

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：56401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550144

研究課題名(和文) 簡便なエポキシドのメタルフリーイモータル重合の開発とその機能性ポリマーの合成

研究課題名(英文) Facile development of metal-free immortal polymerization of epoxide to synthesize the corresponding functional polymers

研究代表者

森長 久豊 (Morinaga, Hisatoyo)

高知工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：20396584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,500,000円、(間接経費) 1,350,000円

研究成果の概要(和文)：エポキシドのメタルフリーイモータル重合を開発することと、その応用として機能性ポリマーを合成することを目的として、下記の研究成果を得た。

1) 市販のテトラ-n-ブチルアンモニウムフロリドをメタルフリー重合開始剤としたエポキシドのイモータル重合を開発した。2) 本重合系を用いることで、両親媒性ブロック共重合体や末端反応性ポリマー、多分岐ポリマーなどの機能性ポリマーを、簡便に合成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：This study was carried out to develop a metal-free immortal polymerization of epoxide and to synthesize various kinds of functional polymers as its applications. Specific conclusions are as follows;

1) The metal-free immortal polymerization of epoxide was successfully developed by using commercially available tetra-n-butylammonium fluoride as an initiator. 2) Various kinds of functional polymers such as amphiphilic block copolymers, end-functional polymers, and branched polymers were facilely synthesized by this metal-free immortal polymerization.

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：高分子合成化学 イモータル重合 開環重合 エポキシド メタルフリー

## 1. 研究開始当初の背景

相田・井上らによって報告された不死身の重合(イモータル重合)は、画期的な反応である。通常のアニオン重合であればプロトン性化合物の添加によって失活するが、イモータル重合では反応が停止しない。これは、重合開始剤であるアルミニウム-ポルフィリン錯体のユニークな反応性によるものである。重合系にあえてプロトン性化合物を連鎖移動剤として添加し、結果として分子量の揃ったポリマーを得ることができる。また、その他の利点として、ポリマー鎖数を安価な連鎖移動剤の添加量によって増やすことができるとともに、その重合系の特性のためポリマー末端に官能基を導入することができる。しかしながら、金属を全く含まない重合開始剤を用いたイモータル重合系は報告されていないのが現状である。メタルフリーイモータル重合であれば、残留金属を含まない分子量の揃ったポリマーを得ることができ、生体適合性材料や電子材料、環境材料へ応用が可能である。さらに、イモータル重合系の性質を利用して、機能性ポリマーのワンポット合成を可能とし、学術的、工業的にも有用性が高い。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまで報告されていないエポキシドのメタルフリーイモータル重合系の開発を行うとともに、その応用として機能性ブロックポリマー、末端反応性ポリマーおよび機能性分岐ポリマーのワンポット合成を検討することを目的とした。申請者は、以前に市販のテトラ-*n*-ブチルアンモニウムフロリド(*n*-Bu<sub>4</sub>NF)をメタルフリー重合開始剤としたエポキシドの精密開環重合に成功している(*Macromolecules*, 2007, 40(16), 6014-6016)。これは、開始種であるフッ素アニオンがエポキシドの開環重合を開始し、安定な生長種であるアンモニウムアルコキシドを伴って反応が進行するためである。本研究では、このアンモニウムアルコキシドとプロトン性化合物との可逆的な速い交換反応を期待してメタルフリーイモータル重合の構築を目指した。

## 3. 研究の方法

テトラ-*n*-ブチルアンモニウムフロリド(*n*-Bu<sub>4</sub>NF)を用いたエポキシドのメタルフリーイモータル重合系の開発および、その応用による機能性ポリマーの合成を達成するために、以下のような手順で研究を遂行した。(1)イモータル重合系の開発を検討した。水やアルコール、カルボン酸といった単純なプロトン性化合物を連鎖移動剤として添加し、*n*-Bu<sub>4</sub>NFによるエポキシドの開環重合を行った。

