

リビングラジカル重合 4. 立体特異性リビングラジカル重合

山 子 茂*・中 村 泰 之

Living Radical Polymerization 4. Stereospecific Living Radical Polymerization

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

Living radical polymerization (LRP) enables the control of molecular weight and molecular weight distribution of polymers synthesized, but it is no effect on stereoregulation (tacticity) of the polymer. With the progress of stereospecific radical polymerizations, several attempts have been made to combine it with LRP to achieve simultaneous control of molecular weight, molecular weight distribution, and tacticity. This forth article describes these stereospecific LRPs. Synthetic routes to stereoblock polymers and stereogradient polymers are also described.

Key Words : Living Radical Polymerization, Stereospecific Polymerization, Stereoregular Polymer, Tacticity, Stereoblock Polymer, Stereogradient Polymer

1. は じ め に

これまでに代表的なリビングラジカル重合(LRP)を行う方法と^{1,2)}, LRPにより得られたポリマーの成長末端を利用したブロック共重合体合成および末端官能基変換法について解説した³⁾. これらの方法を組み合わせることで分子量, 分子量分布, および重合末端構造の制御を行うことができるが, ポリマーの重要な構造要素の一つである立体規則性を制御することはできない. 一方, 立体規則的なラジカル重合法の開発も近年進んでいる. これらの多くの方法における立体規則性制御の原理はLRP法と独立していることから, これをLRPと組み合わせた立体規制LRPの開発が上垣外, 岡本らを中心として, 近年精力的に行われている. 本稿では, 立体規制LRPによるリビング重合体の高次構造制御, すなわち分子量, 分子量分布, 立体規則性の同時制御の試みについて, 最近の進展を紹介する. なお, 上垣外らによりこの分野を総括した優れたレビューが既に

報告されているのでそちらも参考にされたい^{4,5)}.

2. 立体規則性の制御

アニオン重合や配位重合では金属対イオンや金属触媒のモノマーとの配位をうまく制御することで, 高い立体規則性を発現する重合(立体規制重合)系がこれまでも多く開発されている⁶⁻⁸⁾. さらに, これらの方法をリビング重合で行うことで, 生成する重合体の長さや立体化学との両方を同時に制御する方法も開発されている. これに対しラジカル重合における立体規則性の制御は一般に困難である. これは, ラジカルが中性な活性種であることから, ラジカルとモノマーや添加した金属類との間にイオンのあるいは配位といった相互作用が無いためである.

これまでに, 嵩高い置換基を持つモノマーや⁹⁾, 結晶状態での重合¹⁰⁾, さらに鋳型重合¹¹⁾などの, 特殊なモノマーや重合反応場を用いることで極めて高い立体規則性を発現する立体規制ラジカル重合が報告されている. 一方, 岡



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.

本らはルイス酸やフッ素化された嵩高いアルコールを重合系に添加することで、汎用モノマーの立体規則性が向上することを明らかにしており、これらについては以下で解説する¹²⁾。また最近、多点水素結合を用いてモノマーの嵩高さを増す方法や^{13, 14)}、メタクリル酸の金属塩をモノマーとして用いる方法^{15, 16)}なども報告されており、今後の発展に興味を持たれる。

LRPではドーマント種に由来する末端官能基や活性化剤としての触媒により、立体規則性が変化する可能性がある。しかし実際には、いずれのリビングラジカル重合法を用いても、生成する重合体の立体規則性は従来のラジカル重合のそれと変わらない^{17, 18)}。これは、立体化学が決まるのは重合末端ラジカルがモノマーと反応するときであり、この時にはドーマント種由来の置換基や触媒は結合生成に全く関与していないためである。実際、光学活性なニトロキシラジカルや、光学活性な金属配位子を用いたNMP^{19, 20)}やATRP^{21–23)}においても、それらの不斉環境は立体選択性に影響を与えないことが報告されている。

