

# リビングラジカル重合 3. 重合成長末端を利用したブロック共重合, 末端変換重合体の合成

山 子 茂\*・中 村 泰 之

## Living Radical Polymerization 3. Synthesis of Block Copolymers and End-functionalized Polymers by Chain-end Modification

Shigeru YAMAGO\*, Yasuyuki NAKAMURA (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasyou, Uji 611-0011, Japan)

Living radical polymerizations (LRPs) enable to synthesize polymers with precise control of molecular weight, molecular weight distribution, and chain end structure. This third article describes the synthetic methods of block copolymers and end-modified polymers using the living polymer end. These methods enable to construct highly functionalized and well-defined polymer architectures, and would be useful for the production of high-valued functional materials.

**Key Words** : Living Radical Polymerization, Block Copolymer, Chain-end Modification, End-modified Polymer

### 1. は じ め に

これまでの二稿で、リビングラジカル重合(LRP)を行う主な方法であるニトロキシラジカルを用いるLRP(NMP)、有機ハロゲン化物に金属触媒を作用させるLRP(ATRP)、ジチオカルボニル化合物の交換連鎖反応を利用するLRP(RAFT)、有機テルル、アンチモン、ビスマス化合物を用いるLRP(TERP・SBRP・BIRP)、およびコバルト錯体を用いるLRP(CMRP)の特徴を解説した<sup>1,2)</sup>。すなわち、それぞれの方法に特徴的な開始剤・ドーマント種の構造と、その可逆的な活性化・不活性化に基づいて生成するポリマー鎖の分子量と分子量分布とが制御される機構について述べた。本稿では、生成するリビング重合体にさらに付加価値を付与する代表的な方法として、リビング重合体の成長末端を利用したブロック共重合体の合成と重合末端の選択的な官能基変換法について紹介する。

### 2. ブロックコポリマーの合成

ブロック共重合体は相容化剤、粘着剤、熱可塑性エラストマーなどへの応用の他に、そのマイクロ相分離構造におけるナノメーターサイズの周期的構造を利用した電子・光・磁気材料開発の可能性から大いに興味を持たれている<sup>3)</sup>。原理的には、LRP法で合成した重合体は成長末端に再活性化可能な置換基をもつことから、そこに異なるモノマーを加えて重合条件に付与することでブロック共重合体が合成できる。しかし、実際の合成の成否はモノマーを加える順序(配列)に大きく左右される。スチレン系モノマーと(メタ)アクリレート系のモノマーや、共役モノマーと非共役モノマーのように、モノマーの反応性と重合末端ラジカルの安定性・反応性が大きく異なるモノマー間で共重合体を合成する場合には、モノマー配列を正しく選択することが特に重要となる。一般に、代表的な共役モノマーファミリー間において、重合させるモノマーの順序はメタクリラ



山子 茂；京都大学化学研究所(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)教授。理博。平成3年、東京工業大学大学院理工学研究科修了。専門分野は、有機合成化学、高分子合成化学。



中村 泰之；京都大学化学研究所(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)助教。博士(理学)。平成19年、京都大学理学研究科中退。専門分野は、有機化学。

ート>スチレン~アクリラートである。例外もあるため、実際の合成に当たっては注意が必要である。以下に、本講座で取り上げたLRP法を用いて、異なるモノマーファミリー間でブロック共重合体を合成した代表例を示す。

NMP法でスチレン系とアクリラート系のモノマーのブロック共重合を合成した例が報告されている。Hawker, BraslauらはTIPNOを安定ラジカルとして用いたアクリル酸ブチル(BA)とスチレン(St)とのブロック共重合体合成において、BAからStの順では対応するジブロック共重合体の制御合成が可能であるのに対し、その逆ではうまく合成できないことを報告している(Figure 1)<sup>4)</sup>。Studerらも彼らが開発した第二世代の安定ラジカルを用いたBAとStのジブロック共重合体の合成においても同様に、BAを先に重合した後にStを重合する方が良い結果となることを報告している<sup>5)</sup>。

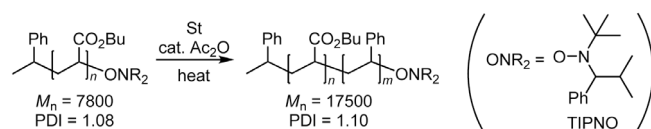


Figure 1 Block copolymerization of BA and St by NMP.

