

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750108

研究課題名(和文) 環状高分子の立体認識を用いる超分子形成

研究課題名(英文) Supramolecular Formation Induced by Recognition of Stereoregularity in Click Polymer

研究代表者

高坂 泰弘 (Kohsaka, Yasuhiro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：90609695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：メタクリル酸メチル立体特異的リビングアニオン重合において、 α -ハロメチル)アクリル酸エステル類が重合停止剤として有効に働くことを見出した。この停止反応を2-メチル4-ペンテン酸エチルのリチウムエノラートを開始剤とする重合系に適用し、開始末端にアリル基、停止末端に α -不飽和エステル構造を持つイソタクチックポリメタクリル酸メチルを得た。この α -不飽和エステル構造に1-ウンデセニルチオールをマイケル付加して停止末端にアリル基を導入し、開始末端のアリル基との閉環メタセシス反応により環状イソタクチックポリメタクリル酸メチルを含む高分子混合物を得た。

研究成果の概要(英文)：2-(Halomethyl)acrylates were found to quantitatively terminate the stereospecific anionic polymerization of methyl methacrylate (MMA) to afford isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate) possessing reactive carbon-carbon double bond at their terminal ends. This terminating reaction was applied to the isotactic specific anionic polymerization of MMA initiated by lithium enolate of methyl 2-methylpent-4-enoate, and undec-10-ene-1-thiol was added to the carbon-carbon double bond at terminal end via Michael addition with base catalyst. The resulting polymer, isotactic poly(methyl methacrylate) with allyl groups at both initial and terminal ends, was cyclized through ring closing metathesis reaction with 1st generation Grubbs' catalyst to afford cyclic isotactic poly(MMA), although oligomerization of macromonomer by intermolecular metathesis reaction occurred at the same time.

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：立体規則性ポリメタクリル酸メチル 末端機能化ポリマー 環状ポリマー 立体特異的リビングアニオン重合 重合停止剤 クリックケミストリー

1. 研究開始当初の背景

ロタキサンは環状分子(輪成分)に鎖状分子(軸成分)が貫通した構造を持つ超分子で、機械的な非共有結合連結で連結された構成成分が高い運動性を示す特徴がある。最近、軸成分を高分子としたロタキサン(ポリロタキサン)が基礎、応用の両面から特に強い関心を集めている。軸成分を高分子化すると輪成分の可動域が広がり、分子が様々な形態を取り得るようになるため、従来の高分子とは異なる刺激応答性や力学特性が発現することが報告されている。

一方、申請者は無数の輪成分を連結した、新しいタイプのポリロタキサンを初めて合成し、その応用について研究を展開してきた。例えば、ポリマクロ環に対し高分子軸を貫通させたグラフトポリマー(グラフトポリロタキサン)を合成し、同ポリマーが構成成分の相対的な位置を制御により、流体力学半径が変化する構造可変性を持つ高分子であることを見出している。

上記の知見から、構成成分の持つ分子内運動の可動域が広がるにつれ、分子構造の可変性・多様性が高まり、従来の共有結合性ポリマーでは発現し得ない溶液物性、力学特性等の発現が予想された。特に、輪成分、軸成分がともに高分子で構成されたロタキサン(すなわち、環状ポリマーに直鎖状ポリマーが貫通した[2]ロタキサン)は単純な構造ながら、高い構造可変性を持つ点で興味を持たれる。しかしながら、このようなロタキサンはDNA工学を利用した合成例が唯一の報告であり、合成法に関するさらなる検討が必要であった。

2. 研究の目的

環状ポリマーを輪成分とする場合、原料となる環状ポリマーの合成が困難であることに加えて、大きな空孔径を有する環状ポリマーに対して有効なゲスト分子がなく、貫通構造を効率よく形成させる手法が確立されていないことが大きな課題となる。すなわち、低分子化合物を利用したホスト-ゲスト系は、環状ポリマーを用いたロタキサンの合成には本質的に適さず、むしろ、高分子鎖どうしの長周期に渡る相互作用の積極的な利用が好ましいように思われる。そのような相互作用として、イソタクチックポリメタクリル酸メチル (*it*-PMMA) とシンジオタクチック PMMA (*st*-PMMA) のステレオコンプレックス (STC) 形成が挙げられる。STC 形成は水素結合など特定の分子認識場を必要とせず、単純なポリマー鎖自体が認識場となる点も魅力的である。STC は *it*-PMMA に *st*-PMMA が巻き付く形で形成されるが、分子の運動性が制約される環状ポリマー(輪成分)には巻き付かれる側の *it*-PMMA が望ましいと考えられる。そこで、本研究では、環状 (*cyclo*-*it*-PMMA) の合成、

cyclo-it-PMMA と *st*-PMMA を用いた(擬)ロタキサン形成 を目的とした。

3. 研究の方法

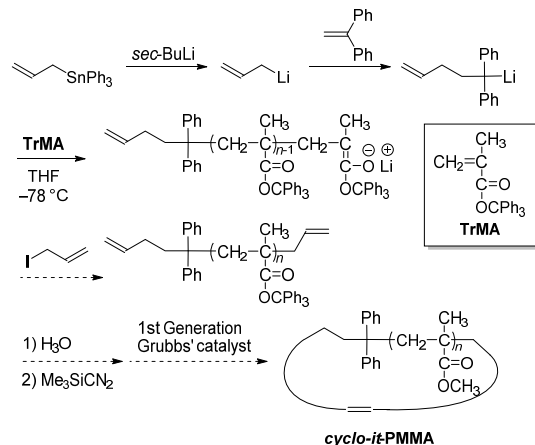
官能性開始剤、停止剤を用いた立体特異性アニオン重合により、両末端に反応点を有する *it*-PMMA を合成する。メタクリル酸メチル (MMA) の立体特異性重合は非極性溶媒中に条件が限定されるが、この系で有効な官能性開始剤および停止剤は報告されていない。代替として、テトラヒドロフラン (THF) 中でイソタクチック特異性重合が可能なメタクリル酸トリチル (TrMA) のアニオン重合をアリルリチウムで開始し、ヨウ化アリルで停止して両末端にアリル基を有するポリマーを合成する。続いて生成ポリマーのエステル基の加水分解およびメチル化を経てポリメタクリル酸メチルへと誘導し、両末端のアリル基の Grubbs 触媒を用いた閉環メタセシス反応により、*cyclo-it*-PMMA を得る。

得られた *cyclo-it*-PMMA と、別途気泡により合成した *st*-PMMA を溶液中で混合して STC を形成させ、¹H NMR 分光法およびサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 等の分析手段により STC の形成を確認するとともに、サイズや組成比について評価する。

4. 研究成果

(1) TrMA を出発物質とする *cyclo-it*-PMMA の合成検討

アリルトリフェニルすずと *sec*-ブチルリチウムからアリルリチウムを調製し、1,1-ジフェニルエチレンでアニオンを安定化した後、THF 中、-78 °C で TrMA をアニオン重合し、ヨウ化アリルで重合を停止する実験を試みた。当初、THF の乾燥など技術的な問題による試行錯誤を経たが、最終的にアリルリチウムによる重合の開始に成功した。しかしながら、重合条件における生成ポリマーの溶解性が低く、溶液の固化し、停止剤と反応混合物が混合できないことがわかった。

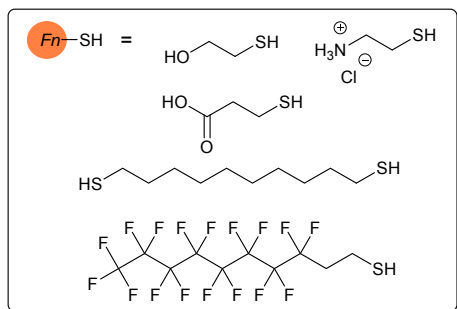
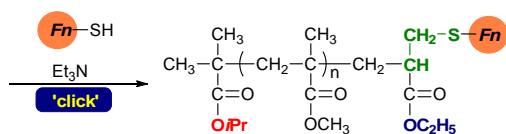
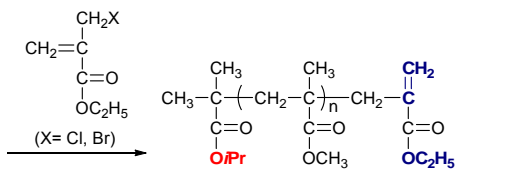
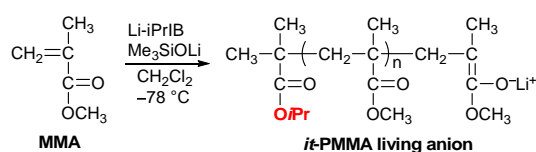