(2)イモータル重合系の特性を活かして、機能性ブロックポリマーをワンポットで合成し、その機能性を評価した。

(3)イモータル重合系の特性を活かして、ポリマー末端に官能基を導入した機能性ポリマーをワンポットで合成し、その機能性を評価した。

(4)イモータル重合系の特性を活かして、多分岐ポリマーをワンポットで合成し、その機能性を評価した。

## 4. 研究成果

## (1)メタルフリーイモータル重合系の開発

図1に示すように、エタノール存在下、*n*-Bu<sub>4</sub>NFをメタルフリー重合開始剤としたグリシジルフェニルエーテル(GPE)の開環重合を行った。反応時間が経過するにしたがってGPEの反応率は増加し、3hを過ぎた時点で反応率は90%を超え、6hではほぼ100%となった。エタノール存在下において、GPEの反応は停止することなく進行することがわかった。また、再沈殿法で精製して得たポリマーは、良好な収率で得た。

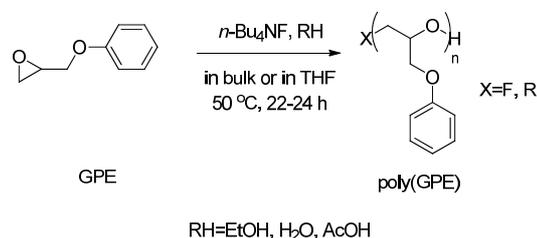


図1 プロトン性化合物存在下での *n*-Bu<sub>4</sub>NFによるGPEの開環重合

エタノールを加えて得られた poly(GPE)の<sup>1</sup>H NMRスペクトルの解析より、フルオロメチル基プロトンに由来するピークに加え、エトキシ基プロトンに由来するピークを確認した。このことから、生成ポリマーはFCH<sub>2</sub>-重合開始末端に加え、EtO-重合開始末端の poly(GPE)が混在していることがわかった。つまり、エタノールが連鎖移動剤として働いていることが考えられる。また、様々なエタノール添加量におけるGPEの開環重合の結果、いずれの系においてもGPEは100%反応しており、86~92%の高い収率でポリマーを得た。エタノール添加量に対するポリマーの数平均分子量(*M<sub>n</sub>*)の関係をみると、エタノール添加量が増加するに従い、ポリマーの*M<sub>n</sub>*値は減少した。この結果より、エタノールは連鎖移動剤として働き、poly(GPE)の分子量が低下したことがわかった。

次に、[GPE]<sub>0</sub>/([*n*-Bu<sub>4</sub>NF]<sub>0</sub>+ [EtOH]<sub>0</sub>)値に対する*M<sub>n</sub>*及び*M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>*を検討した。[GPE]<sub>0</sub>、[*n*-Bu<sub>4</sub>NF]<sub>0</sub>、[EtOH]<sub>0</sub>は、それぞれの初期濃度を示す。[GPE]<sub>0</sub>/([*n*-Bu<sub>4</sub>NF]<sub>0</sub>+ [EtOH]<sub>0</sub>)値は、エタノールが連鎖移動剤として働いたときの予想されるポリマーの重合度を表している。[GPE]<sub>0</sub>/([*n*-Bu<sub>4</sub>NF]<sub>0</sub>+ [EtOH]<sub>0</sub>)値の増

加に従って、 $M_n$  値はほぼ直線的に増加した。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で見積もった  $M_n$  値は、予想される重合度から算出した分子量の理論値 ( $M_{n(\text{Theor})}$ ) と比較して近い値であった。また、 $M_w/M_n$  値は 1.25 ~ 1.33 であり、いずれの重合度においても比較的狭い値であった。以上のことから、ほぼ設定どおりの分子量制御ができたことが分かった。GPE のメタルフリーイモータル重合は、水や酢酸存在下でも同様に進行することを確認している。

エタノールを連鎖移動剤とした予想される反応機構を図 2 に示す。まず、重合開始剤である  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  のフッ素アニオンが GPE のエポキシ基のメチレン炭素を攻撃し、アンモニウムアルコキシド 1 を与える。アンモニウムアルコキシド 1 は、エタノールとの可逆的な速い交換反応によって、2 とアンモニウムエトキシド 3 を与える。重合開始能力のある 1 と 3 はそれぞれ GPE を重合していくが、生長ポリマー 4 は、アルコール 2 と可逆的な速い交換反応を伴って生長するので、分子量分布の狭いポリマー 5 を与えることになる。ポリマー 5 は、 $\text{FCH}_2$  - 開始末端と  $\text{EtO}$  - 開始末端を有している。

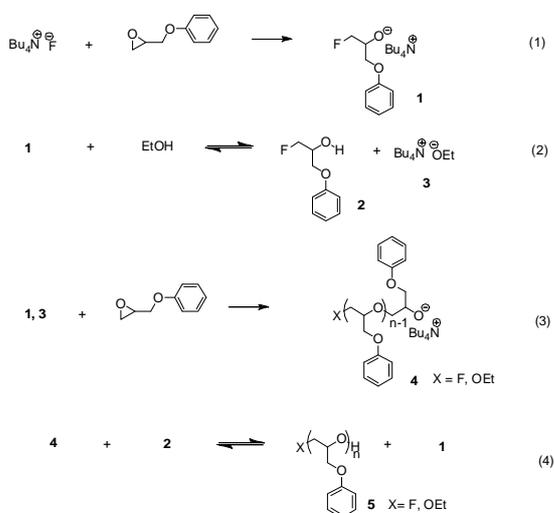


図 2 予測される反応機構

## (2) 両親媒性ブロック共重合体の合成

(1) の結果より、本系がイモータル重合系であることが明らかになったので、プロトン性マクロ化合物であるポリエチレングリコールメチルエーテル (PEGM) ( $M_n=550$ ) 存在下、同様な GPE の開環重合を行い、両親媒性ブロック共重合体の合成を試みた (図 3)。反応時間が経過するにつれて GPE の反応率は増加し、3 h で反応率は 80 % を超え、24 h でほぼ 100 % となった。エタノール添加系と同様に PEGM 存在下においても、GPE の反応は停止しなかった。

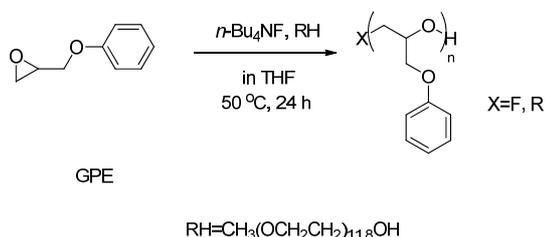


図 3 PEGM 存在下での  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  による GPE の開環重合

精製ポリマーの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルによる構造解析の結果、フッ素の隣のメチレンに由来するプロトンピークに加え、PEGM セグメントに由来するプロトンピークを確認することができた。すなわち、生成ポリマー中には、 $\text{FCH}_2$  - 重合開始末端を有する poly(GPE) に加え、PEGM-*block*-poly(GPE) が混在していると考えられる。また、様々な添加量の PEGM 存在下、GPE の開環重合を行ったところ、すべての系において GPE は 100 % 反応し、80 % 以上の良好なポリマー収率を得た。PEGM の添加量が増加するとともにポリマーの GPC プロファイルは、単峰性を保ったまま低分子側へ移動した。このことから、PEGM は連鎖移動剤として働いたといえ、その結果ブロック共重合体が生成していると考えられた。

次に、 $[\text{GPE}]_0/([\text{n-Bu}_4\text{NF}]_0 + [\text{PEGM}]_0)$  値に対する  $M_n$  値及び  $M_w/M_n$  を検討した。 $[\text{GPE}]_0$ 、 $[\text{n-Bu}_4\text{NF}]_0$ 、 $[\text{PEGM}]_0$  は、それぞれの初期濃度を示す。 $[\text{GPE}]_0/([\text{n-Bu}_4\text{NF}]_0 + [\text{PEGM}]_0)$  値は、PEGM が連鎖移動剤として働いたときの予想されるポリマーの重合度を表している。その結果、 $[\text{GPE}]_0/([\text{n-Bu}_4\text{NF}]_0 + [\text{PEGM}]_0)$  値の増加に従って、 $M_n$  値はほぼ直線的に増加した。NMR から求めた  $M_n$  値は、予想される重合度から算出した分子量の理論値 ( $M_{n(\text{Theor})}$ ) と比較して近い値であった。また、いずれの重合度においても、単峰性で狭い分子量分布 ( $M_w/M_n$  値は 1.2 未満) を示した。

さらに、得られた生成ポリマーから、ろ過による PEGM-*block*-poly(GPE) の単離を試みた。 $\text{FCH}_2$  - 重合開始末端を有する poly(GPE) は疎水性であり水に溶解しないが、ブロック共重合体は両親媒性のため水に可溶であるので、ろ過によって単離することができた。単離した共重合体の組成および平均分子量を測定したところ、ほぼ予想通りの結果を得ることができた。また、単離したブロック共重合体の水中での会合体の平均粒径、粒径分布、臨界ミセル濃度の測定を行い、会合状態の解明も行った。

以上のことから、分子量制御された両親媒性ブロック共重合体を得ることができたといえる。

### (3) ポリマー末端に官能基を導入した機能性ポリマーの合成

本系がイモータル重合系であることを利用し、様々な官能基を持つプロトン性化合物を連鎖移動剤として、様々な末端官能基を有する反応性ポリマーの合成を検討した(図4)。1-オクチン、3-ブチン-1-オール、ベンジルアルコール、*p*-tert-ブチルフェノール、アリルアルコール、酢酸、メタクリル酸の存在下では、GPEの反応はほぼ100%であり、高いポリマー収率(76~90%)を得た。1-オクチンを除くいずれの系においても、 $M_n$ 値は予想される値に近く、 $M_w/M_n$ 値は1.2以下の非常に小さい値であった。得られた各ポリマーの開始末端には、アルキニル基、ベンジリエーテル基、*p*-tert-ブチルフェニルエーテル基、アリルエーテル基、酢酸エステル基、メタクリレート基の官能基の存在を確認できた。1-オクチンの系では、FCH<sub>2</sub>-開始末端を有するpoly(GPE)のみの構造を確認した。すなわち、1-オクチンは連鎖移動剤として働かなかったといえる。これは、1-オクチンの末端アルキンプロトンの解離性が低いことが原因と考えられる。一方、安息香酸、ギ酸の存在下ではGPEの反応率は急激に低下し(それぞれ41%、13%)、ポリマーはほとんど得られなかった(それぞれ32%、8%)。これは、本系がアニオン重合によるため、高い酸性度を持つプロトン性化合物の存在下では、停止反応が進行しやすくなるためと考えられる。したがって、4.7から16程度のpKa値を持つプロトン性化合物存在下であれば、連鎖移動反応が優先的に進行し、反応性官能基を末端に有するポリマーを高い収率で得ることができた。しかしながら、pKa値が4.2以下のプロトン性化合物存在下では、停止反応が進行し反応性ポリマーが得られないことがわかった。

次に、アリルエーテル基を末端に有するポリマーを用いることで、ポリエチレングリコールメチルエーテルチオールとのチオール・エンカップリング反応による両親媒性ブロック共重合体の合成に成功した。このように、本研究で得られた反応性ポリマーは、有害な金属が含まれていない安全なマクロイニシエーターやマクロモノマーとしての応用が期待される。

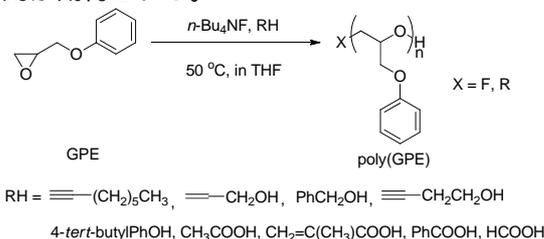


図4 様々な官能基を有するプロトン性化合物存在下での *n*-Bu<sub>4</sub>NF による GPE の開環重合

### (4) 多分岐ポリマーの合成とその機能評価

本系がイモータル重合系であることを利用し、多価アルコールを連鎖移動剤とした多分岐ポリマーの合成を検討した。トリメチロールプロパン(TP)存在下、24h後のGPEの反応率は100%だった。したがって、停止反応はなかったといえる。得られた重合物の<sup>1</sup>H NMRスペクトルの解析結果より、4.2 ppm付近にあったTPの末端水酸基プロトンに由来するピークが、完全に消失していることを確認した。また、TPに由来するメチル基およびメチレン基プロトンに由来するピークを、それぞれ確認することができた。したがって、いずれの末端水酸基からも、連鎖移動反応が生じていることが分かった。スペクトル結果より、FCH<sub>2</sub>-開始末端とTP開始末端との比は、20:80と算出され、TPの水酸基1つから生長したGPEの重合度は、4.4と計算された。よって、NMRから求めた数平均分子量は2100と算出され、予想される値に近かった。

次に、多価アルコールとしてポリプロピレングリコール(トリオール型; PPG;  $M_n=700$ )を選択し、マクロ連鎖移動剤として検討した。24h後のGPEの反応率は100%だった。したがって、停止反応はなかったといえる。得られた重合物の<sup>1</sup>H NMRスペクトル解析結果より、GPEの重合物プロトンに由来するピークに加え、導入されたPPGのメチルプロトンに由来するピークを確認した。TPを用いた系の結果を参考にすると、PPGの3つの水酸基末端から連鎖移動反応が生じていると考えられる。スペクトル結果より、FCH<sub>2</sub>-開始末端とPPG開始末端との比は、31:69と算出され、PPGの水酸基1つから生長したGPEの重合度は、4.8と計算された。よって、NMRから求めた数平均分子量は2900と算出され、予想される値に近かった。

得られた両親媒性多分岐ポリマー PPG-*block*-poly(GPE)の機能確認は、酢酸エチル/水混合溶液中で疎水性顔料を均一に分散することによって評価できた。

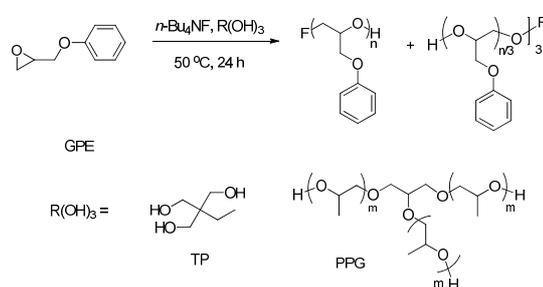


図5 多価アルコール存在下での *n*-Bu<sub>4</sub>NF による GPE の開環重合

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Hisatoyo Morinaga, Yusuke Ujihara, Naho Yuto, Daisuke Nagai, and Takeshi Endo (2011) Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Volume 49, Issue 24, pages 5210–5216. 査読有

Hisatoyo Morinaga, Yusuke Ujihara, and Takeshi Endo (2013) Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 51, 4451–4458. 査読有

Hisatoyo Morinaga, Fumiya Tsuneishi, Seiya Taniguchi, Genta Kawakami (2014) Tetrahedron Letters, in Press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.05.041> 査読有

〔学会発表〕(計6件)

氏原祐輔、由藤奈甫、森長久豊、永井大介、遠藤剛(2011) プロトン性化合物存在下でのテトラブチルアンモニウムフロリドによるグリシジルフェニルエーテルのメタルフリー開環重合、第60回高分子学会年次大会、5月27日、大阪

氏原祐輔、森長久豊、永井大介、遠藤剛(2011) ポリエチレングリコールを連鎖移動剤としたグリシジルフェニルエーテルのメタルフリー開環重合による両親媒性ポリマーの合成、2011年度日本化学会西日本大会、11月12日、徳島

森長久豊、氏原祐輔、遠藤剛(2012) 連鎖移動剤にポリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いたグリシジルフェニルエーテルのメタルフリー開環重合による両親媒性ブロック共重合体の合成とその物性評価、第61回高分子学会年次大会、5月30日、横浜

Fumiya Tsuneishi, Hisatoyo Morinaga and Takeshi Endo (2012) Metal-Free Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether Initiated with Tetra-n-butylammonium Fluoride in the Presence of Acetic acid with a Controlled Manner, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 13 Dec., Kobe

Fumiya Tsuneishi, Hisatoyo Morinaga (2013) Metal-free ring-opening oligomerization of glycidyl phenyl ether initiated with tetra-n-butylammonium fluoride in the presence of allyl alcohol, 3rd International Symposium on Technology for Sustainability (ISTS2013), 20-22 November, Hong Kong

Hisatoyo Morinaga, Seiya Taniguchi, Fumiya Tsuneishi, Takeshi Endo, Metal-Free Ring-Opening Oligomerization of Glycidyl Phenyl Ether Initiated with Tetra-n-butylammonium Fluoride in the

Presence of Various Protic Compounds, IUPAC 10th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2013), August 18th - 22nd 2013 Durham, UK

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

森長久豊 (Hisatoyo Morinaga)

高知工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：20396584