

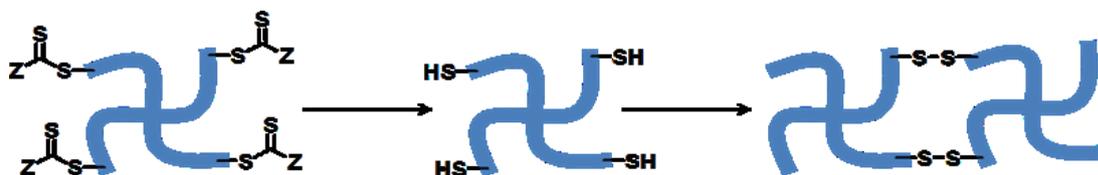
Diels-Alder 型 Click 反応と RAFT 重合を用いた熱可逆性ゴムの開拓

山形大学大学院理工学研究科 森 秀晴

研究内容及び成果

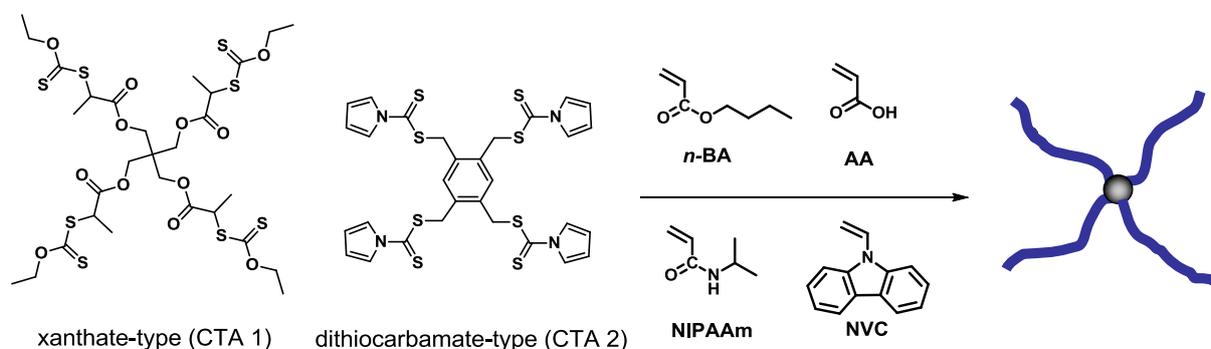
1. RAFT 重合を用いた四官能性星型ポリマーの精密合成

近年、リビングラジカル重合は著しい発展を遂げており、数多くの機能性高分子や特殊構造高分子の精密重合が報告されている¹⁻⁶⁾。その中でも、RAFT 重合法はチオカルボニルチオ構造を有する連鎖移動剤 (CTA) を用いた重合法であり、末端にジチオエステル部位を有する機能性ポリマーの精密重合が可能となる。さらに、この末端部位の選択的変換により様々な機能化が期待できる。また、多数の腕分子を有する星型ポリマーは、末端置換基を多数有するため末端同士の反応により容易に三次元ネットワーク構造を形成することが期待される。これらの観点から、様々なビニルモノマーの RAFT 重合により多様な機能・特性を有する星型ポリマーを精密合成し、この末端変換法を用いることで新規ネットワークポリマーの創成を目指した(式 1)。



Scheme 1. End-group modifications of star polymers obtained by RAFT polymerization.

RAFT 重合の特徴として、適応できるモノマーや重合条件が幅広く、また多様な分子設計が可能なことが挙げられる。また、メタルフリーな重合システムといった特徴も有している。本研究では、まずモノマーとしてアクリルゴムの主原料である *n*-ブチルアクリレート (nBA) を選択し、RAFT 重合によりベースとなるポリマーを精密合成した。構造の規制された星型ポリマーの合成を目指し、四官能性連鎖移動剤 (CTA 1, CTA 2) 存在下で各モノマーの RAFT 重合を検討した(式 2)。反応性の異なる二種類の四官能性連鎖移動剤は既報に従い合成した^{7,8)}。重合は、重合管にモノマー、連鎖移動剤 (CTA)、AIBN、溶媒を加え、脱気封管後、所定温度で行った。得られたポリマーの構造確認は、NMR、SEC 等によりそれぞれ確認した。



Scheme 2. Synthesis of four-armed star polymers by RAFT polymerization using tetrafunctional CTAs.