ATRP法におけるブロック共重合体の合成法は先に示した順序に従う。例えば、銅触媒を用いたメタクリル酸メチル(MMA)とアクリル酸メチル(MA)との共重合では、MMAを先に重合すると良好な結果を与えるが、その逆では重合制御ができない。これはポリアクリル酸メチル(PMA)マクロ開始剤末端がブロック共重合において新たに生成したポリメタクリル酸メチル(PMMA)末端よりも反応性が低いため、後者が優先的に活性化されてしまうためである(Figure 2a)。この解決策として、Matyjaszewskiらはハロゲン交換反応を利用する巧みな方法を見出している(Figure 2b)<sup>6)</sup>。すなわち、Cu(I)触媒のドーマント末端のハロゲン元素に対する活性化反応は、塩素よりも臭素の方が高い反応性を持つ。そこで、先に臭化物を開始剤として用いたMAの重合により、成長末端に臭化物を持つPMAマクロ開始剤をまず合成する。続いて、塩化銅を触媒としてMMAの重合を行うと、MMAが挿入された重合末端ラジカルはドーマント種へと不活性化される時に塩素体へと変換される。これは、炭素-ハロゲン結合と銅-ハロゲン結合のそれぞれの熱力学的安定性に由来している。このため、塩素化体であるPMMA末端ドーマント種からの活性化が遅くなることから、相対的に臭素化体であるPMAマクロ開始剤が十分に活性化できるようになる。

RAFT法を用いたブロック共重合体は先に示した順序に厳密に従うことをCSIROグループは報告している(Figure 3)<sup>7)</sup>。これは、前稿で述べた交換連鎖反応の中間体から重合末端ラジカルが脱離する時、より安定なラジカルが脱離する方が優先するためである<sup>2)</sup>。一方、Stとアクリラ

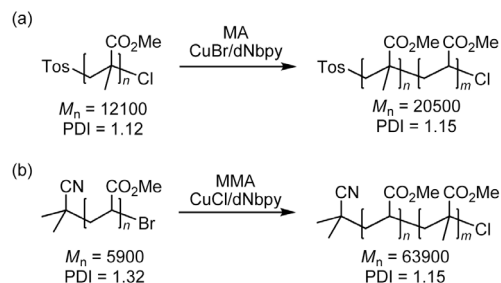


Figure 2 Block copolymerization of MA and MMA by ATRP (a) without, and (b) with halogen exchange procedure. Tos = tosyl, dNbpy = 4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridyl, bpy = 2,2'-bipyridyl, X = Cl or Br.

ートとのブロック共重合体合成はモノマーの添加順序によらないことが報告されている<sup>8)</sup>。

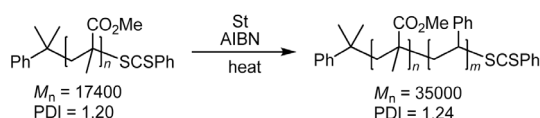


Figure 3 Block copolymerization of MMA and St by RAFT.

