

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750111

研究課題名(和文) 環状ビニルポリマーの新規合成法の開発

研究課題名(英文) Development of New Method Providing Macrocylic Vinyl Polymers

研究代表者

鳴海 敦(NARUMI ATSUSHI)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60443975

研究成果の概要(和文):

アジド基とアセチレン基を有するアルコキシアミン誘導体を合成し、続いてアジド/アルキン-クリック反応により分子内に環状構造を導入した。次に得られた環状アルコキシアミン誘導体を NMP 開始剤とするスチレンの重合を行った (NMP: 安定ニトロキッドによる制御ラジカル重合)。生成物および生成物を開環したサンプルの分子量測定などから、本重合反応が大環状のビニルポリマーを環拡大重合機構により生成する系であることが支持された。

研究成果の概要(英文):

Alkoxyamine derivatives featuring both azido and acetylene groups were prepared and subsequently tethered by intramolecular azide/alkyne-'click'-reactions. The obtained cyclic alkoxyamine derivatives were used for the initiators for the nitroxide-mediated controlled radical polymerization (NMP) of styrene (St). Polymerization products were characterized in terms of their molecular weights, indicating that the ring-expansion "vinyl" polymerization occurred to generate macrocyclic polystyrenes.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：大環状ポリマー、リングポリマー、アジド/アルキン-クリック反応、制御ラジカル重合、ラジカル環交差反応

1. 研究開始当初の背景

大環状ポリマーの合成は以前から重要な研究とされてきたが、近年特に大きな注目を集めている。例えば、Scappacher と Deffieux は「大環状コポリマーブラシ」を精密に合成し、それらが選択溶媒中で超分子チューブへと自己組織化することを報告している。この

報告を含め、大環状のビニルポリマーを合成するには、リビング重合により末端構造が明確な鎖状ポリマーを合成し、続いてその両末端を何らかの化学反応により閉環するという「閉環法」が一般的である。大環状ポリマーの合成法にはポリマーの閉環を必要としない「環拡大重合法」もある。環状ルテニウム開始剤によるシクロオクテンの開環メタ

セシス重合などがその代表例である。しかしスチレンやアクリレートなどの汎用のビニルポリマーの環拡大重合については実験例がほとんど報告されていなかった。

2. 研究の目的

以上を背景として、本研究では、大環状のビニルポリマーを環拡大重合機構により生成する系を開発することを目的とした。それを達成する潜在的な系として安定ニトロキシドによる制御ラジカル重合 (NMP) に注目した。この方法では C-ON 結合を含む「アルコキシアミン誘導体」が開始剤に用いられる。一般にアルコキシアミン誘導体を開始剤に用いたビニルモノマーの重合は (i) ~ (iv) の順に進みリビングポリマーを与えることが知られる。

- (i) アルコキシアミンの C-ON 結合が熱による均一開裂を起こす。
- (ii) 重合活性ラジカルと重合不活性な安定ニトロキシドラジカルを生成する。
- (iii) 重合活性ラジカルがビニルモノマーに付加する。
- (iv) 重合活性ラジカルと安定ニトロキシドラジカルが再結合する (ドーマント種となる)。

生成ポリマーはリビングポリマーであり -および -末端はどちらも開始剤に由来の構造となる。そこで重合後にポリマーの -および -末端となる部位を環で連結したアルコキシアミン誘導体すなわち「環状 NMP 開始剤」を合成し、それを用いたビニルモノマーの重合について実験的な知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 環状 NMP 開始剤の合成

重合後にポリマーの -および -末端となる部位にそれぞれアジド基およびアセチレン基を導入したアルコキシアミン誘導体 1 を合成し、続いてアジド/アルキン-クリック反応により分子内環化した。

(2) 重合

環状 NMP 開始剤 2 によるスチレン (St) の重合を 125 °C で行い、生成物 3 のキャラクタリゼーションを行った。

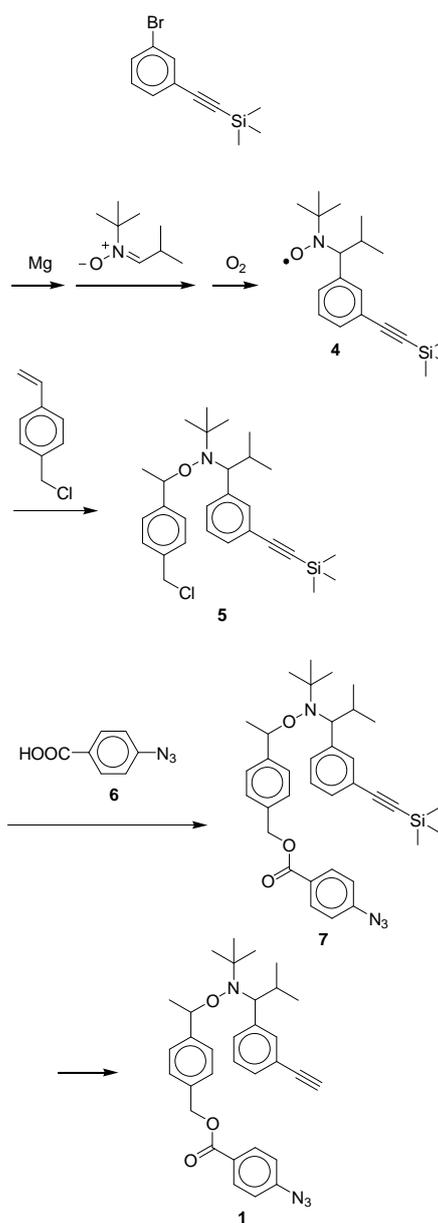
4. 研究成果

(1) 環状 NMP 開始剤の合成

環状 NMP 開始剤の前駆体である化合物 1 は Scheme 1 に示す経路で合成した。(2-(3'-ブromoフェニル)エチニル)トリメチルシランをグリニャール試薬に変換し、ニトロ誘導

体と反応させた。得られたニトロキシドラジカル誘導体 4 を (R,R)-(-)-N,N'-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチルサリチリデン)-1,2-シクロヘキサジアミノマンガン(III)クロリド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、および水素化ホウ素ナトリウムを用いてクロロメチルスチレンと反応し、クロロメチル基と TMS で保護したアセチレンを有するアルコキシアミン 5 を得た。続いて 5 に 4-アジドベンゾエートをヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 中、炭酸セシウムを用いて反応し、TMS で保護したアセチレンを有するアルコキシアミン 7 を得た。その後 TMS 基をテトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF) を用いて除去し、目的物である鎖状前駆体 1 を得た。

続いて 1 の環化反応を行った (Scheme 2)。反応はヘキサフルオロりん酸テトラキス(A



Scheme 1

セトニトリル)銅(I)、*N*-エチルジイソプロピルアミン (DIPEA)、およびトリス(ベンジルトリアゾリルメチル)アミン (TBTA)をそれぞれ触媒、塩基、および反応促進剤に用いてDMF中、高希釈条件下で行った。TLCにより1 ($R_f = 0.39$, ヘキサン/ジクロロメタン = 1:1) が消費されたのを確認した後、反応混合物をエバポレートし、残さをカラムクロマトグラフィーで精製し、フルオロアルコールに可溶性生成物 **2** ($R_f = 0.31$, ヘキサン/酢酸エチル = 4:1) を収率 19.0% で得た。生成物 **2** は、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール- d_2 中での NMR、IR、および MALDI-TOF MS 測定の結果から、ターゲットとする環状アルコキシアミンであることが示された。ただし **2** は少量の環化二量体を含んでいた。

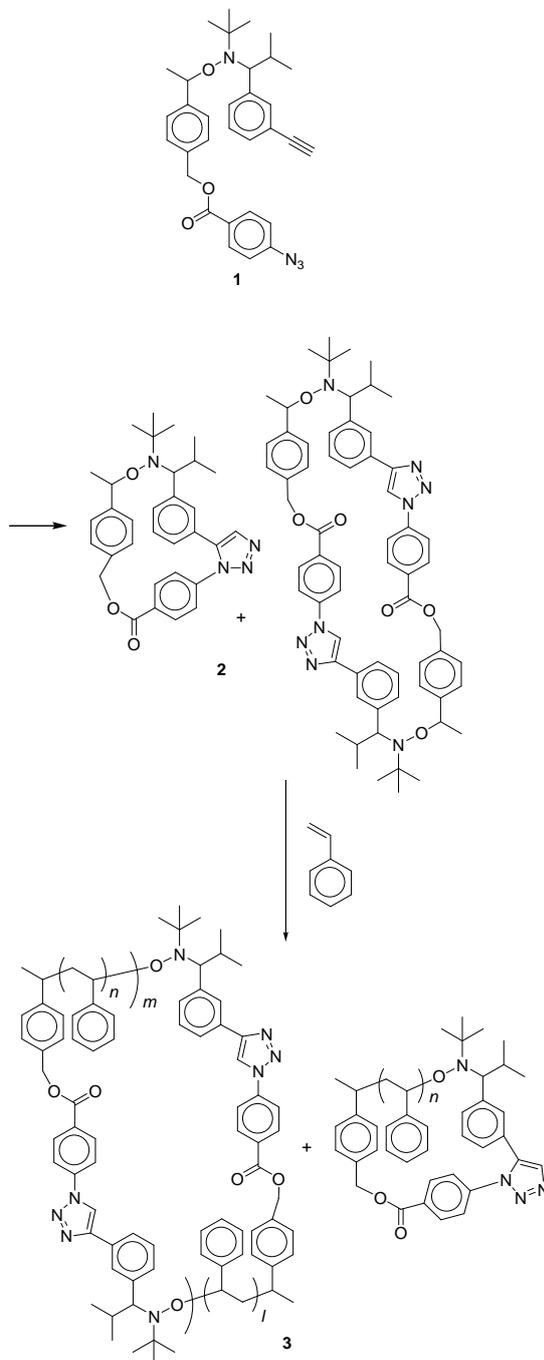
(2) 重合

環状 NMP 開始剤 **2** によるスチレン (St) の塊状重合を 125 °C で行った。しかし、重合温度においても **2** は St に溶解せず、重合は不均一系で進行した。そこで比較的高沸点のフルオロアルコールである 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-フェニル-2-イソプロパノール (HFPP) を溶媒に用いることにした。まず、HFPP の使用が本重合系に影響をあたえるか否かを調べるために、**5** による St の HFPP 中での重合について検討を行った。モノマーと開始剤の仕込みのモル比 ($[M]/[I]$) が 50:1 の重合は収率 49.9% でポリスチレン (PSt) を与えた。生成物の数平均分子量 (M_n) および数平均分子量 (M_w/M_n) はそれぞれ 3400 g mol⁻¹ および 1.11 であった。このことから HFPP の使用は制御ラジカル重合に影響を及ぼさないことがわかった。

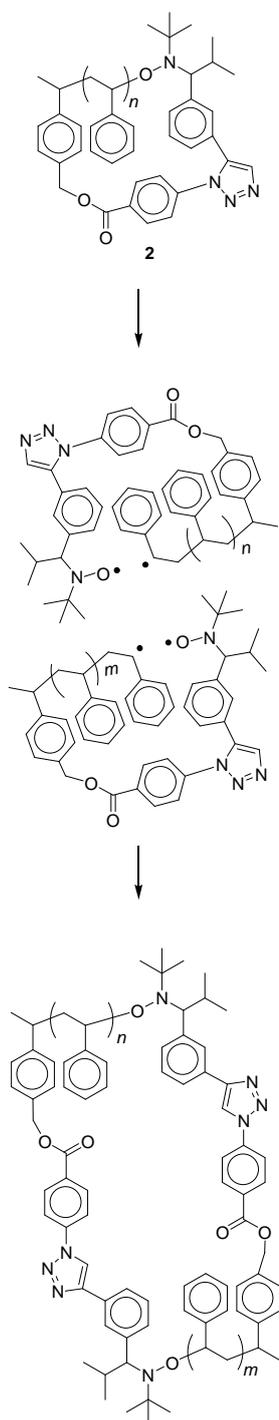
次に同様の条件で環状 NMP 開始剤 **2** の重合を行った。PSt が収率 46.3% で得られ、この値は上記に近かった。しかし、生成物の分子量に関しては非常に大きな違いがあることがわかった。環状 NMP 開始剤 **2** を用いて得られた PSt の SEC クロマトグラムはメインのピークの他に低分子量側に肩が観測された (M_n および M_w/M_n はそれぞれ 15 800 g mol⁻¹ および 2.62 であった)。メインのピークおよび低分子量側の肩のピークトップに対応する分子量 (M_p) は、それぞれ 37 000 g mol⁻¹ and 3700 g mol⁻¹ およびであった。3700 g mol⁻¹ は開始剤由来のユニットを含む環状 PSt の理論分子量 2935 g mol⁻¹ に近い値であった。また、メインのピークの M_p は 37 000 g mol⁻¹ であることから、環状 NMP 開始剤 **2** を用いた系では分子量が非常に大きなポリマーを生成することが示された。

$[M]/[I]$ を 200:1 とした場合の重合でも同様の結果が得られた。収率 45.7% で M_n および M_w/M_n が 52 200 g mol⁻¹ および 2.35 の PSt

が得られた。メインピークおよび肩の M_p の値はそれぞれ 121 000 g mol⁻¹ および 8500 g mol⁻¹ であった。したがって $[M]/[I]$ 値を増加させると生成ポリマーの分子量が増加することが示された。 $[M]/[I]$ を 1000:1 にすると M_n および M_w/M_n がそれぞれ 65 300 g mol⁻¹ および 2.75 の PSt が得られた。メインピークおよび肩の M_p の値はそれぞれ 147 000 および 10 000 g mol⁻¹ であった。以上より、環状開始剤を用いた系では、鎖状開始剤の系では生じない反応 (もしくは鎖状開始剤の系では顕著に現れない) 反応が生じることが

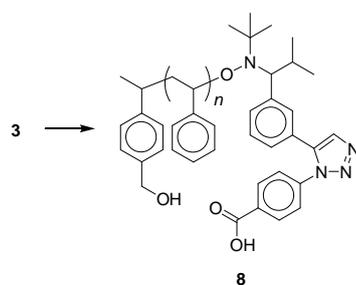


Scheme 2



Scheme 3

示唆された。一方で NMR および IR スペクトル測定より生成物は環状開始剤由来のユニットを含む PSt であることが示された。以上より本重合系では St の環拡大重合が進行し環状 PSt が生成したと考えた。さらに「開裂により生じた安定ラジカル」が「他のポリマー鎖の成長活性ラジカル」と再結合するラジカル環交差反応が併発することで、分子量が非常に大きな環状 PSt が生成したと考えた。



Scheme 4

生成物の MALDI-TOF MS では環化ポリスチレンの $[M + Na]^+$ に相当する一連のピークが観測され、上記のことが支持された。しかし高分子量体の主生成物に相当するピークは観測されなかった。

環拡大重合機構によって環状 PSt が生成し、それがさらにラジカル環交差反応により大環状化したならば、生成物は複数のエステル結合を有するはずである。そこで反応機構に関する知見を得るために、メインピークが $M_p = 121\,000\text{ g mol}^{-1}$ のサンプルについて、ベンゾエート部位のアルカリ加水分解反応を行った。生成物の M_n および M_w/M_n はそれぞれ $13\,400\text{ g mol}^{-1}$ および 2.08 であった。 M_p は $14\,000\text{ g mol}^{-1}$ であり出発物の $M_p = 121\,000\text{ g mol}^{-1}$ にくらべて著しく減少した。このことから生成物は複数のエステル結合を含むことが示され、本重合反応が大環状のビニルポリマーを環拡大重合機構により生成する系であることが支持された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Atsushi Narumi, Sylvia Zeidler, Haitham Barqawi, Claudia Enders, Wolfgang H. Binder, "Cyclic Alkoxyamine-Initiator Tethered by Azide/Alkyne- "Click" -Chemistry Enabling Ring-Expansion Vinyl Polymerization Providing Macrocyclic Polymers" J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 48, 3402-3414 (2010) 査読有

〔学会発表〕(計 4 件)

Atsushi Narumi, Macrocyclic Polymer Synthesis via Ring-Expansion "Vinyl" Polymerization、2010 International Symposium on Nano Structures、平成 22 年 11 月 5 日、Pohang University, Korea
大橋陽子、鳴海敦、川口正剛、Wolfgang H. Binder、環化 NMP 開始剤による大環状ビニルポリマーの合成、第 59 回高分子年次大会、平成 22 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜
鳴海敦、川口正剛、Sylvia Zeidler,

Haitham Barqawi, Wolfgang H. Binder,
環状大型ビニル重合による大環状ポリ
マーの合成、第58回高分子討論会、平
成21年9月17日、熊本大学

Atsushi Narumi, Sylvia Zeidler,
Haitham Barqawi, Wolfgang H. Binder,
Azide/Alkyne-"Click"-Tethered
Alkoxyamine As a Cyclic Initiator For
Nitroxide-Mediated Radical
Polymerization Constructing
Macrocyclic Polymer, EUPAC2009-EPF
Europolymer Conference
"Click"-Methods in Polymer and
Materials Science、平成21年6月2日、
Gargnano Lago di Garda-Palazzo
Feltrinelli, Italy

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳴海 敦 (NARUMI ATSUSHI)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60443975