

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655076

研究課題名（和文）

有機 $\pi$ 共役ビラジカルを触媒として用いる環状高分子の精密合成法の開拓

研究課題名（英文）

Efficient synthetic method for ring polymers catalyzed by organic  $\pi$ -conjugated biradicals

研究代表者

松下 未知雄 (MATSUSHITA MICHIO)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：80295477

研究成果の概要（和文）：有機ビラジカルを前駆体とした環状の重合開始剤からのリビングラジカル重合によってオレフィン系の環状高分子を高い選択性で大量合成する汎用的な手法の開拓を目的とし、分子内に2つの重合反応点をもつ環状重合開始剤を設計・合成するとともにスチレンの重合を行った。その結果、ポリスチレンの生成が認められ、反応時間とともに分子量が増加する挙動がみられるとともに、目的とする環状高分子の生成が GPC 及びマススペクトル分析から明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Nitroxide biradical-based cyclic initiators were designed and synthesized for efficient preparation of cyclic polyolefines through ring-expansion living radical polymerization. Polymerization reaction of styrene monomers with this initiator was carried out in toluene and anisole solutions at 100°C and the products were analyzed with MALDI-TOF-MS and GPC. As the results, the ring-expansion radical polymerization takes place with the cyclic initiator while the resulted polymer has polydispersed molecular weights in comparison with that of the linear initiators.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	0	2,000,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：環状高分子、リビングラジカル重合、ニトロキシド、ビラジカル、環状開始剤、

## 1. 研究開始当初の背景

近年、高分子の精密合成法が発達し、高い規則性や狭い分子量分布を持った高分子、及び、ブロック共重合体の合成手法が確立されることにより、高分子材料が高性能化・高機能化されるばかりでなく、高次ナノ構造体の形成など、様々な応用研究へとその成果が波及している。

環状高分子は、単に直鎖状高分子の両末端を接続しただけの構造の違いであるが、分子末端をもたないことから分子の絡まり方が直鎖状分子とは異なるため、 $\theta$  温度や粘性等

の物性に直鎖分子とは異なる特性が見出され、興味もたれている。このような環状構造は、低分子量においては分子鎖の両末端に反応性の官能基を導入することで容易に合成することが可能であるが、高分子においては分子内反応に比べて分子間反応が優先するため、これを抑えるために高希釈条件下で反応を行い、僅かに生成したものを分離精製する必要があり、困難を伴う。環状構造を持ったオレフィン系モノマーと環状の開始剤によるメタセシス反応によって環状高分子を選択的に合成する方法も開発されている

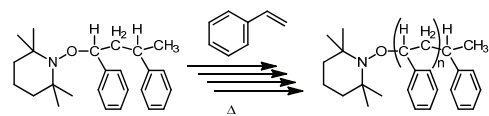
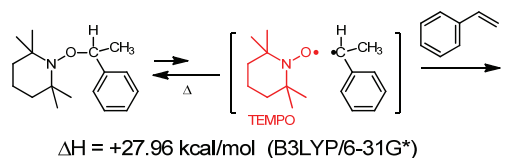
ものの、得られるポリマーの構造に制約がある。このように、環状高分子はその物性に興味をもたれているものの、基質一般性を持ち、選択的かつ大量に合成する手法は確立されていない。

## 2. 研究の目的

本研究においては、高分子の精密重合法のひとつとして知られるリビングラジカル重合に着目し、この反応点を分子内に持つ環状反応開始剤を合成することで、様々なオレフィン系モノマーに対する基質一般性を持ち、環状高分子を高い選択性で大量合成する重合手法を開拓・確立することを目的とした。

## 3. 研究の方法

有機安定ラジカルである TEMPO を用いたリビングラジカル重合は、種々のオレフィン系モノマーに適用が可能であり、狭い分子量分布が得られることや、ブロック共重合体の合成が可能であるなど、高分子の精密重合法のひとつとして知られている。このような重合反応性は、TEMPOに限らず類似の構造を持つニトロキシド系ラジカル一般に備わっているものと考えられる。



C. J. Hawker, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 373 (1997)

図1 TEMPOによるスチレンのリビングラジカル重合の模式図

本研究においては、ニトロキシドラジカルを骨格内に2つ含む環状の重合開始剤を合成し、それを用いて様々なオレフィン系モノマーの環拡大重合を行うことで、選択的に環状高分子の合成を行うことを計画した。この際、2つのニトロキシドラジカルユニットの間を $\pi$ 共役系で接続することにより、 $\pi$ 共役系の接続形態に応じて異なる反応性が現れ、反応性や精製する高分子の構造をより詳細に制御することが可能と考えられる。

この方法においては、ニトロキシドラジカルによるリビングラジカル重合の利点をそのまま生かすことが出来るので、分子量の選択性が高く、またブロック共重合体の調製も容易に出来ると期待される。この際、ブロック共重合体としては、左右対称な構造のほか、

ラジカル部の解離エネルギーを左右非対称にすることで、一方向のみに環拡大をおこす触媒を設計することも可能である。また、触媒分子や重合環境にキラリティーを導入することで高分子の分子鎖に螺旋を巻かせる手法があるが、環状高分子の場合には、対になった2本の高分子鎖のよじれによるキラリティーを発現させられるなど、ひとまわり大きな高次構造の制御にも繋がる可能性がある。

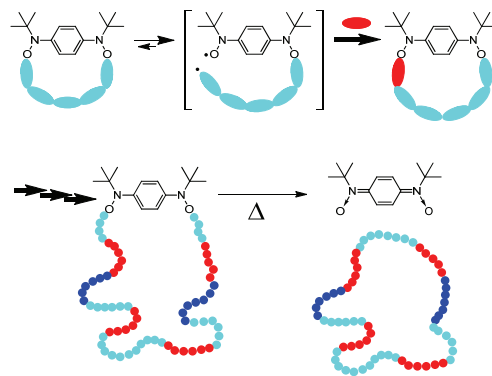


図2 環状開始剤を用いた環拡大リビングラジカル重合の概念図

実際の研究においては、上記のコンセプトを確認するためのモデル分子として、2つのTEMPOを連結したビラジカル分子を合成するとともに、それを環内に含む環状重合開始剤1を合成した。反応性の比較のため、類似の構造を持つ線状の開始剤2~4も併せて合成した。これらの開始剤をもちい、アニソールやトルエンなどの溶媒中、または無溶媒条件下で加熱(100°C)することにより、スチレンの重合反応を行った。反応の追跡はゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)によって行った。反応終了後に反応溶液をメタノールで希釈してポリスチレンを再沈殿により回収し、GPCによって分子量分布の分析を行うとともに分子量ごとに分画した。さらに、MALDI-TOF-MSによって精密な分子量の測定を行い、重合体の構造同定を試みた。

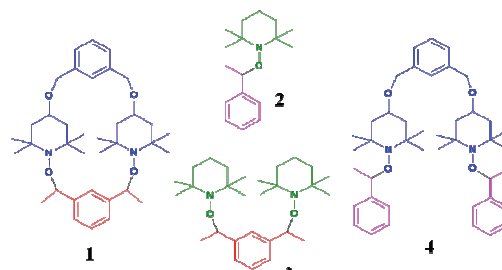


図3 本研究で実際に合成・重合反応を行った開始剤の構造

#### 4. 研究成果

開始剤 **1** は図 4 に示す反応式に従い合成した。比較のため、重合反応点を 1 つ持つ直鎖状開始剤 **2** も併せて合成した。開始剤 **1** の合成において、反応溶液の濃度が高い場合、GPC 分析から分子量 2000 前後にピークをもつただらかな分子量分布が得られた。NMR、IR、及び元素分析からは目的物と一致する結果が得られたことから、**1** の構造を複数持つオリゴマーが生成したものと考えられる。1mM 以下の濃度で反応させた場合はこのような高次構造はみられないため、以後は希薄条件で合成を行うとともに、以降の重合反応においては GPC で精製した単量体のみを用いた。

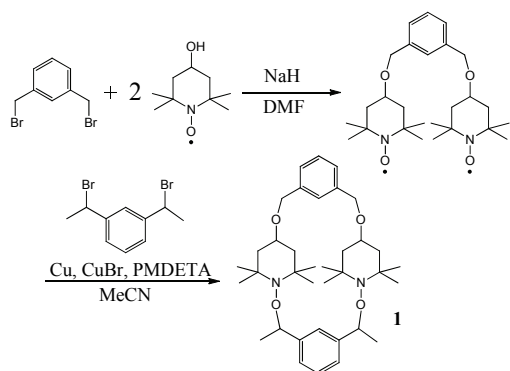


図 4 環状開始剤の合成

これらの開始剤を用い、アニソールまたはトルエン溶液中でスチレンの重合を行い、GPC を用いて反応の追跡を行ったところ、いずれの場合も生成物の分子量が経過時間とともに増大する結果が得られた。一方、環状開始剤 **1** による重合では、同条件下で直鎖状開始剤を用いて得られた重合体と比べ、広い分子量分布が見られた (図 5)。

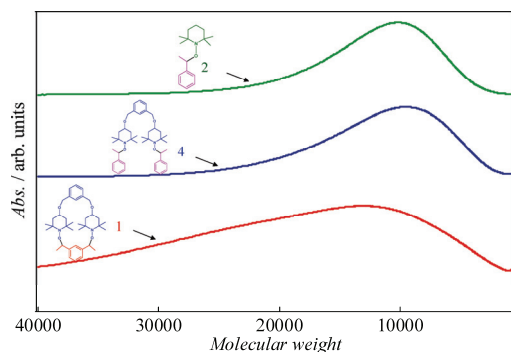


図 5 スチレンの環拡大リビングラジカル重合生成物の GPC チャート。環状開始剤由来のものは、線状開始剤から得られたものに比べて幅広い分子量分布をもつ。

開始剤 **1** を用いた重合の場合、C-ON 結合の開裂により生成するビラジカル種の再結合反応が環状構造のため速く、伸長反応に優先する一方、重合が進み環が拡大するにつれて再結合反応の速度が低下し、伸長反応が起きやすくなり、結果的に分子量分布が広がったものと考えられる。