TERP法を用いた場合、他の方法よりもモノマー配列順序の自由度が高くなることを我々は報告している<sup>9)</sup>。St, MMAおよびアクリル酸*t*-ブチル(tBA)の三つのモノマーを用いたブロック共重合の合成では、PMMAマクロ開始剤からSt, tBAのジブロック共重合体が合成できるのみならず、ポリスチレン(PSt)マクロ開始剤からMMAとtBAが、さらに、ポリアクリル酸*t*-ブチル(PtBA)をマクロ開始剤からMMAおよびStのブロック共重合体の合成をいづれも制御して行うことができた(Figure 4)。この三つのモノマーの中で最も成長末端ラジカルが不安定なPtBAをマクロ開始剤として用いた場合、他のマクロ開始剤を用いた場合よりも生成したブロック共重合体の分子量分布が広がった。しかし、その場合においても分子量分布指数(PDI)は1.3程度であり、十分にブロック共重合体の合成が制御されていた。SBRPやBIRPを用いた共役モノマーのブロック共重合体合成はこれまで報告されていない。しかし、下記の共役モノマーと非共役モノマーとの共重合体合成の結果から勘案すると、TERPと同様であることが予想される。

共役モノマーと非共役モノマーとのブロック共重合体の合成は、それぞれの重合末端ラジカルの安定性、反応性が大きく異なることから、共役モノマー同士の場合よりも合成が難しい。しかし、TERP, SBRP, およびBIRPを用いることで、St, MMA, *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)と*N*-ビニルピロリドン(NVP)とのジブロック共重合体の合成が報告されている(Figure 5)<sup>10, 11)</sup>。Stとのブロック共重合体合成では、Stを先に重合した方が良い結果を与えるのに対し、(メタ)アクリラートとの重合ではNVPを先に重合した方が良い結果を与える傾向にある。

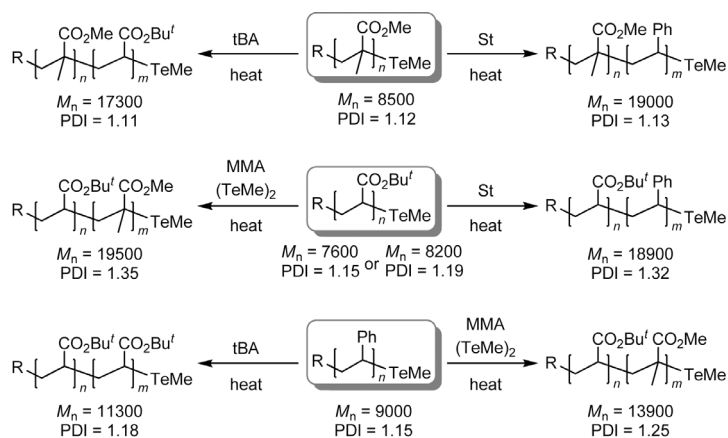


Figure 4 Block copolymerization of MMA, St and tBA with various monomer sequences by TERP.

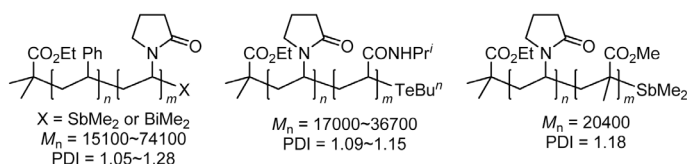


Figure 5 Block copolymers of PNVP and conjugated monomers by TERP, SBRP and BIRP.

CMRP法を用いた場合, 酢酸ビニル(VAc)のホモ重合を制御できる利点を生かしてNVPとの分子量分布の狭いブロック共重合体の合成がDetrembleurらにより報告されている<sup>12)</sup>。さらに, ポリ酢酸ビニル(PVAc)セグメントの加水分解によりポリビニルアルコール(PVOH)とポリN-ビニルピロリドン(PNVP)のブロック共重合体へと導いており, たいへん興味深い(図6)。一方, Stなどの共役モノマーとのブロック共重合体の合成も報告されているが, 重合制御は十分ではない<sup>13)</sup>。

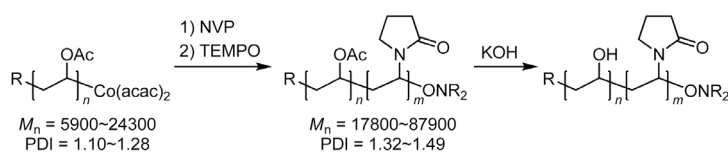


Figure 6 Block copolymerization of VAc and NVP by CMRP.  
ONR<sub>2</sub> = TEMPO.

