

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25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550107

研究課題名（和文）ジビニルモノマーのラジカル重合によるヘテロタクチックポリマーの合成方法の開発

研究課題名（英文）Development of heterotactic polymers by radical polymerization on divinyl-monomers

研究代表者

齋藤 礼子 (SAITO REIKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30225742

研究成果の概要（和文）：ジビニルモノマーおよび、疑似ジビニルモノマーを用い、ビニル基の空間を溶液中、重合時に精密に制御することで、ラジカル重合で簡便かつグリーンに立体規則性の精密制御に成功した。メタクリル酸と、カテコールを用いた場合、両者を共有結合とした場合には、ヘテロタクチックポリマーが、水素結合とした場合には高シンジオタクチックポリマーが得られた。モノマー包接錯体の精密制御では、ヘテロタクチックポリマーが得られた。得られたポリマーは新規材料であった。

研究成果の概要（英文）：

The novel polymerization method for heterotactic polymers via free radical polymerization by using divinyl or pseudo-divinyl monomer was developed. In this method, vinyl groups were finely arranged in the solution by template molecules. The covalent bonding and hydrogen bonding of methacrylic acid and catechol provided highly heterotactic and syndiotactic poly(methacrylic acid)s, respectively. Highly heterotactic poly(4-vinyl pyridine) was obtained by forming the inclusion complex with 4-vinyl pyridine and cyclodextrin derivatives. The heterotactic polymers were novel materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			0
年度			0
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：高分子合成

1. 研究開始当初の背景

高分子の立体規則性はその物性に大きく影響することから重要である。シンジオタクチック、イソタクチック高分子はこれまで種々のポリマーについて様々な合成方法が確立され

ている。しかし、メソ (m) とラセミ (r) の繰り返しにより構成されるヘテロタクチック高分子は、より精密なモノマーの配置制御が求められることから、その合成例は少ない。しかし、その物性は理論的にはイソタクチック

ク、シンジオタクチックとは異なることが予想されており、新たな物性を示す重要な材料である。しかし、その合成は難しく、大量合成や汎用性には問題が残る。

申請者は、これまで種々の鑄型分子を用いたマルチビニルモノマーの重合により、さまざまな特殊構造ポリマーの合成をしてきた。ジビニルモノマーによる直鎖高分子の重合では、分子間と分子内重合が交互に起こる必要がある。一般に、側鎖が大きなモノマーではその排除体積のため、分子間の重合がラセモになりやすい。このため、ジビニルモノマーの重合では、分子内重合の際、ビニル基間をメソ配列することでヘテロタクチックポリマーが合成できると考えられる。

さらに、包接錯体では、条件を制御することでモノマー2分子をホスト1分子に包摂することは可能である。もし、モノマー2分子がメソで包接され、鎖末端に包接錯体がラセモで配列されれば、ヘテロタクチックポリマーが得られると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、ジビニルモノマーおよび凝集により擬似的にジビニルモノマーとなる擬似ジビニルモノマーを空間的に精密に配置し、ビニル基の分子内重合と分子間重合を制御することで、ラジカル重合により、ヘテロタクチックポリマーを合成する方法を確立することを目的とした。この際、擬似ジビニルモノマー中の、ビニルモノマーと低分子鑄型の結合方法として、Aイオン結合、B包接錯体形成（ホスト： γ -シクロデキストリン、ククルビットウリル（CB）類）、C水素結合を用いることで、疑似ジビニルモノマーを重合溶液中で形成し、これを重合することでヘテロタクチックな重合制御、および、他の立体規則性制御方法の確立を目的とした。

3. 研究の方法

(1) ジビニルモノマーによる構造制御

ジビニルモノマーの重合では、初めにモノマーの合成を行った。鑄型として、カテコール、レゾルシノール、ピナコール、1,2-フェニレンジアミン、フタル酸を用い、メタクリル酸クロリド、無水メタクリル酸、2ヒドロキシエチルメタクリレートを付加し、目的の種々のモノマーを合成した。

これらを銅錯体による原子移動ラジカル重合（ATRP）により低温で重合し、生成物を得た。この際、速度論的解析を行い、生成物の分子量、分子量分布をGPCより求めた。得られた生成物から鑄型分子を加水分離、除去し、ポリメタクリル酸（PMAA）とした。PMAAの立体規則性をNMRより解析し、PMAAをさらにエステル化し、PMMA

