

平成21年4月6日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18750102  
 研究課題名 (和文) 立体構造の制御された感熱応答性ポリマーをセグメントとする  
 新規高分子アーキテクチャ  
 研究課題名 (英文) Novel polymer architecture composed of stereocontrolled  
 temperature-responsive polymer segments  
 研究代表者 平野 朋広 (HIRANO TOMOHIRO)  
 徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授  
 研究者番号：80314839

## 研究成果の概要：

アルコールなどの水素結合性試薬存在下、アクリルアミド誘導体のラジカル(共)重合を行い、得られる(コ)ポリマーの立体規則性や分岐構造の制御を行なった。得られたポリマーの水溶液を調製してその感熱応答挙動を調べたところ、立体規則性やモノマー連鎖分布が相転移挙動に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,300,000	0	2,300,000
2007年度	700,000	0	700,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	210,000	3,910,000

研究分野：高分子合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ラジカル(共)重合、水素結合、アクリルアミド誘導体、立体規則性、相転移挙動、高分岐ポリマー

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 代表的な感熱応答性ポリマーであるポリ(*N*-アルキルアクリルアミド)の立体規則性に関する研究はほとんどなかった。

(2) ポリ(*N*-アルキルアクリルアミド)の立体規則性と相転移挙動との関係に関する研究はほとんど行なわれていなかった。

(3) 立体規則性だけでなく、ポリ(*N*-アルキルアクリルアミド)をセグメントとする高分岐ポリマーや分子量の制御に関する研究もほとんどなかった。

## 2. 研究の目的

(1) アクリルアミド誘導体のラジカル重合の立体特異性を制御し、幅広い立体構造のポリマーを合成すること。

(2) ポリ(*N*-アルキルアクリルアミド)の立体規則性と感熱応答挙動との関係を明らかにすること。

(3) 立体構造の制御されたポリ(*N*-アルキルアクリルアミド)をセグメントとする高分岐ポリマーやブロック(コ)ポリマーを合成すること。

### 3. 研究の方法

(1) アクリルアミド誘導体の低温ラジカル重合系に水素結合性試薬を添加し、モノマーと添加剤との水素結合性コンプレックス形成を利用して立体特異性の制御を試みた。

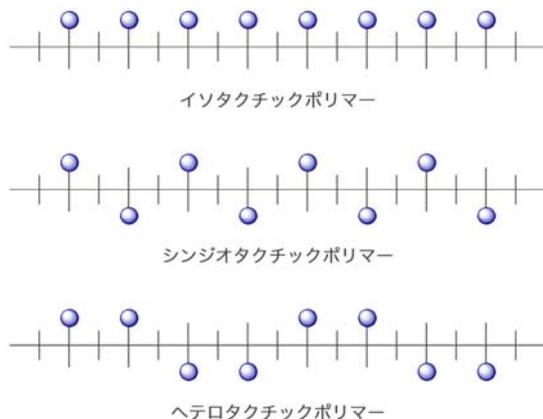
(2) 種々の立体規則性を持つポリマーの相転移挙動を調べ、立体規則性や置換基が感熱応答性に及ぼす影響を調べた。

(3) 少量のジビニルモノマーと多量の開始剤を用いてアクリルアミド誘導体のラジカル共重合を行ない、高分岐ポリマーの合成を試みた。また、鉄錯体や連鎖移動剤存在下で重合を行ない、分子量の制御を試みた。

### 4. 研究成果

(1)

① *N*-イソプロピルアクリルアミドを含む *N*-アルキルアクリルアミドの低温ラジカル重合系に、ヘキサメチルホスホラミドやピリジン *N*-オキシド誘導体などのルイス塩基、3-メチル-3-ペンタノールなどのアルキルアルコール、またはノナフルオロ-*tert*-ブタノールなどのフッ素化アルコールを添加すると、イソタクチック、シンジオタクチック、ヘテロタクチックポリマーが得られることを見出した。



また、誘起された重合の立体特異性がモノマーと添加剤の水素結合性錯体の構造と密接な関係にあることを見出した。

ラジカル重合法を用いて1種類のモノマーから幅広い立体構造のポリマーを合成した例はこれまで報告されておらず、立体特異性ラジカル重合の分野で世界をリードする成果と考えられる。

② *N,N*-ジメチルアクリルアミドを含む *N,N*-ジアルキルアクリルアミドのトルエン中低温での重合において、添加剤非存在下ではイソタクチックポリマーが得られるのに対して、キラルな酒石酸エステルを添加するとシンジオタクチックポリマーが得られることを見出した。ラジカル重合法でシンジオタクチックポリ (*N,N*-ジアルキルアクリルアミド)