前記のルイス酸やフッ素化されたアルコール等の添加剤を用いる立体規制重合はLRPにおける分子量とその分布の制御とはそれぞれ独立している。このことから、これら二つの制御重合法を組み合わせることで、立体規則性と、分子量・分子量分布の制御を同時に行う立体規制LRPが原理的には可能である。以下に、その概要を解説する。

2.1 ルイス酸を用いる方法

ルイス酸は(メタ)アクリレート系のモノマーのカルボニル基に相互作用し、モノマーの求電子性を向上させることは交互共重合の研究などで良く知られていた^{24, 25)}。一方、2001年に岡本らはルイス酸が立体規則性の向上にも効果的であることを明らかにした^{26, 27)}。すなわち、*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)やメタクリル酸メチル(MMA)などの(メタ)アクリルアミド、メタクリラートの重合にY(OTf)₃やYb(OTf)₃、Sc(OTf)₃などの希土類のトリフラート塩を添加すると、メソ二連子含量(*m*)が*m* = 17–46%から45–84%へ増大したイソタクチックなポリマ

ーが得られることを示した(Table 1)。

立体規則性向上にはルイス酸のモノマーのカルボニル基への多点相互作用が鍵になっている²⁷⁾。希土類ルイス酸は一般に配位数を多く取ることができ、複数のカルボニル基と相互作用をもつと共に、その相互作用はポリマー中よりもモノマーの方が強い。これらのことから、成長末端ラジカルに置換しているカルボニル基とその前末端基のカルボニル基とにルイス酸が多点相互作用することで、カルボニル基がポリマー鎖に対して同じ側に位置した配座が有利になり、この配座からモノマーに対して付加するために生成するポリマーのイソ規則性が増大すると説明している(Figure 1)。

このルイス酸条件下でRAFTを行う立体規制LRPが岡本らにより2003年に報告された^{28, 29)}。すなわち、連鎖移動剤1を用いたNIPAMの重合にY(OTf)₃等のルイス酸を加えたところ、*m* = 47%から80%程度へと向上したイソタクチックなポリ*N*-イソプロピルアミド(PNIPAM)が生成することを明らかにした。しかし、分子量分布の制御は低下し、ルイス酸が無い場合にPDIは1.5以下であったのに対し、ルイス酸共存下では1.8~2.2程度となった(Figure 2a)。これは、ルイス酸がNIPAMと錯形成をして重合反応性を上げることから、相対的に交換連鎖反応による重合末端の不活性化が遅くなったためと考えられる。また、ルイス酸はRAFT試薬のチオカルボニル基とも相互作用することから、それにより交換連鎖速度が遅くなる可能性や、副反応の発生による重合末端の失活の可能性も考えられる³⁰⁾。

Matyjaszewskiらは連鎖移動剤2を用いた*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAM)の重合に希土類トリフラート塩を加えることでもイソタクチックなポリマーが生成することを報告している(Figure 2b)³⁰⁾。しかし、モノマー転化率が低いため、必ずしも満足のいく結果とは言えない。

ルイス酸共存下でのATRPによる立体規制LRPも検討されている^{30, 31)}。しかし、ルイス酸の添加による立体規則性の向上は観測されるものの、高いモノマー転化率に達しないことや、分子量とその分布の制御が十分ではないという問題がある。これは、ATRPに用いられる触媒がルイス酸と共存することが難しいためである。

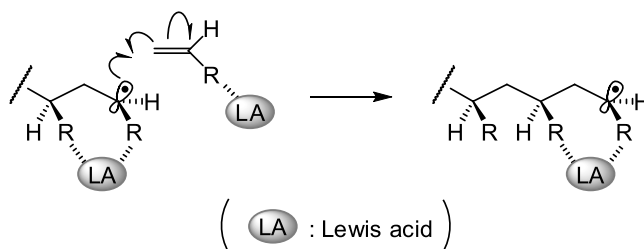


Figure 1 Proposed mechanism of the stereospecific polymerization in the presence of Lewis acid.

^a In CH₃OH at 60 °C.

^b Monomer abbreviation. AM: acrylamide, MAM: methacrylamide, and for others, see text.