### 3. 重合末端の官能基化

リビング成長末端のもう一つの利用法は, その選択的な変換反応による末端変換重合体の合成である。この一つの目的は, ドーマント末端の除去である。例えば, RAFTで合成された重合体は連鎖移動剤に由来する強い着色をもつ。また, ドーマント種における炭素-ヘテロ元素結合は炭素-炭素,あるいは炭素-水素結合よりも弱いことから, リビング重合体は末端水素化重合体に比べて熱的安定性に劣る。末端置換基を化学的に除去することで, ポリマーの脱色や熱安定性の向上が可能となる。さらに重合末端への

様々な置換基・官能基の導入によるポリマーの機能の向上が見込まれることから, その重要性は今後ますます高くなっていくと考えられる。ただし, 末端変換反応で副生成物が生じて, それを望みの生成物と分離することは一般に困難である。したがって, 利用できる反応は高選択的, かつ高収率であることが必要である。また, これまでの合成例において, 末端変換の効率を解析していない報告も多い。このため, 実際の利用においては注意が必要である。なお, 官能基化された重合開始剤を用いて開始末端に様々な官能基を導入することも重合体に機能を付与する重要な方法である。この方法については, LRPの応用的利用と関連させて, 次々稿で紹介する。

LRP重合末端はいずれも炭素ラジカル生成に対して活性である。このことから, 重合末端ラジカルを用いた変換反応は汎用性の高い方法となっている。例えば, ATRP, RAFT, TERP, SBRP, BIRPの重合末端を水素化トリブチルスズによりラジカル的に還元(水素化)できることが報告されている(Figure 7a)<sup>9, 14, 15)</sup>。重水素化トリブチルスズを用いることで, 末端に選択的に重水素を導入することも可能であり, 重合体の構造解析に有用である<sup>16)</sup>。毒性の懸念のあるスズ試薬の代わりに, トリス(トリメチルシリル)シランや<sup>17-19)</sup>, TERP, SBRP, BIRP, CMRPにおいてはチオール類が還元剤として利用できる<sup>20, 21)</sup>。

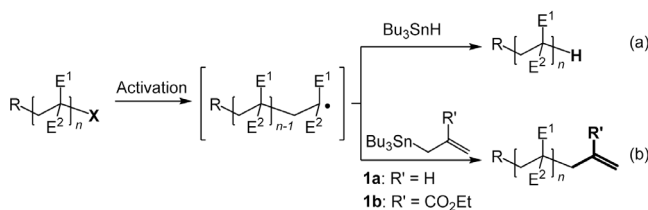


Figure 7 (a) Hydrogenation and (b) allylation reactions of  $\omega$ -polymer end by organotin reagents. X = Br, SCSR', TeMe, SbMe<sub>2</sub>, BiMe<sub>2</sub>.

アリルスズ化合物を用いたラジカル的なアリル化反応は有機合成において有用な炭素-炭素結合法として知られている<sup>22)</sup>。Matyjaszewskiらは, ATRPの重合末端をラジカル条件下でアリルトリブチルスズ**1a**と反応させることで重合末端にアリル基が導入できることを明らかにした(Figure 7b, X = Br)<sup>23)</sup>。また, 我々はスズ試薬**1b**を用いることでPSt, PMMAの重合末端をほぼ定量的にアリル化できることを明らかにした(Figure 7b, X = TeMe, TePh)<sup>16, 24)</sup>。なお, 一般に**1b**の方が**1a**よりも重合末端ラジカルに対して反応性が高いことから, より収率高くアリル化できるものと考えている。