ド)を合成した初めての例である。

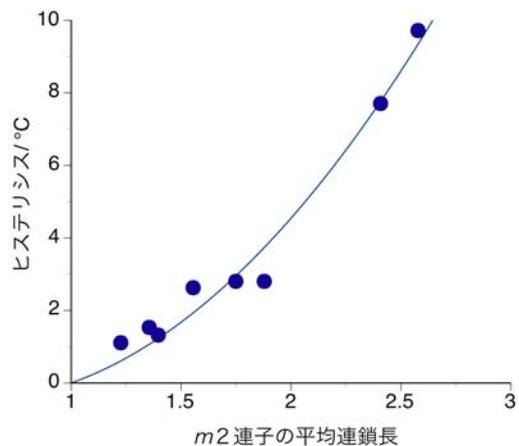
また、*N*-メチル-*N*-フェニルアクリルアミドの重合では、酒石酸エステルの有無にかかわらずシンジオタクチックポリマーが得られることを見出した。このことから、*N,N*-2置換アクリルアミドのラジカル重合では、カルボニル基に対してトランス位にある置換基によって重合の立体特異性が決まることが明らかとなった。

③ トルエン中低温での *N*-ブトキシカルボニルアクリルアミドのラジカル重合系に2,2,2-トリフルオロエタノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、ノナフルオロ-*tert*-ブタノールなどのフッ素化アルコールを添加すると、それぞれアタクチック、ヘテロタクチック、シンジオタクチックポリマーが得られることを見出した。得られたポリマーをトリフルオロ酢酸で処理すると脱保護反応が定量的に進行し、対応するポリアクリルアミドを与えることがわかった。ヘテロタクチックおよびシンジオタクチックポリアクリルアミドの初めての合成例である。

(2)

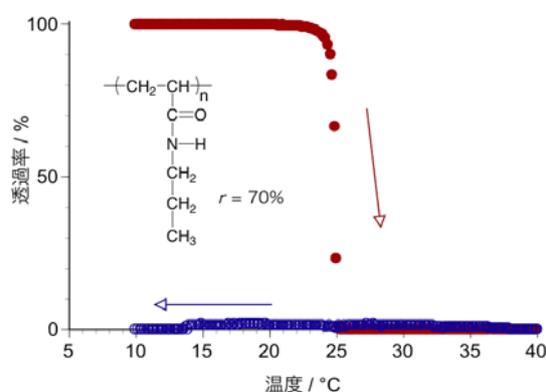
① シンジオタクチックポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の相転移挙動を調べた。シンジオタクチシターの増加とともに、相転移温度が高温側にシフトすること、相転移の協同性が向上すること、昇温時と降温時の相転移温度の差 (ヒステリシス) が小さくなることがわかった。

② ヘテロタクチックポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の相転移挙動を調べた。昇温時の相転移温度は同じ2連子タクチシターをもつシンジオタクチックポリマーとほぼ同じであったことから、昇温時の相転移温度が2連子立体規則性で決まることがわかった。一方、降温時の相転移温度は同じ2連子タクチシターをもつシンジオタクチックポリマーよりも高温側にシフトし、ヒステリシスが小さくなることがわかった。ヒステ



リシスをメゾ 2 連子の平均連鎖長に対してプロットしたところ、良い相関が見られた。以上の結果より、メゾ 2 連子が連なるにつれて降温時の相転移温度が低温側にシフトすることがわかった。これは、3 種類の立体規則性ポリマーが合成できて初めて得られる結果である。

③シンジオタクチックポリ(*N*-*iso*プロピルアクリルアミド)水溶液の相転移挙動を調べた。*r*<sup>2</sup> 連子 64% まではポリ(*N*-*iso*プロピルアクリルアミド)水溶液と同様の傾向を示したが、さらに立体規則性が高くなると相転移の高い協同性を保ったままヒステリシスが少なくとも 10°C より大きくなることがわかった。このような現象を合成高分子の立体規則性を変化させるだけで達成した初めての例である。



