

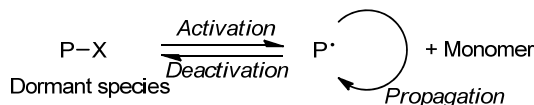
精密合成反応の設計

Design of Precision Synthetic Reaction

化学研究所 高分子制御合成領域 山子 茂

背景と目的

共重合反応は異種モノマーの組み合わせとその組成により、生成する重合体の物性を微細に調節できることから、有機高分子材料の創製においてきわめて重要である。さらに、共重合反応をモノマー汎用性と官能基耐性の高いリビングラジカル重合と組み合わせることで、モノマーの配列のみならず生成する重合体の大きさも制御することが可能となることから、“リビングラジカル共重合”は材料の高機能化に必須の技術として注目されている。しかし、反応性が似ているモノマーを用いた共重合は容易に制御できるのに対し、反応性が大きく異なる場合は極めて難しい。これは、リビングラジカル重合では、休止種と重合末端ラジカルとの可逆的な活性化が頻繁に起こることが重合制御に必須であるが (Scheme 1)、モノマー種の反応性が大きく異なると、生成する休止種および重合末端ラジカルの安定性・反応性が大きく異なるため、効率的に活性化・不活性化反応が効率的に起こらないためである。



Scheme 1. General mechanism of living radical polymerization. P denotes “polymer” here.

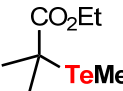
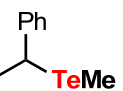
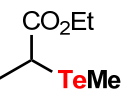
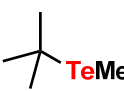
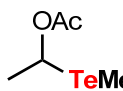
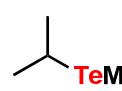
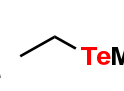
我々はこれまでに有機テルル化合物を中心とした高周期ヘテロ元素化合物がリビングラジカル重合の制御剤として優れていることを明らかにしてきた。¹⁾ さらに、この方法の合成的な特徴として、反応性が大きく異なる共役モノマーと非共役モノマーの重合を同じ重合制御剤を用いて合成できる点が挙げられる。本研究ではこの特徴を共重合に応用することについて検討した。具体的には、共重合を行う一つのモノマーとして、非共役モノマーである α -オレフィンを選んだ。このモノマーはラジカル条件では重合を起こさないが、アクリレート等の電子不足な共役モノマーとは共重合を起こすことは知られている。実際、このような共重合を既存のリビングラジカル重合法で行った例は既に報告されているが、十分に制御を行った例はなかった。

結果と考察

重合の検討に先立ち、休止種の構造の違いによる活性化の頻度を予測するため、有機テルル休止種の小分子モデルを用い、テルル-炭素結合の結合解離エネルギー (BDE) について理論計算を行った (Table 1)。共役モノマーであるポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステルの重合末端を模した化合物 **1**, **2**, **3** の BDE は 113~142 kJ/mol であったのに対し、ポリ (α,α -二置換オレフィン)、ポリ酢酸ビニル、ポリ (α -オレフィン)、ポリエチレンの重合末端を模した化合物である

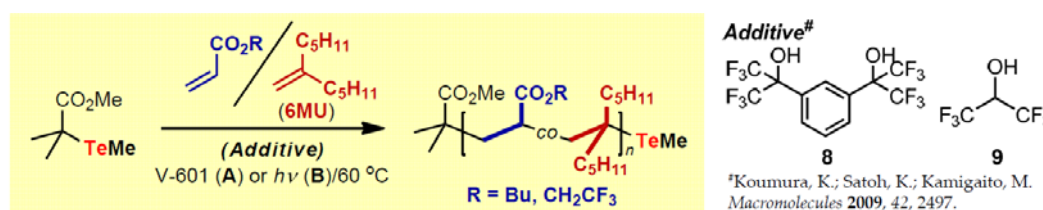
4, 5, 6, 7 の BDE は 161~197 kJ/mol であり、共役モノマーから生じる休止種モデルに比べて活性化されにくいことが示された。また、BDE はラジカルが生成する炭素上の置換基効果に敏感であり、メチル基一つが置換することで 20~30 kJ/mol ほど BDE が低下することから (1 vs. 3, 4 vs. 6, 6 vs. 7)、単純アルケンにおいても α,α -二置換オレフィンの重合末端の方が α -オレフィンよりも活性化されやすいことが予想された。

