

安定ラジカルを有するメタクリル酸エステル のアニオン重合

桑原, 聡士 / KUWAHARA, Satoshi

(発行年 / Year)

2013-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2013-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

平成 24 年度 修士論文

安定ラジカルを有する メタクリル酸エステルの アニオン重合

ANIONIC POLYMERIZATION OF METHACRYLATE
MONOMER BEARING WITH STABLE RADICAL

指導教員 杉山賢次教授

法政大学 工学研究科
物質化学専攻 杉山研究室

11R2114 桑原 聡士

目次

第一章 緒言	2
第二章 実験	11
2.1 測定機器	11
2.2 モノマー合成	13
2.2.1 TEMA の合成	13
2.2.2 NNMA の合成	17
2.2.3 TBSMA の合成	29
2.3 アニオン重合	32
2.3.1 試薬の調整	32
2.3.2 TEMA のアニオン重合	34
2.3.3 NNMA のアニオン重合	34
2.3.4 TBSMA のアニオン重合	35
2.4 脱保護反応	35
第三章 結果	36
3.1 はじめに	36
3.2 TEMA のアニオン重合	38
3.2.1 単独重合	38
3.2.2 TEMA とメタクリル酸メチル(MMA)のブロック共重合	44
3.3 NNMA のアニオン重合	48
3.4 TBSMA のアニオン重合	53
3.5 脱保護反応	57
第四章 結言	60
参考文献	63

第一章 緒言

近年、機能性材料への需要と関心が高まるにつれて、より高機能な高分子材料の開発が求められている。高分子材料の物性（ガラス転移点、結晶化温度、融点、溶解性等）はポリマーの分子量・分子量分布といった一次構造に依存することが知られており、期待通りの物性を持つ材料を得るためにはこれらを制御することが重要である。この一次構造が明確なポリマーを合成する方法としてリビング重合は最も有効な手法の一つである。

リビング重合は、その素反応が開始反応と成長反応のみから成る重合系のことを言う。一般的な重合反応は上記二つに加え、停止反応、連鎖移動反応が存在するため重合中に成長鎖末端の活性種が失活してしまうが、リビング重合ではこれらの重合を阻害する反応がないためモノマーが完全に消費された後も成長種の活性が失われない。この条件が満たされ、かつ開始反応の反応速度が成長反応の速度よりも十分に速い時、得られるポリマーの分子量分布は非常に狭い値を示す。また、開始剤 (**I**) とモノマー (**M**) の物質量比 (**M/I**) から計算される設計通りの分子量を持つポリマーが合成できる。さらに、モノマー消費後も活性が失われないことを利用して、異種のモノマーを次々に添加することでセグメント比や鎖構造の明確なブロックコポリマーの合成ができるといった利点がある。これまでに、リビングアニオン重合¹、リビングカチオン重合²、グルーフトランスファー重合³、開環メタセシス重合⁴など様々なリビング重合系が報告されており、近年ではラジカル重合⁵⁻⁷や重縮合^{8,9}においても重合制御が可能となりつつある。その中でもリビングアニオン重合は最も古くから研究されており、数多くの報告が成されている。活性種のカルバニオンは高い反応性を

有しているにも関わらず、適切な条件（開始剤や重合温度）を選ぶことで長時間安定に存在でき、他の重合法にはない以下の特長を持つことが知られている。

- 1) 広い範囲での分子量のコントロールができる ($M_n = 10^3 - 10^6$)
- 2) 分子量分布が極めて狭いポリマーを合成できる ($M_w/M_n < 1.1$)
- 3) ブロック共重合体や星型ポリマーなど様々な異相構造を持ち、かつ一次構造が厳密に制御されたポリマーが合成できる^{10,11}

これらの長所を生かして、これまでに多くの官能基化ポリマーがリビングアニオン重合によって精密合成されている¹²。しかし、ヒドロキシル基やメルカプト基といった酸性プロトンを持つものや、カルボニル基などの求核攻撃を受けやすい官能基を持つモノマーをそのままアニオン重合することは通常不可能であり、何らかの工夫が必要になる。

極性モノマーである（メタ）アクリル酸エステル類においては種々の添加剤を用いる方法が研究されており、機構別に以下の三つに大別される¹³⁻¹⁷。

- 1) μ タイプ：活性種であるエノラートアニオンの平衡を移動させることによって実質的に単一化された成長種で重合するもの。LiCl、*t*-BuLi など。
- 2) σ タイプ：対カチオンに配位してかさ高い対カチオンを形成することで、立体障害により副反応を抑えるもの。クラウンエーテルなど。
- 3) 活性末端に配位することで求核性を抑えるもの。Al(R)₃、ZnEt₂ など。

以上の研究によって、（メタ）アクリル酸エステル類においてもスチレンに匹敵するリビングポリマーを得ることができるようになった。

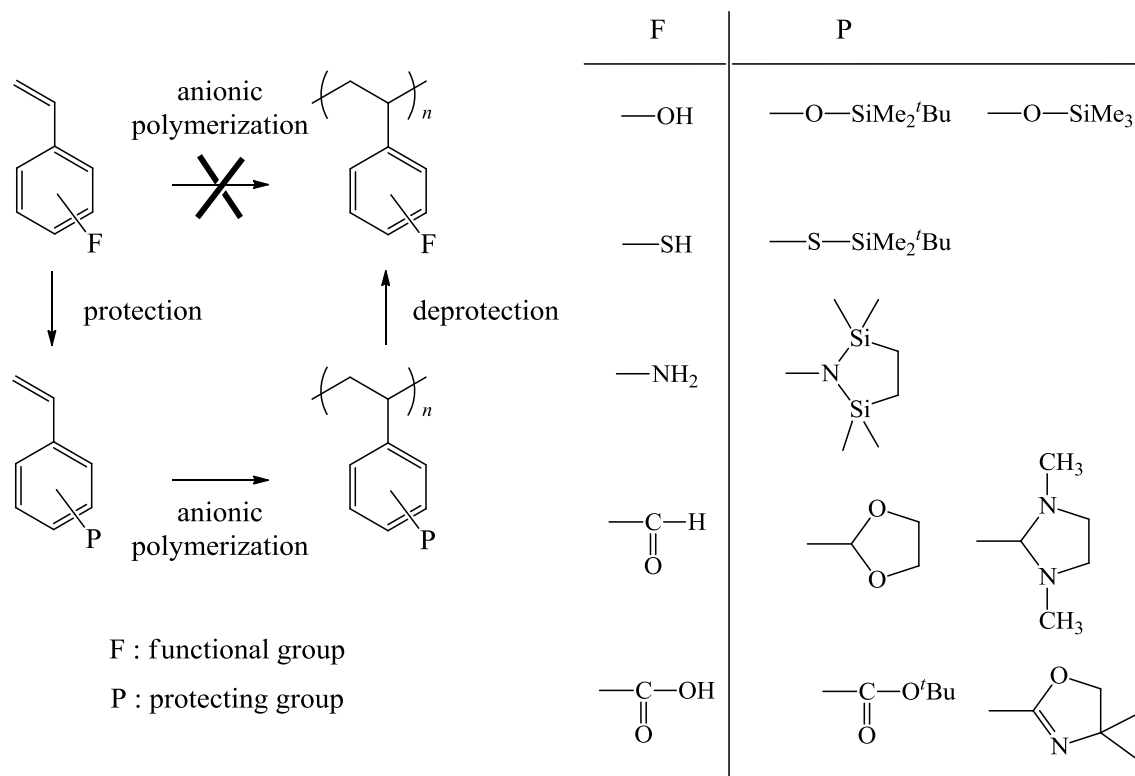


Fig.1-1. Protecting groups for various functional groups.

一方、活性水素を有するモノマー類の場合、官能基をアニオン種に対して安定な形に保護したモノマーを用いてリビングアニオン重合を行った後に、定量的かつ副反応を伴わない脱保護反応を行うことで目的の官能基化ポリマーを得る手法が開発されている¹⁸⁻²⁰。アニオン重合における保護の概念図と保護基の一例を Fig.1-1 に示す。この手法を用いる際は保護基の選択に充分留意しなければならない。つまり、保護された官能基がアニオン重合の環境下でも安定に存在できるような保護基であること、また保護、脱保護の際に、主鎖の切断や架橋といった副反応を伴わない穏やかな条件で完全に反応が進行する必要がある。

本研究では新たな官能基化ポリマーとして、安定ラジカル的一种である 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) と 4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリン-1-オキシル-3-オキシド (NN) を有するポリマーに着目し、リビングア

ニオン重合による精密合成を行うことを目的としている (Fig. 1-2)。

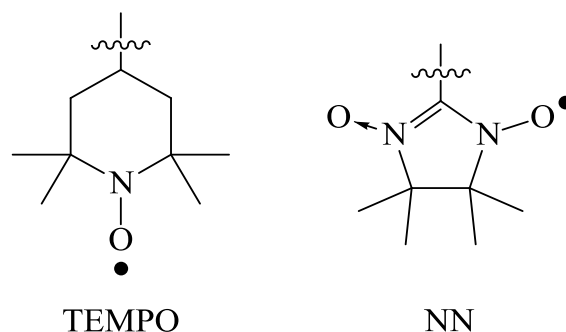
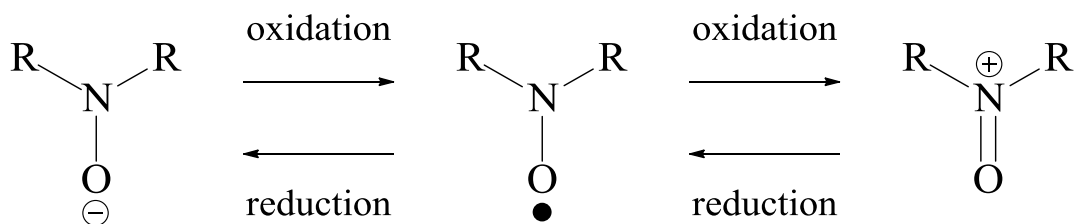


Fig. 1-2. Structures of TEMPO and NN group.

ここで安定ラジカルとは、様々な条件で長時間安定に存在できるラジカルのことを言う。一般に有機ラジカルは反応中間体や、ラジカル重合の活性種として知られており、非常に反応性が高く短時間しか存在できない。しかしラジカル中心が立体障害によって保護されている場合や、ラジカル電子が共鳴安定化しているときに長時間安定に存在できることが知られている。その代表例としてニトロキシドラジカル ($R_2N-O\cdot$) が挙げられる。本研究で用いる TEMPO、NN もニトロキシドラジカル的一种で、4つのメチル基の立体障害によってラジカル中心が保護されている。また NN はニトロキシド基とそのイオン型であるニトロロン基がアリル共役によって共鳴安定化していることから、室温でも長時間安定に存在できるラジカルとして知られている。ニトロキシドラジカルはその特異な安定性に加え、Scheme 1-1 に示すような可逆的な酸化還元特性や磁氣的性質を示すことから古くから研究されている物質である。

Scheme 1-1. Redox couples of a nitroxide derivative



ニトロキシドを側鎖に有するポリマーの研究は 1970 年代以降に急速に進められている。古くは上述の酸化還元特性を利用した酸化還元反応の触媒などとして利用が試みられ、金属を含まない酸化還元触媒としてグリーンケミストリーの見地から見直されてきた。また近年では安全かつ低環境負荷のデバイスとして、次世代型二次電池 (有機ラジカル電池) やメモリーなどへの応用を期待した研究が盛んになされている²¹ (Fig. 1-3)。さらにニトロキシドの構造毎に p 型電極、n 型電極のどちらに応用できるかについて詳細な研究が成されている²²。本研究で用いる TEMPO は最も多く研究されており、p 型電極として応用可能であることが明らかになっている。一方、NN は近年になって研究され始めた物質であるため報告例が少ないが、p 型、n 型の両方に応用可能であることが明らかになってきている²³。

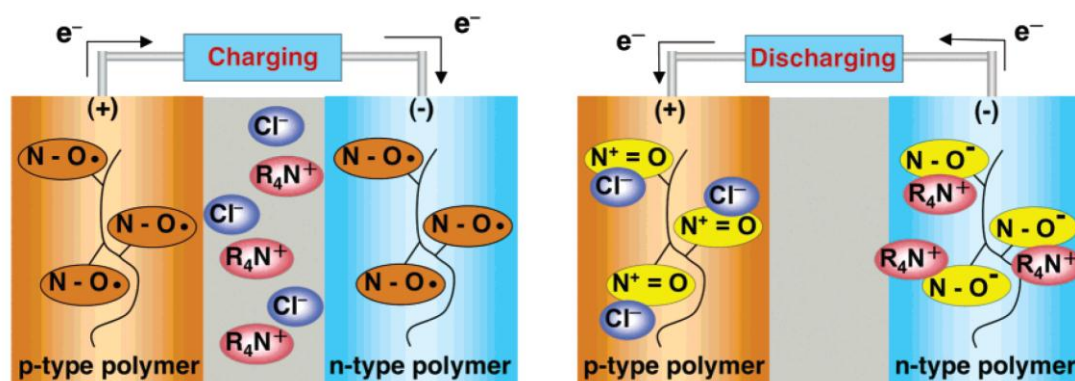
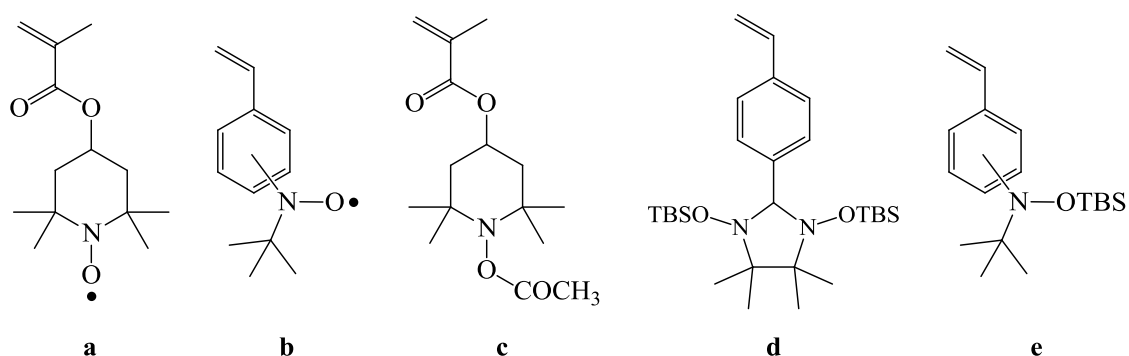


Fig. 1-3. Schematic diagram of an all-organic-based radical battery²¹.