開始剤 **1** を用いて得られた重合体を MALDI-TOF-MS スペクトルにより解析した結果を図 6 に示す。スチレンモノマー単位である分子量 104 の間隔でピーク群が確認されるとともに、各ピーク群は予想される環状高分子の同位体パターンと良好な一致を示したことから、開始剤 **1** による重合の進行が支持された。また、直鎖状開始剤 **2** を用いて重合した場合は異なり、環状開始剤 **1** を用いた重合では、開始剤に由来する構造を 1 つだけでなく、2 つ持つピーク群も観察された。

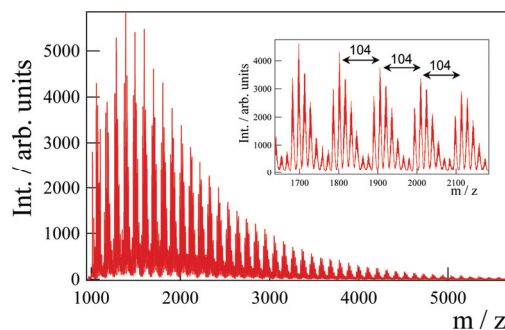


図 6 環状高分子の MALDI-TOF-MS

開始剤合成の段階でみられたように、1 つの分子に開始剤由来の構造を 2 つ持つ 2 倍体が生成している可能性のほか、図 7 に示すように、2 つの環状高分子で構成されるカテナン型の構造が生成している可能性が示唆される。このことは、ポリマーの分子量分布が直鎖状分子に比べて幅広いことも矛盾しない。

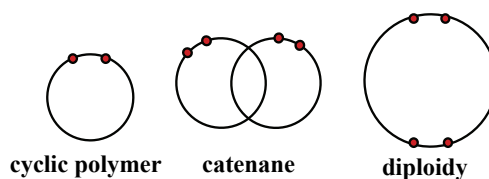


図 7 環状開始剤 **1** を 2 個含む環状高分子として考え得る構造の模式図

そこで、環状開始剤から得られた重合体を、モノマーを含まないアニソール溶液中で加熱した後 GPC で分析したところ、平均分子量が約半分になる挙動が見られた。このことは、加熱によりラジカルユニットが脱離・再結合することにより、ラジカルユニットを

含まない環状高分子が生成するとともに、比較的多く含まれていたカテナン状の2倍体構造が解消されたと解釈することが出来る。

以上の結果より、分子内に2ヶ所の反応点をもつ環状開始剤を用いた環拡大リビングラジカル重合により、環状高分子の生成が可能であることが示された。また、重合反応後にラジカルユニットの脱離反応を行うことで、反応活性点を持たない安定な環状高分子の合成が可能であることが示唆された(図8)。

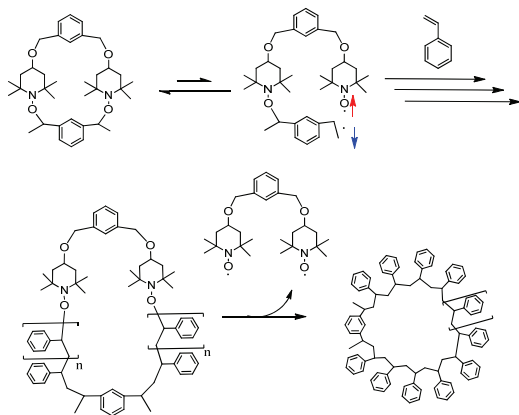


図8 環状開始剤を用いたスチレンの環拡大リビングラジカル重合の全体像

本研究で開発した環状開始剤はオレフィン系モノマー一般に対して使用可能であると考えられる。今後、本手法を用いることで、様々な構造を持つ環状高分子が合成され、物性の探索が行われると期待される。

## 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0件)

[学会発表] (計3件)

- ① 角谷 亮介・松下未知雄・阿波賀邦夫、“ニ

トロキシル系ビラジカルを利用したオレフィン類の環拡大重合反応とその追跡”、分子科学討論会、2011年9月20日(札幌コンベンションセンター)

- ② 角谷 亮介・松下未知雄・阿波賀邦夫、“ニトロキシド系ビラジカルを用いた環状ポリオレフィン類のリビングラジカル重合”、基礎有機化学討論会、2011年9月23日(筑波国際会議場)

- ③ 角谷 亮介・松下未知雄・阿波賀邦夫、“ニトロキシド系環状開始剤を用いた環拡大リビングラジカル重合による環状ポリオレフィン類の合成”、高分子討論会、2011年9月30日(岡山大学津島キャンパス)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等  
なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

松下 未知雄 (MATSUSHITA MICHIO)  
名古屋大学・理学研究科・准教授  
研究者番号：80295477

### (2)研究分担者なし

### (3)連携研究者

阿波賀 邦夫 (AWAGA KUNIO)  
名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授  
研究者番号：10202772

### (4)研究協力者

角谷 亮介 (KAKUYA RYOSUKE)  
名古屋大学・理学研究科・博士前期課程大学院生