上記に紹介した還元反応, アリル化反応はいずれもラジカル連鎖反応で進行する標準的なラジカル反応である。一方, 連鎖反応によらないラジカル反応を用いた重合末端変換も可能である。澤本らはRu触媒を用いたATRPにより合成したPMMAに対しエノールシリルエーテルを作用さ



せることで末端ケトン体が効率よく得られることを報告している (Figure 8a)<sup>25)</sup>. また, PerrierらはRAFTで合成した重合体を大過剰のアゾ化合物と加熱することで, 重合末端ラジカルとアゾ開始剤から生成したラジカルとのカップリング反応により,  $\omega$ -末端にアゾ開始剤の置換基を導入できることを報告している (Figure 8b)<sup>26)</sup>. この方法はSBRPで合成した重合体に対しても有効である<sup>27)</sup>. また, ATRP, TERP, SBRP, BIRPで合成したPMMA末端にTEMPOを作用させることで, PMMA重合末端ラジカルがTEMPOによる水素引き抜き反応を受けて, 末端 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステル体が得られる (Figure 8c)<sup>24, 28, 29)</sup>. なお, これらの反応では, ラジカル生成の効率により変換効率が左右されたり, 副生成物が生じる場合もあることから注意が必要である.

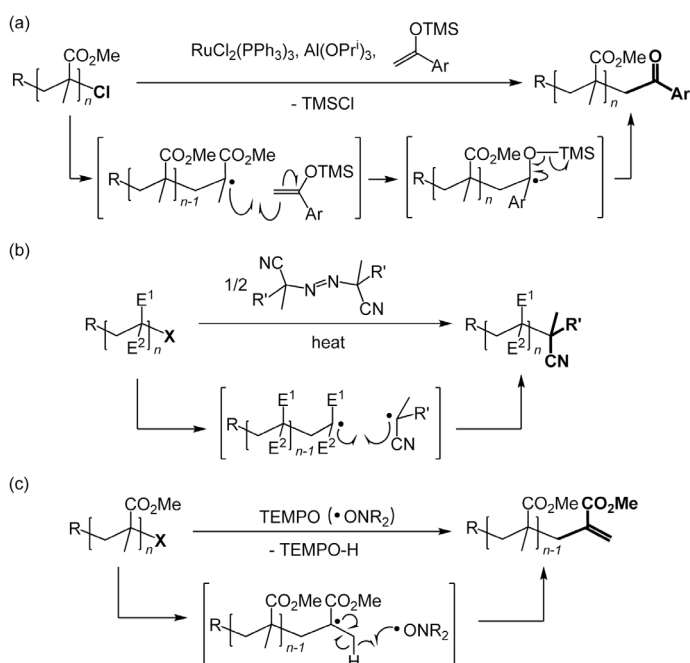


Figure 8  $\omega$ -Polymer end modification by (a) radical addition reaction, (b) radical coupling reaction, and (c)  $\beta$ -hydrogen abstraction reaction.

ラジカル反応のみならずイオニックな反応を用いて重合末端置換基を変換することも可能である. ATRPにおけるドーマント種に見られる有機ハロゲン化合物は有機合成において良い求電子剤である<sup>30)</sup>. この性質を活かした代表的な末端変換法がアジ化ナトリウムとの反応による末端アジド化反応である. Matyjaszewskiらはこの反応が定量的に近い高い収率で起こると報告している (Figure 9)<sup>31)</sup>. 銅触媒を用いたアジドとアルキンとの1,3-双極子付加環化反応は, 温和な反応条件と高いカップリング効率から“クリック反応”と呼ばれ, 二つの分子をつなぐ方法として近年多大な注目を集めている<sup>32)</sup>. LutzらとMatyjaszewskiらは上記のようにして合成した重合末端アジドをクリック反応に用いることができることを明らかにした<sup>33, 34)</sup>. その

後, ATRP重合末端のアジド化, クリック反応への利用はブロックポリマー, グラフトポリマーやポリマーネットワークの構築を含め, 多くの応用例が報告されている<sup>35, 36)</sup>.