この合成経路は、重合後にも加水分解、メチル化と段階数が多く、開始剤も重合ごとに調製する必要があるなど、非常に煩雑な実験

であったため、より簡便かつ確実に両末端官能性 *it*-PMMA を合成できる手法を新規に開発することにした。

(2) α -(ハロメチル)アクリル酸エチルを停止剤に用いた末端官能性 *it*-PMMA の合成

CH₂Cl₂ 中、 α -リチオイソ酪酸イソプロピル (Li-*i*PrIB) を開始剤とする Me₃SiOLi 存在下の MMA のイソタクチック特異性アニオン重合において、 α -(プロモメチル)アクリル酸エチルが効率のよい停止剤として働き、停止末端に炭素-炭素二重結合を含む *it*-PMMA を与えることを見出した。末端に導入した炭素-炭素二重結合はカルボニル基により活性化されており、官能基を有するチオールの Michael 付加を許容し、停止末端に種々の官能基を有する *it*-PMMA の合成に成功した。

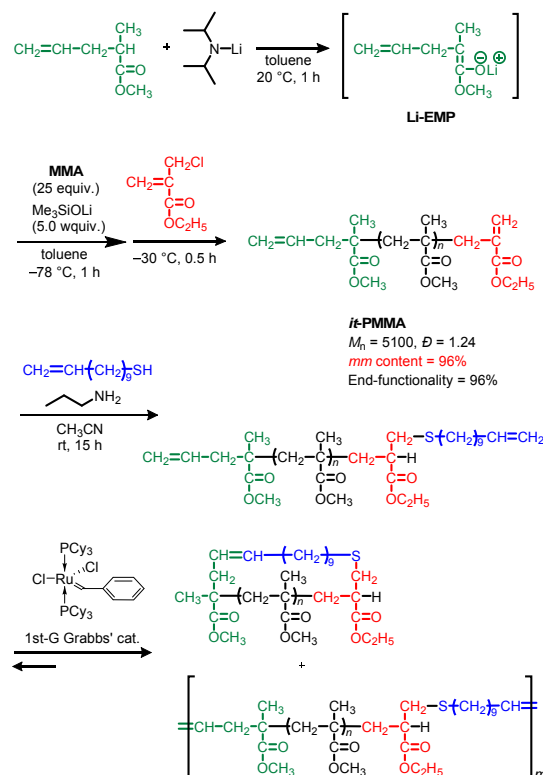


なお、本法は Me₃SiOLi に換えてエチルアルミニウムビス(2,6-*t*-ブチルフェノキシド)を添加したシンジオタクチック特異的な重合系でも有効であることが明らかになった。これらは、立体規則性 PMMA の末端に官能基を導入する初めての汎用的な手法である。なお、ハロゲン原子を塩素原子に換えた α -(クロロメチル)アクリル酸エチルも同様の効率で停止剤として働いたため、以降は後者を用いた。

(3) MMA を出発物質とする *cyclo-it*-PMMA の合成

2-メチル-4-ペンテン酸エチルをリチウムジイソプロピルアミド (LDA) でエノラート (Li-EMP) とし、これを開始剤として Me₃SiOLi 存在下で MMA をアニオン重合し、

α -(クロロメチル)アクリル酸エチルで重合を停止した。停止末端に導入された炭素-炭素二重結合に 10 \cdot ウンデセニルチオールの Michael 付加し、両末端アリル化 *it*-PMMA を得た。次いで、第一世代 Grubbs 触媒を用いて高希釈条件下 (2.0 \times 10⁻⁴ M) で 4 日間還流した。¹H NMR スペクトルより、メタセシス反応がほぼ定量的に進行したことを確認した。



生成物の SEC を調べると、ピークトップが原料ポリマーの分子量 (M_p 7700) から低分子量側 (M_p 6600) にシフトが見られ、見かけの分子量が 0.86 倍に減少したことから環状ポリマーの生成が示唆された。しかしながら、同時に高分子量側にも大きなピークが現れており、分子間反応による重合体の生成も確認された。