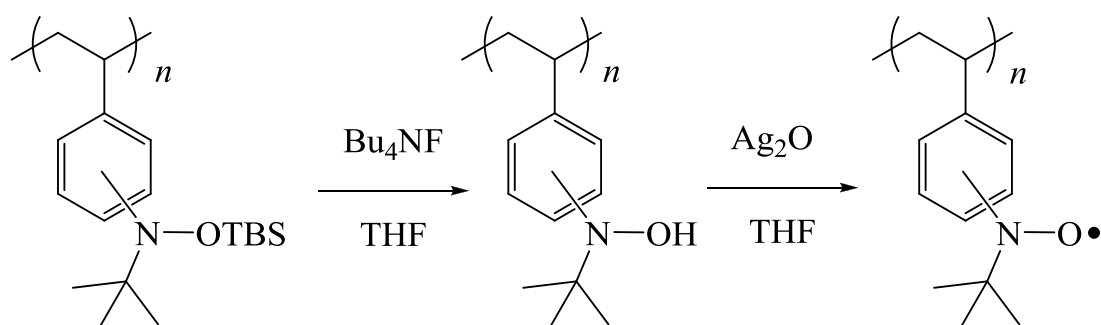


ここで過去に報告されたニトロキシドを有するビニルモノマーを紹介し、それらの重合挙動について述べる。TEMPO を含むメタクリル酸エステルモノマー **a** は Nesvadba らによって MTS/TBAF を用いたグループトランスファー重合が行われている²⁴。しかし $M_w/M_n = 3.2$ と重合制御には至っていない。さらに、Finkelmann らにより Ar 雰囲気下、THF 中、 -78°C で 1,1-ジフェニルヘキシルリチウムを開始剤として **a** の単独アニオン重合が行われているが、分子量分布は $M_w/M_n = 1.4 - 2.5$ であり制御されていない²⁵。近年では、西出らによりノルボルネンを有する DPE 誘導体を開始剤に **a** をアニオン重合後、続く ROMP によってグラフトポリマーを合成した例が報告されている²⁶。また Forrester らはニトロキシドを含むスチレン誘導体 **b** の単独重合およびスチレンまたは α -メチルスチレンとの共重合を行った²⁷。*p*-体は共鳴に起因する副反応によりラジカルを失うため安定に存在できず、*m*-体、*o*-体についてもラジカル重合、カチオン重合はいずれも進行しない。アニオン重合においても、室温、窒素雰囲気下、THF 中で *n*-BuLi を開始剤に用いた場合、単独重合は進行せず、また St および α -MeSt との共重合では何らかの重合物が得られたとされるがその詳細は明らかにされていない。

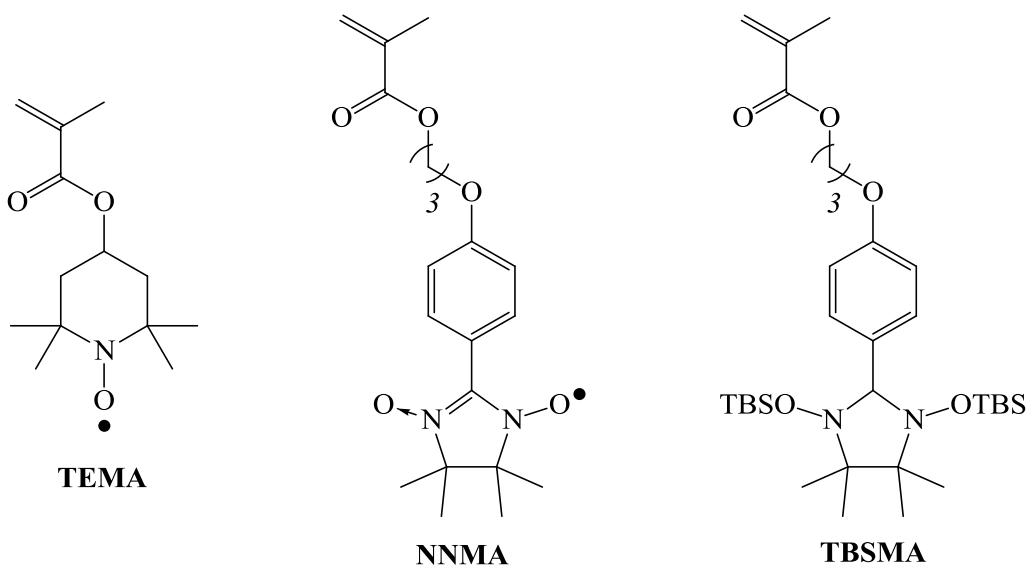
このようにニトロキシドを有するモノマーを重合する場合、モノマーユニット毎に定量的にラジカル種が導入できる利点がある一方で、副反応により正常

に重合が進行しない。そこで近年では、副反応を抑えるためにニトロキシドの前駆体となる官能基を含むモノマーを重合させた後、定量的な変換反応を行うことでニトロキシドを有するポリマーを得る方法が多く用いられている。西出らにより、ヒドロキシルアミンをアセチル保護した **c** について窒素雰囲気下、水中 80℃で過硫酸ナトリウムをラジカル開始剤に用いた乳化重合が行われている²⁸。同様に TBS 保護した **d**、**e** についても、AIBN を開始剤に用いたラジカル重合の例が報告されている^{21,23}。しかし、これらの系では生成ポリマーの収率は定量的ではなく、ラジカル重合を用いていることから分子量分布は比較的広いものとなっている。重合が制御されている系では、平尾らによって高真空中、THF 中、-78℃で *s*-BuLi を開始剤として **e** の *m*-体のリビングアニオン重合が行われているのみである²⁹。**e** のポリマーは Scheme 1-2 に示すように、脱保護後に酸化することでニトロキシドへと変換されることが報告されている²¹。しかしながらこの方法では多段階の高分子反応を行わなければならない、ラジカルへの変換率が定量的でない欠点がある。さらに各反応で用いる試薬や生成する不純物の除去に注意が必要である。

Scheme 1-2. Synthesis of polymer bearing with nitroxide group



以上のように、ニトロキシドを有するビニルモノマーの重合が試みられているが、生成ポリマーの一次構造制御に成功した例は極めて少ない。特に、本研究で着目した NN を有するモノマーは合成例が非常に少なく、ラジカル状態、前駆体でラジカルを保護した状態、ともにアニオン重合が行われた報告はない。アニオン重合条件下でこれらのラジカルや前駆体が安定に存在できるかについて興味を持たれるが、上記の報告の通り、ラジカル存在下でアニオン重合を行った場合、カルバニオンの高反応性や共鳴による副反応が併発するため重合制御が困難であるとされている^{25,27}。リビング重合は停止反応や連鎖移動反応といった副反応を伴わず、モノマー消費後も活性種の活性が保たれている重合のことを言う。そのため上記の副反応が起きないような特別な分子設計が必要になる。そこで本研究では、新たな分子設計として重合性基にメタクリロイル基、側鎖に安定ラジカルである TEMPO、NN を持つモノマー**TEMA**、**NNMA** に加えて、NN の前駆体を保護した構造を持つモノマー**TBSMA** の合成とアニオン重合を試み、重合のリビング性を検討した。



メタクリル酸エステルから発生するエノラートアニオンは電子吸引性のカルボニル基との共鳴により比較的反応性の低い活性種として知られている。また、側鎖のエステルアルキル基は成長末端アニオンと共鳴せず独立している。以上より、アニオン重合条件下で副反応を起こさず、リビング重合が進行することが期待される。特に **TEMA** について、安定ラジカル種とアニオン種の共存の点からも興味を持たれる。

第二章 実験

2.1 測定機器

各種測定は以下の方法で行った

- NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

JEOL LA400 (400 MHz, JEOL) または Bruker Avance III 400 を用いて測定した。記載のない限り測定は CDCl_3 中、 25°C で行った。基準の化学シフトは $\text{CHCl}_3 / \text{CDCl}_3$ ($^1\text{H} : 7.24\text{ppm}$, $^{13}\text{C} : 77.0\text{ppm}$) とした。

- X-band ESR (X-band Electron Spin Resonance)

JEOL JES-FA300 を用いた。試料は CH_2Cl_2 溶液とし、石英のサンプルチューブに高真空下で封じたものを室温で測定した。

- GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)

JEOL JMS-Q1000GC を用いた。試料は CH_2Cl_2 溶液として、試料導入部に導入した。

- GPC (Gel Permeation Chromatography)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、送液速度は 1.0 mL/min とした。分析カラムには TOSOH G5000H_{XL} + G4000H_{XL} + G3000H_{XL} を用い、測定温度は 40°C とした。標準ポリスチレン (TOSOH) を用いてキャリブレーション

ンカーブを作成し、生成ポリマーの相対分子量 ($M_{n\text{ GPC}}$) と分子量分布 (M_w / M_n) を求めた。

- RALLS (Right Angle Laser Light Scattering)

屈折率計、光散乱、粘度計を検出器として有する Viscotek TDA 302 Detector (旭テクネイオン) を用いた。溶離液は THF とし、送液速度 1.0 mL/min とした。分析カラムには TOSOH G5000H_{XL} + G4000H_{XL} + G3000H_{XL} を用い、測定温度は 30°C とした。標準ポリスチレン (TOSOH) を用いて装置係数を決定し、絶対分子量 ($M_{n\text{ RALLS}}$) を求めた。

- CV (Cyclic Voltammetry)

ALS/CHI Electrochemical analyzer Model 600C を用いた。作用電極に Pt ディスク、補助電極に Pt ワイヤ、参照電極に Ag/AgCl を用いた。試料は MeCN 溶液 (ca. 1 mM) とし、電解質に Bu₄NBF₃ (ca. 0.1 M) を加えた。走査速度は 100 mV/s で測定した。

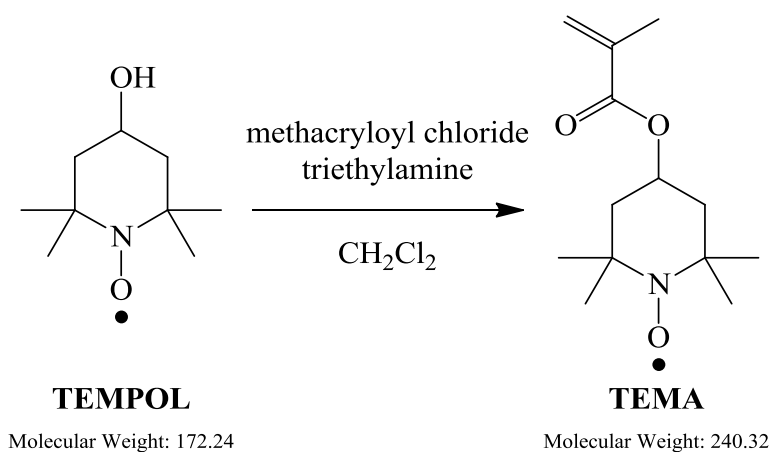
- IR (Infraed Spectroscopy)

HORIBA FT-IR 720 を用い、KBr 法によって測定した。

2.2 モノマー合成

2.2.1 TEMA の合成

・ 4-メタクリロイロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMA)



窒素雰囲気下、200 mL 二ロナスフラスコに 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPOL、49.2 mmol)、CH₂Cl₂、トリエチルアミン (65.4 mmol) を加えて溶解させた。氷浴中でメタクリロイルクロリド (55.8 mmol) の CH₂Cl₂ 溶液を 30 分かけて滴下した後、室温で 46 時間攪拌した。精製水を加えて反応を停止し、油層を希塩酸、精製水、重曹水、精製水の順に洗浄した。MgSO₄ で乾燥後、ろ過、溶媒を減圧留去した。酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 4 を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、目的物を収率 97% で得た。ラジカルの電子スピンの影響によって、¹H-NMR はメタクリロイル基由来のシグナルのみ観測された。

・ ¹H-NMR (400 MHz) (Fig. 2-1) : δ = 6.18 (s, 1 H), 5.68 (s, 1 H), 2.02 (s, 3 H)

・ MS (Fig. 2-2) : m/z = 240 (M^+) 29% (Calcd for C₁₃H₂₂NO₃·(M^+) : 240.16) Found : 240.198

・ ESR (Fig. 2-3) : g = 2.00569, a_N = 15.8 G

・ IR (Fig. 2-4)

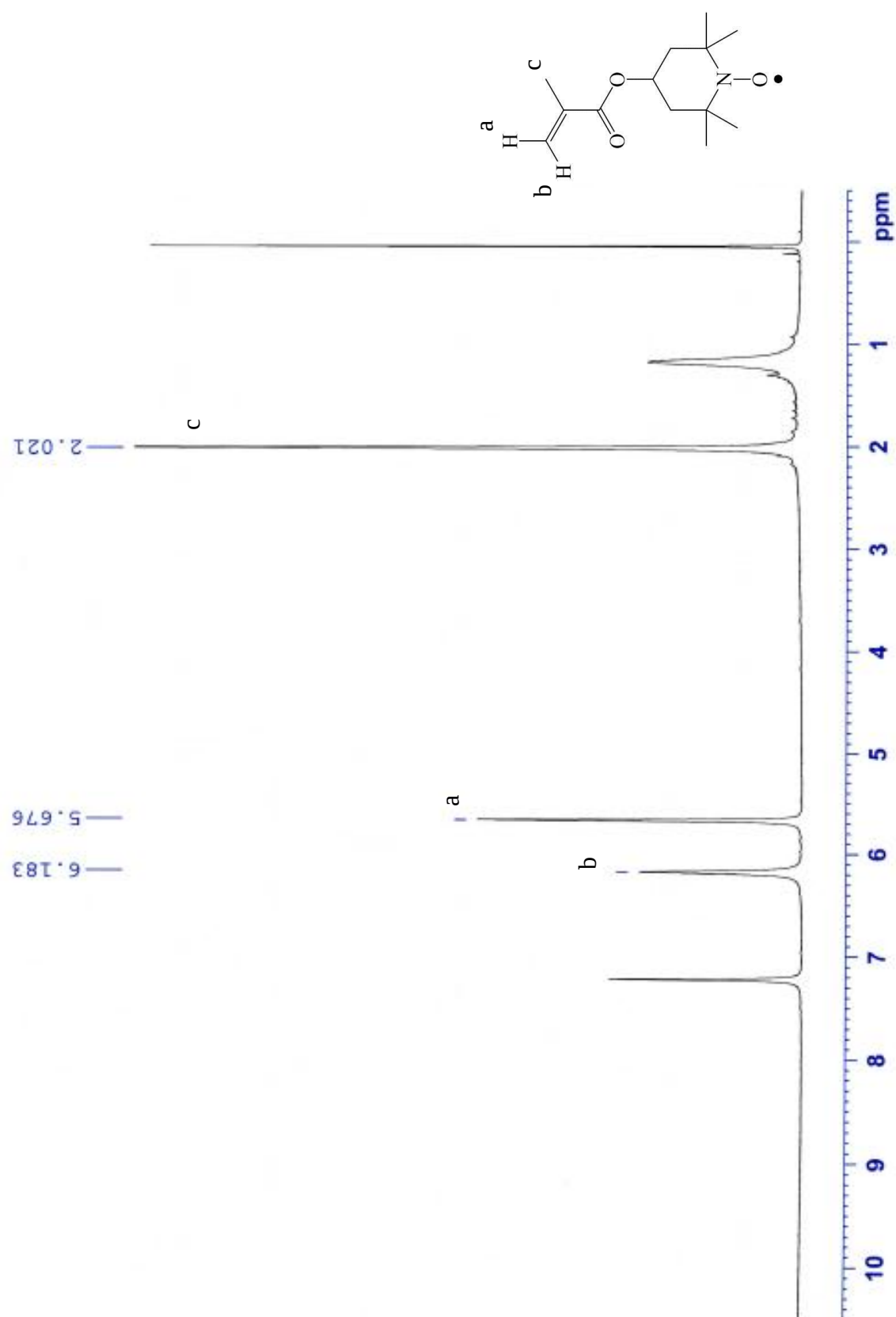


Fig. 2-1. ^1H -NMR spectrum of TEMA.

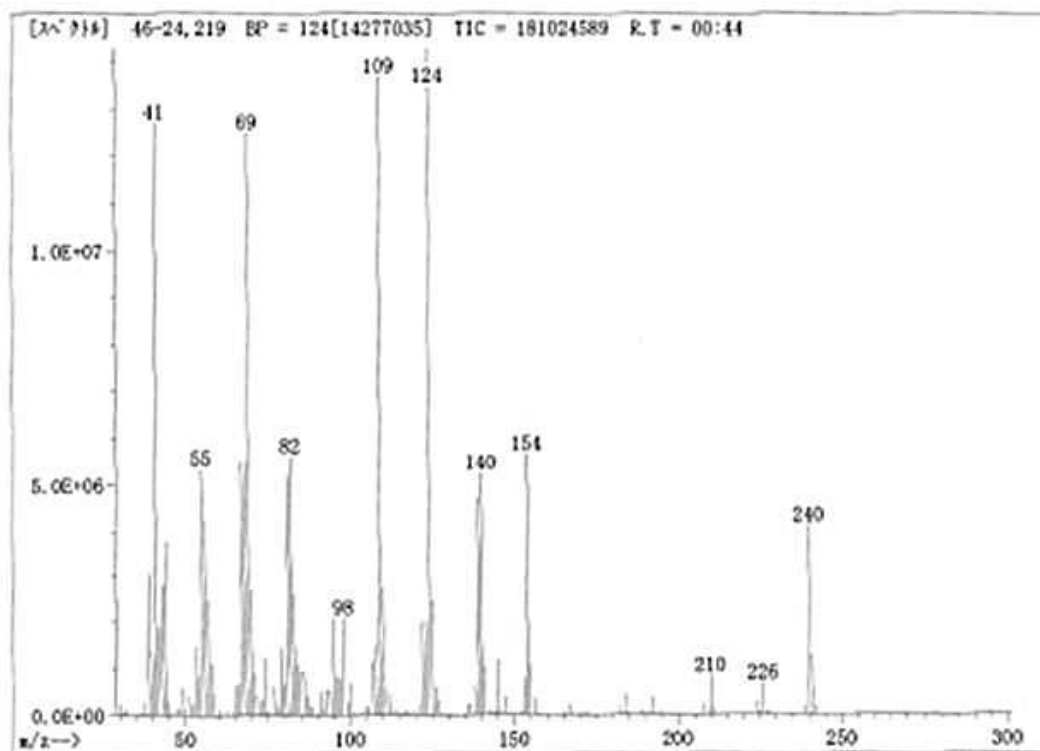


Fig. 2-2. MS spectrum of **TEMA**.