とした後、熱的特性解析のため、DSC測定を行った。

(2) 擬似ジビニルモノマーによる構造制御

① 包接型モノマー

モノマーとして、p-ビニルフェノール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、スチレンを選択し、ホストであるククルビット[8]ウリル、ランダムメチル化 β -シクロデキストリン、及び、ランダムメチル化 γ -シクロデキストリンにモノマーを包接させた。この際の溶媒、温度、ホスト及びモノマー濃度を主な因子とし、包接錯体の構造を2D-NMRにより解析した。ホスト1分子にモノマー2分子を包接した錯体を擬似ジビニルモノマーとして、低温型アゾラジカル開始剤（AIBI）を用い、40°Cで重合した。重合後、系にトルエンを添加し、重合生成物をホストと分離し、回収した。得られた生成物の分子量、分子量分布をGPCで、立体規則性をNMRで解析した。

② 水素結合によるモノマー

アクリル酸、メタクリル酸について、種々の溶媒中で鑄型分子となるカテコール、レゾルシノールと混合し、鑄型に水素結合でモノマーを結合し、擬似ジビニルモノマーとした。この際、モノマー濃度、ホスト/モノマー比、温度、溶媒を因子として、溶液のFT-IR、H-NMRより鑄型とモノマーの相互作用を測定した。得られたモノマーを低温型アゾ開始剤（AIBI）を用い、種々の温度でフリーラジカル重合した。得られた重合生成物からアルコールを用い鑄型分子を除去し、GPC、H-NMR、C-NMRにより生成物の分子量、分子量分布、立体規則性を解析した。

4. 研究成果

(1) 共有結合型および、イオン結合型ジビニルモノマーの重合による立体規則性制御

図1に合成の概念を示した。「研究の背景」にも述べたとおり、ジビニルモノマーによる直鎖高分子の重合では、分子間と分子内重合が交互に起こる必要がある。一般に、側鎖が大きなモノマーではその排除体積のため、分子間の重合がラセモになりやすい。このた

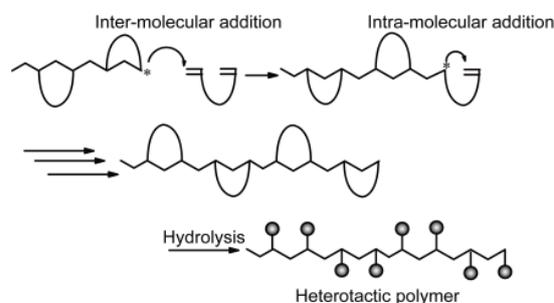


図1 ジビニルモノマーによるヘテロタクチックポリマー合成の概念図

め、ジビニルモノマーによるヘテロポリマーの重合では、分子内重合の際、ビニル基間がメソ配列することが重要である。

そこで、アクリル酸、メタクリル酸、2ヒドロキシエチルメタクリレート、オルト二官能性ベンゼンとエステル結合させ、鋳型とビニル基が様々な距離を有するジビニルモノマーを合成した。得られたモノマーのラジカル重合において、重合溶媒・モノマー濃度・重合温度を因子とし、可溶性直鎖高分子を合成する条件を検討した。さらに、得られた高分子を加水分解し、直鎖状高分子とし、生成物の立体規則性をNMRより検討した。この結果、極性溶媒中において、ゲル化が阻止されやすいこと、また、50℃以上では急速にアタクチックとなり、立体規則性制御能が失われることが明らかとなった。特にカテコールジメタクリレートの重合では、適切な重合条件により、高いヘテロタクチック性 (mr 約95%) を得た。さらに、 ϵ 立体規則性はシンジオタクチックであることが明らかとなった。