これまで、*cyclo-it*-PMMA の合成は、前駆体ポリマーの末端官能化が困難である等の理由から極めて困難とされており、本研究はこの課題を克服し、環状ポリマーを得た最初の例である。上記のように、新規な末端修飾法を開発するなど、当初予定していなかった経路を経る必要が生じ、期間内に *cyclo-it*-PMMA による STC 形成を評価するには至らなかったが、環化条件の最適化による環化収率の向上等を経て、引き続き STC 形成の評価を目指して研究を展開したい。

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 1 件)

End-functional stereoregular poly(methyl

methacrylate)with clickable C=C bonds: facile synthesis and thiol-ene reaction, Yasuhiro Kohsaka, Takashi Kurata, Tatsuki Kitayama, *Polymer Chemistry*, **2013**, 4, 5043-5047.
(DOI: 10.1039/C3PY00799E)

〔学会発表〕(計 13 件)

高坂泰弘, 倉田崇, 山本一貴, 北山辰樹, α -(クロロメチル)アクリル酸エステルを用いたメタクリル酸メチルのアニオン重合停止反応, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月, 名古屋国際会議場

倉田崇・高坂泰弘・北山辰樹, 両末端で異なるクリック反応が可能なヘテロテレケリック立体規則性ポリメタクリル酸メチルの合成および反応, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月, 名古屋国際会議場

Yasuhiro Kohsaka, Tatsuki Kitayama, Chemistry of α -functionalized acrylates and polymerization thereof, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013), 17-22 November, 2013., Kaohsiung, Taiwan,

Yasuhiro Kohsaka, Tatsuki Kitayama, Polymerization chemistry of α -substituted acrylates toward functional polymers, IUPAC International Conference of Ionic Polymerization 2013 (IP2013), 23-28 September, 2013, Awaji, Japan,

Takashi Kurata, Yasuhiro Kohsaka, Tatsuki Kitayama, End-functional stereoregular poly(methyl methacrylate) with clickable C=C bond: facile synthesis and thiol-ene reaction, IUPAC International Conference of Ionic Polymerization 2013 (IP2013), 23-28 September, 2013, Awaji, Japan.

高坂泰弘・倉田崇・北山辰樹, クリック反応可能な末端を持つ立体規則性ポリメタクリル酸エステルの合成と反応, 第 62 回高分子討論会, 2013 年 9 月, 金沢大学
高坂泰弘, 倉田崇, 北山辰樹, 末端に活性オレフィンを有する立体規則性ポリメタクリル酸メチルの合成と反応, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月, 京都国際会館

Yasuhiro Kohsaka, Tatsuki Kitayama, Macromolecular design based on α -substituted acrylates: Polymerization chemistry and functionalities, IUPAC 10th International Conference on Advanced Polymer via Macromolecular Engineering 2013 (APME2013), 18-22 August, 2013, Durham, UK.

倉田崇, 高坂泰弘, 北山辰樹, α -(ハロメチル)アクリル酸エステルをアニオン重

合停止剤に用いる高分子の末端修飾, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月, 京都国際会館

高坂泰弘, 倉田崇, 岡田泰幸, 北山辰樹, 高活性アリルハライドによるアニオン重合停止反応を利用した高分子の末端修飾, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス
Yasuhiro Kohsaka, Tatsuki Kitayama, Anionic polymerization of α -functionalized acrylates with controlled molar mass and stereoregularity, The 9th SPSJ International Polymer Conference 2012 (IPC2012), 1-14 December, 2012, Kobe, Japan.

高坂泰弘, 倉田崇, 北山辰樹, α 位にブromo基を有するアクリル酸エステルのアニオン重合, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月, 名古屋工業大学

高坂泰弘, 倉田崇, 山口英司, 諏澤和葉, 北山辰樹, α 位に機能性官能基を導入したアクリル酸エステル類の合成と重合, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月, 名古屋工業大学

〔図書〕(計 1 件)

高坂泰弘, 北浦健大, 北山辰樹, 『第 15 章 クリック反応性基を有するアクリル系ポリマーの精密合成と反応』, 『クリックケミストリー - 基礎から実用まで - [仮題]』, 高田十志和, 小山靖人, 深瀬浩一 編, シーエムシー出版, 2014 年 8 月発売予定

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高坂 泰弘 (KOHSAKA, Yasuhiro)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 90609695

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし