

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750130

研究課題名(和文)水素結合を利用した立体特異性ラジカル・アニオン重合と統計的2次元NMRによる解析

研究課題名(英文) Stereospecific radical and anionic polymerization utilizing hydrogen bonding and characterization by statistical 2D NMR

研究代表者

平野 朋広 (Hirano, Tomohiro)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：80314839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：水素結合性錯体の形成を利用して、N-アリル-N-tert-ブチルアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-n-プロピル- $\alpha$ -フルオロアクリルアミドやN-イソプロピルアクリルアミドのようなアミド基含有モノマーのラジカル重合およびアニオン重合の立体特異性を誘起することに成功した。特に、光学活性酒石酸エステル存在下でのN-アリル-N-tert-ブチルアクリルアミドの重合では不斉が誘導された。主成分分析を利用した統計的2次元NMRによって合成高分子のNMRスペクトルの立体規則性による帰属を説明可能であることがわかった。また、部分最小二乗回帰によってタクチシチーが精度よく推定できることもわかった。

研究成果の概要(英文)： Stereospecificities were successfully induced not only in radical polymerization but also in anionic polymerization, with the aid of formation of hydrogen-bond-assisted complexes of amide-containing monomers, such as N-allyl-N-tert-butylacrylamide, N-vinyl-2-pyrrolidone, N-n-propyl- $\alpha$ -fluoroacrylamide, and N-isopropylacrylamide. In particular, chirality was also induced in the polymerization of N-allyl-N-tert-butylacrylamide in the presence of chiral tartrates. Statistical 2D NMR, in which principle component analysis was applied, successfully interpreted assignments of NMR spectra of synthetic polymers in terms of stereoregularities. In addition, tacticities distributions were precisely predicted by partial least squares regression.

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：水素結合 ラジカル重合 アニオン重合 立体規則性 NMR 主成分分析 部分最小二乗回帰

1. 研究開始当初の背景

(1) 水素結合を利用してジビニルモノマーのラジカル環化重合で不斉を誘起する研究はほとんどなかった。

(2) 水素結合を利用して非共役モノマーのラジカル重合の立体特異性を規制する研究は、フッ素化アルコールを溶媒とする酢酸ビニルやピバル酸ビニルの重合以外にはほとんどなかった。

(3) フッ素化アルコール存在下でアクリルアミド系モノマーのラジカル重合を行うと、*mr3* 連子が 70% 程度のヘテロタクチックポリマーが得られることが知られていた。

(4) 求核性はあるものの塩基性が小さいテトラ-*tert*-ブチル亜鉛酸ジリチウム(TBZL)は酸性プロトンがある条件下でもビニルモノマーのアニオン重合が可能であることが知られていたが、得られるポリマーの立体規則性に関する研究はまったく行われてなかった。

(5) 合成高分子の NMR スペクトルに多変量解析を適用することで、シグナルの帰属や定量を行う研究は行われていなかった。

2. 研究の目的

(1) ジビニルモノマーの環化重合系に光学活性なジオールを添加し、不斉を誘起すること。

(2) 非共役モノマーのラジカル重合系にジオールを添加し、得られるポリマーの立体規則性を規制すること。

(3) フッ素含有モノマーを合成し、モノマーに導入されたフッ素がフッ素化アルコール存在下でのラジカル重合の立体特異性に及ぼす影響を調べること。

(4) TBZL を開始剤に用いて水素結合性錯体を形成したモノマーをアニオン重合させて立体特異性を誘起すること。

(5) 立体規則性の異なる(コ)ポリマーを合成し、その NMR スペクトルに多変量解析を適用することで帰属の説明が可能かどうか調べること。また、その定量を行うこと。

3. 研究の方法

(1) *N*-アリル-*N*-*tert*-ブチルアクリルアミドの低温ラジカル重合系に光学活性ジオールを添加し、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不斉誘導を試みた。

(2) *N*-ビニル-2-ピロリドンの低温ラジカル重合系に光学活性ジオールを添加し、立体特異性の規制を試みた。

(3)  $\alpha$  位にフッ素を導入した *N*-*n*-プロピル- $\alpha$ -フルオロアクリルアミドの低温ラジカル重合系を種々の条件で行い、立体特異性の制御を試みた。

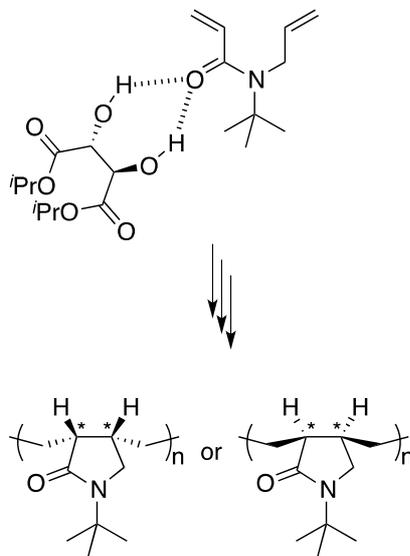
(4) TBZL を開始剤とする *N*-イソプロピルアクリルアミドのアニオン重合系にアルコールを添加し、立体特異性の誘起を試みた。

(5) 立体規則性の異なるポリ(*N*-イソプロピ

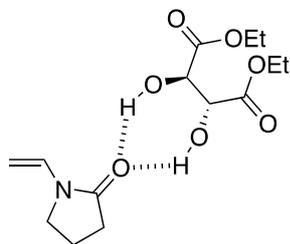
ルアクリルアミド)、ポリ(*N,N*-ジメチルアクリルアミド)やポリ乳酸を合成し、その NMR スペクトルに多変量解析の 1 つである主成分分析を適用して、帰属が説明できるかどうか調べた。立体規則性分布を求め、多変量解析の 1 つである部分最小二乗回帰を適用することで推定できるかどうか調べた。また、立体規則性や組成の異なるメタクリル酸メチル-メタクリル酸 *tert*-ブチル共重合体を合成し、その NMR スペクトルに主成分分析を適用して共重合体の NMR スペクトルの帰属を試みた。

4. 研究成果

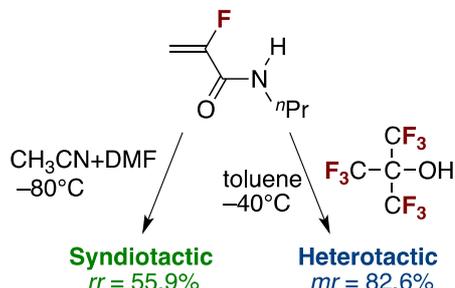
(1) 酒石酸ジイソプロピル存在下トルエン中低温で *N*-アリル-*N*-*tert*-ブチルアクリルアミドのラジカル重合を行った。<sup>1</sup>H NMR からほぼ定量的に環化反応が進行していることを確認した。得られたポリマーの円二色性スペクトルに明確なコットン効果が観測され、重合温度の低下とともに大きくなることがわかった。得られたポリマーの *J* 分解 NMR スペクトルから、温度の低下とともに *cis* 立体構造のモノマー単位が優先的に生成することが明らかとなった。モノマーと酒石酸エステルが水素結合を通して錯形成することで、不斉誘導ラジカル環化重合が進行したと考えられる。



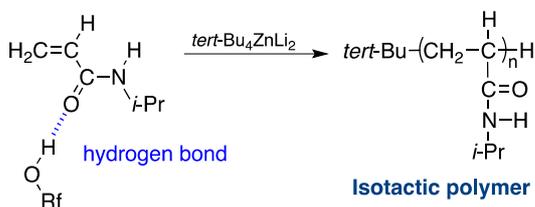
(2) 非共役モノマーである *N*-ビニル-2-ピロリドンのラジカル重合を低温で行うとポリマーが得られないが、*L*-酒石酸ジエチルを添加するとポリマーが得られることを見出した。また、温度の低下とともにイソタクチシティーが増加することも見出した。モノマーと酒石酸エステルが水素結合を通して錯形成することで、重合が加速され低温でもポリマーが得られたためと考えられる。



(3)  $\alpha$  位にフッ素を導入した *N*-*n*-プロピル- $\alpha$ -フルオロアクリルアミドの低温ラジカル重合を極性溶媒中に行うとシンジオタクチックリッチなポリマーが、トルエン中でアルコールを添加するとヘテロタクチックポリマーが得られることを見出した。特に、ノナフルオロ-*tert*-ブタノールを添加するとヘテロタクチック 3 連子が 82% を越えるポリマーが得られた。ラジカル単独重合で得られるヘテロタクチックポリマーとしては、これまでで最も高い規則性であった。



(4) TBZL を開始剤として *N*-イソプロピルアクリルアミドのアニオン重合を行ったところ、極性の高いメタノール中よりも極性の低いトルエン中の方がイソタクチシチーに富むポリマーが得られることを見出した。また、トルエン中での重合に 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを添加すると、開始剤効率が低く、実験の再現性が乏しいなどの課題はあるものの、イソタクチシチーに富むポリマーが得られることを見出した。これは、水素結合を利用した立体特異性アニオン重合の初めての例である。



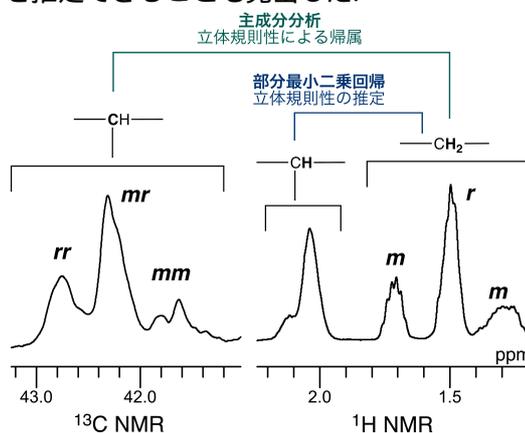
MALDI-TOFMS から開始末端に *tert*-Bu 基、停止末端に H を有する構造であることがわかった。時間を変えて重合を行い、分子量の異なるポリマーを合成し、その  $^1\text{H}$  NMR スペクトルについて多変量解析の 1 つである主成分分析(PCA)を行ったところ、末端 *tert*-Bu 基由来のシグナルからオリゴマー由来のシ

グナルを抽出できた。DOSY や MALDI-TOFMS の結果と合わせて、本重合系には重合活性の異なる活性種が複数存在することが示唆された。

#### (5) 統計的 2 次元 NMR

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)

立体特異性低温ラジカル重合法によって、3 種類の立体規則性(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(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を合成し、得られたポリマーの  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルに PCA を適用したところ、2 連子および 3 連子立体規則性による帰属を矛盾なく説明できることを見出した。HMBC スペクトルで得られる情報と同レベルの情報が見出されたことを意味しており、本手法が合成高分子の新しいキャラクタリゼーション法になることが強く示唆された。2 連子レベルの定量情報が有さない  $^1\text{H}$  NMR スペクトルと  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルから別途求めた 3 連子立体規則性を用いて部分最小二乗回帰(PLS)を行えば、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルからでも 3 連子立体規則性を推定できることも見出した。



ポリ(*N,N*-ジメチルアクリルアミド)

トルエン中低温での *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAAm)のラジカル重合でイソタクチシチーに富むポリマーを、酒石酸エステルを添加することでシンジオタクチシチーに富むポリマーを合成した。また、極性溶媒中でのラジカル重合系に Li 塩を添加することで、ヘテロタクチシチーに富むと思われるポリマーを合成した。得られたポリマーの主鎖メチレン基の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルについて PCA を行ったところ、3 連子立体規則性による分裂を示唆する結果が得られた。この結果は、COSY 法で得られる情報と同等のものと考えられる。

ポリ乳酸

スズ錯体やアルミニウム錯体を開始剤とする(*S,S*)-/(*R,R*)-ラクチド混合物の開環重合、オニウム塩を触媒とする(*S*)-/(*R*)-乳酸または(*S,R*)-乳酸二量体の直接重縮合を行い、種々の立体規則性を有するポリ乳酸を合成した。主鎖メチン炭素の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルおよ



[学会発表](計18件)

1. T. Hirano, R. Yahata, K. Suganuma, T. Asakura, M. Oshimura, K. Ute  
Multivariate analysis of NMR spectra of poly(lactic acid)  
The 13th Pacific Polymer Conference (PPC-13), 2013.11.17-22, Grand Hi-Lai Arena (Kaohsiung, Taiwan)
2. R. Yahata, K. Suganuma, T. Asakura, M. Oshimura, T. Hirano, K. Ute  
Tacticity analysis of poly(lactic acid) by multivariate analysis of NMR spectra  
IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (IP2013), 2013.9.23-28, Awaji Yumebutai International Conference Center (Awaji Island, Hyogo)
3. 八幡 莉紗, 菅沼 こと, 朝倉 哲郎, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
NMR スペクトルの多変量解析によるポリ乳酸の立体規則性解析(3)  
第18回高分子分析討論会, 2013年9月19-20日, 明治大学(東京都)
4. 菅野 夏基, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
PTBMA から変換した MMA-TBMA 共重合体と PMMA の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの多変量解析  
第18回高分子分析討論会, 2013年9月19-20日, 明治大学(東京都)
5. 松本 大志, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
NMR スペクトルの多変量解析によるポリ  $N,N$ -ジメチルアクリルアミドの立体規則性の解析  
第62回高分子討論会 2013年9月11-13日, 金沢大学(石川県)
6. 松本 大志, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
poly( $N,N$ -ジメチルアクリルアミド) の NMR スペクトルにおける多変量解析  
第59回高分子研究発表会(神戸), 2013年7月12日, 兵庫県民会館(兵庫県)
7. 八幡 莉紗, 菅沼 こと, 朝倉 哲郎, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
NMR スペクトルの多変量解析を用いたポリ乳酸の立体規則性解析(2)  
第62回高分子学会年次大会, 2013年5月29-31日, 京都国際会館(京都府)
8. R. Yahata, T. Hirano, M. Oshimura, K. Ute, K. Suganuma, T. Asakura  
Tacticity analysis of poly(lactic acid) by multivariate analysis of NMR spectra  
The 9th International Polymer Conference (IPC 2012), 2012.12.11-14, Kobe International Conference Center (Kobe, Hyogo)
9. 八幡 莉紗, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一, 菅沼 こと, 朝倉 哲郎  
NMR スペクトルの多変量解析によるポリ乳酸の立体規則性解析  
第61回高分子討論会 2012年9月19-21日, 名古屋工業大学(愛知県)
10. 菅野 夏基, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一  
MMA-TBMA 共重合体から変換した PMMA の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの多変量解析  
第61回高分子討論会 2012年9月19-21日, 名古屋工業大学(愛知県)
11. T. Anmoto, N. Umezawa, T. Hirano, H. Momose, Y. Katsumoto, M. Oshimura, K. Ute  
NMR Assignment of poly(1-vinylpyrrolidone) by statistical 2D NMR  
The 12th Pacific Polymer Conference, 2011.11.13-17, The Shilla Hotel (Jeju Island, Korea)
12. T. Furutani, E. Kaji, T. Kaneko, M. Oshimura, T. Hirano, Koichi Ute  
Anionic Polymerization of  $N$ -Isopropylacrylamide with  $t\text{-Bu}_4\text{ZnLi}_2$  in the Presence of Alcohols  
The 12th Pacific Polymer Conference, 2011.11.13-17, The Shilla Hotel (Jeju Island, Korea)
13. 古谷 喬大, 加地 栄一, 金子 俊幸, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
フッ素化アルコール存在下  $N$ - $n$ -プロピル- $\alpha$ -フルオロアクリルアミドの立体特異性重合  
2011年日本化学会西日本大会, 2011年11月12-13日, 徳島大学(徳島県)
14. 庵本 卓矢, 梅澤 奈央, 平野 朋広, 百瀬 陽, 勝本 之晶, 押村 美幸, 右手 浩一  
立体規則性の異なるポリマーの NMR スペクトルの多変量解析 — 立体規則性による帰属  
2011年日本化学会西日本大会, 2011年11月12-13日, 徳島大学(徳島県)
15. 四宮 未来, 森上 晃弘, 平野 朋広, 右手 浩一  
酒石酸エステル存在下での  $N$ -アリル- $N$ - $tert$ -ブチルアクリルアミドの不斉ラジカル環化重合  
2011年日本化学会西日本大会, 2011年11月12-13日, 徳島大学(徳島県)
16. T. Hirano, H. Momose, T. Maeda, T. Naono, S. Asakawa, Y. Katsumoto, K. Ute  
Statistical two-dimensional NMR: Assignment of complicated resonances due to the carbonyl carbons of methacrylate copolymers  
24th International Symposium on Polymer

- Analysis and Characterization, 2011.6.6-8,  
Villa Gualino (Torino, Italy)
17. 古谷 喬大, 加地 栄一, 金子 俊幸, 平野 朋広, 右手 浩一  
フッ素化アルコール存在下  $t\text{-Bu}_4\text{ZnLi}_2$   
によるアクリルアミド誘導体のアニオン重合  
第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5  
月 25-27 日, 大阪国際会議場 (大阪府)
18. 平野 朋広, 梅澤 奈央, 庵本 卓矢, 百瀬 陽, 右手 浩一  
ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)  
の NMR スペクトルの多変量解析による  
帰属  
第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5  
月 25-27 日, 大阪国際会議場 (大阪府)

〔その他〕

ホームページ等

<http://poly.chem.tokushima-u.ac.jp>

## 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