

令和元年6月11日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05795

研究課題名(和文)ラジカル重合停止機構の解明 精密ラジカル反応にもとづく新局面の開拓

研究課題名(英文)Elucidation of the mechanism of termination in radical polymerization: New investigations utilizing precision radical reactions

研究代表者

中村 泰之(Nakamura, Yasuyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・統合型材料開発・情報基盤部門・主任研究員

研究者番号：30456826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ラジカル停止反応の選択性、すなわちラジカル間での不均化反応または結合反応の選択性において溶媒粘度が重要な要素であることを、ポリマー末端ラジカルおよびそのモデル(小分子)ラジカルの反応実験により明らかにした。さらに用いる溶媒による粘度の操作によって重合停止反応の選択性を変化させることができることを示した。一方、粘度の効果は二つのラジカルの環境により異なることをラジカル反応に開始剤として良く用いられるアゾ化合物を用いて明らかにした。すなわち、ラジカルがペアとして生成する反応では溶媒ケージ内とケージ外に拡散したラジカルではそれぞれ停止反応の選択性が異なることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラジカル重合反応は最も重要な高分子合成反応の一つである。しかしその基本反応である停止反応の機構は十分には明らかにされておらず、これを明らかにすることで合成反応の合理化などが期待される。本研究では停止反応の機構が分子構造や反応条件によりどのように変化するかを明らかにした。とくに粘度が重要な要素であることを示すとともに、これを説明する反応モデルを提案した。これらはラジカル重合やラジカル化学の基礎的な知見として広く応用可能である。

研究成果の概要(英文)：The importance of the effect of viscosity on the termination mechanism of radical polymerization, namely the selectivity of disproportionation and combination of two polymer chain end radicals, was clarified. Furthermore, the control of viscosity by the selection of solvents was even found to be able to control the selectivity of termination reaction. On the other hand, the effect of viscosity depends on the environment of the radical pair, which was investigated by the reaction of azo compound, widely used radical initiator. The termination selectivity of radical pair in a solvent cage and that of encountered diffused radicals was found to be significantly different.

研究分野：高分子化学

キーワード：ラジカル ラジカル重合 重合停止反応 反応機構 精密重合 溶媒効果 選択性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

ラジカル重合反応は、開始・成長・停止の3つ（または連鎖移動を加えて4つ）の反応段階により高分子をあたえる。停止反応の機構は、ポリマー成長末端ラジカル同士の結合反応または不均化反応である。二つの反応の選択性には、生成する高分子の (i) 分子量と分子量分布、(ii) 重合停止末端の反応性、(iii) 熱不安定性などの性質、が依存する。このため、高分子材料の合成理的な合成と、正しい物性評価には停止反応機構の理解が不可欠である。

停止反応の速度や機構については多くの研究があり、その結果は広く知られている。ところが、停止反応機構についての正確な知識はいまだ驚くほど少ない。明確な選択性の決定ができない原因は、有効な手法の欠如である。初期（1950代～）の研究では、ゲル化などが用いられ、近年では質量分析やパルスレーザー重合（PLP）法が用いられている。しかし、重合反応を用いるこれらの手法では、結合・不均化反応の直接観測と定量は困難であり、手法と結果の妥当性に課題があった。研究代表者は最近、リビングラジカル重合を用いた新しい停止反応機構の解析法を開発した。ポリマーの分子量制御が行えるリビングラジカル重合を用いることで、構造の制御されたポリマーラジカル同士の反応を選択的に行った。この反応により、生成物の構造分析から明確に停止反応の選択性を求めることに成功した（Nakamura and Yamago, *Macromolecules*, 2015, 48, 6450）。これを利用して長い間の論議がある、温度や分子量の効果を定量的に明らかにし、本手法が停止反応機構を真に解明するのに有効であることを示した。

2. 研究の目的

本研究では停止反応機構とモノマー（ポリマー）構造との相関や、反応機構を決定する要因を求め、停止反応機構を詳細に明らかにする。さらに停止反応を制御する方法を探索するとともに、高分子合成へのフィードバックをはかる。研究期間内には以下の課題に取り組み、明らかにすることを目的とした。具体的には以下の3点を（当初の）目標として設定した。(A) **停止反応機構と分子構造の相関の理解**：様々なモノマーの重合停止反応の結合・不均化選択性を系統的に調査し、ポリマー（モノマー）構造と反応機構の相関を明らかにする。とくにアクリロニトリル系モノマーについて検討する。(B) **反応機構を決定する要因の特定**：申請者のこれまでの研究より、反応溶液の粘度が、とくに大きな影響を与えることが見いだされている。そこで、粘度および分子の拡散性と反応機構の関係について詳細に検討する。(C) **停止反応の制御法の探索**：上記 A および B により得られた結果をもとに、停止反応の選択性を制御する方法を探索する。

本研究期間内に、当初予定していた課題の他に、これらに関連する重要な課題が生じたため以下の点についても取り組んだ。(D) **停止反応機構と溶媒ケージ効果**：一般的なラジカル前駆体であるアゾ化合物などについて知られる溶媒ケージ効果が停止反応の機構に与える影響を明らかにする。

3. 研究の方法

ラジカル重合停止反応の機構（不均化・結合の選択性）について、重合末端ラジカルおよびそのモデルラジカルの反応を解析した。これらのラジカルはそれぞれ対応する前駆体を用いるが、とくにテルル化合物を前駆体とした光反応を用いた。モデルラジカルの反応については NMR を用いた生成物の分析から選択性を決定した。重合末端ラジカルの反応については前駆体として分子量が高度に制御された（分子量分布が狭い）リビングポリマーを用い、GPC および NMR を用いて選択性を決定した。分析法についてははすでに報告したものと同様である。

反応溶液の粘度は密閉容器中の溶液でも測定できる EMS 粘度計を用いた。また粘度効果と反応速度の関係を明らかにするため、レーザーフラッシュフォトリシスを用いた反応速度の決定を行った。

停止反応機構に対する溶媒ケージ効果の検討については、ラジカル開始剤としてアゾ化合物を用い、ラジカル捕捉剤の存在下・非存在下での反応分析により溶媒ケージが機構に与える影響を調べた。このとき、近年 Tyler らにより溶媒ケージ効果とよい相関を与えることが報告されたマイクロ粘度を用いた検討も行った。マイクロ粘度はラジカルのモデルとなる化合物の DOSY 測定により得られる拡散係数を用いて Einstein-Stokes 式に含まれる η を算出しこれを用いた。

4. 研究成果

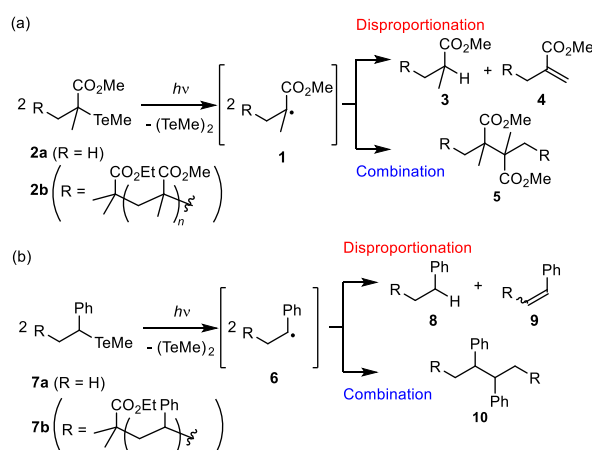
(1) 停止反応機構と粘度の関係性

モデルラジカルおよびポリマー末端ラジカルについて、停止反応の選択性に与える粘度および温度の効果を検討した。まず MMA の成長ラジカルに対応するモデルラジカル **1a** の停止反応について溶媒として重ベンゼン、重 DMSO、ポリエチレングリコール (Mn~400、PEG400 と以降表記する) を用いて検討を行ったところ、温度の低下にともない不均化選択性の増加が観測された。温度の変化に対していずれの溶媒を用いた場合でも温度の逆数と不均化・結合性比の対数の間には良い比例関係が観測された (Figure 1a)。

一方、粘度の効果については粘度が高い反応条件であるほど不均化選択性が増加した。粘度の対数と選択性比の対数をプロットしたところ、それぞれの溶媒ごとに良い比例関係が観測された (Figure 1b)。この結果より溶媒粘度が選択性に対して重要な要素であることが明らかになった。

選択性と粘度の効果はポリマー末端ラジカルの停止反応についても同様であった (Figure 1c, 1d)。

粘度効果はスチレンの重合末端ラジカル **6b** およびそのモデルラジカル **6a** についても同様であり、粘度効果の傾向は分子構造には寄らない一般性があることが示された。スチレン型のラジカルでは粘度効果による選択性の変化は MMA 型ラジカルに比べて大きかった。そこでポリマー末端ラジカルの反応を低粘度条件として PhCF_3 中、高粘度条件として無溶媒で行ったところ、停止反応選択性を選択的な結合から選択的な不均化へ変化させることができた (Figure 2)。このことは反応機構が粘度の操



Scheme 1. Termination reaction of PMMA (a) and PSt (b) chain-end radicals **1** and **6**, respectively.

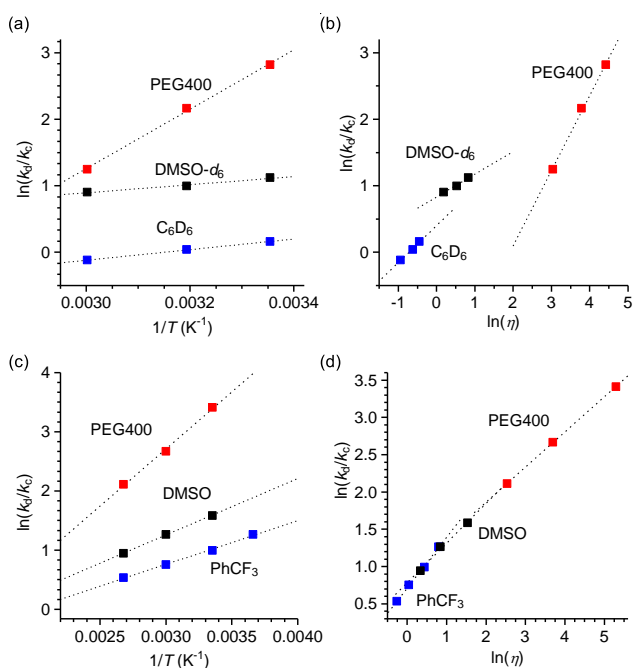


Figure 1. Correlation between the reaction temperature (T) or the solution viscosity and the ratio of reaction rate (k_d/k_c) in the termination reaction of **1a** (a, b) and **1b** (c, d).

作でコントロールできることを示しておきたいへん興味深い。

(2) 粘度が停止反応選択性に影響するメカニズム

上記の結果を受けて、反応選択性に対して溶媒効果が発現するモデルを提案した。モデルは Fischer らにより報告されたものを基本とし、先に我々が提案した停止反応の反応経路における分子配向、スピン反転を考慮した改良型ラジカル衝突モデルである (Figure 3)。

本モデルでは二つのラジカルが衝突した直後の三重項状態から、スピン反転に必要であるが停止反応には不利な分子配向を経由して、ラジカルの再配向により不均化および結合反応が起こる。このとき、不均化に対して結合反応は反応が起こる配向が限られているとともに、大きな配向変化を必要とするために、周辺の溶媒の再配向に関するエネルギーが

不均化に比べて反応速度に与える効果が大きいと考えられる。したがって高粘度溶媒中では結合反応が不均化反応に比べて反応速度が大きく低下すると推測される。

このモデルでは粘度の増加により不均化反応の速度と結合反応の速度に生じる差が鍵である。これを実証するため、反応速度の測定による検討を行った。レーザーフラッシュフォトリシスによりスチレンモデルラジカルの停止反応速度をベンゼン (低粘度) および DMSO (高粘度) を溶媒として測定した。別個にもとめたそれぞれの溶媒中での反応選択性比を用いることで不均化と結合それぞれの反応速度を求めた。不均化反応は DMSO 中ではベンゼン中より 1.8 倍速度が低下したのに対して、結合反応は 14 倍と大きく低下した。したがって、粘度増加にともなう結合反応の大きな反応速度低下が、反応機構に与える粘度効果の理由であることを明らかにした。

(3) 停止反応と溶媒ケージ効果

上記の研究ではラジカル停止反応における粘度効果は従来考えられていたよりも大きな効果であることを明らかにした。粘度効果はこれまで小さいと考えられてきた。一つ目の理由はこれまで単純なアルキルラジカルの反応 (Fischer ら) が主だったことや、粘度変化の幅が大きくなかったことである。二つ目はラジカル前駆体にアゾ化合物が用いられており、必ずしも溶媒ケージ効果が正確に考慮されていなかったことである。実際、私の研究発表後に粘度効果に対する反論文 (Matyjaszewski, Poli ら) が発表されたが、アゾ化合物を用いているその論文では溶媒ケージ効果が考慮されていないために誤った結論を導いていた。

そこでアゾ化合物を用い、溶媒ケージ効果が停止反応機構に与える影響について詳細な検討を行った。MMA 重合末端ラジカルのモデルラジカルを生成するアゾ化合物 V-601 をラジカル前駆体として用いた。過剰量の PhSD の存在下ではラジカル生成時の溶媒ケージから出た拡散ラジカルはすべて D 化されることを利用し、拡散効率および溶媒ケージ内外での停止反応の選択性を決定した (Scheme 2)。拡散効率は溶媒粘度が大きくなるにしたがって低下した。このと

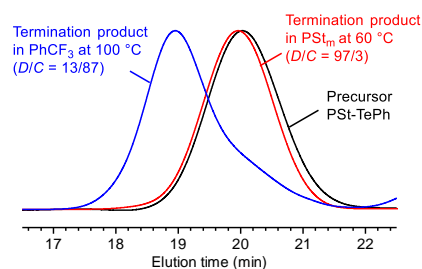


Figure 2. GPC traces of precursor PSt (7c) and the products of the termination reaction of 6c in PhCF₃ at 100 °C or in polystyrene (PSt_m) at 60 °C after isolation from PSt_m.

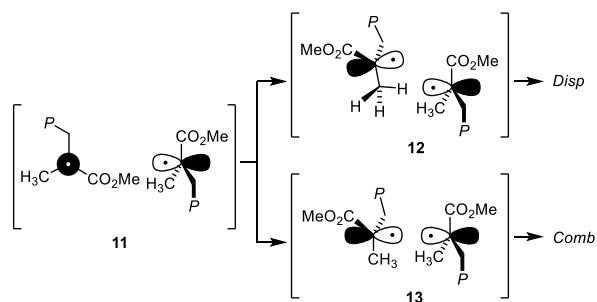


Figure 3. Advanced collision model for the termination of PMMA chain-end radical in which two radicals orthogonally approach each other. P refers to PMMA chain.

き温度やバルク粘度と拡散効率の関係は溶媒の種類ごとに異なった。一方、マイクロ粘度を指標として用いると溶媒の種類によらず拡散効率とよい相関関係が求められた。

停止反応の選択性（選択性比）と反応溶液のバルク粘度との相関では、それぞれの溶媒ごとに相関関係が見られた。溶媒ケージ内での反応、

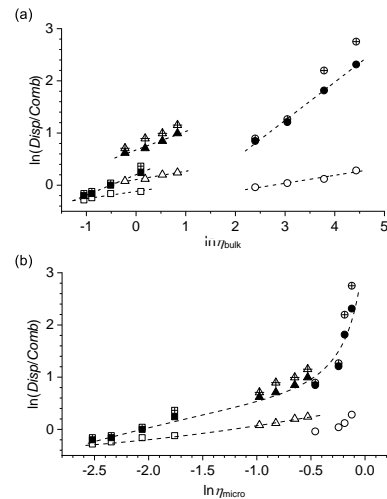
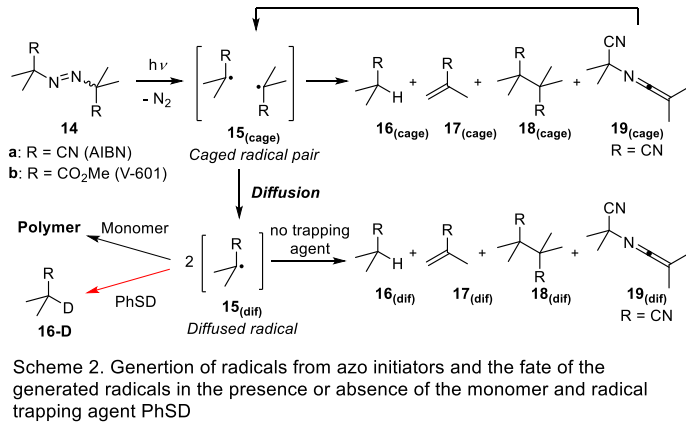
拡散したラジカル反応いずれにおいても粘度が高いほど不均化選択性が増加したが、その増加の幅は拡散したラジカルの方が大きく、ケージ内での反応ではわずかであった。マイクロ粘度を指標とした場合、同様に粘度増加とともに不均化選択性が増加し、拡散したラジカル反応については溶媒の種類に寄らない相関曲線が見られた (Figure 4)。マイクロ粘度と停止反応選択性の関係性を示した初めての例であり、バルク粘度よりも優れた相関要素であることが示された。

ケージ効果と選択性の関係性のモデルについてはラジカル衝突モデルから説明できる。ケージ内ではラジカル生成時の一重項のラジカルペアが生じる。一重項のラジカルペアは拡散した三重項のラジカルペアが経由するスピン反転のための直行配向を必要としない。したがって不均化・結合反応への反応経路における初期配向の違いから、選択性的変化が生じると考えられる。

(4) アクリロニトリル、メタクリロニトリルの停止反応

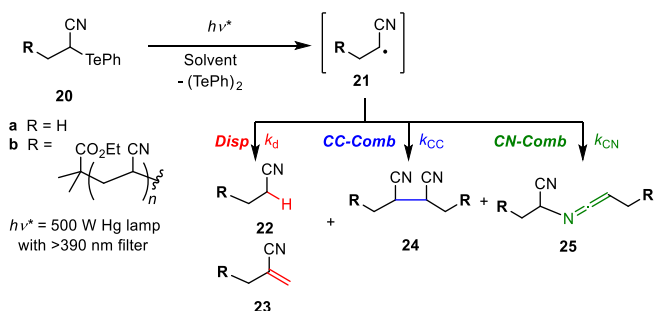
アクリロニトリル、メタクリロニトリルのラジカル重合停止反応においては不均化・結合のみならず C-N 結合（これと区別するために、これまでの結合は C-C 結合と表す）が起こることが知られている。しかしモデルラジカル反応では C-N 結合が実験的に確認されているもののポリマー末端ラジカルについては未知である。

アクリロニトリルのモデルラジカル反応をこれまでと同様に有機テルル化合物を前駆体として行ったところ、C-N 結合反応生成物 **25** の生成が観測された。**25** は熱的に不安定であり加熱条件下では速やかにラジカルペアを再生成し、不均化または C-C 結合生成物を与えた。不均化・C-C 結合・C-N 結合の選択性比は温度および粘度と相関関係が見られた。一方ポリマー末端ラジカル反応においても C-N 結合生成物の存在を NMR により確認した。これはポリ



C_6D_6	DMSO- d_6	PEG400
□ $Disp_{(cage)}/Comb_{(cage)}$	△ $Disp_{(cage)}/Comb_{(cage)}$	○ $Disp_{(cage)}/Comb_{(cage)}$
■ $Disp_{(diff)}/Comb_{(diff)}$	▲ $Disp_{(diff)}/Comb_{(diff)}$	● $Disp_{(diff)}/Comb_{(diff)}$
▣ 2a	⬤ 2a	⊙ 2a

Figure 4. Correlation of a) bulk and b) microviscosity with Disp/Comb selectivity in the termination reaction generated from V-601 (**14b**) and organotellurium compound **2a**. The lines and curves are for guidance.



アクリロニトリルの C-N 結合停止生成物の初めての観測である。ポリマー C-N 結合生成物も低分子化合物と同様に加熱条件では分解し、不均化または C-C 結合生成物を与えた。このため、通常のラジカル重合反応では反応中に C-N 結合生成物も生成するものの、最終生成物には含まれないことが説明される。

メタクリロニトリルの停止反応でもアクリロニトリルの停止反応と同様の傾向が見られた。C-N 結合生成物の分解反応はアクリロニトリルの場合に比べ速く、これは生成するラジカルの安定性に由来すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- ① 中村泰之、”精密重合をもとにしたラジカル重合停止反応の機構解明と合成応用への利用”、高分子論文集、査読あり、75 巻、2018、444-455、DOI: 10.1295/koron.2018-0014
- ② Yasuyuki Nakamura, Tasuku Ogihara, Sayaka Hatano, Manabu Abe, Shigeru Yamago, ”Control of the Termination Mechanism in Radical Polymerization by Viscosity: Selective Disproportionation in Viscous Media”, Chem. Eur. J., 査読あり、23 巻、2017、1299-1305、DOI: 10.1002/chem.201604659
- ③ Weijia Fan, Yasuyuki Nakamura, Shigeru Yamago, ”Synthesis of Multivalent Organotellurium Chain Transfer Agents by Post-modification and Their Applications in Living Radical Polymerization”, Chem. Eur. J., 査読あり、23 巻、2016、17006-17010、DOI: 10.1002/chem.201603682

〔学会発表〕（計 14 件）

- ① 中村泰之、”精密重合を使ってできる（わかる）こと：合成と反応機構”、高分子学会茨城地区「若手の会」交流会、2018
- ② 中村泰之、”ラジカル重合停止反応機構の解明と制御—精密ラジカル反応にもとづく新しい展開”、日本化学会第 97 春季年会、2017
- ③ 中村泰之、”精密重合法・反応の応用による“ラジカル重合停止反応”の再発見”、2016 KIPS 若手高分子シンポジウム、2016
- ④ 中村泰之、”構造制御されたポリマー末端ラジカルを用いた合成反応および反応機構解析”、第 65 回高分子学会年次大会、2016

ほか 10 件

〔図書〕（計 2 件）

- ① 中村泰之 他、CMC 出版、リビングラジカル重合、2018、56
- ② 中村泰之、”精密反応を用いたラジカル重合停止反応の機構解明”、化学と工業、70 巻、2017、1031