図2にCDM由来のヘテロタクチックポリメタクリル酸メチル (Het-PMMA) のH-NMRを示した。

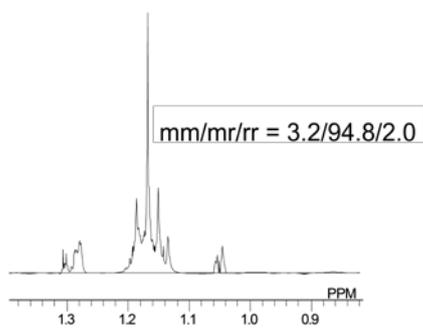


図2 ヘテロタクチックポリメタクリル酸メチルの H-NMR

CDMのMM2シミュレーション結果より、CDMでは分子内のビニル基間平均距離は3.9Åであり、カルボニル基の相互作用でビニル基はメソに配列していることが分かった。CDMの重合の速度論的解析より、ヘテロタクチックポリマー ($mr \approx 95\%$) の合成にはビニル基の空間配置と運動性の制御が有効であることを見出した。

一方、レゾルシノールジメタクリレートではゲルとなった。鋳型としてフェニルアミドを用いた系では、いずれも重合が進行せず、MM2シミュレーションの結果より、分子内のビニル基間がアミド基で遮蔽されていることが明らかとなった。

溶液中における PMMA の広がりにおける立体規則性の影響を求めため、Het-PMMA とシンジオタクチック (Syn)-PMMA の Huggins plot より、極限粘度 $[\eta]$ と Huggins 定数 k'

を求めた。その結果 Het-PMMA の k' は 0.37 であり、Syn-PMMA に比べ溶液中での鎖の広がりが小さいことが分かった。これは Het-PMMA では主鎖骨格中の全不斉炭素が隣接する2つの不斉炭素の一方メソに配位しており、鎖が収縮したためと考えられる。DSC 測定より、 T_g は約 115℃であり、ヘテロタクチックポリマーが新規材料となることを明らかとした。図3には Het-PMMA の DSC 曲線を示した。得られた T_g は理論的な予測値より高い値を示し、 mr の秩序的配列のため、セグメントの運動性が制限されていることが明らかとなった。

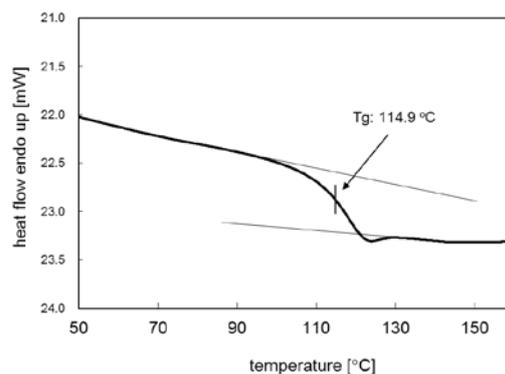


図3 ヘテロタクチックポリメタクリル酸メチルの DSC

(2) 包接錯体型擬似ジビニルモノマーによる立体規則性制御

2-ビニルピリジン・4-ビニルピリジンをククルビット[n]ウリル($n=6\sim 8$)、および、ランダムメチル化シクロデキストリン類に種々の雰囲気下で包接体形成させ、その解析を行った。これよりヘテロタクチックポリマー合成に適した包接錯体を選定し、重合した。その結果、ビニルピリジンを硝酸塩とすることで高ヘテロタクチック性 ($mr > 80\%$) ポリ(4-ビニルピリジン)の合成に成功した。2D-NMR より包接錯体の構造解析の結果、ホスト分子内でモノマーがメソの状態で配置していることを明らかとした(図4)。これをもとに、包接錯体型のヘテロタクチックポリマー合成のスキームを解明した(図5)。を示した。