はじめに *n*-ブチルアクリレート (*n*BA) の RAFT 重合を反応性の異なる四官能性連鎖移動剤 (CTA 1, CTA 2) 存在下、ジオキサン溶媒中、60 °C で検討した。CTA 1 を用いて $[M]_0/[CTA]_0/[AIBN]_0 = 100/2/1$ で重合を行ったところ、比較的分子量分布の狭い星型ポリマー ($M_n = 17000$, $M_w/M_n = 1.35$) が得られた (図 1)。さらに、 $[nBA]_0/[CTA 1]_0$ の比を変化させ重合を行ったところ、 $[nBA]_0/[CTA]_0$ の比により分子量の制御が可能であることが示唆された (表 1)。また、¹H NMR より生成物には連鎖移動剤由来のピークが確認された (図 2)。さらに CTA 2 を用いた場合も同様の結果が得られた。これらの結果から、いずれの CTA を用いた重合系でも比較的狭い分子量分布を有する星型ポリマーが得られる事が示唆された。

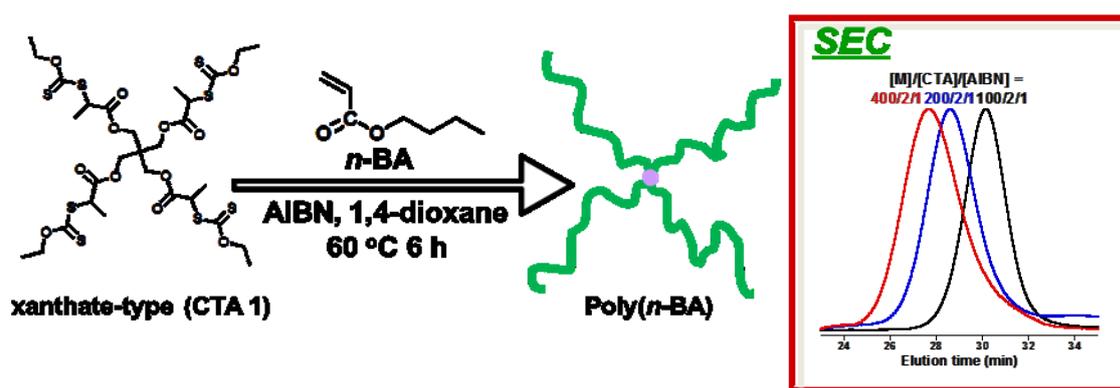


Figure 1. GPC profiles of star polymers prepared by RAFT polymerization of *n*-BA using xanthate-type tetrafunctional CTA (CTA 1).

Table 1. RAFT polymerization of *n*-BA using tetrafunctional CTAs in dioxane at 60 °C for 6 h^{a)}

Entry	CTA	$[n\text{-BA}]/[CTA]$	Conv. ^{b)}	$M_n^{\text{d)}$	$M_n^{\text{e)}$	$M_w/M_n^{\text{d)}$
		$/[AIBN]$	(%)	(theory)	(SEC)	(SEC)
1		100/2/1	94	23000	17000	1.35
2	CTA1	200/2/1	90	43000	35000	1.45
3		400/2/1	88	83000	50000	1.66
4	CTA2	100/2/1	62	15000	7700	1.33

^{a)} $[M] = 2.0$ mol/L. ^{b)} Calculated by ¹H NMR in CDCl₃. ^{c)} The theoretical molecular weight ($M_{n,\text{theory}} = (\text{MW of M}) \times [M]_0/[CTA]_0 \times \text{conv.} + (\text{MW of CTA})$). ^{d)} Measured by size-exclusion chromatography (SEC) using polystyrene standards in THF.

次に親水性モノマーであるアクリル酸 (AA) の RAFT 重合を検討した。水溶性ポリマー・高分子弱電解質であるポリアクリル酸 (poly(AA)) は繊維、食品の原料や加工材料、顔料分散剤など幅広い分野に利用されている。通常、このアクリル酸部位を有するポリマーの精密合成にはカルボン酸部位を適切に保護したモノマーが必要になる。我々は、RAFT 重合を用いることによりカルボン酸部位を有するアクリル酸のリビングラジカル重合が可能であることを近年見出している⁸⁾。本研究では、AA の RAFT 重合をザンテート型四官能性 CTA (CTA 1) 存在下、AIBN を開始剤としてメタノール中、60 °C で行う事で、分子量 $M_n = 8700$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 1.23$ の星型 poly(AA) を得た (表 2)。¹H NMR より生成物

には連鎖移動剤由来のピークが確認された (図 5)。

一方、N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) の場合、ジチオカルバメート型四官能性 CTA (CTA 2) 存在下、ジオキササン中で RAFT 重合を行う事で温度応答性星型ポリマー「Poly(NIPAAm) star」を合成することが可能であった。しかしながら、NIPAAm の場合は全ての条件において多峰性で高分子量側にカップリング反応と思われる SEC ピークが確認された。

Table 2. RAFT polymerization of vinyl monomers using tetrafunctional CTAs ^{a)}

monomer	CTA	Solvent	Temp (°C)	Time (h)	Conv. ^{b)} (%)	M_n ^{c)} (theory)	M_n ^{d)} (SEC)	M_w/M_n ^{d)} (SEC)
AA	CTA 1	MeOH	60	6	91	7300	8700	1.23
NIPAAm	CTA 2	1,4-dioxane	60	24	91	5800	36000	2.24
			80	6	97	6200	14000	1.70

^{a)} [Monomer]/[CTA]/[AIBN] = 100/2/1. [M] = 2.0 mol/L. ^{b)} Calculated by ¹H NMR. ^{c)} The theoretical molecular weight ($M_{n,theory}$) = (MW of M) × [M]₀/[CTA]₀ × conv. + (MW of CTA). ^{d)} Measured by SEC in DMF (10 mM LiBr).

2. 四官能性星型ポリマーの末端変換によるネットワーク形成

RAFT 重合では、チオカルボニルチオ基 (S=C-S) を有する連鎖移動剤存在下でラジカル重合を行うことで、ジチオエステル末端基を持つ構造の制御された機能性ポリマーを安定な化合物として単離することが出来る。本研究では、合成した星型ポリマーの末端部分をチオール基やピリジニルジスルフィド基に変換し、ネットワーク構造の形成と機能性の付与を目指した。初めに 4 官能性星型ポリマーのジチオカルボニルチオ末端のアミノリシスによるチオール化を行った。RAFT 重合により合成した poly(nBA) star を THF に溶解させ、プロピルアミンを加え室温で一晩反応を行った。¹H NMR から CTA 末端由来のピークがほぼ消失したことから定量的に末端基変換が進行した事が示唆された (図 2)。

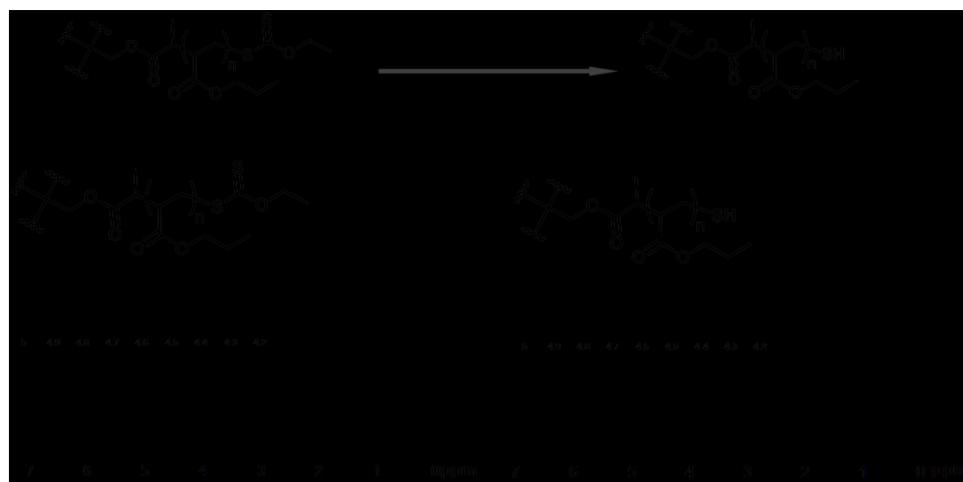


Figure 2. ¹H NMR spectra of poly(nBA) stars before (left) and after (right) of the aminolysis.

末端ジチオエステル部位を安定性・選択性のより高いピリジニルジスルフィド結合へ変換する事で精密ネットワーク前駆体の合成を行った。星型ポリマーをテトラヒドロフラン溶媒に溶解し、2,2'-ジピリジニルジスルフィド (DPDS)、ヘキシルアミンを添加し室温で 12 時間反応させた。反応後、再沈殿によって精製したポリマーの構造を ^1H NMR により解析した (図 3)。変換したピリジン部位のピークを 6.5 ppm から 8.5 ppm において観察できる事から目的物が得られていることが確認された。また、反応前後で分子量及び分子量分布がほとんど変化しないことから、副反応なしに末端部位の変換が進行したことが示唆された。

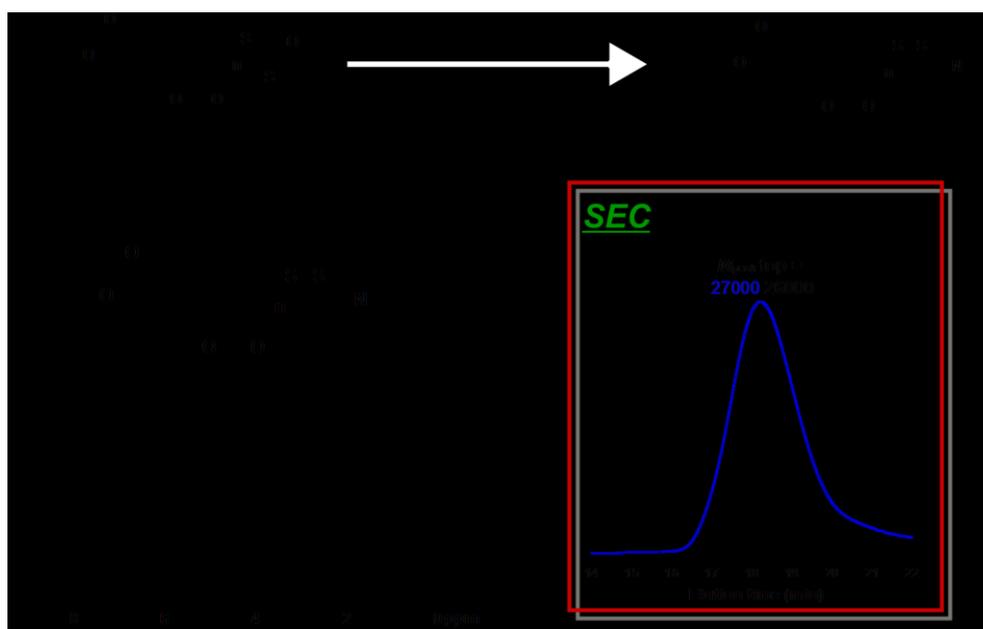


Figure 3. ^1H NMR spectrum (left) and SEC trace (right) of poly(nBA) star after the reaction with DPDS.

次に、過酸化水素等による酸化反応を用いたネットワーク形成を試みた。具体的には poly(nBA) を腕分子に有する星型ポリマーのチオカルボニルチオ末端基をアミノ分解によってチオールに変換後、各種酸化剤によるジスルフィド結合の形成を試みた。SEC 測定 (図 4) により、反応前後で分子量の増加が確認された事からジスルフィド結合の形成が示唆された。この結果、可逆的な共有結合の形成・解離が可能な新規ネットワーク材料の合成が可能であることが見出された。

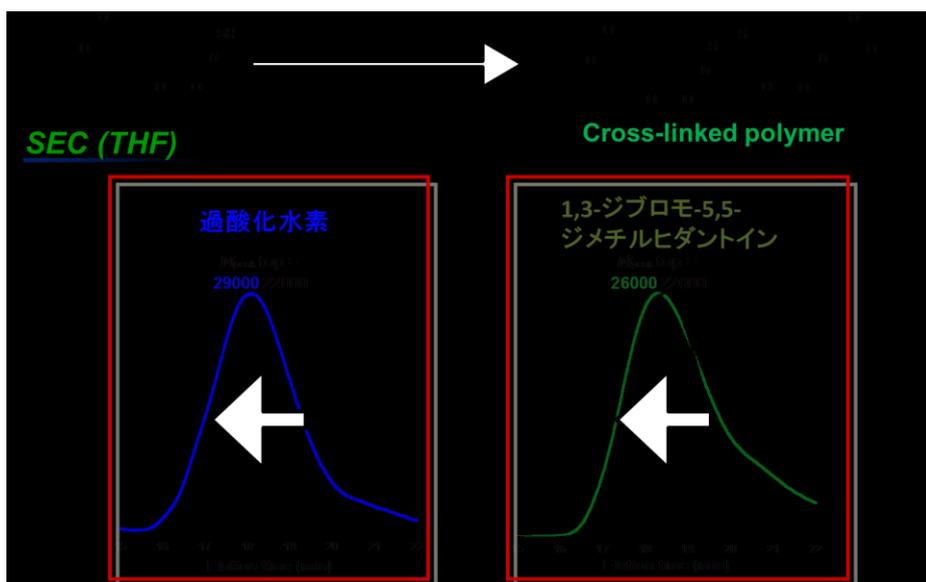


Figure 4. SEC traces of poly(nBA) stars before and after the oxidations.

親水性モノマーであるアクリル酸 (AA) の RAFT 重合により合成した分子量分布の比較的狭い星型ポリマーの末端チオカルボニルチオ基のアミノ分解をプロピルアミン存在下で行った。¹H NMR から CTA 末端由来のピークがほぼ消失したことから定量的に末端基変換が進行した事が示唆された (図 5)。

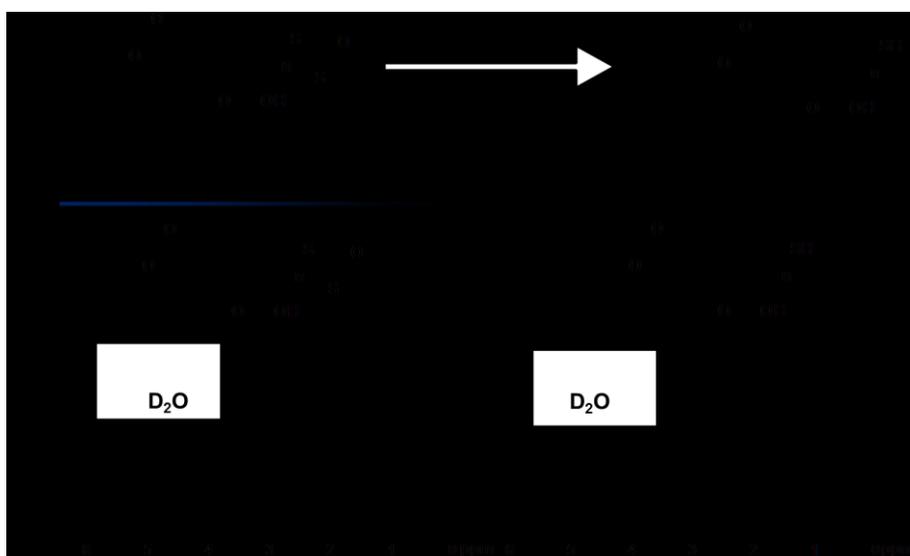
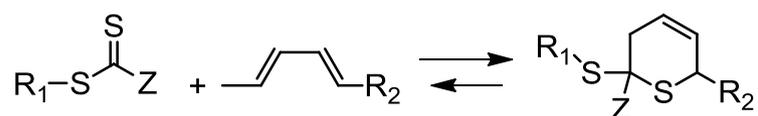


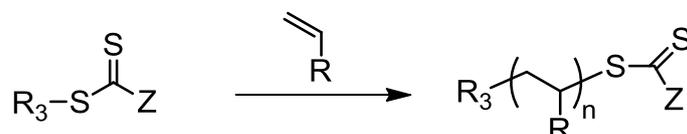
Figure 5. ¹H NMR spectra of poly(AA) stars before (left) and after (right) the aminolysis.

生成した星形ポリマーのチオエステルとジエン間の可逆的な Diels-Alder 型 Click 反応を検討した (式 3)。この反応は、短時間で定量的に付加反応が進行し環状化合物を与える事が知られている。本研究では、天然に存在する色素でありジエン部位を多数持つ β -カロテン、植物などから得られるアルケン (テルペン) の一種であるミルセン、ジエチレングリコールの両末端にシクロペンタジエンを有する Dicyclopentadienyl functionalized diethylene glycol (EG-2Cp)、Cyclopentadienyl poly(ethylene glycol) (PEG-Cp) を合成し星形ポリマーとのクリック反応を行った (式 4)。この Diels-Alder 型 Click 反応は、電子求引基である Z 基と電子欠乏傾向のチオカルボニル基がジエンと反応し環を生じるため、ジエンを末端部位に持つポリマーと Z 基の電子求引性を高める触媒を添加することで反応が促進されることが知られている。そこで、触媒であるトリフルオロ酢酸、塩酸、塩化銅、 $ZnCl_2$ 等の添加効果や反応温度など各種反応条件を検討した。しかしながら、いずれの場合も環状生成物を定量的に得ることはできなかった。理由として、特に CTA 2 の 4 官能性連鎖移動剤を用いた場合、末端基であるピロールの電子密度が高く、電子を多く持ち電子吸引力が低かったことなどにより環化反応の進行が阻害されたことが考えられる。今後、さらなる反応条件の検討を行う。

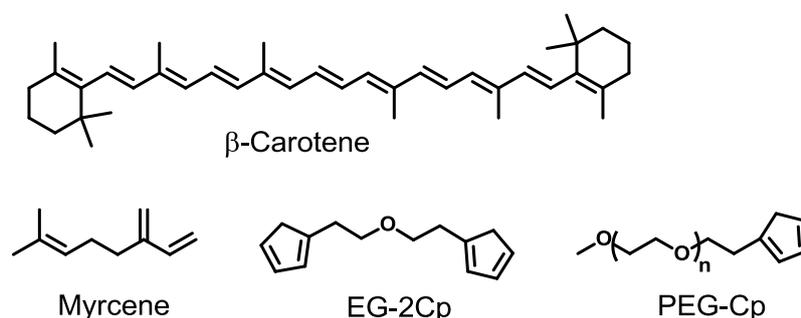
Diels-Alder "Click" and retro-Diels-Alder reactions



RAFT polymerization



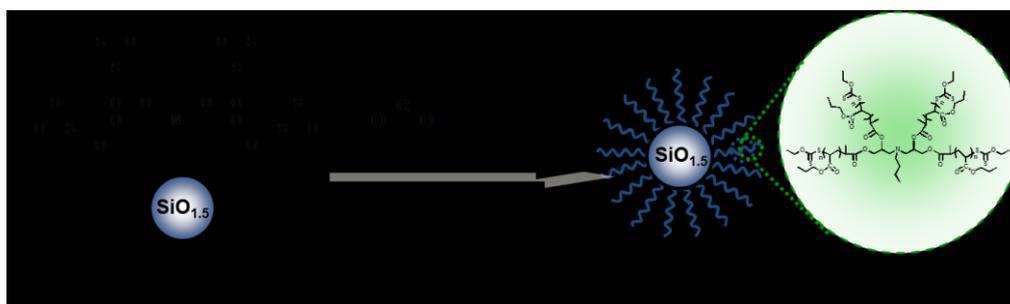
Scheme 3. Diels-Alder "Click" and retro-Diels-Alder reactions and RAFT polymerization.



Scheme 4. Structures of β -carotene, myrcene, dicyclopentadienyl functionalized diethylene glycol (EG-2Cp), and cyclopentadienyl poly(ethylene glycol) (PEG-Cp) used for Diels-Alder "Click" reactions.

3. シルセスキオキサン型連鎖移動剤を用いた有機・無機ネットワークの形成

シルセスキオキサンはシリカとシリコーンの中間の構造を有するケイ素系化合物の総称であり、無定形、ラダー状、かご型などの多様な構造が報告されている。これまで本研究室では、水酸基を複数有するトリアルコキシシランの縮合反応によりシルセスキオキサン微粒子を簡便かつ高収率に合成する手法を確立している^{9,10}。本研究では、シルセスキオキサン微粒子に複数のザンテート基を導入した多官能性 RAFT 剤を合成し、このシルセスキオキサン型マクロ連鎖移動剤 (SQ-CTA) からのビニルモノマーの RAFT 重合により多様な機能・特性を有する星型ポリマーを精密合成した。さらに、シルセスキオキサン微粒子から成るシルセスキオキサン型マクロ連鎖移動剤 (SQ-CTA) を用いた有機・無機ネットワークの合成も試みた (式 5)。



Scheme 5. Synthesis of hybrid stars by RAFT polymerization of *n*-BA using silsesquioxane-based macro-chain transfer agent (SQ-CTA).

Table 3. RAFT polymerization using silsesquioxane-based CTA (SQ-CTA)^{a)}

monomer	$[M]_0/[CTA]_0/[AIBN]_0$	Conv. ^{b)} (%)	M_n ^{c)} (theory)	M_n ^{d)} (SEC)	M_w/M_n ^{d)} (SEC)
nBA	100/5/1	98	11000	25000	1.28
	125/5/1	96	13000	28000	1.28
NVC	50/5/1	98	38000	26000	1.15
	75/5/1	93	66000	33000	1.24

^{a)} $[M] = 2.0$ mol/L at 60 °C for 24 h. ^{b)} Calculated by ¹H NMR. ^{c)} The theoretical molecular weight ($M_{n,theory}$) = (MW of M) × $[M]_0/[CTA]_0$ × yield + (MW of CTA). ^{d)} Measured by SEC in DMF (10 mM LiBr).

グリシドールから合成されるトリアルコキシシラン中間体の縮合反応によりシルセスキオキサン微粒子を合成した。得られた微粒子の水酸基末端に複数のザンテート基を導入したシルセスキオキサン型マクロ連鎖移動剤 (SQ-CTA) を合成した。SQ-CTA 存在下で nBA のラジカル重合を様々な条件で検討した (表 3)。 $[nBA]_0/[SQ-CTA]_0/[AIBN]_0 = 100/5/1$ 、60 °C で重合を行ったところ、重合はいずれも均一に進行し比較的分子量分布の狭い星型ハイブリッド ($M_n = 25000$, $M_w/M_n = 1.28$) が得られた。さらに、 $[nBA]_0/[CTA]_0$ の比を変化させ重合を行ったところ、 $[nBA]_0/[CTA]_0$ の比により分子量の制御が可能であることが示唆された。このシルセスキオキサン型マクロ連鎖移動剤 (SQ-CTA) は 1 分子内に 50

以上のジチオエステル部位を有することから多数の腕分子を有する有機・無機星形ハイブリッドが形成されていると考えられる。

次に、シルセスキオキサン型マクロ連鎖移動 (SQ-CTA) 存在下で各種モノマーの RAFT 重合を検討した。その結果、*N*-ビニルカルバゾール (NVC) を用いた場合も、比較的分子量分布の狭い星形ハイブリッドが得られ事が見出された (表 3)。また、モノマーと CTA の比 ($[NVC]_0/[CTA]_0$ 比) より分子量の制御が可能であることが示唆された (図 6)。得られた星形ハイブリッドの DLS 測定や AFM 測定からも粒径分布の狭いハイブリッド微粒子の形成が確認された。得られた星形ポリマーにおいてアミノ分解を行ったところ、NVC を用いたポリマーにおいて溶媒に不溶な生成物が得られ有機・無機ネットワーク構造体の形成が示唆された (図 7)。

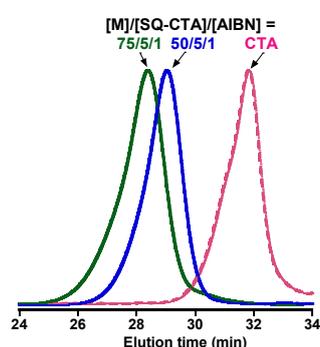


Figure 6. SEC traces of poly(NVC) hybrids obtained at different $[NVC]_0/[CTA]_0$ ratios.



Figure 7. Appearance of the hybrid gel obtained from poly(NVC) hybrid star.

まとめ

リビングラジカル重合法の一つである RAFT 重合がアクリルゴムの主原料である *n*-ブチルアクリレート (nBA) の重合制御及び特殊構造高分子の精密合成手法として有用であることを明らかとした。さらに星形ポリマーのジチオエステル末端のアミノ分解によるチオール化、酸化反応による対称型ジスルフィド結合の形成、より安定で保護基としても有用なピリジン部位を有する非対称型ジスルフィド結合の形成手法を確立した。また、多数の腕分子を有するシルセスキオキサン型マクロ連鎖移動剤 (SQ-CTA) を用いた有機・無機星形ハイブリッド及びそのネットワーク構造体の合成にも成功した。また、従来はラジカル重合での制御が困難と考えられていた非共役 *N*-ビニルモノマー類 (*N*-ビニルカルバゾールなど) や水素結合・イオン結合が期待できるモノマー群 (アクリル酸など) にも適応可能である事も見出した。これら RAFT 重合による特殊構造高分子の合成と末端官能基変換に関する最先端の技術・知見を利用することで新たな熱可逆性ゴム・エラストマー用途への応用に向けた新たな展開が期待できる。

参考文献

- 1) 森秀晴, 遠藤剛, *高分子論文集*, **64**, 655-664 (2007)
- 2) H. Mori, T. Endo, *Macromolecular Rapid Communications*, **33**, 1090-1107 (2012)
- 3) 森秀晴、*色材協会誌*、**Vol. 81**、No. 12、523-530 (2008)
- 4) 中林千浩, 森秀晴, *触媒*, **55**, 71-77 (2013)
- 5) 森秀晴、*高分子*、**62(5)**, 242-243 (2013)
- 6) K. Nakabayash, H. Mori, *International Journal of Polymer Science (Open Access Journal)*, Article ID 170912, 18 pages (doi:10.1155/2012/170912)
- 7) H. Mori, Y. Ebina, R. Kambara, K. Nakabayashi, *Polymer Journal*, **44**, 550-560 (2012)
- 8) H. Mori, H. Ookuma, T. Endo, *Macromolecules*, **41**, 6925-6934 (2008)
- 9) H. Mori, Y. Miyamura, T. Endo, *Langmuir*, **23**, 9014-9023 (2007)
- 10) H. Mori, M. G. Lanzendörfer, A. H. E. Müller, J. E. Klee, *Macromolecules*, **37**, 5228-5238 (2004)