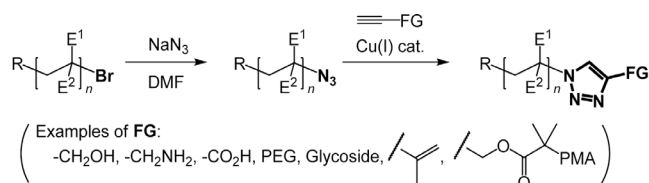


Figure 9 Transformation of halogen atom to azide group and subsequent “click” reaction. FG: functional group.

RAFT重合末端のチオカルボニルチオ基もイオニックの条件で様々な変換反応を起こす. もっとも代表的な変換反応はチオールへの変換であり, NaOHや1級・2級アミンによる加水分解反応, あるいはNaBH<sub>4</sub>を用いた還元反応が利用できる<sup>15)</sup>. 得られた末端チオールポリマーは金ナノ粒子へのグラフトやテレケリックポリマー合成に用いられている<sup>37, 38)</sup>.

重合末端を炭素アニオン種に変換することも可能である. TERPにより得られたPStに対してブチルリチウムを作用させると, 重合末端においてテルル-リチウム交換反応が起こり, PStリチウム種が生成する. これを二酸化炭素などの求電子剤と反応させることで種々の置換基の導入が可能である (Figure 10)<sup>16)</sup>. 一般に, アルキルリチウムは強い塩基性と求核性を持つことから, ポリメタクリレートやポリアクリルアミドの構成要素であるエステルやアミド等の極性官能基と共存することは難しいと考えていた. しかし, 最近我々はBIRPで合成したPMMAの重合末端をブチルリチウムや亜鉛アート錯体で処理したところ, 選択的にビスマス-金属交換反応が進行すると共に, 生成したアニオン種を用いて種々の炭素-炭素結合生成反応が行えることを見出した<sup>39)</sup>. アニオン反応はラジカル反応とは異なる種々の結合生成が可能であることから, たいへん興味深い結果であると考えている.

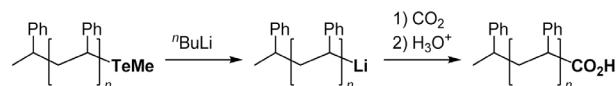


Figure 10 Te/Li exchange reaction at  $\omega$ -polymer end.

## おわりに

ブロック共重合体と末端変換重合体の合成法の現状について解説した. リビング重合末端の利用については, その適応範囲はドーマント種の構造と反応性に大きく依存していることから, それをよく理解して利用することが必要である. 最近の分析機器の精度の向上もあいまって, ブロッキング反応の効率や, 末端構造を含めたポリマーの構造解

析を高い精度で行うことが可能になってきている。ポリマーの分子レベルでの構造制御に基づいたバルク構造やバルク物性の制御は、今後の高分子研究の重要な方向性となることは間違いない。今回紹介した内容は、その基礎となるものと考えており、本稿がその助けになれば幸いである。次回は立体規制 LRP による立体規則性と分子量の同時制御による重合体の構造制御について解説する。

## References

- 1) Yamago, S.; Nakamura, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 135–140 (2009)
- 2) Yamago, S.; Nakamura, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 363–369 (2009)
- 3) Hamley, I. W.: "Development in Block Copolymer Science and Technology", Wiley, Chichester, (2004)
- 4) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904–3920 (1999)
- 5) Knoop, C. A.; Studer, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16327–16333 (2003)
- 6) Shipp, D. A.; Wang, J.-L.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **31**, 8005–8008 (1998)
- 7) Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: *Macromolecules*, **32**, 2071–2074 (1999)
- 8) Such, G. K.; Evans, R. A.; Davis, T. P.: *Macromolecules*, **39**, 9562–9570 (2006)
- 9) Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 13666–13667 (2002)
- 10) Ray, B.; Kotani, M.; Yamago, S.: *Macromolecules*, **39**, 5259–5265 (2006)
- 11) Yusa, S.; Yamago, S.; Sugahara, M.; Morikawa, S.; Yamamoto, T.; Morishima, Y.: *Macromolecules*, **40**, 5907–5915 (2007)
- 12) Debuigne, A.; Willet, N.; Jérôme, R.; Detrembleur, C.: *Macromolecules*, **40**, 7111–7118 (2007)
- 13) Bryaskova, R.; Willet, N.; Debuigne, A.; Jérôme, R.; Detrembleur, C.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **45**, 81–89 (2007)
- 14) Coessens, V.; Matyjaszewski, K.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 66–70 (1999)
- 15) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: *Polymer*, **46**, 8458–8468 (2005)
- 16) Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2874–2875 (2002)
- 17) Chatgililoglu, C.: "Organosilanes in Radical Chemistry", Wiley, Chichester, (2004)
- 18) Postma, A.; Davis, T. P.; Evans, R. A.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. S.: *Macromolecules*, **39**, 5293–5306 (2006)
- 19) Chatgililoglu, C.: *Chem. Eur. J.*, **14**, 2310–2320 (2008)
- 20) Yamago, S.; Matsumoto, A.: *J. Org. Chem.*, **73**, 7300–7304 (2008)
- 21) Debuigne, A.; Caille, J. R.; Jérôme, R.: *Macromolecules*, **38**, 5452–5458 (2005)
- 22) Keck, G. E.; Yates, J. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5829–5831 (1982)
- 23) Coessens, V.; Pyun, J.; Miller, P. J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 103–109 (1999)
- 24) Yamago, S.; Kayahara, E.; Yamada, H.: *React. Funct. Polym.*, **69**, 416–423 (2009)
- 25) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.: *Macromolecules*, **31**, 6708–6711 (1998)
- 26) Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Mars, C. A.: *Macromolecules*, **38**, 2033–2036 (2005)
- 27) Yamago, S.; Yamada, T.; Togai, M.; Ukai, Y.; Kayahara, E.; Pan, N.: *Chem. Eur. J.*, **15**, 1018–1029 (2009)
- 28) Nishikawa, T.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.: *Macromolecules*, **30**, 2244–2248 (1997)
- 29) Bon, S. A. F.; Steward, A. G.; Haddleton, D. M.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **38**, 2678–2686 (2000)
- 30) Coessens, V.; Matyjaszewski, K.: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 337–377 (2001)
- 31) Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Gaynor, S. G.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **18**, 1057–1066 (1997)
- 32) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2004–2021 (2001)
- 33) Lutz, J.-F.; Börner, H. G.; Weichenhan, K.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **26**, 514–518 (2005)
- 34) Tsarevsky, N. V.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **38**, 3558–3561 (2005)
- 35) Vogt, A. P.; Sumerlin, B. S.: *Macromolecules*, **39**, 5286–5292 (2006)
- 36) Johnson, J. A.; Lewis, D. R.; Díaz, D. D.; Finn, M. G.; Koberstein, J. T.; Turro, N. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6564–6565 (2006)
- 37) Lowe, A. B.; Sumerlin, B. S.; Donovan, M. S.; McCormick, C. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11562–11563 (2002)
- 38) Qiu, X.-P.; Winnik, F. M.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **27**, 1648–1653 (2006)
- 39) Yamada, H.; Kayahara, E.; Yamago, S.: *Polym. Prep. Jpn.*, **57**, 2504–2505 (2008)

## 日本語表記参考文献

- 1) 山子 茂, 中村泰之: 日本ゴム協会誌, **82**, 135–140 (2009)
- 2) 山子 茂, 中村泰之: 日本ゴム協会誌, **82**, 363–369 (2009)
- 3) 山田裕人, 茅原栄一, 山子 茂: 高分子学会予稿集, **57**, 2504–2505 (2008)

\*

\*

\*

\*

\*