Table 1. Bond dissociation energy (BDE) of organotellurium compounds obtained by the DFT calculation at B3LYP/6-31G*(C,H,O) + LANL2DZ(Te) level of theory

Compound							
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
BDE (kJ/mol)	113	123	142	161	166	180	197

上記の計算結果に基づき、非共役オレフィンとして α,α -二置換オレフィンである 6-メチレンウンデカン (MU) を選択し、これとアクリル酸ブチル (BA) あるいはアクリル酸トリフルオロエチル (TFEA) との共重合について検討した。その結果、V-601 を加えて加熱することで良好に進行し、分子量分布の狭い重合体が生成した (Scheme 4)。等量のモノマーを用いた場合には、MU のモル分率 (MF_{6MU}) は 0.2~0.3 程度であった。そこで既報に従い¹⁷、1,3-(C[CF₃]₂OH)C₆H₄ (8) やヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP, 9) などのフルオロアルコールをルイス酸として添加したところ MF_{6MU} が向上した。さらに、MU をアクリレートに対して過剰量用いることで、MF_{6MU} = 0.4~0.5 の交互共重合性の高い共重合体が得られた。

Scheme 4. Copolymerization of acrylate and 6MU under TERP



Acrylate/6MU (equiv)	Additive (equiv)	Condns.	Time (h)	Conv. of acrylate (%)	M _n (theo)	M _n (exp) ^a	PDI ^a	MF _{6MU} ^b
BA (30/30)	none	A	12	89	3700	3400	1.26	0.22
BA (30/30)	1 (30)	A	8	93	4600	5700	1.14	0.32
BA (30/150)	1 (30)	A	26	100	6200	5500	1.32	0.42
BA (30/30)	2 (30)	B	18	92	4800	4700	1.20	0.34
TFEA (30/30)	none	B	20	92	6300	4600	1.18	0.31
TFEA (30/150)	2 (30)	B	24	94	7900	5300	1.19	0.49
TFEA (100/100)	2 (100)	B	220	80	19800	10100	1.07	0.35
TFEA (200/200)	2 (200)	B	384	81	35300	14200	1.14	0.33

^aDetermined by gel permeation chromatography calibrated with PMMA standards. ^bDetermined by ¹H NMR.

次に、より技術的に難しいと考えられる一置換オレフィンとの共重合について検討した。その結果、 α -オレフィンとして1-オクテン (Oct) を用いたところ、重合の制御には光照射条件が有効であった (Scheme 6)。すなわち、アクリル酸メチル (MA) と Oct の共重合は、加熱条件下では分子量分布が 1.5~1.6 であった。特に、HFIP (2) を加えてオクテンのモル分率 (MF_{Oct}) が向上した場合には、制御がより困難であった。これは、活性化されにくい Oct に由来する重合末端の割合が増えるためである。一方、同じ重合を光照射下で行うと、分子量分布の狭い共重合体が生成した ($M_w/M_n = 1.2-1.4$)。これは、Oct に由来する重合末端の活性化が、光照射により促進されたためであると考えている。求電子性の高い TFEA をアクリレートモノマーとして用い、かつ Oct を大過剰用いることで、 $MF_{\text{Oct}} = 0.47$ の交互共重合性の高い共重合体を分子量分布狭く合成できた。

Scheme 6. Copolymerization of acrylate and 1-octene under TERP



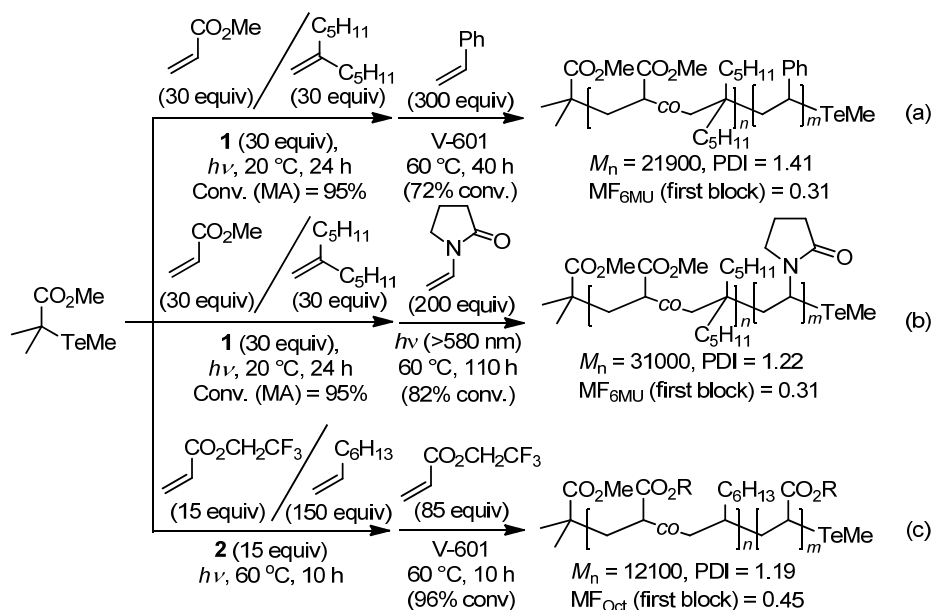
Acrylate/Oct (equiv)	HFIP (equiv)	Condns (°C/h)	Conv. of acrylate (%)	$M_n(\text{theo})$	$M_n(\text{exp})^a$	PDI ^a	MF_{Oct}^b
MA (30/30)	0	A (60/20)	91	3200	3700	1.47	0.19
MA (30/30)	30	A (60/9)	94	3500	4900	1.62	0.26
MA (30/30)	30	B (60/22)	75	2500	2900	1.34	0.24
MA (30/30)	30	C (60/36)	78	3200	3100	1.45	0.24
MA (100/100)	100	B (20/83)	73	8200	9000	1.31	0.19
TFEA (30/30)	0	C (60/24)	81	4600	2700	1.21	0.24
TFEA (30/30)	30	C (60/40)	70	4300	3900	1.22	0.32
TFEA (30/300)	30	C (60/36)	73	5500	2200	1.28	0.47

^aDetermined by gel permeation chromatography calibrated with PMMA standards. ^bDetermined by ¹H NMR.

アクリレートと α -オレフィンの共重合体の末端構造を重水素ラベル実験により検討したところ、80~90%は α -オレフィンに由来するモノマー単位を持つことがわかった。このような末端構造の活性化は一般に極めて難しいが、適切な条件を選ぶことで、共重合体をマクロ開始剤として用い、ブロック共重合体の合成にも成功した。例えば MA と MU との共重合体に対し、V-601 を加えた加熱条件や、光照射条件を用いることで、ポリスチレンやポリ (*N*-ビニルピロリドン) を第二ブロックとして持つ分子量分布の狭いブロック共重合体を合成できた (Scheme 7a, b)。さらに、TFEA と Oct の共重合体も、V-601 を加える加熱条件下で、TFEA とのブロック重合に成功した (Scheme 7c)。

これまですでに有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 (TERP) は、他の方法に比べて高いモノマー汎用性と官能基耐性を持つと共に、ブロック共重合体や末端変換重合体などの合成においても優れていることを明らかにしている。本検討により、TERP の合成的な有用性がさらに明確になったものと考えている。これらの優れた特徴を持つことから、この方法が機能性高分子材料の創製法として今後ますます利用されることを期待している。

Scheme 7. Synthesis of block copolymers involving random copolymerization of acrylate and α -olefin



参考論文

1. “Photo-induced Switching from Living Radical Polymerization to a Radical Coupling Reaction Mediated by Organotellurium Compounds”, Nakamura, Y.; Arima, T.; Tomita, S.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5536-5539.
2. “Controlled Copolymerization of Acrylate and 6-Methyleneundecane by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, Mishima, E.; Tamura, T.; Yamago, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2989-2994.
3. “Controlled Copolymerization of 1-Octene and (Meth)acrylates via Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, Mishima, E.; Tamura, T.; Yamago, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8998-9003.
4. “Highly Controlled Random and Alternating Copolymerization of (Meth)acrylates, Acrylonitrile, and (Meth)acrylamides with Vinyl Ethers by Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine Mediated Living Radical Polymerization Reactions”, Mishima, E.; Yamago, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2254-2264.
5. “Recent Progress in the Use of Photoirradiation in Living Radical Polymerization”, Yamago, S.; Nakamura, Y. *Polymer*, **2013**, *54*, 981-994.