

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05593

研究課題名(和文) 脱カルボニル反応によるラジカル重合停止反応の機構解析と合成応用

研究課題名(英文) Decarbonylative reaction for mechanism study and synthetic applications of termination reaction in radical polymerization

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では脱カルボニルのラジカル生成反応を用いたラジカル停止反応機構の研究を行った。この反応の特徴は生じる副生成物が一酸化炭素のみであり、これに由来する停止反応への影響がない点である。モノマーの重合末端を模したカルボニル化合物前駆体より、ラジカル停止反応の実施に有効な効率の良い拡散ラジカル生成が行えることを明らかにした。停止反応についての一連の温度および溶媒粘度効果を検討することでこれら反応条件が機構に与える効果を明らかにした。我々がこれまでに提唱した機構に一致する結果であり、これがラジカル停止反応機構の一般則であることを強く示唆した。

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プラスチックなど高分子の生産に広く用いられる合成反応である。本研究ではこの反応の要素の中でも最終的に高分子の分子構造を決定する重要な要素である重合停止反応の機構(反応の仕組み)の解明を、新規なカルボニル化合物の光反応を用いる手法にて行った。反応機構(反応の仕組み)について詳細な知識が得られたことは、ラジカル重合反応を利用した高分子合成の効率化や改善に貢献する。

研究成果の概要(英文)：The mechanism of the termination reaction in radical polymerization was investigated using photo-induced decarbonylative radical reaction of carbonyl compounds. The advantage of this reaction is the fact that the only byproduct, CO, does not affect the termination reaction. The efficient radical generation was confirmed for carbonyl compounds mimicking the propagating chain end structure. Importantly, decarbonylation reaction generated diffused radicals, which is suitable for the study of radical termination. Experiments of temperature and viscosity variations revealed the relationship between these condition factors and termination mechanism. The result was consistent with the mechanism we have proposed, and strongly suggested that this is the general mechanism of radical termination independent of radical precursors.

研究分野：高分子化学

キーワード：ラジカル重合反応 ラジカル反応 反応機構 停止反応 光反応 カルボニル化合物 反応選択性 粘度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

(1) ラジカル重合反応・停止反応のメカニズム

ラジカル重合反応は開始、成長、停止の主な3つの反応段階からなる。このうち停止反応は最終的にポリマーの分子量や末端構造を決定する反応である。したがって、そのメカニズムを正確に理解することがラジカル重合において目的のポリマーを得ることや、重合反応条件を設計するときに必要な。ラジカル重合停止反応の主として重合末端の炭素ラジカル同士の反応であり、二つの重合末端ラジカルがラジカル結合する結合反応経路と二つの重合末端ラジカル間での水素原子のやり取りがある不均化反応経路の二つが存在する。結合反応ではポリマー二量体が生成し、不均化反応では末端水素化ポリマーと末端脱水素化ポリマー(末端不飽和ポリマー)が等数生成する。したがって、反応メカニズムの理解の本質はこれらの二つの反応経路の選択性と選択性に与える要因を明らかにすることである。

ラジカル重合停止反応のメカニズム、すなわち結合と不均化の選択性に関する研究は1960年代にはすでに始まっており、様々な研究方法による解析が行われてきた。しかし各モノマーについての選択性や選択性に対する温度や溶媒、分子量の効果などは、一部を除き明確にされていることは少なかった。近年になり、我々は精密ラジカル重合反応とラジカル停止反応を組み合わせた新しい停止反応機構の研究方法を提案した。すなわち、分子量や末端構造など構造制御されたポリマーラジカルを選択的に作り、その反応生成物の分析によって反応機構を決定する方法である。この手法により、代表的なラジカル重合性モノマーの重合停止反応での選択性や、選択性における温度や溶媒、分子量の効果を明らかにすることに成功した。とくに、反応環境としては粘度、より正確にはラジカルの運動性が最も重要な要因の一つであることを明らかにした。

(2) 新しいラジカル反応での研究の必要性

有機テルル化合物を用いる反応手法は、有機テルル化合物が重合制御と効率的なラジカル生成反応に用いることが可能であることを巧みに利用した方法である。しかし一方で、明らかにしたラジカル停止反応の選択性や温度、粘度などの効果がこれまでの常識を変えるものであったため、反論も生じた。必ずしも有機テルル化合物の反応性が広く理解されているわけではないことが恐らく理由で、明らかにしたラジカル停止反応の機構にはラジカル前駆体である有機テルル基に由来する反応が関与しているため、一般的な停止反応機構ではないという反論である。この反論には実験にもとづかない推論や実験手法と結果の誤認などが含まれているため重要性は低かったが、高分子化学研究者に広く受け入れられるには我々が示した実験事実が十分ではないことを示唆した。