この方法は、ホストも簡便に除去されたことから、基礎科学的にも工業的にも有用である。

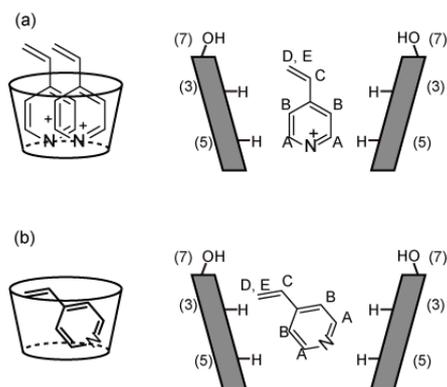


図4 4-ビニルピリジンのホスト内での配置(a)硝酸溶液中、(b)水中。

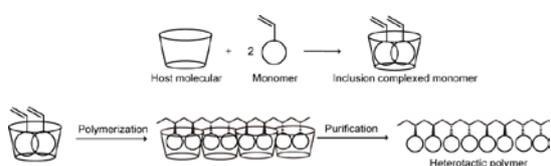


図5 包接錯体を用いた疑似ジビニルモノマーによるヘテロタクチックポリマーの合成概念図

(3)水素結合型疑似ビニルモノマーによる立体規則性制御

鋳型の簡便な除去のため、モノマーと鋳型をイオン結合および水素結合のため、結合状態をFT-IRより検討した。疑似ジビニルモノマーとして、アクリル酸またはメタクリル酸とカテコールを溶液中で混合し、疑似ジビニルモノマーの形成を温度および溶媒の極性を因子とし、検討した。十分な水素結合を確認した系について重合をおこなった結果、比誘電率が約40の溶媒中、35℃の温和な条件での重合において、高シンジオタクチック ($r_{diad} = 90\%$) ポリメタクリル酸の合成に成功した。NMR解析の結果、これは、カテコールのベンゼン環同士の π - π スタッキングによるものであることが示唆され、低分子においても、重合時に芳香族環の高次は空間配置の可能性が示唆された。このことは、芳香族系モノマーでのヘテロタクチックポリマー重合において、重要な知見となる。また、ルイス酸等の金属原子を含まない系においても、有機低分子の添加によりクリーンな系でラジカル重合により、立体規則性制御が可能となることを示した。図6には本制御の概念図を示した。

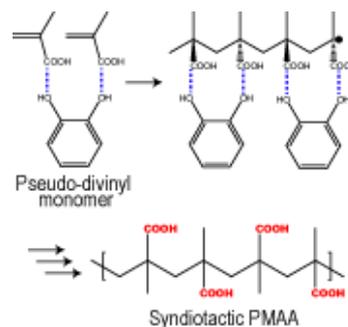


図6 水素結合を用いた疑似ジビニルモノマーによるシンジオタクチックポリマーの合成概念図

本方法は、従来の多段階からなるシンジオタクチックポリマーの合成と比較し、ポリメタクリル酸から直接合成が可能である点、用いる試薬の毒性が低く、安全性も高い点から、飛躍的にグリーンな合成方法であり、基礎科学的にも工業的にも重要な知見である。

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3件)

- ① Yoichi Saito, Reiko Saito, Synthesis of syndiotactic poly(methacrylic acid) by free-radical polymerization of the pseudo-divinyl monomer formed with methacrylic acid and catechol, 査読あり Journal of applied polymer science, Vol.128, 2013, 3528-3533. DOI: 10.1002/app.38556
- ② Reiko Saito, Yoichi Saito, Hideyasu Kamoshita, Yoichi Tokubuchi, Stereoregular control of poly(4-vinyl pyridine) on free radical polymerization by using the inclusion complex with randomly methylated beta-cyclodextrin, 査読あり Journal of Polymer Science part A Polymer Chemistry, Vol. 50, 2012, 3444-3451, 2012. DOI: 10.1002/pola.26135
- ③ Yoichi Saito, Reiko Saito, The effect of the distance between neighboring vinyl groups on template polymerization, 査読あり Polymer, Vol. 52, No. 16, 2011, 3565-3569. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.06.022

[学会発表] (計18件)