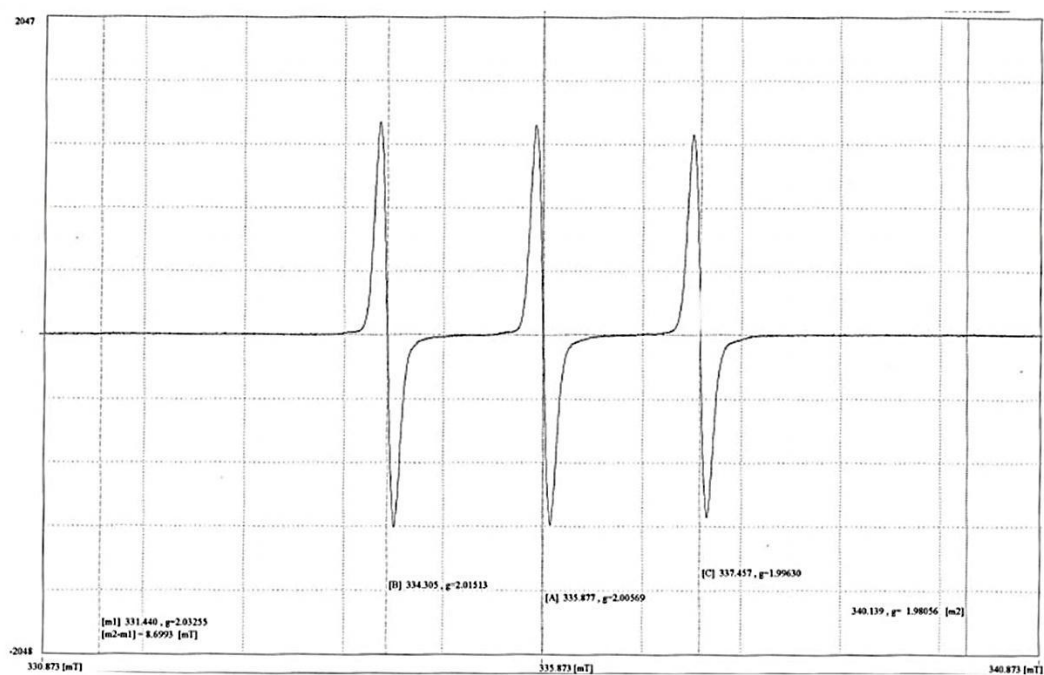


Fig. 2-3. X-band ESR spectrum of **TEMA**.

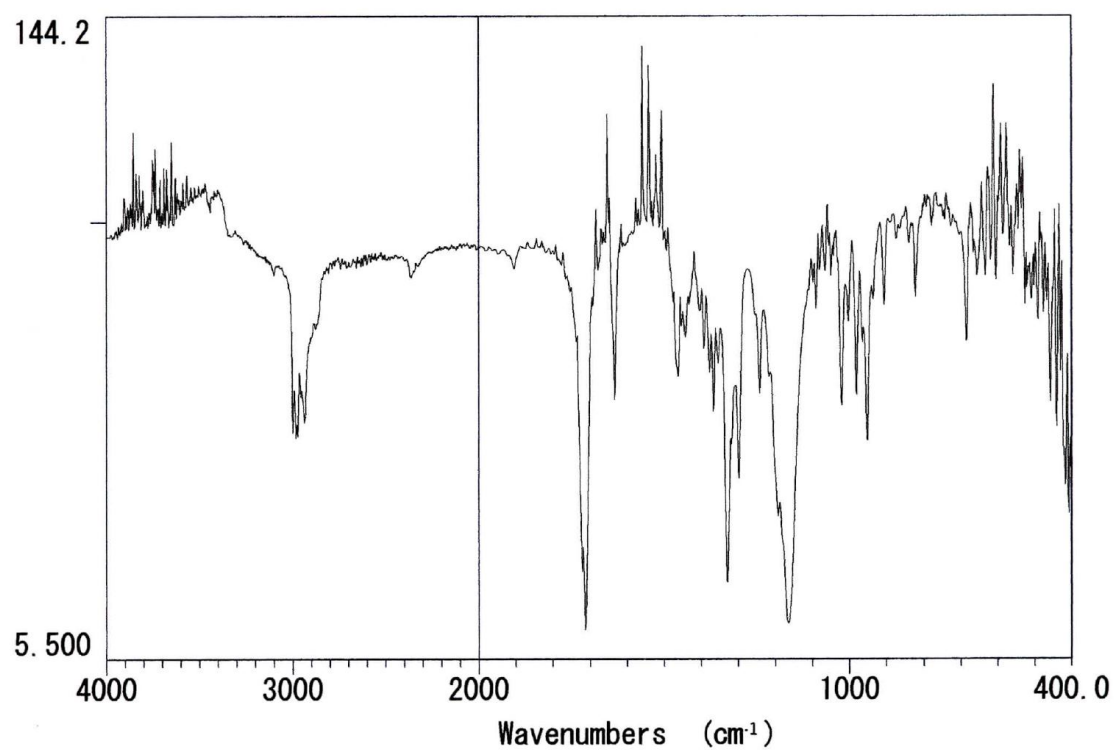
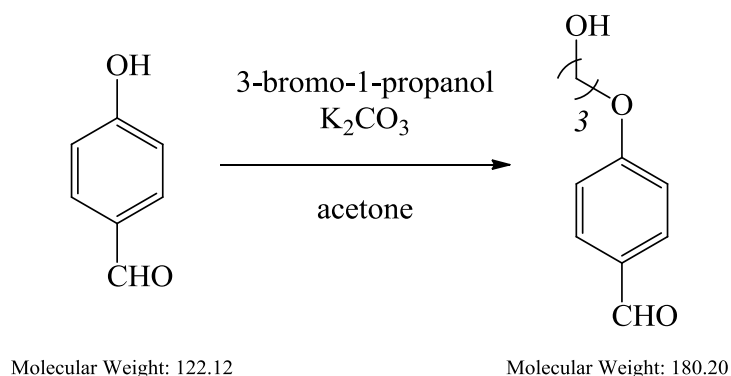


Fig. 2-4. IR spectrum of **TEMA**.

2.2.2 NNMA の合成

・4-(3-ヒドロキシプロポキシ)ベンズアルデヒド



50 mL ナスフラスコに 4-ヒドロキシベンズアルデヒド (20 mmol)、 K_2CO_3 (24 mmol)、アセトンを入れ 30 分撹拌した。溶液が淡赤色になったら 3-ブロモ-1-プロパノール (22 mmol) のアセトン溶液を加え、24 時間還流撹拌した。過剰の K_2CO_3 をろ過、溶液を濃縮後に残渣を CH_2Cl_2 溶液にし、精製水で 2 回洗浄、 MgSO_4 で乾燥、ろ過、溶媒を減圧留去した。酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 1 でのシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥で精製し、白色個体を収率 86% で得た。

・ ^1H -NMR (400 MHz) (Fig. 2-5) : δ = 9.86 (s, 1 H), 7.81 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 4.19 (t, J = 6 Hz, 2 H), 3.86 (t, J = 6 Hz, 2 H), 2.06 (dt, J = 6 Hz, 6 Hz, 2 H)

・ ^{13}C -NMR (100 MHz) (Fig. 2-6) : δ = 190.8, 163.9, 132.0, 129.9, 114.7, 65.6, 59.7, 31.8

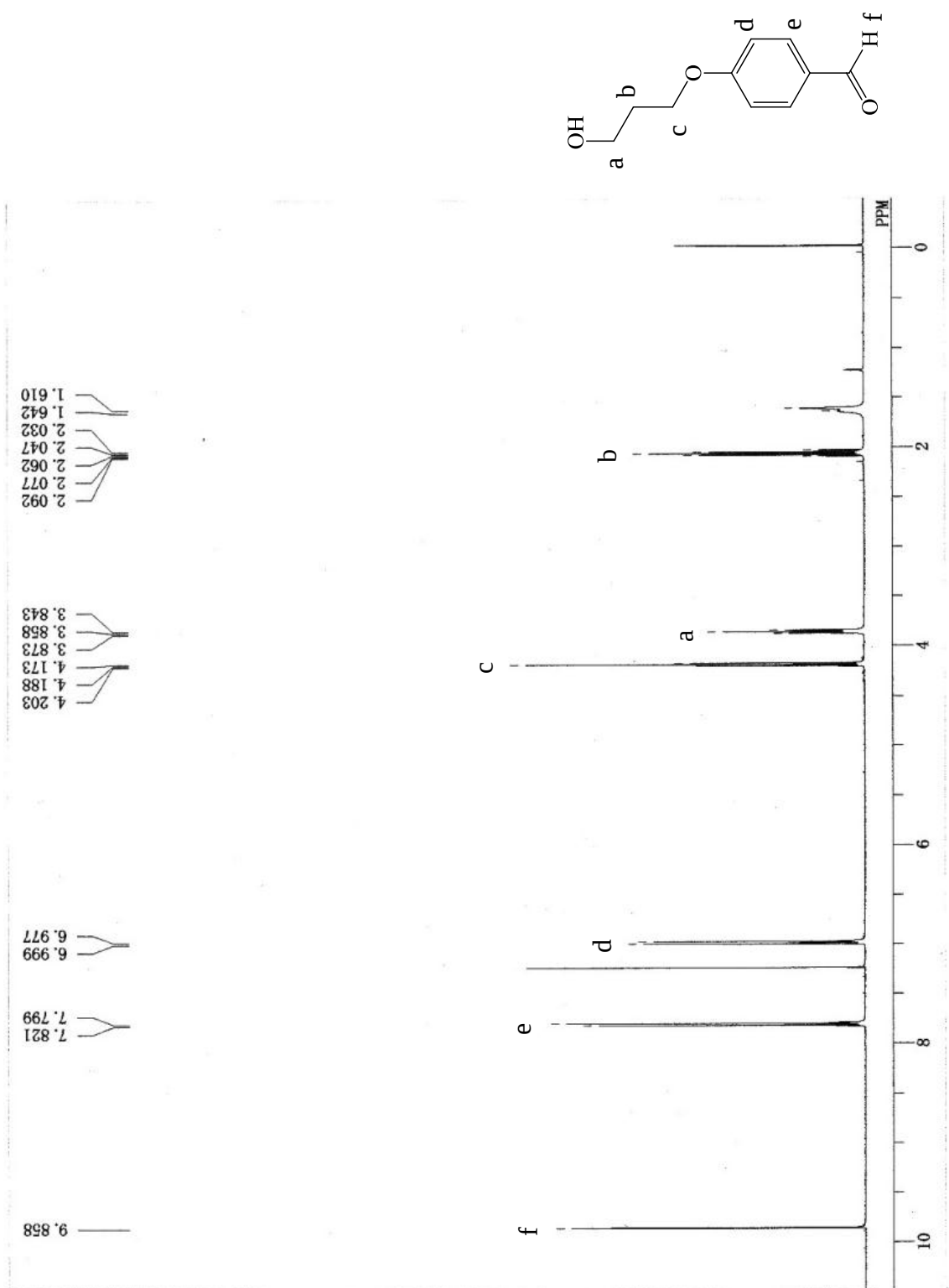


Fig. 2-5. ¹H-NMR spectrum of 4-(3-hydroxypropoxy)benzaldehyde.

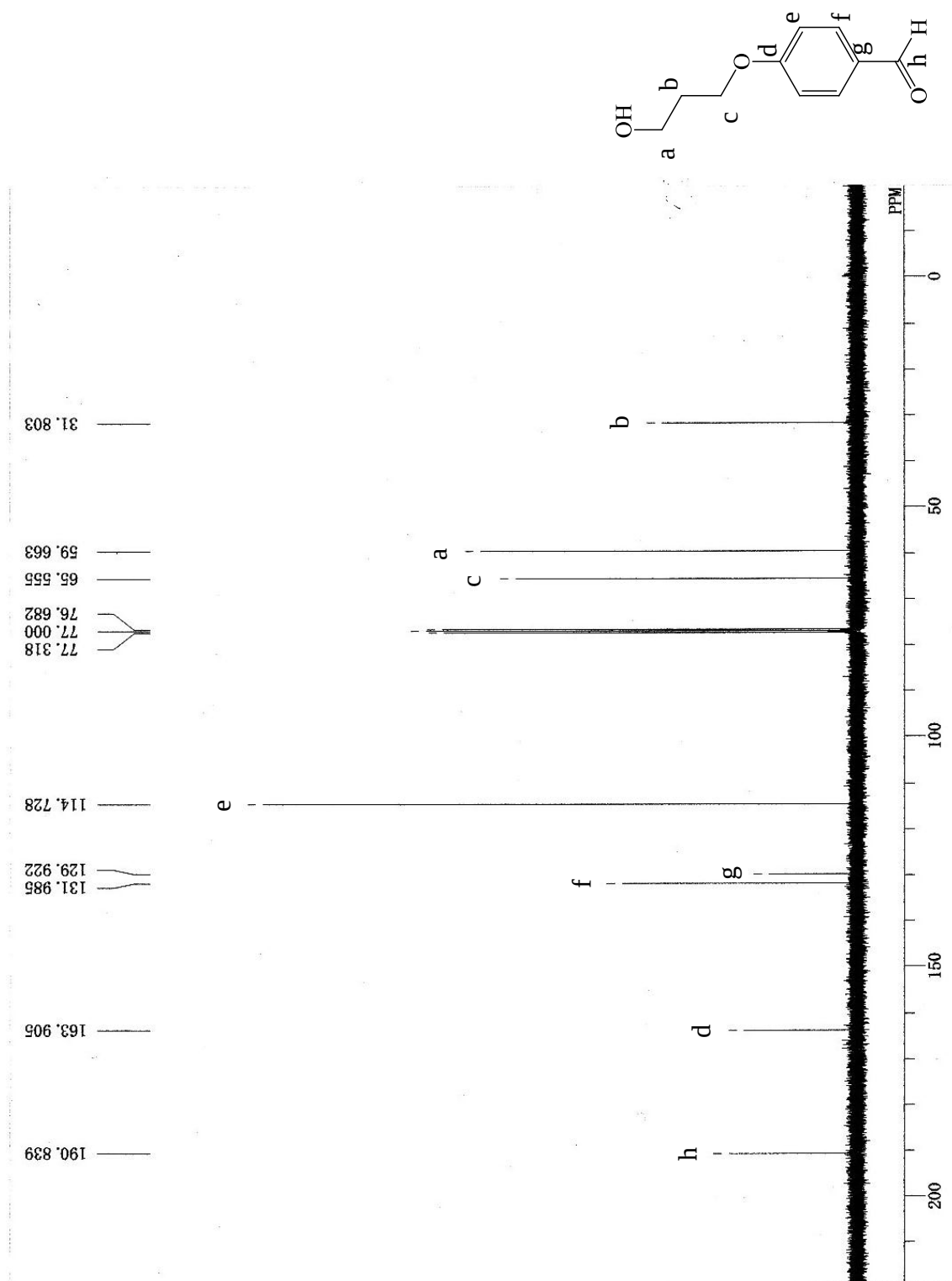
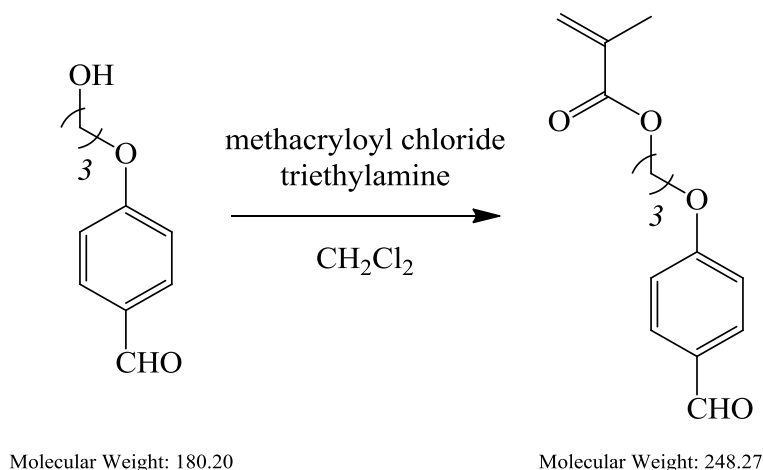


Fig. 2-6. ^{13}C -NMR spectrum of 4-(3-hydroxypropoxy)benzaldehyde.