2. 研究の目的

上記の背景を受け、本研究ではラジカル停止反応研究において副反応や副生成物を生じないクリーンなラジカル反応を用いることで、停止反応のメカニズム解明を確実にすることを目的とした。本研究ではカルボニル化合物の光励起による脱カルボニルラジカル生成反応に着目した。この反応の特徴は安定な原料化合物のUV照射による活性化によりラジカルを生成する点であり、さらに反応により生じる副生成物は一酸化炭素のみであるため、副生成物に由来する停止反応機構への影響が無い点である。したがって、この反応を用いて停止反応の選択性や温度依存性、粘度依存性などを明らかにすることにより、停止反応の機構を結論づけられると期待された。

一方で、カルボニル化合物の光励起による脱カルボニルラジカルを利用したラジカル停止反応(ラジカル間の反応)の例はこれまでにFischerやTannerらによる単純なアルキルラジカルの研究しか存在しなかった。そのため、本反応がラジカル重合性モノマーの重合末端構造を模したラジカルの発生やその反応解析に適するができるかどうかは自明ではなかった。したがって、本研究ではラジカル重合停止反応解析に適したカルボニル化合物の合成、その反応性の検討、およびそれを用いた停止反応機構の分析を目的とする。さらに、選択的な結合選択的ラジカル停止反応は合成反応としても有用であるため、この反応の利用可能性についても検討を行うことにした。

3. 研究の方法

ラジカル重合での成長末端構造を模した、あるいはその構造をもつカルボニル化合物を新規に合成し、その反応性の確認およびその反応を利用したラジカル停止反応を実施した。得られた化合物のNMRおよびGPC分析により停止反応の選択性を決定した。この実験方法を基本とし、異

なる温度、溶媒、粘度、分子量など様々な反応条件および分子構造条件を変化させて反応選択性を調べた。また合成反応としての応用として、中央カルボニル化ポリマーの結合選択的ラジカル反応を試験した。詳しくは下記4．研究成果にて示す。

4．研究成果

(1) 重合末端構造を模したケトン化合物の脱カルボニルラジカル反応

目的化合物であるスチレン重合末端を模したカルボニル化合物 **1-a** とメチルメタクリレート重合末端を模したカルボニル化合物 **1-b** の合成はそれぞれ対応する前駆体であるカルボニル化合物 **1-c** または **1-d** に対してジメチル化または2段階のテトラメチル化を行うことにより合成した (Figure 1)

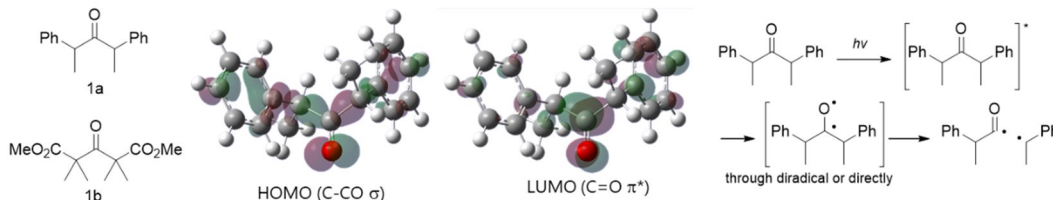


Figure 1. 重合末端型カルボニル化合物、分子軌道、およびラジカル生成反応

合成された **1-a** と **1-b** はともに 300 nm 付近の UV 領域に弱い禁制遷移の吸収帯を持ち、TD-DFT 計算によりこれが C-CO の軌道から C=O の軌道への遷移に対応する励起であることが示唆された (Figure 1)

これらの重合末端を模したカルボニル化合物は光反応によりラジカルを効率よく生じることが UV 照射実験により確認した。光源として高圧水銀ランプまたは 280 nm の UV-LED を用い、過剰量の tBuSH 存在下でスチレン型カルボニル化合物 **1-a** に光照射を行うと、**1-a** は速やかに消費されるとともに単一の生成物としてエチルベンゼンが生成した。エチルベンゼンのみが生じたことは、脱カルボニルのラジカル生成反応により選択的に拡散ラジカルが生じたことを示す。これらの反応の特徴は **1-b** についても同様であった。

(2) 脱カルボニルラジカル反応を用いた停止反応機構解明

スチレン重合末端構造を模したカルボニル化合物 **1-a** の光反応では約 90% の結合選択性が見られた (Figure 2)。さらに **1-a** の光反応を反応温度を変えて行うと反応温度の上昇にともなって結合反応の選択性が増大した。温度と選択性の関係は Eyring プロット上でよい直線性を示した。溶媒を一連の粘度が異なる溶媒として反応をおこなったところ、粘度の増加に伴い不均化の選択性が増大した (Figure 3)。脱カルボニル反応で生じるラジカルモデル化合物であるエチルベンゼンの溶液を各反応溶媒を用いて作成し、エチルベンゼンの拡散係数を NMR DOSY 測定により求めた。拡散係数の逆数と停止反応の選択性は、溶媒の種類 (ベンゼンまたはベンゼンとポリエチレングリコールの混合物) によらず一定の相関曲線を示した (Figure 3)。同様の相関関係は、拡散係数と DFT 計算により得られた分子体積および Einstein-Stokes の式より得られた分子論的な粘度 (ミクロ粘度) と反応選択性の間にも見られた。MMA 重合末端型ラジカルを生成する **1-b** についても、同様に選択性、温度、粘度の効果はこれまで有機テルル化合物またはアゾ化合物を用いて我々が示したものと一致することが確認できた。

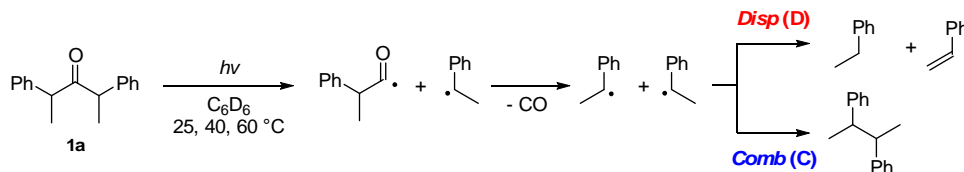


Figure 2. スチレン重合末端型カルボニル化合物を用いた脱カルボニルのラジカル停止反応

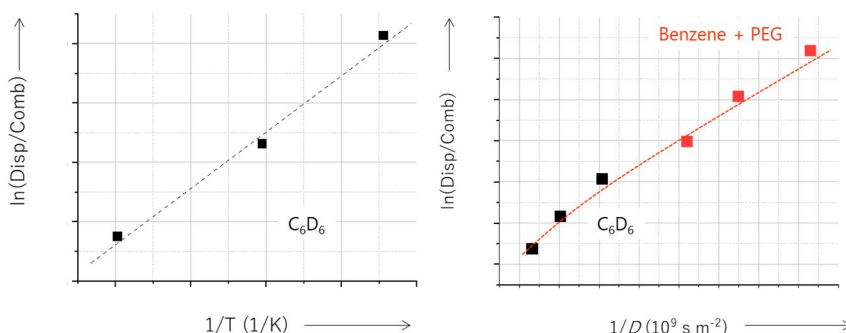


Figure 3. 1a を用いた停止反応の選択性での温度効果（左）と粘度効果（右）。粘度依存性はモデル分子の拡散係数にて表した。

これらの結果はこれまでに有テルル化合物、およびアゾ化合物を用いて明らかにしてきた停止反応選択性と溶媒粘度あるいはラジカル分子の拡散性の関係と一致するものであり、したがって、高い一般性を持つラジカル停止反応の機構が示唆された。すなわち (1) 拡散ラジカルの停止反応選択性は前駆体に寄らない。(2) 粘度増加や温度低下など分子運動性が低下することにより不均化反応が増大する。(3) 分子の拡散係数が運動性を表すユニバーサルな指標として用いられる。

(3) ポリマー型ケトン化合物の脱カルボニルラジカル反応

MMA 重合末端を模したカルボニル化合物構造を持つ対称型二臭素化合物を重合開始化合物 **3a** として合成し、これを用いた MMA の ATRP によりカルボニル基を中心として対称構造を持つ PMMA **3b** を合成した (Figure 4)。この化合物の光反応によりポリマーラジカルが生じることを確認したのちに、ポリマー単独での反応による PMMA 末端ラジカルの停止反応選択性分析、およびイソプレンまたはスチレンを添加剤として用いた挿入的ラジカル結合反応を検討した。

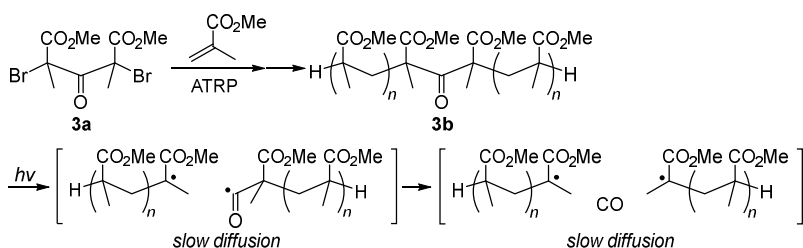


Figure 4. ポリマー型ケトン化合物の合成と脱カルボニルラジカル反応の推定反応機構

チオールを用いたラジカルトラップ反応により、**3b** からの PMMA 末端ラジカル生成を確認した。一方で、**3b** 単独でのラジカル反応およびイソプレンまたはスチレン存在下でのラジカル反応ではいずれも結合反応の割合が予想より大幅に低かった。これは脱カルボニル反応により生成したポリマー末端ラジカルが非常に近接していることに関係すると予想される。脱カルボニルラジカル反応によるポリマー間ラジカル反応については反応条件やポリマー構造についての課題が未だ多く、同様に本反応を選択的なラジカル結合反応として用いる手法についても反応条件には改良が必要である。

(4) アクリロニトリルの重合停止機構と拡散係数による分析

アクリロニトリルの停止反応では、従来、結合に CC 結合と CN 結合の二種類が存在し不均化を含めた 3 つの生成物への経路があることが考えられていたが、実験的証拠に乏しかった。有機テルル化合物を用いたアクリロニトリル重合末端のモデルラジカルおよびポリマー末端ラジカルの反応を実施することで停止反応の経路および反応選択性を明らかにした。(Figure 5)。極性効果により CN 結合の割合が決まり、つづいて CC 結合か不均化かの割合が粘度に依存して決まることを見出した。粘度の効果はモデル化合物の拡散係数によりよくあらわされた。

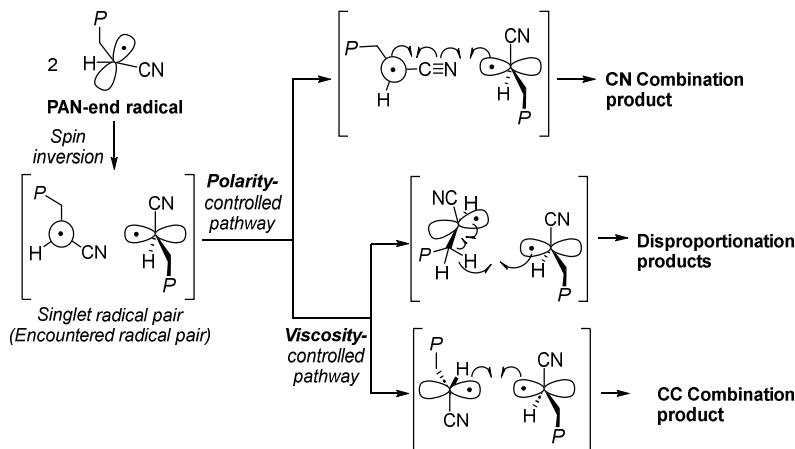


Figure 5. アクリロニトリル重合末端ラジカルの停止反応機構

(5) 結論

脱カルボニルラジカル生成反応を用いたラジカル停止反応機構の研究を示した。本反応は

高粘度溶媒中においても重合末端のモデルラジカルを拡散ラジカルとして生成できる有効な方法である。反応選択性は温度や溶媒の変化による粘度増加により不均化選択性が増加する傾向が見られ、これらはテルルやアゾ化合物を用いて得られた結果とよく一致した。したがって、モノマーあるいはポリマー末端ラジカルの構造ごとの選択性や、選択性に対する粘度の効果は、ラジカル前駆体に寄らない停止反応機構の本質的特徴であることが証明された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Li Xiaopei, Ogihara Tasuku, Kato Tatsuhisa, Nakamura Yasuyuki, Yamago Shigeru	4. 巻 54
2. 論文標題 Evidence for Polarity- and Viscosity-Controlled Pathways in the Termination Reaction in the Radical Polymerization of Acrylonitrile	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4497 ~ 4506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00158	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Xiaopei, Kato Tatsuhisa, Nakamura Yasuyuki, Yamago Shigeru	4. 巻 94
2. 論文標題 The Effect of Viscosity on the Coupling and Hydrogen-Abstraction Reaction between Transient and Persistent Radicals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 966 ~ 972
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200398	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中村泰之
2. 発表標題 脱カルボニル反応を用いたラジカル重合反応停止機構の研究
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------