- ① ベンゼン環を有するジメタクリレート
の環化重合における溶媒およびアルキ
ルスペーサー長の影響, 荒川俊也、鴨下
秀康、齋藤鷹一、齋藤礼子、第 62 回高
分子年次大, 1Pg001, 2013 年 5 月 29 日、
京都国際会館
- ② アミド結合を有するマルチビニルモノ
マーの重合によるらだーポリマーの合
成, 鴨下秀康、水野明梨、齋藤礼子、第
62 回高分子年次大会, 1Ph002, 2013 年 5
月 29 日、京都国際会館
- ③ ベンゼン環を有するジメタクリレート
の溶液中の構造と環化重合、荒川俊也、
齋藤鷹一、齋藤礼子 第 61 回高分子討
論会 1B09, 2012 年 9 月 19 日名古屋工
業大学
- ④ ランダムメチル化シクロデキストリン
の包接作題重合によるポリスチレン誘
導体の立体規則性制御、鴨下秀康、徳
淵陽一、齋藤礼子、第 29 回シクロデキ
ストリンシンポジウム、P-05, 2012 年 9
月 6 日、星薬科大学
- ⑤ Synthesis of heterotactic
poly(4-vinyl pyridine) by free
radical polymerization with
cyclodextrin derivatives, Reiko Saito,
Hideyasu Kamoshita, Yoichi Tokubuchi,
IUPAC, World Polymer Congress,
Synthesis-II-4:10, 2012 年 6 月 26 日、
アメリカ合衆国、Virginia Tech.
- ⑥ ポリ(4-ビニルフェノール)の包接重
合による立体規則性制御、鴨下秀康、徳
淵陽一、齋藤礼子、第 61 回高分子年次
大会、2E22, 2012 年 5 月 30 日、パシフ
ィコ横浜
- ⑦ シクロデキストリン誘導体と 4-ビニ
ルピリジンの包接錯体によるポリ(4-
ビニルピリジン)の立体規則性重合の解
析、第 62 回高分子年次大会、2Pb002、
鴨下秀康、徳淵陽一、齋藤礼子、2012
年 5 月 30 日、パシフィコ横浜
- ⑧ フタル酸を鋳型とするジメタクリレ
ートの環化重合及び共重合体のミクロ相
分離構造、荒川俊也、齋藤鷹一、齋藤
礼子、第 62 回高分子年次大会、3 E08、
2012 年 5 月 31 日パシフィコ横浜
- ⑨ The mechanism of metal-free synthesis
of syndiotactic poly(methacrylic
acid) by free radical polymerization
with catechol, Yoichi Saito, Reiko
Saito, Proceedings of The 4th
international forum on
multidisciplinary education and
research for energy science, pp. B136,
2011 年 12 月 18 日アメリカ合衆国、ワイ
キキビーチマリオットホテル
- ⑩ 包接錯体形成によるラジカル重合の立
体規則性制御、徳淵陽一、齋藤礼子 第
28 回シクロデキストリンシンポジウム、
O-01, 2011 年 9 月 8 日、秋田ビュー
ホテル
- ⑪ 鋳型重合を用いた高分子の構造制御と
その機能発現、齋藤礼子、第 75 回武蔵
野地区高分子懇話会要旨集, 2011 年 11
月 11 日. 成蹊大学
- ⑫ 包接錯体形成による立体規則性制御、
徳淵陽一、齋藤礼子、第 60 回高分子討
論会、2E-07、2011 年 9 月 29 日、岡山
大学
- ⑬ メタクリル酸の水素結合形成による立
体規則性制御、齋藤鷹一、齋藤礼子、第
60 回高分子討論会、3Pc027、2011 年 9
月 30 日、岡山大学
- ⑭ The effect of distance between
neighboring vinyl groups on template
radical polymerization, Yoichi
Saito, Reiko Saito, Proceedings of
Frontiers in polymer science, pp.
P.2.010, 2011 年 5 月 30 日、フランス、
リヨン Centre de Congres.
- ⑮ Synthesis and characterization of
heterotactic PMMA derived from linear
poly(catechol dimethacrylate),
Yoichi Saito, Toshiya Arakawa, Reiko
Saito, Proceedings of Frontiers in
polymer science, pp. P.1.049, 2011
年 5 月 29 日. フランス、リヨン Centre
de Congres.
- ⑯ はしご型シークエンスを有するブロ
ック共重合体の熱可塑性エラストマーへ
の応用、齋藤礼子、第 60 回高分子学会
予稿集 Vol. 60 No, 1, pp. 1P e013 ,
2011 年 5 月 25 日、大阪国際会議場。
- ⑰ フタル酸を鋳型とするジメタクリレ
ートの環化重合、荒川俊也、齋藤鷹一、齋
藤礼子、第 60 回高分子学会予稿集 Vol.
60 No, 1, pp. 2P e017, 2011 年 5 月 26
日. 大阪国際会議場。
- ⑱ クルビットウリルと 4-ビニルピリジ
ンの包接錯体によるポリマーの立体規
則性制御、徳淵陽一、水野明梨、齋藤鷹
一、齋藤礼子、第 60 回高分子学会予稿
集 Vol. 60 No, 1, pp. 2P f018, 2011
年 5 月 26 日、大阪国際会議場。

[その他]

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/saito/ring/ring.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斎藤 礼子 (SAITO REIKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30225742

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし