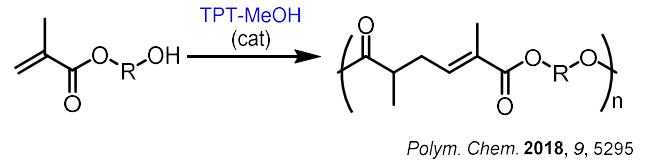
2. Lewis Pair触媒など各種分子触媒による重合反応の開発

求核性の有機塩基であるN-ヘテロ環状カルベン(NHC)触媒を用いた極性ビニルモノマー類の反応や重合の開発を10年ほど行ってきた。特に、ビニル基の極性転換を経由した二量化反応や、それを高分子合成に応用した例などを報告している。

Tail-to-tail Dimerization

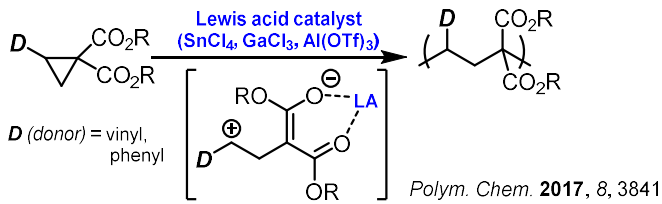


Polycondensation

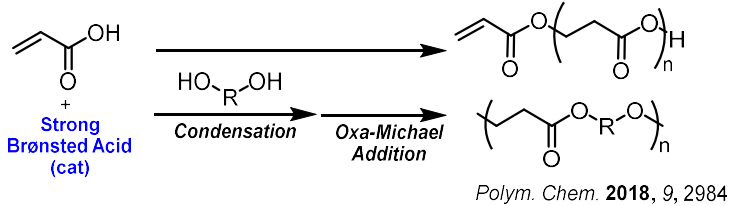


NHC触媒だけではなく、Lewis酸触媒を用いたシクロプロパン誘導体の開環重合や、ブレンステッド酸触媒によるアクリル酸の水素移動重合も報告している。

Ring-Opening Polymerization

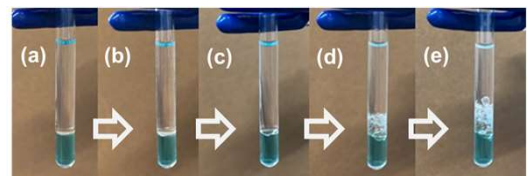
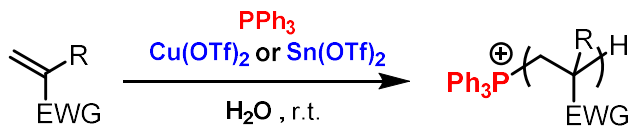


Hydrogen Transfer Polymerization



最近では、Lewis酸と塩基を組み合わせたLewis Pair触媒による新たな重合の可能性について探索している。Lewis塩基に PPh_3 を、Lewis酸に $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ や $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ を用い水を添加することで、室温にて(メタ)アクリル酸エステル類、アクリルアミド類などの極性モノマー類の重合反応が進行することを見出している。重合機構を詳細に調べたところ、ラジカル種が活性種であること、RAFT剤を添加することで重合制御が可能であること、水とモノマーの界面で重合が開始することなどを明らかにしてきた(写真参照)。

LP Radical Polymerization



また、この研究と関連し、水による基質の活性化についても興味を持っている。水の界面(“on-water”)では水素結合能力が高くなることが知られており、その性質を利用した重合反応の高活性化について調査している。