・ 3-(4-ホルミルフェノキシ)プロピルメタクリレート



窒素置換した 100 mL 二口フラスコに 4-(3-ヒドロキシプロポキシ)ベンズアルデヒド (16.3 mmol) の CH_2Cl_2 溶液を入れ、トリエチルアミン (30 mmol) を加え攪拌した。メタクリロイルクロリド (20 mmol) を CH_2Cl_2 に溶解させ、氷浴で 30 分かけて滴下した。室温で一晩攪拌し、反応溶液を精製水、希塩酸、精製水、飽和重曹水の順に洗浄後、 MgSO_4 で乾燥、ろ過、溶媒を減圧留去した。黄色油状物質を粗収率 102% で得た。

・ ^1H -NMR (400 MHz) (Fig. 2-7) : δ = 9.84 (s, 1 H), 7.79 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.96 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.07 (m, 1 H), 5.53 (m, 1 H), 4.32 (t, J = 6 Hz, 2 H), 4.12 (t, J = 6 Hz, 2 H), 2.17 (dt, J = 6 Hz, 6 Hz, 2 H), 1.90 (m, 3 H)

・ ^{13}C -NMR (100 MHz) (Fig. 2-8) : δ = 190.7, 167.2, 163.7, 136.1, 131.9, 130.0, 125.6, 114.8, 64.8, 61.2, 28.4, 18.2

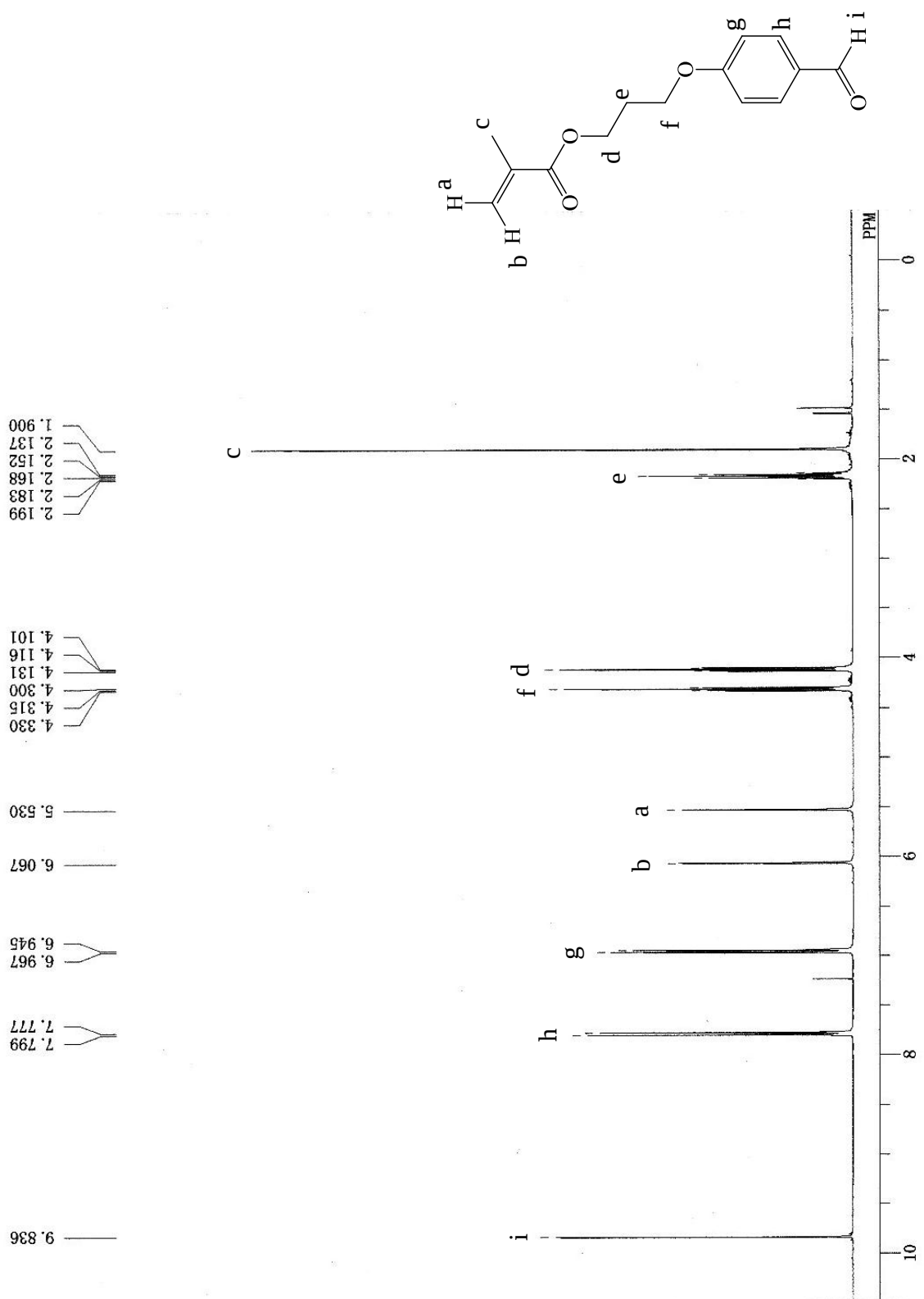


Fig. 2-7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 3-(4-formylphenoxy)propyl methacrylate.

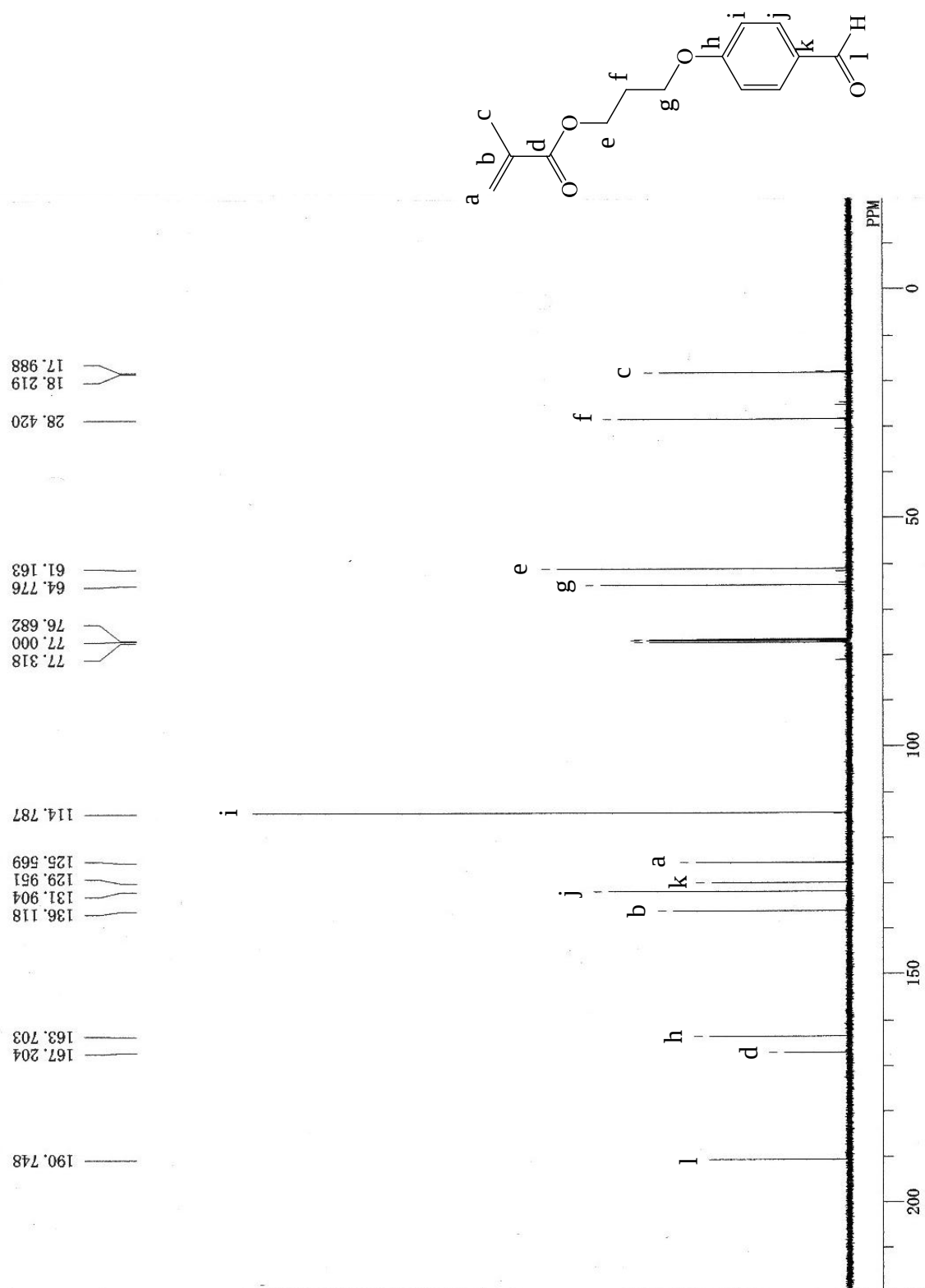
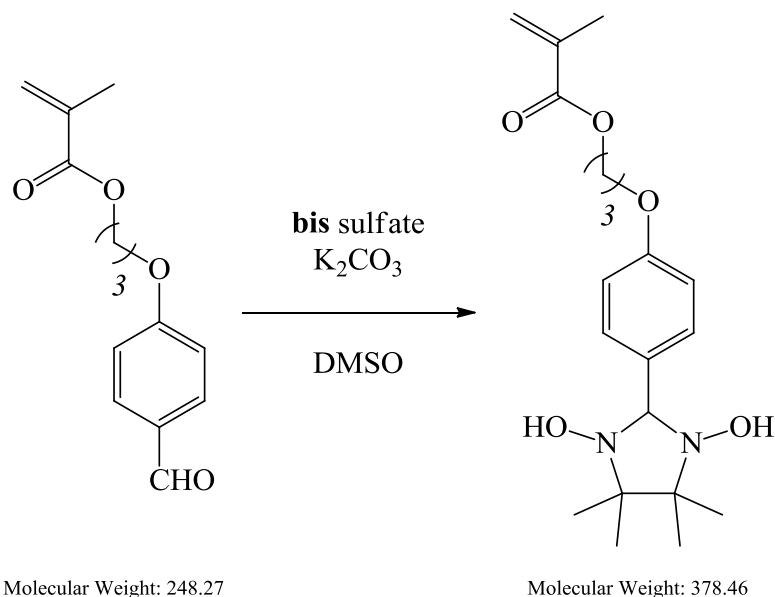


Fig. 2-8. ¹³C-NMR spectrum of 3-(4-formylphenoxy)propyl methacrylate.

・ 3-(4-(1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル)フェノキシ)プロピルメタクリレート



窒素置換した 50 mL 二口フラスコに 2,3-ジメチル-2,3-ブチレンビス(ヒドロキシルアミン) (22 mmol)、2,3-ジメチル-2,3-ブチレンビス(ヒドロキシルアミン) 硫酸塩 (11 mmol) を入れた。3-(4-ホルミルフェノキシ)プロピルメタクリレート (14 mmol) を 30 ml の DMSO に溶解させ、テフロンチューブを用いて二口フラスコに加えた後、50 °C で 21 時間攪拌した。溶液を冷重曹水に注ぎ入れた後、ろ過。固体を冷精製水、冷 CH_2Cl_2 で洗浄後、9 時間真空乾燥した。淡黄色固体を粗収率 81% で得た。

・ $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) (Fig. 2-9) sol. $\text{DMSO-}d_6$ ref. DMSO ($\delta = 2.49\text{ppm}$) : $\delta =$ 7.66 (s, 2 H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 6.03 (m, 1 H), 5.67 (m, 1 H), 4.43 (s, 1 H), 4.24 (t, $J = 6$ Hz, 2 H), 4.04 (t, $J = 6$ Hz, 2 H), 2.06 (dt, $J = 6$ Hz, 6 Hz, 2 H), 1.87 (m, 3 H), 1.03 (m, 12 H)

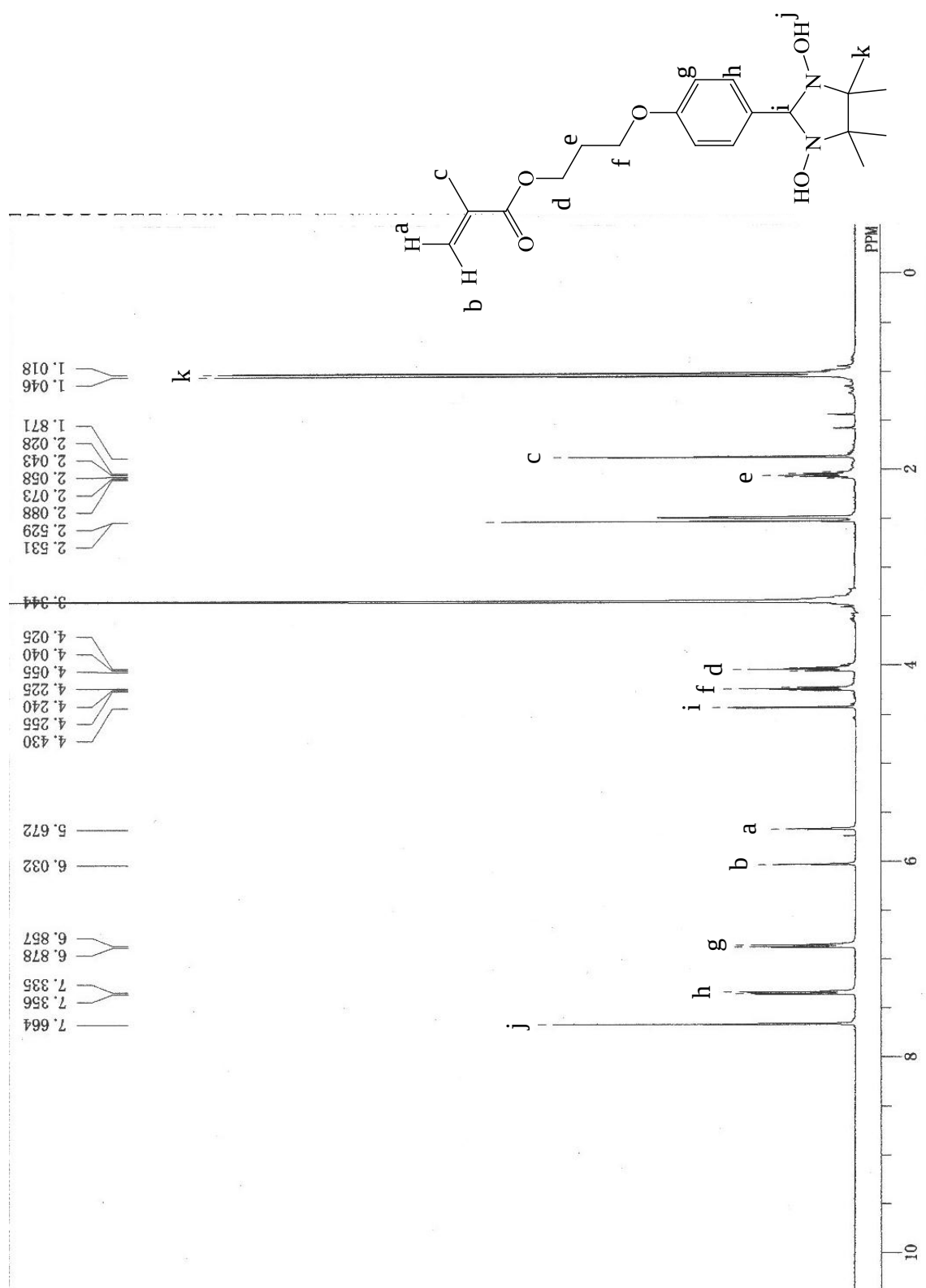
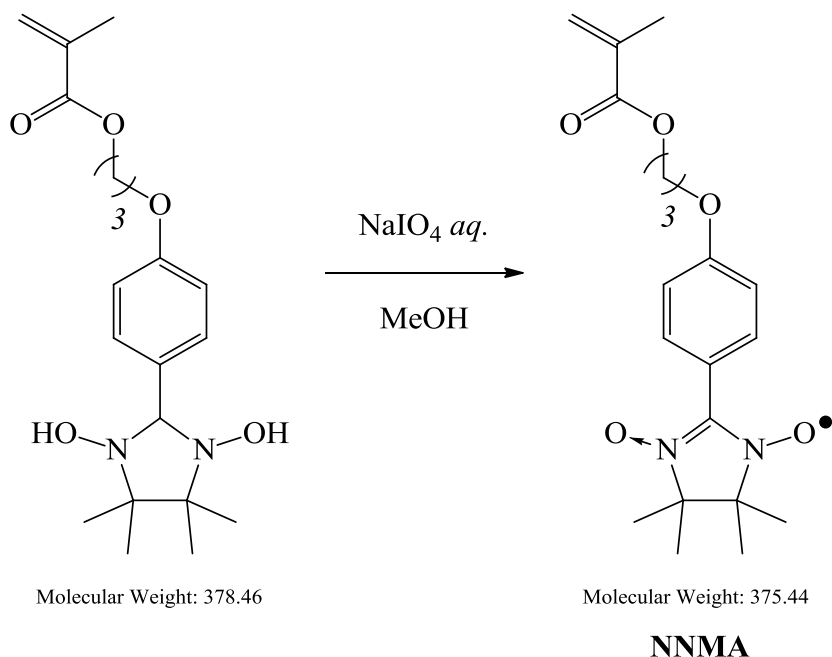


Fig. 2-9. ¹H-NMR spectrum of 3-(4-(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidinyl)phenoxy)propyl methacrylate.

・ 4,4,5,5-テトラメチル-2-(4-(3-メタクリロイロキシプロピル)フェニル)-4,5-ジヒドロ-1*H* イミダゾール 3-オキシド 1-オキシル (NNMA)



200 mL ナスフラスコに、3-(4-(1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル)フェノキシ)プロピルメタクリレート (0.8 mmol)、MeOH を加え懸濁させた。NaIO₄ (1.3 mmol) を 15 mL の精製水に溶解させ、30 分かけて滴下すると、溶液は青色を示した。そのまま 1 時間攪拌した後、CH₂Cl₂ で抽出、精製水で洗浄、乾燥、ろ過、溶媒を減圧留去した。酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 1 によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、青色固体を収率 51% で得た。ラジカルの電子スピンの影響により、¹H-NMR は一部のシグナルのみ観測された。

・ ¹H-NMR (400 MHz) (Fig. 2-10) : δ = 6.13 (s, 1 H), 5.59 (s, 1 H), 4.25 (br, 2 H), 2.42 (br, 2 H), 1.97 (s, 3 H)

・ MS (Fig. 2-11) : *m/z* = 375 (M⁺) 15% (Calcd for C₂₀H₂₇N₂O₅•(M⁺) : 375.19) Found : 375.193

・ ESR (Fig. 2-12) : *g* = 2.00580, *a_N* = 7.54 G

・ IR (Fig. 2-13)

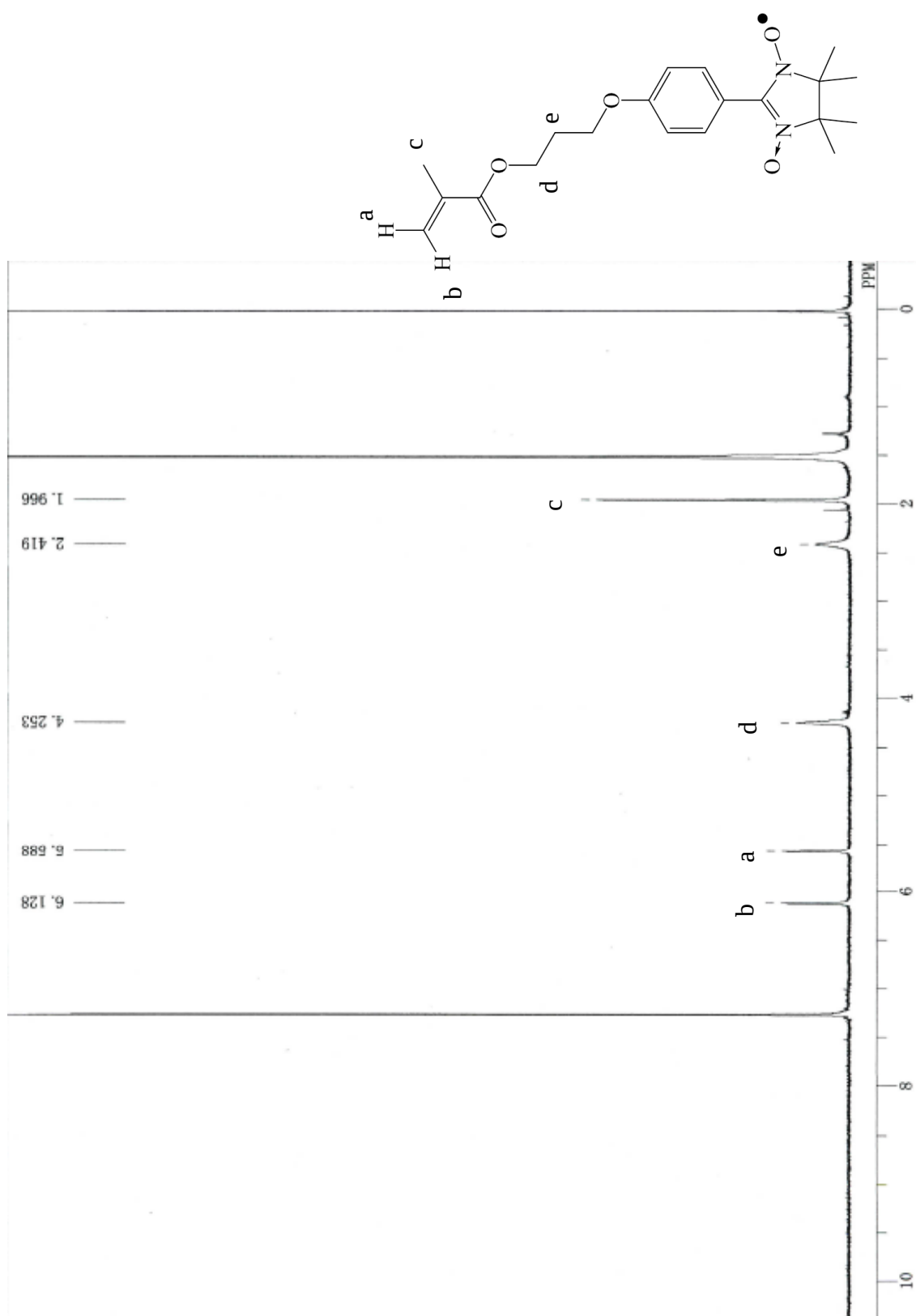


Fig. 2-10. ^1H -NMR spectrum of NNMA.

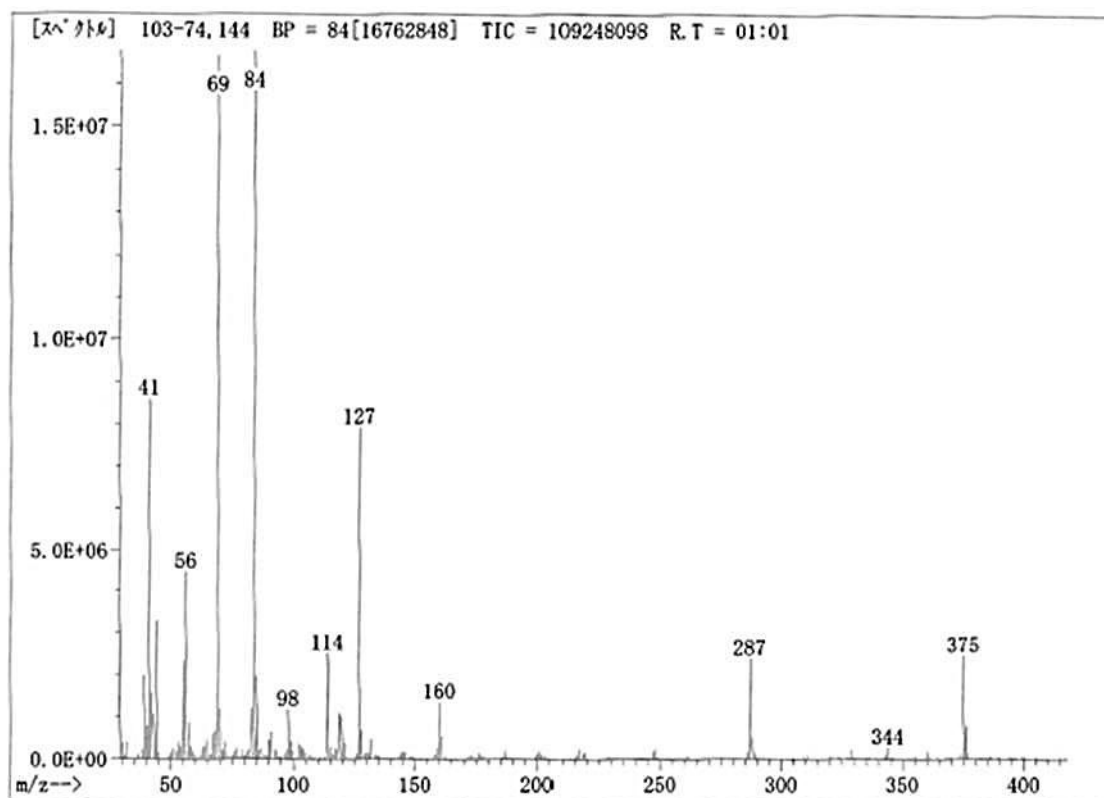


Fig. 2-11. MS spectrum of NNMA.

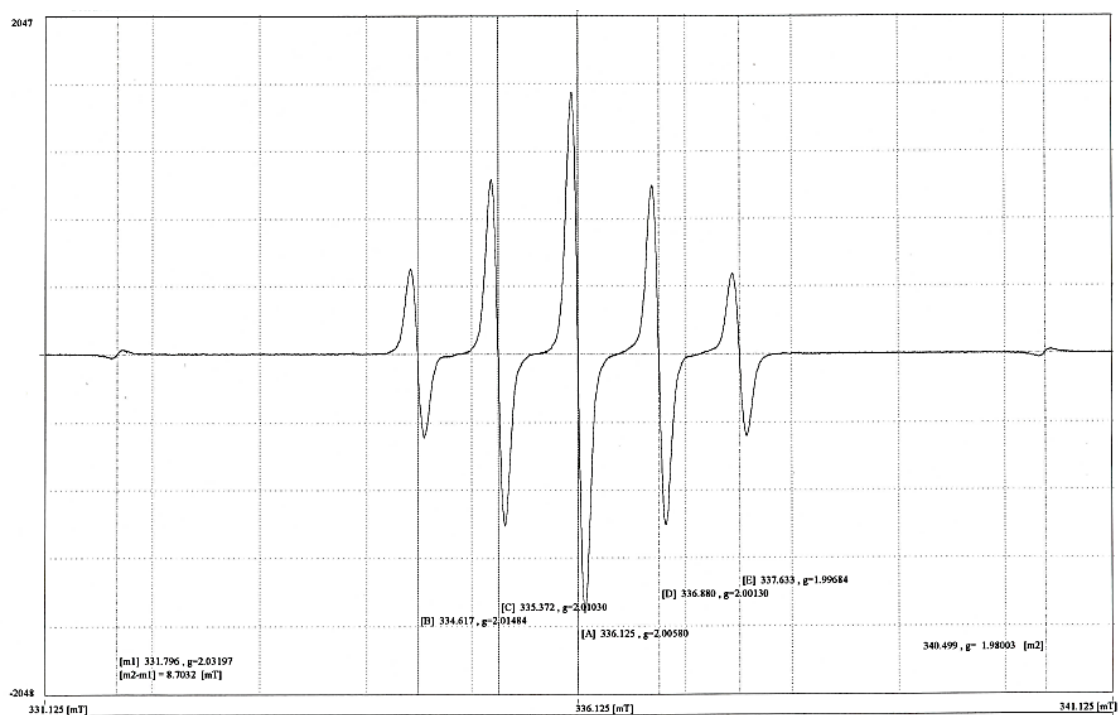


Fig. 2-12. X-band ESR spectrum of NNMA.

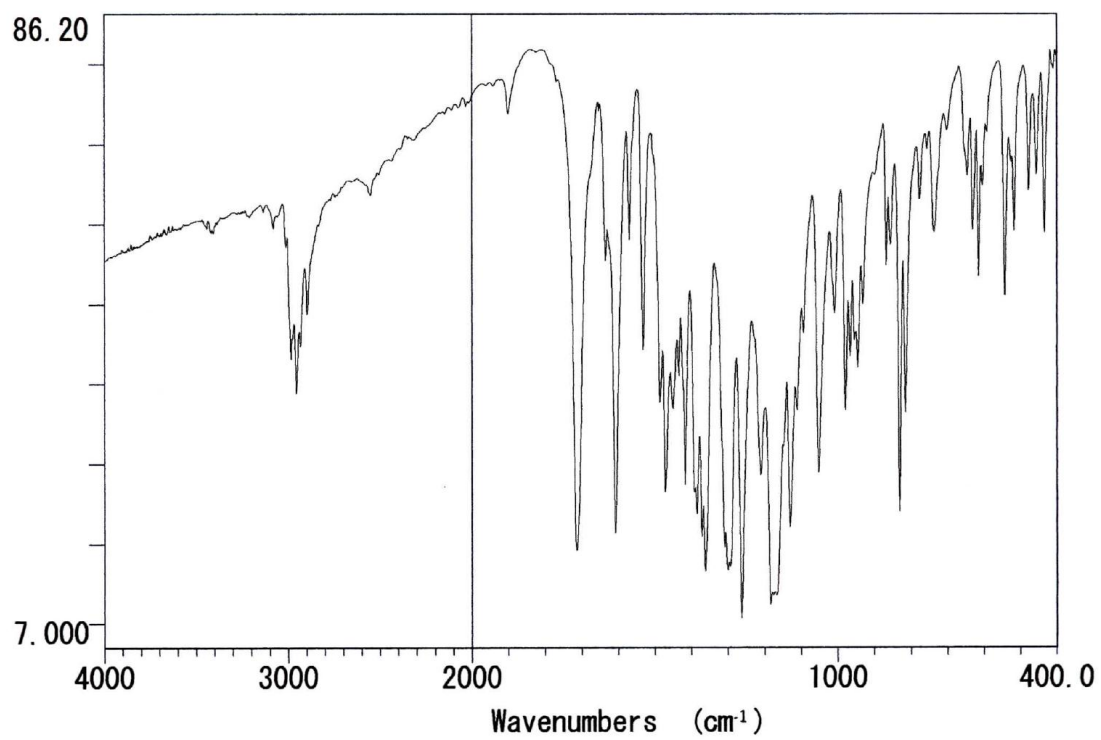
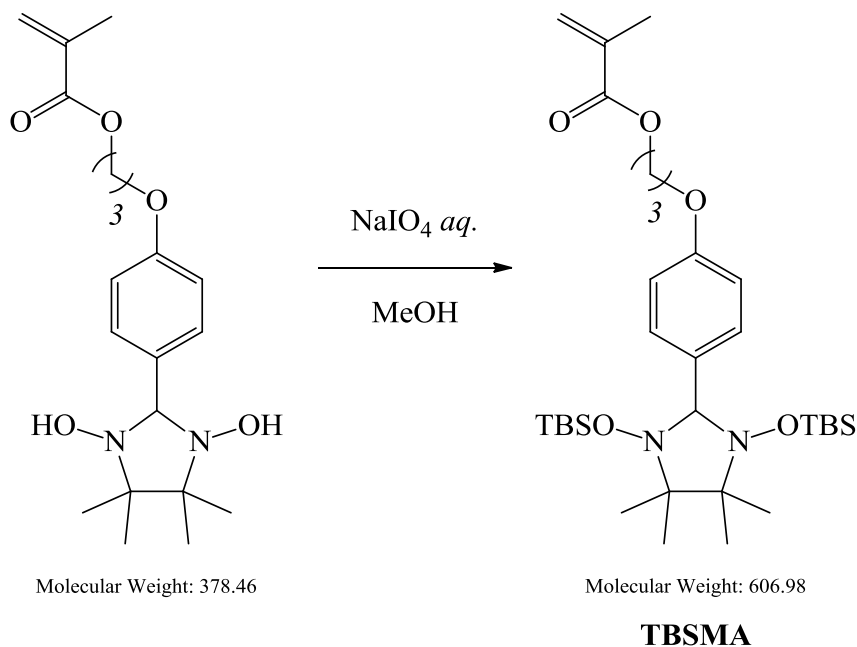


Fig. 2-13. IR spectrum of **NNMA**.

2.2.3 TBSMA の合成

・3-(4-(1,3-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシ)-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル)フェノキシ)プロピルメタクリレート (TBSMA)



Ar 置換した 30 mL 二口フラスコに 3-(4-(1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル)フェノキシ)プロピルメタクリレート (1.0 mmol)、イミダゾール (6.7 mmol) を入れ、DMF に溶解させた。TBSCl (3.1 mmol) を加え、室温で 66 時間攪拌した。精製水で反応を停止し、析出した固体をろ過、ヘキサンで抽出、MgSO₄ で乾燥、ろ過、濃縮した。CH₂Cl₂ : ヘキサン = 1 : 1 でのシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、無色油状物質を収率 40% で得た。

・ ¹H-NMR (400 MHz) (Fig. 2-14) : δ = 7.24 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 6.09 (m, 1 H), 5.54 (m, 1 H), 4.52 (s, 1 H), 4.33 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 4.05 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H), 2.14 (dt, *J* = 6 Hz, 6 Hz, 2 H), 1.92 (m, 3 H), 1.12 (s, 12 H), 0.77 (s, 18 H), -0.07 (s, 6 H), -0.88 (s, 6 H)

・ MS (Fig. 2-15)

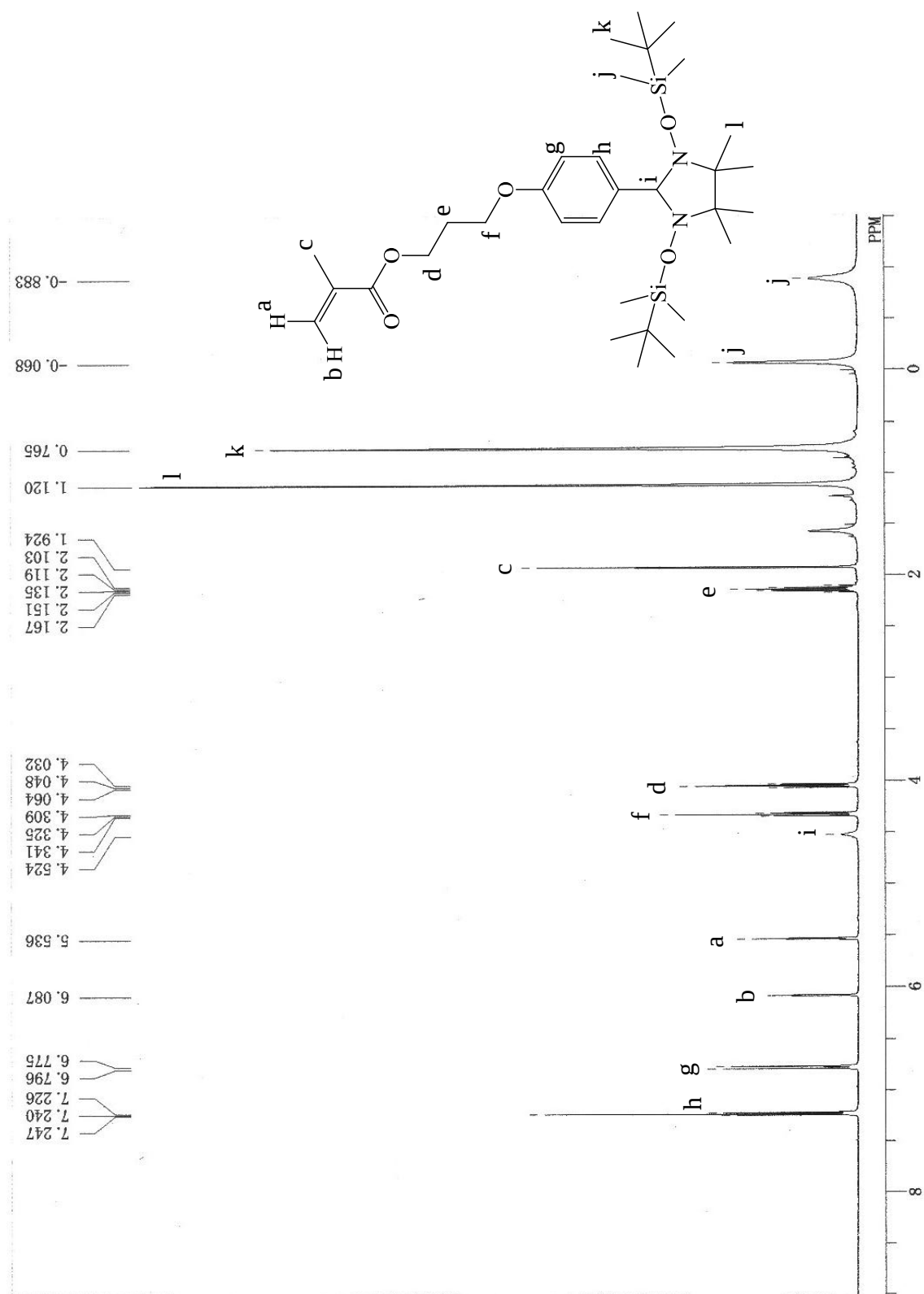


Fig. 2-14. ^1H -NMR spectrum of TBSMA.

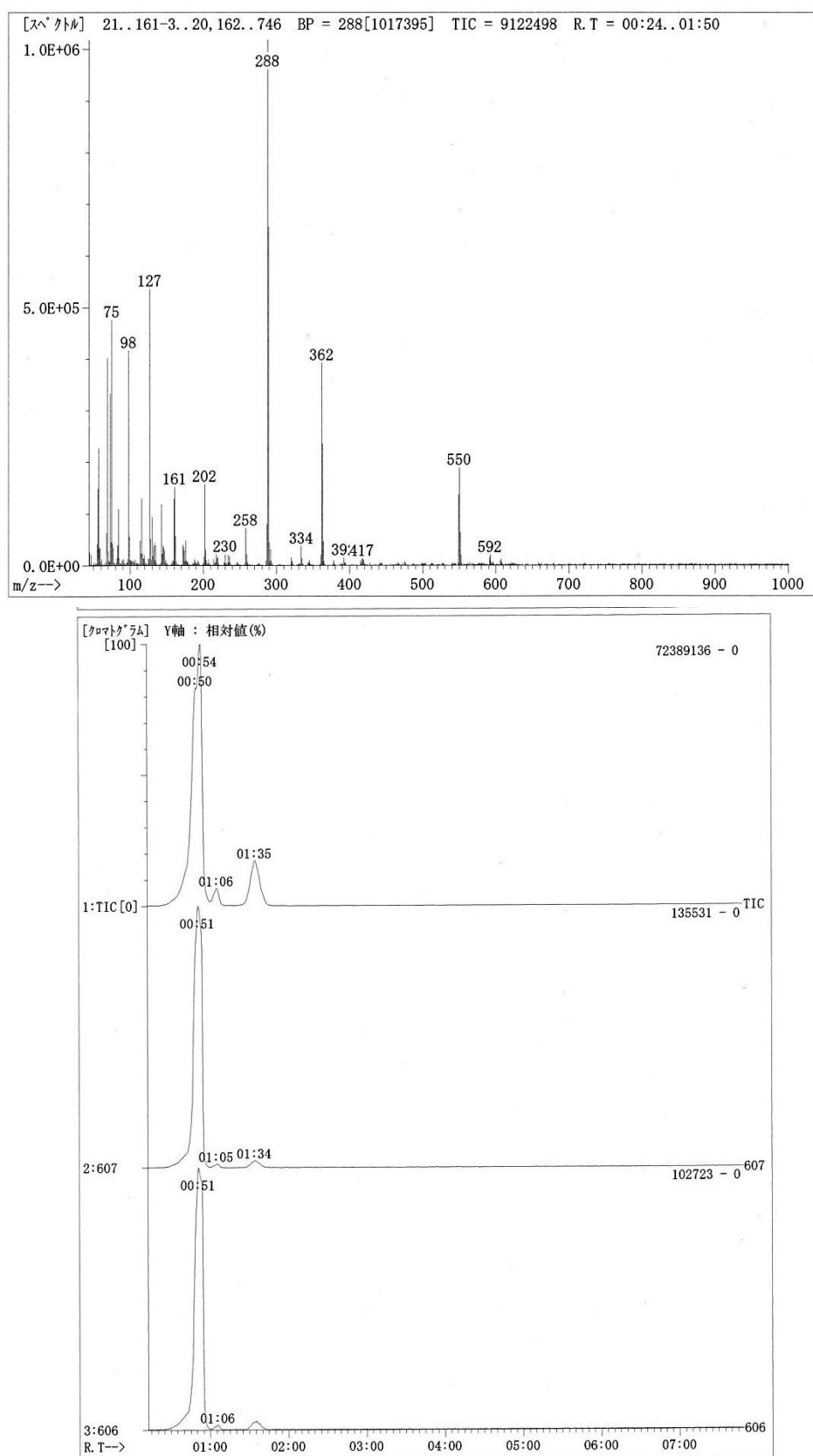


Fig. 2-15. MS spectrum of TBSMA.

2.3 アニオン重合

2.3.1 試薬の調整

アニオン重合に用いた試薬は以下の方法で精製した。

・ヘプタン

濃硫酸を加え終夜攪拌し、デカンテーションによって有機層を分取、水で洗浄後、五酸化二リンを加え終夜攪拌した。デカンテーションによって有機層を分取し、ジフェニルヘキシルリチウム存在下で黄赤色を呈することを確認した後、窒素雰囲気下で蒸留した。さらに高真空下、ジフェニルヘキシルリチウム存在下より trap-to-trap 法により蒸留した。

・THF

窒素雰囲気下、市販品を金属 Na 存在下で数時間還流した後、蒸留した。続いて LiAlH_4 存在下で数時間還流し蒸留したものを、高真空下でナトリウムナフタレン存在下から trap-to-trap 法により蒸留した。

・sec-ブチルリチウム (s-BuLi)

市販品をアルゴン雰囲気下で真空バルブ付溶媒管に移した後、高真空下でヘプタンを用いて希釈した。希釈した溶液を用いスチレンのリビングアニオン重合を行い、得られたポリスチレンの数平均分子量 M_n に基づき濃度を決定した。

・LiCl

高真空下、80℃で2日間熱乾燥し、THFにより希釈した。

・ 1,1-ジフェニルエチレン (DPE)

窒素雰囲気下、DPE に対し約 3 mol% の *n*-BuLi / ヘキサンを加え 1 時間攪拌した。1,1-ジフェニルヘキシルリチウム由来の赤色を確認した後、減圧蒸留 (50°C、0.3 kPa) し、高真空下で THF により希釈した。

・ メタクリル酸メチル (MMA)

市販品を 5 wt% NaOH 水溶液、精製水で洗浄後、無水 MgSO₄ を用いて 1 時間乾燥した。ろ過後、CaH₂ 存在下から減圧蒸留 (37°C / 9.4 kPa) 、続いて CaH₂ 存在下、trap-to-trap 法により蒸留し、高真空下で THF により希釈した。

・ TEMA

酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 4 でのシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を十分に行った。その後、高真空下で THF により希釈した (1 g / 10 mL)。

・ NNMA

酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 1 でのシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を十分に行った。その後、高真空下で THF により希釈した (1 g / 10 mL)。

・ TBSMA

CH₂Cl₂ : ヘキサン = 1 : 1 でのシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を十分に行った。その後、高真空下で THF により希釈した (1 g / 10 mL)。

2.3.2 TEMA のアニオン重合

- ・単独重合

高真空下、真空バルブ付き丸玉フラスコに LiCl / THF、DPE / THF を滴下した後、-78°Cで s-BuLi / heptane を滴下して開始剤溶液を調整した。続いて-78°Cで TEMA / THF (1 g /10 mL) を滴下した後、各温度、時間でアニオン重合を行った。少量の MeOH を加えて反応を停止し、重合溶液をヘキサンに注ぎ入れポリマーを沈殿させてろ過した。収集した固体を CH₂Cl₂ とヘキサンによる再沈殿操作を2回、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行って精製した。

- ・ブロック共重合

高真空下、真空バルブ付き丸玉フラスコに LiCl / THF、DPE / THF を滴下した後、-78°Cで s-BuLi / heptane を滴下して開始剤溶液を調整した。続いて-78°Cで TEMA / THF (1 g /10 mL) を滴下した後、-60°Cで2時間重合した。その後、-78°Cで MMA / THF を滴下し1時間ブロック共重合を行った。少量の MeOH を加えて反応を停止し、重合溶液をヘキサンに注ぎ入れポリマーを沈殿させてろ過した。収集した固体を THF とヘキサンによる再沈殿操作を2回、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行って精製した。

2.3.3 NNMA のアニオン重合

高真空下、真空バルブ付き丸玉フラスコに LiCl / THF、DPE / THF の順に滴下した後、-78°Cで s-BuLi / heptane を滴下して開始剤溶液を調整した。続いて NNMA / THF (1 g /10 mL) を滴下しアニオン重合を行った。少量の MeOH を加えて反応を停止し、溶媒を減圧留去した。

2.3.4 TBSMA のアニオン重合

高真空下、真空バルブ付き丸玉フラスコに LiCl / THF、DPE / THF を滴下した後、 -78°C で *s*-BuLi / heptane を滴下して開始剤溶液を調整した。続いて -78°C で TBSMA / THF (1 g / 10 mL) を滴下した後、各温度、時間でアニオン重合を行った。少量の MeOH を加えて反応を停止し、重合溶液を MeOH に注ぎ入れポリマーを沈殿させてろ過した。収集した個体をベンゼン溶液から凍結乾燥を行って精製した。

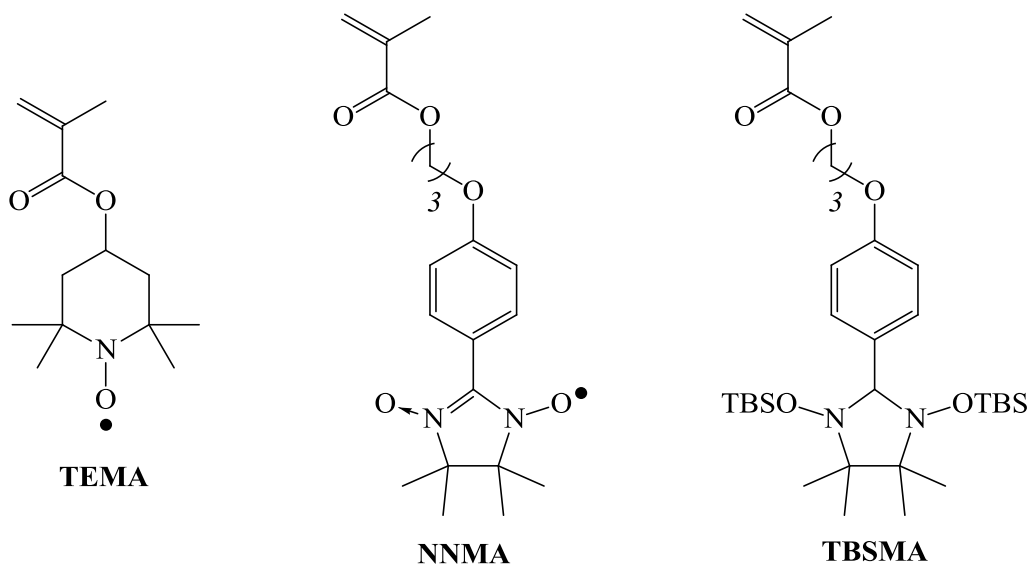
2.4 脱保護反応

窒素雰囲気下、poly(TBSMA) 116 mg (モノマー換算で 0.19 mmol) を 1 mL の THF に溶解させた。約 3 当量の TBAF (TBS 基に対して 1.5 当量) を加えると、溶液は徐々に青色を呈した。そのまま室温で 5 時間攪拌し、MeOH で反応を停止した。溶媒を減圧留去し、残渣にヘキサンを加えてデカンテーションを行った後、固体を CHCl_3 に溶解させ、精製水で洗浄した。ベンゼン溶液からの凍結乾燥によって精製し、青色固体のポリマーを 76 mg、収率 106% で得た。

第三章 結果

3.1 はじめに

本章では、安定ラジカルである TEMPO、NN を有するメタクリル酸エステルモノマー**TEMA**、**NNMA** と、NN の前駆体にあたるヒドロキシルアミン誘導体を TBS 保護した構造を有するモノマー**TBSMA** の合成とアニオン重合を行い、特にリビング重合が進行する条件を検討する。



本研究で用いるモノマーは安定ラジカル種である TEMPO (**TEMA**)、NN (**NNMA**) を有するメタクリル酸エステル、および NN 前駆体を TBS 保護した官能基を有するメタクリル酸エステル (**TBSMA**) である。求核性、塩基性の高い開始剤を用いるアニオン重合条件下でリビング重合が進行するためには、これらの官能基が安定に存在し、重合温度、溶媒、開始剤などの反応条件の最適化

が重要である。本研究では生成ポリマーの化学構造、分子量、分子量分布などの一次構造制御の観点より、重合反応のリビング性を議論する。具体的な検討事項を以下に示す。

- 1) ポリマーが定量的に得られること。
- 2) $^1\text{H-NMR}$ 、ESR 測定による構造解析により、生成ポリマーが期待通りビニル重合によって生成したものであること
- 3) 生成ポリマーの分子量が、モノマーと開始剤のモル比から計算される設計分子量と一致すること。
- 4) 分子量分布が十分狭いこと。($M_w/M_n < 1.1$)

上記に加えて、第5の条件として、

- 5) 重合が完結した反応系にさらにモノマーを加えると、再び重合が進行すること。

を満たす場合には安定なリビングポリマーが生成している証拠となる。

3.2 TEMA のアニオン重合

3.2.1 単独重合

TEMA のアニオン重合を高真空下、THF 中、*s*-BuLi / DPE を開始剤とし、LiCl 存在下で行った。開始剤溶液は DPE アニオンに由来する濃い赤色を呈していたが、TEMA を加えると直ちにモノマー由来の赤橙色に変化し、すみやかな開始反応が起きていることが示唆される。少量の MeOH を添加することにより反応を停止し、溶液を多量のヘキサンに注ぎ入れるとポリマーが沈殿した。CH₂Cl₂ とヘキサンによる再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行って精製した。用いた試薬の量、得られたポリマーの分子量、分子量分布を Table 3-1 にまとめた。

初めに典型的なメタクリル酸エステル重合条件である -78°C でアニオン重合を行ったところ、収率 72% で橙色固体のポリマーを得た (KW-TE01)。収率が定量的でなかった原因として、TEMA の低溶解性があげられる。TEMA は結晶性の高い固体モノマーであり、-78°C では重合溶媒である THF への溶解性が低下するため、重合中に固体が析出する現象が観察された。析出したモノマーは重合反応に関与できないため、モノマーが完全に反応せずポリマーの収率が低下した。一方で、GPC カーブ (Fig. 3-3) は単峰性かつ分子量分布が $M_w/M_n = 1.04$ と極めて狭いポリマーが得られたことから、アニオン重合が進行しており、重合中は停止反応や連鎖移動反応は起きていないことが示唆される。

続いてモノマーの溶解性向上を狙い、重合温度を -50°C で行った (KW-TE02)。期待通り、重合中、固体の析出は観察されずに均一な溶液で重合が進行し、ポリマーが定量的に得られた。¹H-NMR (Fig. 3-1) は、ラジカルの電子スピンの影響から非常にブロードなシグナルが観測された。そのため積分強度等から構造