④3-メチル-3-ペンタノール存在下、トルエン中低温で *N*-*iso*プロピルアクリルアミドと *N*-*iso*プロピルアクリルアミドのラジカル共重合を行い、シンジオタクチックコポリマーを合成し、得られたコポリマーの相転移挙動を調べた。*N*-*iso*プロピルアクリルアミド単位を 10% 以上含む共重合体では小さなヒステリシスしか観測されなかったが、10% よりも少なくなると不連続的にヒステリシスが大きくなることがわかった。共重合モノマー分布がベルヌーイ統計に従うと仮定すると、*N*-*iso*プロピルアクリルアミドが 10 以上連なると大きなヒステリシスが観測されることがわかった。

(3)

①多量の *N*-*iso*プロピルアクリルアミドと少量のエチレングリコールジメタクリレートラジカル共重合を、多量の開始剤 (2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル) 存在下トルエン中 70°C で行くと、ポリ(*N*-*iso*プロピルアクリルアミド)をセグメントとする高分岐ポリマーが得られることを見出した。ヘキサメチルホスホラミドを添加し、重合温度を -40°C に下げて高圧水銀ランプによる UV 照射で重合を開始させると、ポリ(*N*-*iso*プロピル

アクリルアミド)セグメントの立体規則性をアタクチックからシンジオタクチックに規制できることを見出した。また、低温で得られたポリマーには開始剤の不均化反応によって生成したメタクリル酸メチルもわずかに組込まれたが、開始剤を 2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルから  $\alpha$ -プロモイソ酪酸メチル/ビス(トリブチルスズ)に変えることで、不均化反応が抑制できることを見出した。

②ヨウド酢酸エチル/シクロペンタジエンル鉄ジカルボニルダイマー/ヨウ素を開始剤とし、低温で *N*-*iso*プロピルアクリルアミドの重合を行ってもポリマーは得られなかったが、UV 照射を行うとポリマーが得られることを見出した。また、3-メチル-3-ペンタノールを添加すると、30 分で重合はほぼ定量的に進行し、得られたポリ(*N*-*iso*プロピルアクリルアミド)のシンジオタクチシチーも増加した。NMR を用いた解析から、得られたポリマーは開始末端に酢酸エチル断片、停止末端にヨウ素を有することがわかった。また、分子量分布はやや広いものの、モノマーとヨウド酢酸エチルの仕込み比から算出した分子量と末端基定量法で求めた分子量が比較的よい一致を示した。このことから、本重合系はリビング重合的に進行し、得られるポリマーの分子量をある程度制御できることがわかった。

③イソプロピルアルコール存在下、連鎖移動剤に *S*-ドデシル-*S'*-( $\alpha,\alpha'$ -ジメチル- $\alpha''$ -酢酸)トリチオカルボネート、開始剤に 2,4,6-トリメチルペンゾイルジフェニルホスフィンオキシドもしくは 2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルを用いて、トルエン中 -20°C で UV-LED(375nm)を照射して *N*-*iso*プロピルアクリルアミドの重合を行なった。UV-LED には砲弾型 LED(41 灯)を用いた。382nm に極大吸収をもつ 2,4,6-トリメチルペンゾイルジフェニルホスフィンオキシドを開始剤に用いると約 20% で収率がほぼ一定となり、363nm に極大吸収を持つ 2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルを開始剤に用いると約 40% で収率がほぼ一定となった。2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルを開始剤に用いて得られたポリマーの分子量は理論分子量と比較的近い値であり、分子量分布の指標である  $M_w/M_n$  も 1.4 付近となったことから、擬リビング重合的な挙動を示したと考えられる。一方、UV-LED の代わりに高圧水銀灯を光源に用いて同様の重合を行なったところ、時間とともに収率および得られたポリマーの分子量が増加した。このことから、光源として高圧水銀灯を用いれば光開始立体特異性 RAFT 重合も可能であることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1. T. Hirano, T. Kamikubo, Y. Okumura, Y. Bando, R. Yamaoka, T. Mori, K. Ute  
Heterotactic-specific radical polymerization of *N*-isopropylacrylamide and phase transition behavior of aqueous solution of heterotactic poly(*N*-isopropylacrylamide)  
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 査読有, 47, 2009. in press.
2. T. Hirano, S. Masuda, S. Nasu, K. Ute, T. Sato  
Syndiotactic-specific radical polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide in the presence of tartrates: a proposed mechanism for the polymerization  
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 査読有, 47, 2009, 1192-1203.
3. T. Mori, T. Hirano, A. Maruyama, Y. Katayama, T. Niidome, Y. Bando, K. Ute, S. Takaku, Y. Maeda  
Syndiotactic poly(*N-n*-propylacrylamide) shows highly cooperative phase transition  
Langmuir., 査読有, 25, 2009, 48-50.
4. M. Koyama, T. Hirano, K. Ohno, Y. Katsumoto  
Molecular understanding of the UCST type phase separation behavior of a stereocontrolled poly(*N*-isopropylacrylamide) in bis(2-methoxyethyl) ether  
J. Phys. Chem. B, 査読有, 112, 2008, 10854-10860.
5. T. Hirano, T. Miyazaki, K. Ute  
Synthesis of Heterotactic and Syndiotactic Polyacrylamides via Stereospecific Radical Polymerization of *N-tert*-Butoxycarbonylacrylamide in the Presence of Fluorinated Alcohols  
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 査読有, 46, 2008, 5698-5701.
6. T. Hirano, K. Nakamura, T. Kamikubo, S. Ishii, K. Tani, T. Mori, T. Sato  
Hydrogen-bond-assisted syndiotactic-specific

radical polymerization of *N*-alkylacrylamides: the effect of the *N*-substituents on the stereospecificities and unusual large hysteresis in the phase-transition behavior of aqueous solution of syndiotactic poly(*N-n*-propylacrylamide)  
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 査読有, 46, 2008, 4575-4583.

7. T. Hirano, S. Masuda, T. Sato  
Hydrogen-bond-assisted syndiotactic-specific radical polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide in the presence of tartrates  
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 査読有, 46, 2008, 3145-3149.
8. T. Hirano, T. Kamikubo, Y. Fujioka, T. Sato  
Hydrogen-bond-assisted syndiotactic-specific radical polymerization of *N*-isopropylacrylamide: the solvent effect on the stereospecificity  
Eur. Polym. J., 査読有, 44, 2008, 1053-1059.
9. T. Hirano, H. Ishizu, T. Sato  
Metal-free isotactic-specific radical polymerization of *N*-isopropylacrylamide with pyridine *N*-oxide derivatives: the effect of methyl substituents of pyridine *N*-oxide on the isotactic-specificity and the proposed mechanism for the isotactic-specific radical polymerization  
Polymer, 査読有, 49, 2008, 438-445.
10. T. Hirano, T. Kamikubo, Y. Okumura, T. Sato  
Heterotactic poly(*N*-isopropylacrylamide) prepared via radical polymerization in the presence of fluorinated alcohols  
Polymer, 査読有, 48, 2007. 4921-4925.

[学会発表] (計 2 4 件)

1. 那須 翔, 平野 朋広, 右手 浩一  
水素結合を利用した *N*-イソプロピルアクリルアミドの立体特異性ラジカル重合-液体クロマトグラフィを用いた立体規則性分布の解析-  
第 1 3 回高分子分析討論会, 平成 2 0 年 1

- 1月27日, 名古屋国際会議場
2. 皆川 綾子, 前田 朋子, 四方 俊幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の水和におよぼす立体規則性の影響  
第56回レオロジー討論会, 平成20年10月8日, 新潟コンベンションセンター
  3. 板東 洋一, 中村 公彦, 平野 朋広, 森 健, 丸山 厚, 右手 浩一  
シンジオタクチックポリ(*N-n*-プロピルアクリルアミド)の合成と相転移の協同性  
第57回高分子討論会, 平成20年9月25日, 大阪市立大学
  4. 前田 朋子, 皆川 綾子, 四方 俊幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の水和におよぼす立体規則性の影響  
第57回高分子討論会, 平成20年9月25日, 大阪市立大学
  5. 平野 朋広, 山岡 竜介, 宮崎 誉将, 上窪 貴裕, 右手 浩一  
アクリルアミド誘導体のラジカル重合-フッ素化アルコールを用いた立体特異性制御  
第57回高分子討論会, 平成20年9月25日, 大阪市立大学
  6. 山岡 竜介, 宮崎 誉将, 平野 朋広, 右手 浩一  
*N*-ブトキシカルボニルアクリルアミドのヘテロタクチックおよびシンジオタクチック特異性ラジカル重合  
第57回高分子討論会, 平成20年9月25日, 大阪市立大学
  7. 那須 翔, 平野 朋広, 右手 浩一  
水素結合を利用した *N*-イソプロピルアクリルアミドの立体特異性ラジカル重合-液体クロマトグラフィーを用いた立体規則性分布の解析  
第57回高分子学会年次大会, 平成20年5月28日, パシフィコ横浜
  8. 平野 朋広, 宮崎 誉将, 右手 浩一  
*N*-ブトキシカルボニルアクリルアミドのラジカル重合を経由した立体規則性ポリ
  - アクリルアミドの合成  
第57回高分子学会年次大会, 平成20年5月28日, パシフィコ横浜
  9. 平野 朋広  
*N*-イソプロピルアクリルアミドの立体特異性ラジカル重合-水素結合性錯体の構造と立体特異性との関係-  
高分子学会 08-1NMR 研究会, 平成20年5月16日, 東京工業大学
  10. 平野 朋広, 上窪 貴裕, 中村 公彦, 右手 浩一  
アルコールと水素結合で錯形成した *N*-アルキルアクリルアミドの立体特異性ラジカル重合  
第56回高分子討論会, 平成19年9月21日, 名古屋工業大学
  11. 宮崎 誉将, 平野 朋広, 右手 浩一  
ルイス塩基存在下でのイミド基を有するモノマーのシンジオタクチック特異性ラジカル重合  
第56回高分子討論会, 平成19年9月19日, 名古屋工業大学
  12. 板東 洋一, 平野 朋広  
光開始による *N*-イソプロピルアクリルアミドのシンジオタクチック特異性ラジカル重合  
第56回高分子学会年次大会, 平成19年5月29日, 京都国際会館
  13. 中村 公彦, 谷 香奈見, 平野 朋広  
アルコールまたはルイス塩基存在下での *N*-アルキルアクリルアミドの立体特異性ラジカル重合  
第56回高分子学会年次大会, 平成19年5月29日, 京都国際会館
  14. 平野 朋広, 石津 秀朗  
水素結合を利用した *N*-アルキルアクリルアミドのイソタクチック特異性ラジカル重合-ピリジン *N*-オキシド誘導体を用いた立体制御  
第56回高分子学会年次大会, 平成19年5月29日, 京都国際会館
  15. 勝本之晶, 小山美沙緒, 平野 朋広  
立体制御された poly(*N*-isopropylacrylamide)

- の有機溶液中における局所構造と物理ゲル化  
第56回高分子学会年次大会, 平成19年5月30日, 京都国際会館
16. 宮崎 誉将, 平野 朋広  
アクリルアミド誘導体のラジカル重合系における水素結合を介した立体制御  
第56回高分子学会年次大会, 平成19年5月29日, 京都国際会館
17. 那須 翔, 升田 周平, 平野 朋広  
酒石酸エステル存在下における *N,N*-二置換アクリルアミドの立体特異性ラジカル重合  
第56回高分子学会年次大会, 平成19年5月29日, 京都国際会館
18. 辰巳 和也, 佐藤 勇一郎, 葉名 李果, 平野 朋広  
酒石酸エステル存在下でのビニルモノマーの立体特異性ラジカル重合  
第56回高分子学会年次大会, 平成19年5月29日, 京都国際会館
19. 上窪 貴裕, 平野 朋広  
アルコール存在下における *N*-イソプロピルアクリルアミドの立体特異性ラジカル重合  
第56回高分子学会年次大会, 平成19年5月29日, 京都国際会館
20. 小山 美沙緒, 奥村 雄也, 平野 朋広, 田中 丈幸, 勝本 之晶  
立体制御された poly(*N*-isopropylacrylamide) の溶液中における局所構造  
第55回高分子討論会, 平成18年9月21日, 富山大学
21. 平野 朋広, 上窪 貴裕  
*N*-イソプロピルアクリルアミドのヘテロタクチック特異性ラジカル重合  
第55回高分子討論会, 平成18年9月20日, 富山大学
22. 宮崎 誉将, 平野 朋広  
*N*-アセチルアクリルアミドのラジカル重合 -水素結合を利用した立体制御-  
第55回高分子討論会, 平成18年9月20日, 富山大学
23. 藤岡 靖弘, 平野 朋広, 佐藤 恒之  
ヘキサメチルホスホラミド存在下での *N*-イソプロピルアクリルアミドのシンジオタクチック特異性ラジカル重合における溶媒効果  
第55回高分子討論会, 平成18年9月20日, 富山大学
24. 石津 秀朗, 平野 朋広, 佐藤 恒之  
ピリジン *N*-オキシド誘導体存在下での *N*-アルキルアクリルアミドのラジカル重合 -水素結合を利用した立体制御-  
第55回高分子討論会, 平成18年9月21日, 富山大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平野 朋広

(HIRANO TOMOHIRO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス  
研究部・准教授

研究者番号：80314839