^c Initial monomer concentration.

^d Lewis acid concentration.

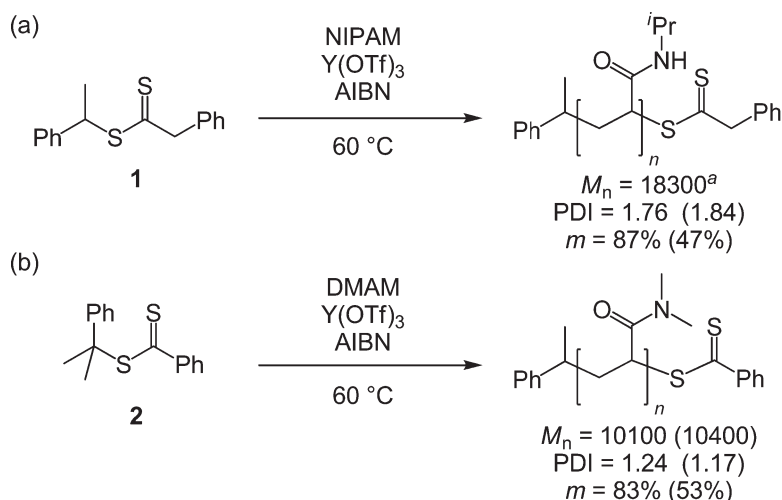


Figure 2 Stereospecific polymerization with a RAFT chain transfer agent in the presence of Lewis acid. The numbers in parentheses are M_n , PDI and m for polymerization in the absence of Lewis acid. ^a M_n of polymer obtained in the absence of Lewis acid is not given.

NMPとルイス酸との組み合わせも検討されているが、他の方法よりも立体規則性が低いと共に、分子量・分子量分布の制御も失われることから、有効な方法ではない³⁰⁾。ニトロキシラジカルとルイス酸が相互作用の影響と共に、重合に高温が必要であるためと考えられる。

著者らは最近、TERPをルイス酸共存下で行う可能性について検討した。その結果、NIPAMの重合を有機テルル連鎖移動剤とY(OTf)₃やSm(OTf)₃等のルイス酸共存下で行い、 M_n が20,000～25,000程度のPNIPAMを合成したところ、生成ポリマーは $m = 73 \sim 82\%$ の高いイソ規則性と、狭い分子量分布を有していた(PDI = 1.16～1.37)。これは、テルル化合物がルイス酸に対して高い耐性を持つためであると考えている³²⁾。

2.2 フッ素化アルコールを溶媒に用いる方法

1998年に岡本らは酢酸ビニル(VAc)の重合を(CF₃)₃

COH(4)中で行うと、バルクやメタノール中に比べて生成するポリマーのシンジオ規則性が高くなることを報告した³³⁾。また、5もシンジオ規則性に有効であることを上垣外らは報告している³⁴⁾。一方、同じフッ素化アルコールでもCF₃CH₂OH(3)はほとんど影響を及ぼさなかった(Table 2)。

フッ素置換基のためにフッ素化アルコールの水酸基は高い酸性度を持つことから、4はVAcのカルボニル基と相互作用して1:1の複合体を形成する。このため、VAcのアセトキシ部位が見かけ上高くなることで立体規則性の変化に効いていると考えられている。すなわち、重合末端置換基とその前末端基の置換基とが互いに立体障害を避けたアンチ配座がシン配座に比べて熱力学的により安定となるためシンジオ規則性が増大する(Figure 3)。4は3に比べて高高いだけでなく水酸基の酸性度も高いため、シンジオ規則性の向上に効果的であったと考えられている。

Table 2 Effect of polar solvent on tacticity (r) in free radical polymerization of VAc.^a

Solvent	r (%)
None	53
CH ₃ OH	53
F ₃ C-CH ₂ -OH 3	55 ^b
	62
	61

^a Polymerization conditions: [VAc] = 2.0 M, [V-70] = 200 mM, at 20 °C. ^b [VAc] = 2.2 M, AIBN was used instead of V-70 ([AIBN] = 150 mM), at 20 °C.

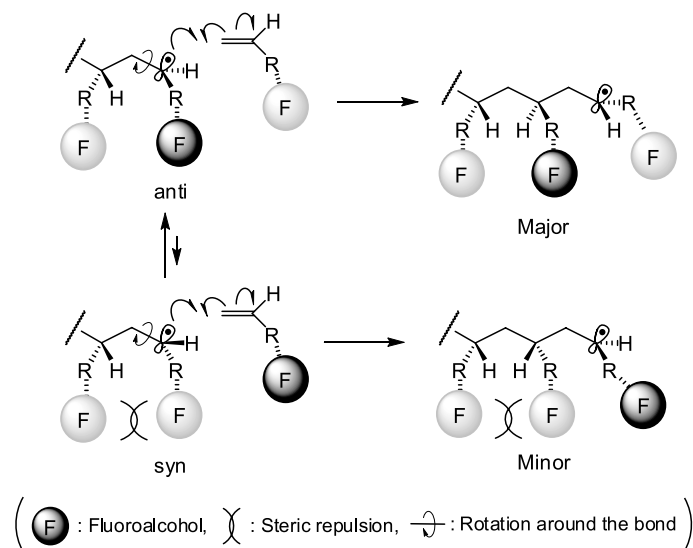


Figure 3 Proposed mechanism of the stereospecific polymerization in the presence of fluoroalcohol.

フッ素化アルコールはほぼ中性であることから、この方法は種々の LRP 法と高い適合性を持つ。上垣外らはヨウ素移動重合 (IRP) を用いた 5 中での VAc の立体規制 LRP の開発において、 M_n が 8,000 程度のシンジオタクチックなポリ酢酸ビニル (PVAc) を狭い分子量分布を保ったまま重合ができることも明らかにした ($PDI = 1.2$)³⁴⁾。前稿で解説したが、一般に VAc の重合では頭-頭結合に由来するドーマント種が生成しそれが重合系中に蓄積してしまうため、高分子量体合成を制御することができなかった²⁾。しかし、フッ素化アルコール中の重合では頭-頭結合の生成が減少したことから、高い分子量体まで分子量の制御が可能になったものである。これはフッ素化アルコールの VAc への配位によりオレフィン部位の電子状態が摂動を受けるためである。

フッ素化アルコール溶媒中で ATRP, RAFT を用いた MMA^{35, 36)}, *N*-ビニルピロリドン (NVP)³⁷⁾ の重合も報告されているが、その立体規則性に及ぼす効果は限定的である。しかし、ポリ *N*-ビニルピロリドンにおいてはシンジオ規則性の向上の程度は小さいにも関わらず、ガラス転位温度が約 10 °C も低下するなど重合体の物性が大きく変化する点はいへん興味深い。

3. ステレオブロックポリマー

上記の立体規制 LRP を通常の LRP と組み合わせることで、一本のポリマー鎖中に異なる立体規則性をもつステレオブロックポリマーの合成が行われている。

Matyjaszewski らは DMAM の RAFT および ATRP を用いた重合において、重合途中でルイス酸 $Y(OTf)_3$ を添加することで、アタクチック (ルイス酸添加前, $m = 55\%$) とイソタクチック (添加後, $m = 86\%$) のブロックをもつポリ *N,N*-ジメチルアクリルアミドを合成した³⁰⁾。また同様の方法を用いて、RAFT とルイス酸との組み合わせによる NIPAM の重合²⁹⁾, Ru 錯体を用いた LRP とフッ素化アルコール溶媒を組み合わせによるメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) の重合により、対応するステレオブロックポリマーの合成も報告されている³⁸⁾。

4. ステレオグラジエントポリマー

立体規制重合とは直接関係ないが、モノマーの保護・脱保護とそれらの反応性、立体規則性の違いをうまく工夫することで、一本のポリマー鎖の中で段階的に立体規則性が変化する、ステレオグラジエントポリマーが合成され、その物性が興味を持たれている。

HEMA とそのアルコール部位が *t*-ブチルジメチルシリル (TBS) 基で保護された HEMA (SiHEMA) では、重合速度は SiHEMA よりも HEMA の方が 2 倍ほど速い。さらに、フッ素化アルコール溶媒中での重合では HEMA はアタクチック (シンジオタクチック三連子 $rr = 59\%$) であるのに対し、SiHEMA はシンジオタクチック選択的 ($rr = 77\%$) である。そこで、Ru 触媒を用いた ATRP により HEMA と SiHEMA の共重合を行った後に TBS 基を脱保護すると、 α 末端側にはアタクチック連鎖が多く、 ω 末端に近づくにつれてシンジオタクチック連鎖が徐々に増加するステレオグラジエントポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルが得られることを上垣外らは報告している (Figure 4)³⁹⁾。

さらに最近彼らは嵩高いメタクリレートモノマーを天井温度付近で重合することでもステレオグラジエントポリマーが合成できることを報告している。重合初期には動力学支配により立体規則性が決まるが、重合後半には解重合が顕著になるために熱力学的支配により立体規則性が制御されることを利用している⁴⁰⁾。今後のこの分野の進展に興味を持たれる。

5. お わ り に

立体規制 LRP による分子量・分子量分布・立体規則性の同時制御の最近の進展を解説した。現段階では、立体規則的な配位重合やアニオン重合で報告されている制御の程度に比べると、立体規制 LRP による同時制御の程度はまだ十分でないことも事実である。しかしラジカル重合は広いモノマー範囲や官能基共存性を持つ優位点があることから、官能基に富んだ重合体の分子量の制御と共に、アタクチックからイソタクチック、シンジオタクチックまで自由に立体規則性を制御できる方法の開発という、究極のゴー

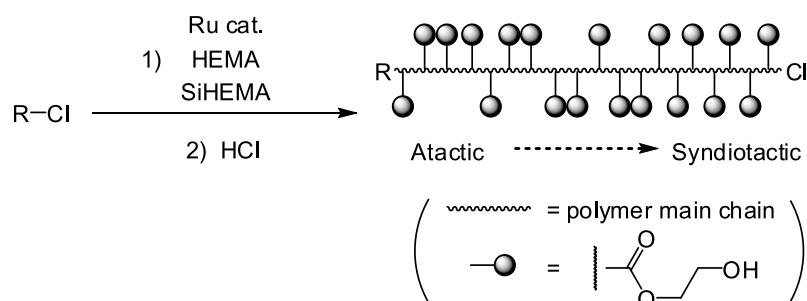


Figure 4 Sereogradient polymer synthesis by Ru-catalyzed ATRP of HEMA and SiHEMA.

ルに向けた研究が行われていくものと期待される。一方、立体規制 LRP により得られる立体規則的ポリマーの機能の解明は途についたばかりである。今後、それらの研究の進展も大いに期待される。今回は LRP 法を活用した高分子材料の創製について解説する。

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) Yamago, S.; Nakamura, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 522–526 (2009)
- 4) Kamigaito, M.; Satoh, K.: *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **66**, 578–589 (2008)
- 5) Kamigaito, M.; Satoh, K.: *Macromolecules*, **41**, 269–276 (2008)
- 6) Hatada, K.; Kitayama, Y.; Ute, K.: *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 189–276 (1988)
- 7) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.: *Chem. Rev.*, **100**, 1253–1345 (2000)
- 8) Coates, G. W.: *Chem. Rev.*, **100**, 1223–1252 (2000)
- 9) Nakano, T.; Mori, M.; Okamoto, Y.: *Macromolecules*, **26**, 867–868 (1993)
- 10) Matsumoto, A.; Matsumura, T.; Aoki, S.: *Macromolecules*, **29**, 423–432 (1996)
- 11) Serizawa, T.; Hamada, K.; Akashi, M.: *Nature*, **429**, 52–55 (2004)
- 12) Habaue, S.; Okamoto, Y.: *The Chemical Record*, **1**, 46–52 (2001)
- 13) Wan, D.; Satoh, K.; Kamigaito, M.: *Macromolecules*, **39**, 6882–6886 (2006)
- 14) Hirano, T.; Masuda, S.; Nasu, S.; Ute, K.; Sato, T.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **47**, 1192–1203 (2008)
- 15) Ishigaki, Y.; Takahashi, K.; Fukuda, H.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **15**, 1024–1027 (2001)
- 16) Kaneko, Y.; Iwakiri, N.; Sato, S.; Kadokawa, J.-i.: *Macromolecules*, **41**, 489–492 (2008)
- 17) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.: *Macromolecules*, **30**, 4507–4510 (1997)
- 18) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614–5615 (1995)
- 19) Puts, R. D.; Sogah, D. Y.: *Macromolecules*, **29**, 3323–3325 (1996)
- 20) Ananchenko, G.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **35**, 8323–8329 (2002)
- 21) Haddleton, D. M.; Duncalf, D. J.; Kukulj, D.; Heming, A. M.; Shooter, A. J.; Clark, A. J.: *J. Mater. Chem.*, **8**, 1525–1532 (1998)
- 22) Johnson, R. M.; Ng, C.; Samson, C. C. M.; Fraser, C. L.: *Macromolecules*, **33**, 8618–8628 (2000)
- 23) Iizuka, Y.; Li, Z.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y.; Ito, J.-i.; Nishiyama, H.: *Eur. J. Org. Chem.*, 782–791 (2007)
- 24) Hirooka, M.; Yabuuchi, H.; Morita, S.; Kawasumi, S.; Nakaguchi, K.: *J. Poly. Sci. C Polym. Lett.*, **5**, 47–55 (1967)
- 25) Gotoh, Y.; Iihara, T.; Kanai, N.; Toshima, N.; Hirai, H.: *Chem. Lett.*, **20**, 2157–2160 (1990)
- 26) Isobe, Y.; Fujioka, D.; Habaue, S.; Okamoto, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7180–7181 (2001)
- 27) Isobe, Y.; Nakano, T.; Okamoto, Y.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **39**, 1463–1471 (2001)
- 28) Ray, B.; Isobe, Y.; Morioka, K.; Habaue, S.; Okamoto, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.: *Macromolecules*, **36**, 543–545 (2003)
- 29) Ray, B.; Isobe, Y.; Matsumoto, K.; Habaue, S.; Okamoto, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.: *Macromolecules*, **37**, 1702–1710 (2004)
- 30) Lutz, J.-F.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6986–6993 (2003)
- 31) Sugiyama, Y.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **44**, 2086–2098 (2006)
- 32) Kobayashi, Y.; Yamago, S.: *Polym. Prep. Jpn.*, **55**, 153 (2006)
- 33) Yamada, K.; Nakano, T.; Okamoto, Y.: *Macromolecules*, **21**, 7598–7605 (1998)
- 34) Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y.: *Macromolecules*, **39**, 4054–4061 (2006)
- 35) Miura, Y.; Satoh, T.; Narumi, A.; Nishizawa, O.; Okamoto, Y.; Kakuchi, T.: *Macromolecules*, **38**, 1041–1043 (2005)
- 36) Miura, Y.; Satoh, T.; Narumi, A.; Nishikawa, T.; Okamoto, Y.; Kakuchi, T.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **44**, 1436–1446 (2006)
- 37) Wan, D.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y.: *Macromolecules*, **38**, 10397–10405 (2005)
- 38) Shibata, T.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **44**, 3609–3615 (2006)
- 39) Miura, Y.; Shibata, T.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16026–16027 (2006)
- 40) Ishitake, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1991–1994 (2009)

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) 山子 茂, 中村泰之: 日本ゴム協会誌, **82**, 522–526 (2009)
- 4) 上垣外正己, 佐藤浩太郎: 有機合成化学協会誌, **66**, 578–589 (2008)
- 32) 小林 優, 山子 茂: 高分子学会予稿集, **55**, 153 (2006)

*

*

*

*

*