解析を行うのは困難であったが、重合前に観測されていたビニル基に由来するシグナル ($\delta = 6.18, 5.68$) は完全に消失していることを確認した。ESR (Fig. 3-2) より $g = 2.00759$ とラジカル由来のシグナルが確認されたことから、TEMPO ユニットは維持されており、副反応なくビニル重合が進行していることを確認した。得られたポリマーの GPC カーブ (Fig. 3-4) において高分子量側にわずかに肩ピークが存在するが、これはメインピークの約 2 倍の分子量に相当する。MeOH で反応を停止する際にポリマー鎖同士のカップリングが起きたためと考察している。また仕込み比から計算した分子量と実測の分子量が一致せず、低分子量側にわずかにテーリングが観察された。モノマーは注意深く精製を行っているが、除ききれなかったわずかな不純物によって活性種が失活したためにこのような分子量のずれが起きたと考えられる。しかしながら、メインピークは単峰性でかつ分子量分布が $M_w/M_n = 1.03$ と極めて狭いポリマーが得られたことから、この不純物は重合の開始段階で全て反応しており、重合中は停止反応や連鎖移動反応は起きていないことが示唆される。

重合温度を -60°C 、重合時間を 4 時間とした場合でもポリマーが定量的に得られた (KW-TE04)。KW-TE02 と同様に分子量の計算値と実測値が一致しなかったが、GPC カーブ (Fig. 3-5) は単峰性でかつ分子量分布が $M_w/M_n = 1.07$ と狭い値を示しており、重合時間を延長しても副反応なくリビング重合が進行していることが示唆される。

さらに、サイクリックボルタンメトリーより **TEMA** (Fig. 3-6) と **poly(TEMA)** (Fig. 3-7) の半波電位 ($E_{1/2}$) を測定したところ、それぞれ 0.42 と 0.45 であり、重合前後でほぼ同等の値となった。このことから得られたポリマーはニトロキシドラジカルに見られる酸化還元特性を維持しており、第一章で述べたような p 型電極としての応用が期待される。

Table 3-1. Anionic polymerizaion of **TEMA** in THF

run	time (h)	temp. (°C)	s-BuLi (mmol)	DPE (mmol)	LiCl (mmol)	TEMA (mmol)	M/I	yield (%)	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n
									calcd.	GPC	RALLS	
KW-TE01	2	-78	0.10	0.20	0.41	4.2	42	72	7.3	12.5	12.2	1.04
KW-TE02	2	-50	0.10	0.21	0.44	4.2	42	quant.	10.1	18.7	24.0	1.03
KW-TE04	4	-60	0.05	0.10	0.22	4.4	89	quant.	21.4	36.9	46.0	1.07

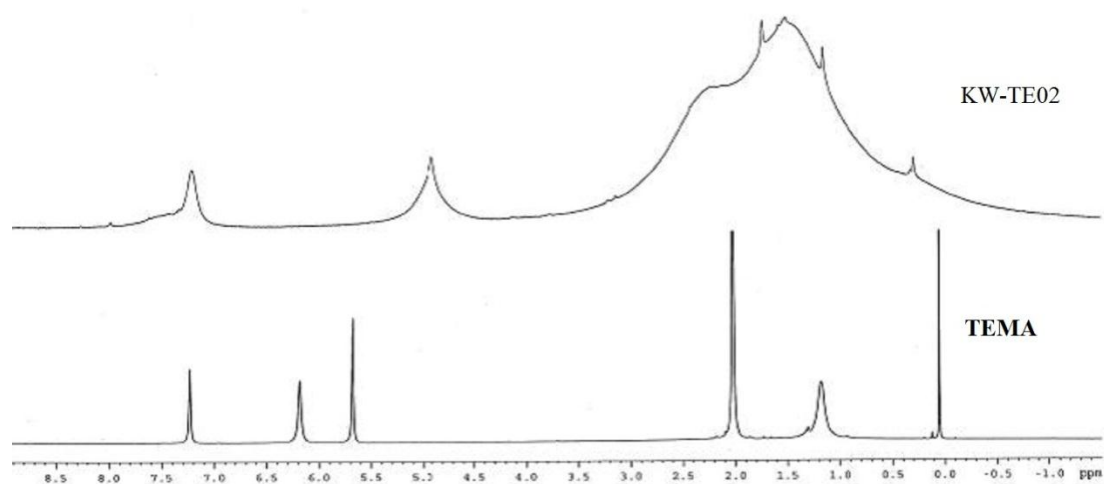


Fig. 3-1. ^1H -NMR spectra of **TEMA** and KW-TE02.

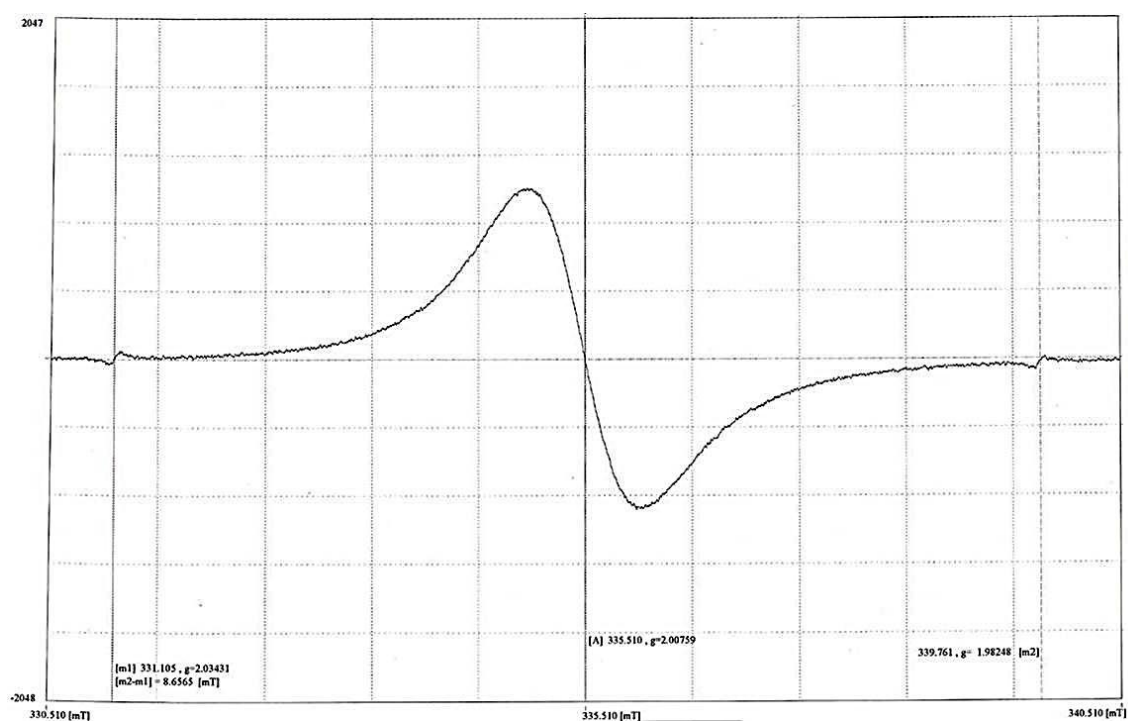


Fig. 3-2. X-band ESR spectrum of KW-TE02.

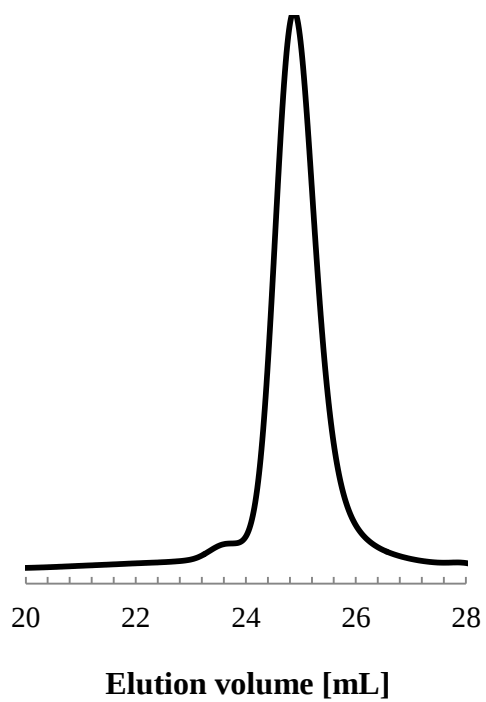


Fig. 3-3. GPC curve of KW-TE01.

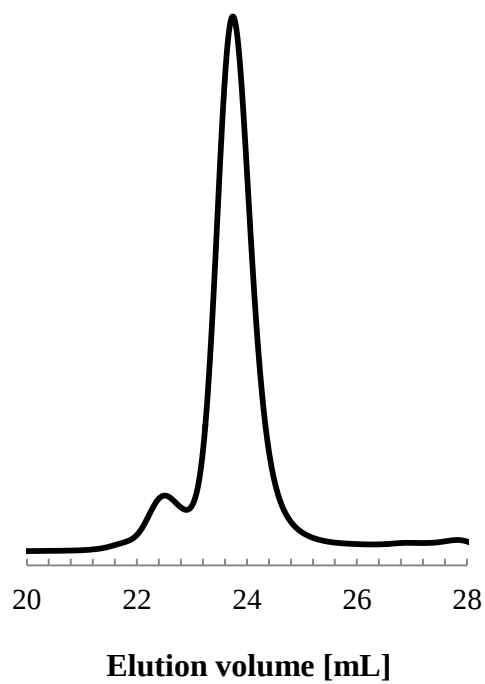


Fig. 3-4. GPC curve of KW-TE02.

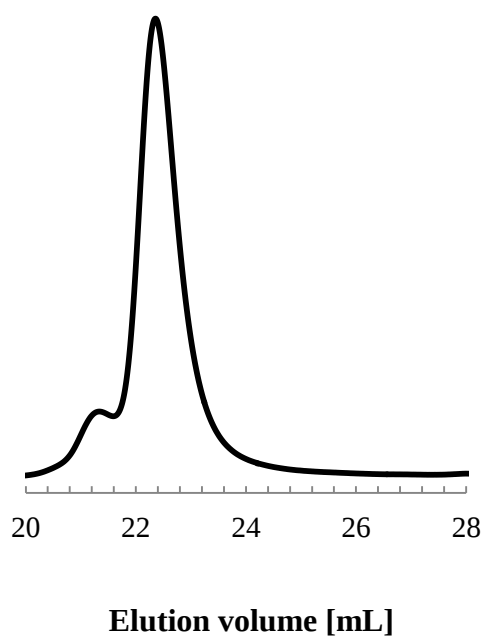


Fig. 3-5. GPC curve of KW-TE04.

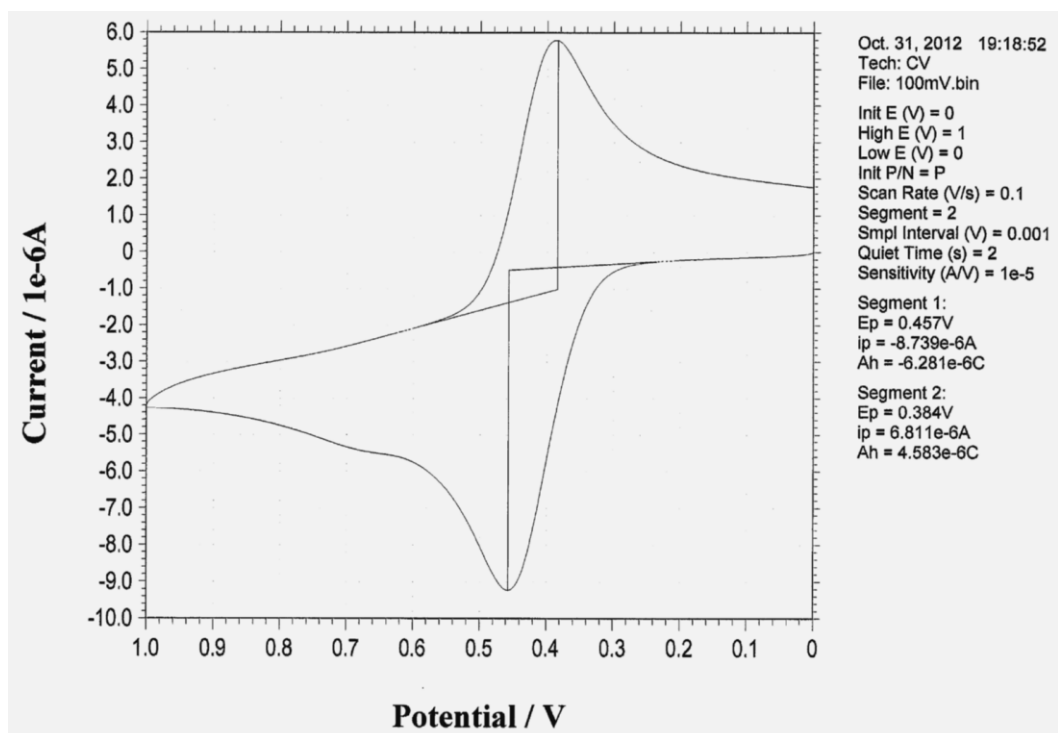


Fig. 3-6. Cyclic voltammogram of TEMA.

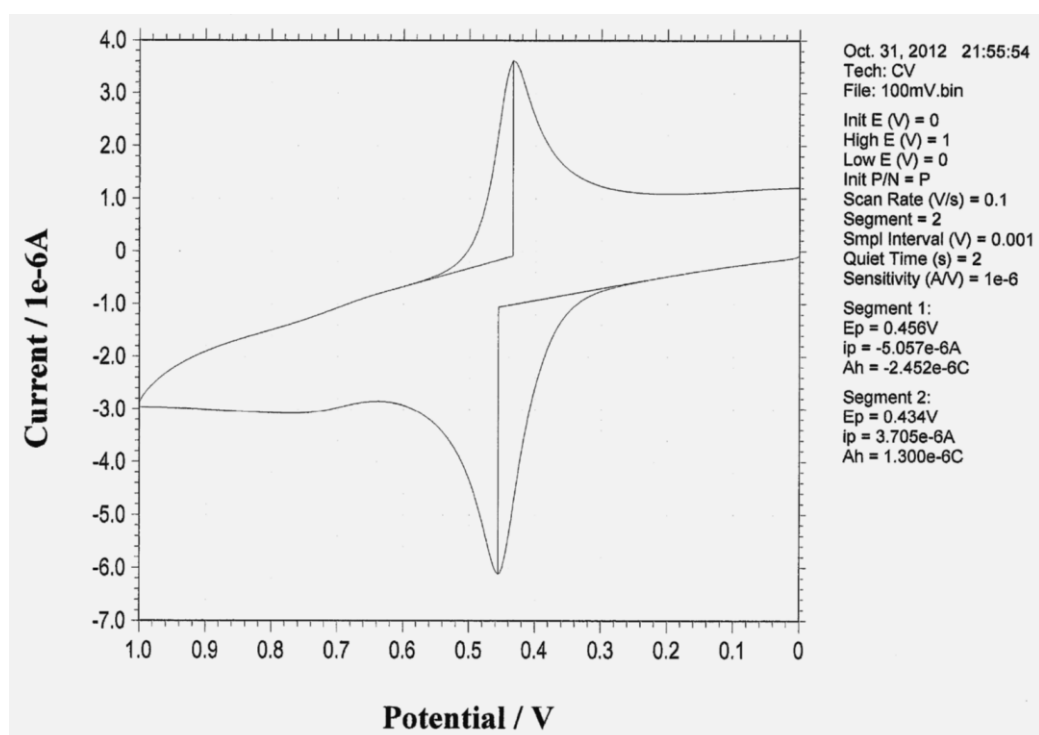


Fig. 3-7. Cyclic voltammogram of KW-TE02.

3.2.2 TEMA とメタクリル酸メチル(MMA)のブロック共重合

続いてメタクリル酸メチル (MMA) とのブロック共重合を行い、成長活性種の安定性について検討した。まず **TEMA** のアニオン重合を高真空下、THF 中、 -60°C 、2 時間、*s*-BuLi / DPE を開始剤とし、LiCl 存在下で行った。その後、MMA を添加して -78°C で 1 時間ブロック共重合を行った。少量の MeOH を加えて反応を停止し、重合溶液を多量のヘキサンに注ぎ入れるとポリマーが沈殿した。ろ過後、固体を収集し THF とヘキサンによる再沈殿操作を 2 回行い、ベンゼン溶液からの凍結乾燥で精製した。用いた試薬の量、得られたポリマーの分子量、分子量分布を Table 3-2 にまとめた。

淡橙色のポリマーが定量的に得られた。 $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 3-8) からビニル基に由来するシグナル ($\delta = 6.5\text{-}5.5$ ppm) が完全に消失しており、MMA のメトキシ基 ($\delta = 4.0\text{-}3.5$ ppm) に由来するシグナルが観測された。また、ESR (Fig. 3-9) より $g = 2.00745$ とラジカル由来のシグナルが確認されたことから、副反応なくビニル重合が進行していることを確認した。**TEMA** の単独重合と同様にモノマー中の不純物によって開始剤が失活し、計算分子量と実測分子量が一致しなかったが、得られたブロックコポリマーの GPC カーブ (Fig. 3-10) は単峰性であり、分子量分布が $M_w/M_n = 1.03$ と極めて狭い値を示した。低分子量側にわずかに肩ピークが見られるが、これは MMA を添加した際に重合系の温度が上昇し末端アニオンが失活したことによって生成した **TEMA** のホモポリマーと考えられる。しかしながら、大部分の末端アニオンは活性を保っており、ブロック共重合が進行している。以上より、**TEMA** の末端アニオンは -60°C で少なくとも 2 時間は安定に存在しており、活性を保ったリビングポリマーが生成していることが示された。また、TEMPO はカルバニオンに対しても安定でありアニオン種と共存可能であることが示された。

Table 3-2. Block copolymerization of **TEMA** with MMA in THF^{a)}

s-BuLi (mmol)	DPE (mmol)	LiCl (mmol)	1st monomer			2nd monomer			block copolymer		
			TEMA (mmol)	M/I	$M_{n\text{ calcd.}} \times 10^{-3}$	MMA (mmol)	M/I	$M_{n\text{ calcd.}} \times 10^{-3}$	$M_{n\text{ GPC}} \times 10^{-3}$	$M_{n\text{ RALLS}} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0.10	0.20	0.41	2.0	21	4.9	5.4	54	5.5	10.4	17.9	1.03

a) Yield of block copolymer was quantitative.

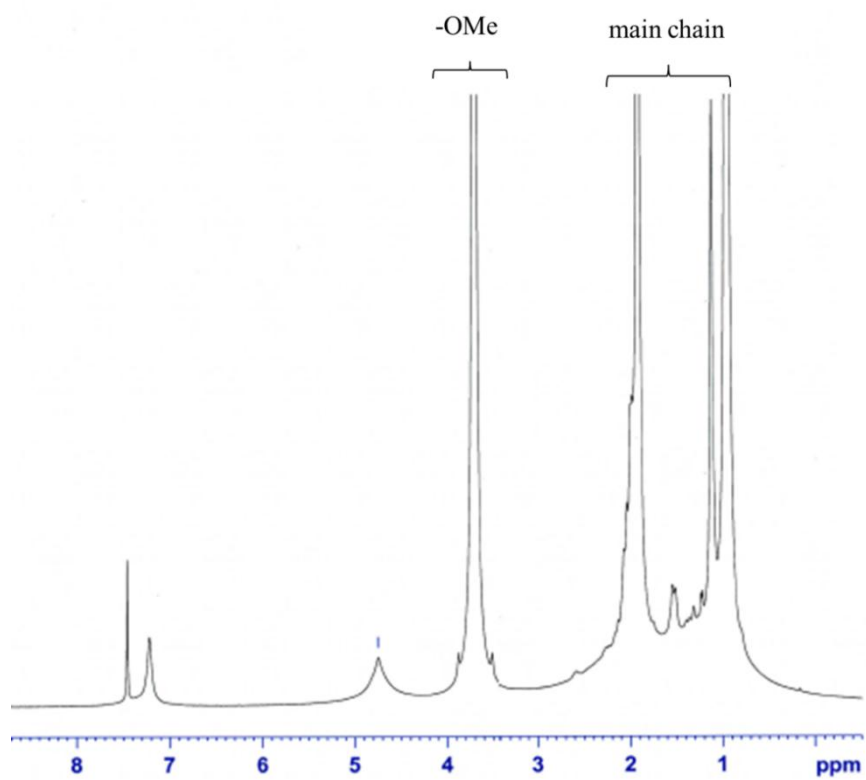


Fig. 3-8. ^1H -NMR spectrum of block copolymer.

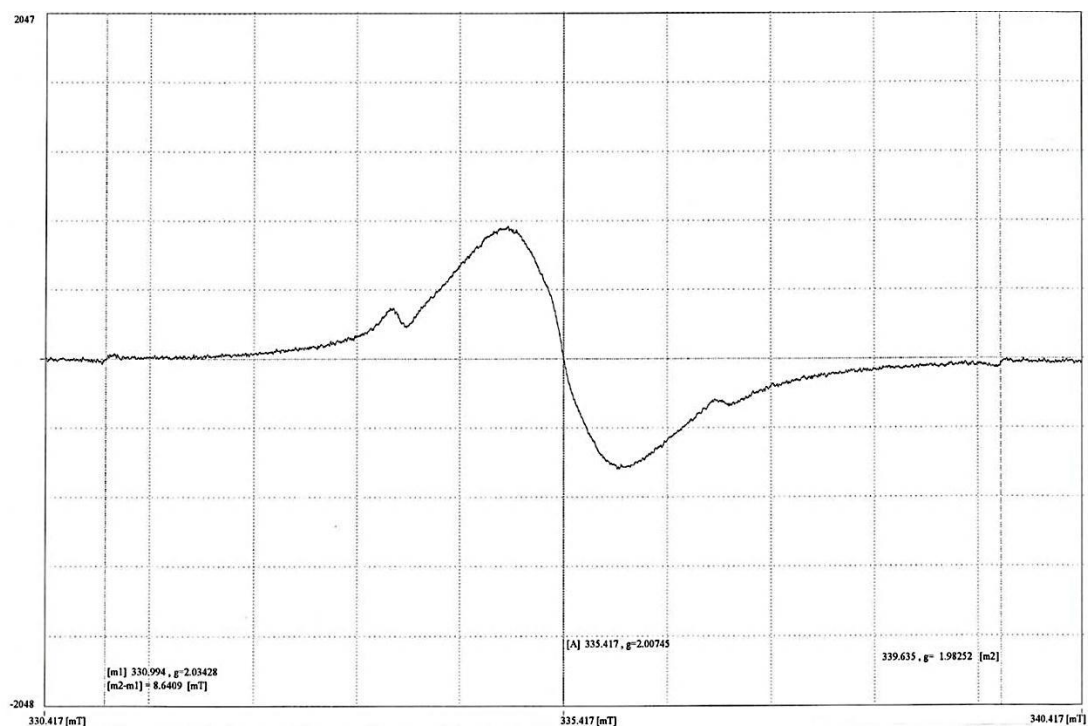


Fig. 3-9 . X-band ESR spectrum of block copolymer.

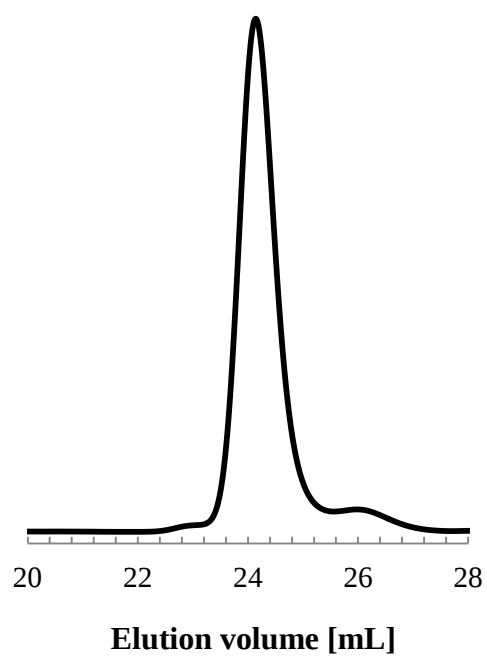


Fig. 3-10. GPC curve of block copolymer.

3.3 NNMA のアニオン重合

NNMA のアニオン重合を高真空下、THF 中、 -78°C 、 $s\text{-BuLi}$ / DPE を開始剤とし、 LiCl 存在下で行った。開始剤溶液は DPE アニオンに由来する濃い赤色を呈していたが、NNMA を加えると直ちにモノマー由来の青色に変化した。少量の MeOH を添加することにより反応を停止した。用いた試薬量と重合結果を Table 3-3 にまとめた。

KW-NN01 において、重合溶液をヘキサンに注いだところ、沈殿物は得られなかった。 $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 3-12) から、モノマーのビニル基由来のシグナル ($\delta = 6.21, 5.67$) が観測されたことから、未反応モノマーが残存していることを確認した。また、重合溶液の GPC 測定を行ったところ GPC カーブ (Fig. 3-13) は多峰性であり、5 量体程度のオリゴマーが生成していることを確認した。モノマーが完全に消費されない原因として以下のことが考えられる。

- (1) 成長反応速度が遅く、重合時間が不足していた。
- (2) 重合中に副反応 (停止反応) が併発し、成長末端アニオンが失活した。

まず (1) を検証するために重合時間を 18 時間に延長して行った (KW-NN02)。重合溶液をヘキサンに注いだところ、青色の沈殿物が得られた。しかしながら収率は 81% と定量的でなく、未反応のモノマーが回収された。また GPC カーブ (Fig. 3-14) は二峰性を示し全体の数平均分子量は 2100 と、計算分子量を大きく下回る結果となった。分子量が計算値よりも小さくなり、GPC カーブが単峰性でなくなる原因としては、副反応によって重合中に成長末端アニオンが失活し、重合が進行しなかったことが主に考えられる。つまり、モノマーが消費されない原因は (2) にあると示唆された。

そこで副反応について検証するために KW-NN01 について TLC 測定を行ったところ、青色の副生成物を確認した (展開溶媒 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 1, $R_f = 0.13$)。シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりこの副生成物を単離し MS 測定を行った結果、 $m/z = 307$ にピークが観測された。これはモノマー側鎖のエステルアルキル基 (Fig. 3-11) の分子量と一致することから、副反応によりモノマーが分解していることが示唆された。

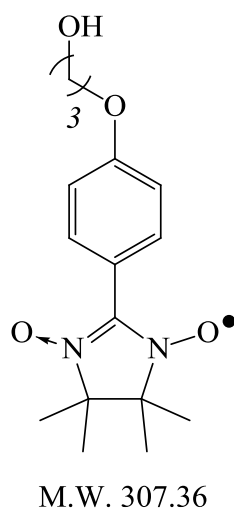
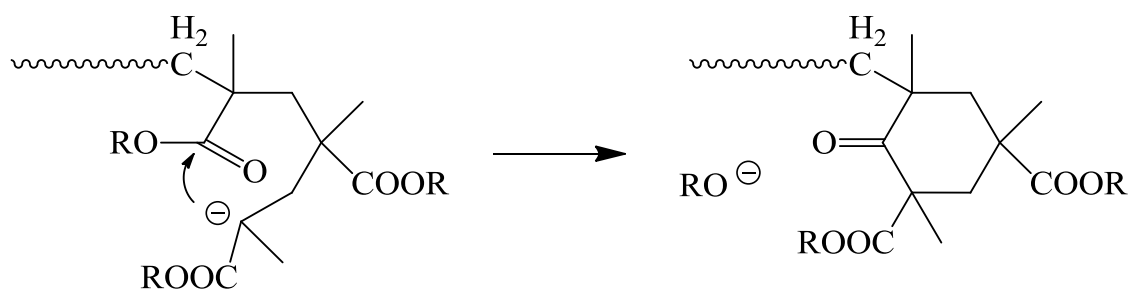


Fig. 3-11. By-product of the anionic polymerization of NNMA.

ここで、メタクリル酸エステルモノマーにおける副反応として **back-biting** について述べる。**back-biting** とは、メタクリル酸エステルをアニオン重合した際に、活性末端アニオンが前々ユニットのエステルカルボニル基を求核攻撃することで安定な六員環構造をとる停止反応である。この副反応が起きた場合、副生成物として、側鎖のエステルアルキル基が脱離したものが生成する (Scheme 3-1)。

Scheme 3-1. Back-biting



この副反応は活性末端 (開始剤) に対して 3~4 当量以上の LiCl を添加することで抑制できることが知られている。そこで、開始剤に対して 10 当量と大過剰の LiCl を添加した系で重合を行うことで、副反応の抑制を試みた (KW-NN03)。しかしながら期待した効果は見られず、同様の副生成物が得られた。

以上より、高真空下、THF 中、 -78°C 、s-BuLi / DPE を開始剤とし、LiCl 存在下で **NNMA** のアニオン重合を行った場合、副反応により活性末端アニオンが失活するために、重合制御が困難であった。副反応が起きないことを期待して重合性基にメタクリロイル基を採用し、**NNMA** の分子設計を行ったが、期待通りの結果は得られなかった。少なくとも、上記の重合条件ではメタクリロイル基が有効ではないことが示された。

Table 3-3. Anionic polymerization of **NNMA** in THF at -78°C

run	time (h)	s-BuLi (mmol)	DPE (mmol)	LiCl (mmol)	NNMA (mmol)	M/I	yield (%)	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n
								calcd.	GPC	
KW-NN01	1	0.08	1.59	0.30	2.0	25	trace	-	1.8	1.45
KW-NN02	18	0.08	0.43	0.33	1.8	23	81	6.8	2.1	1.68
KW-NN03	48	0.06	0.27	0.60	1.5	27	trace	-	1.6	1.15

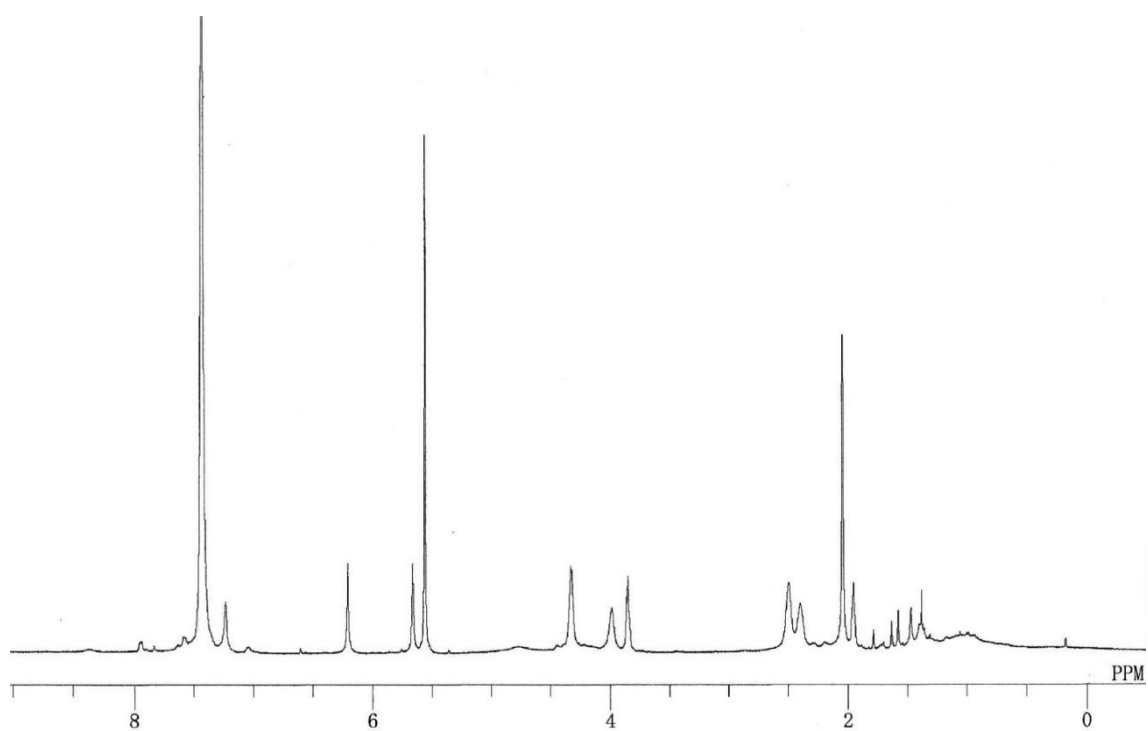


Fig. 3-12. ^1H -NMR spectrum of KW-NN01.

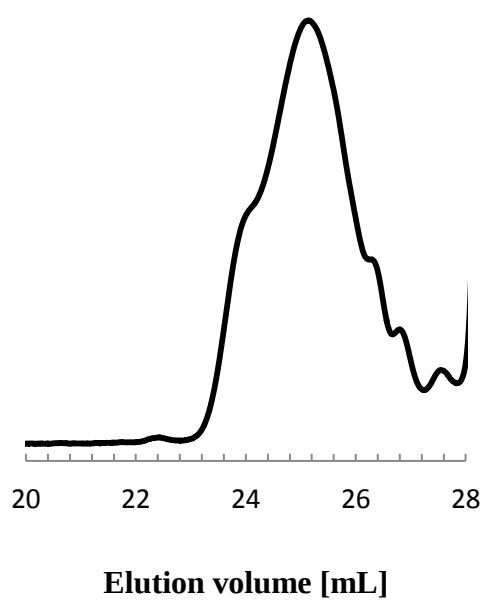


Fig. 3-13. GPC curve of KW-NN01.

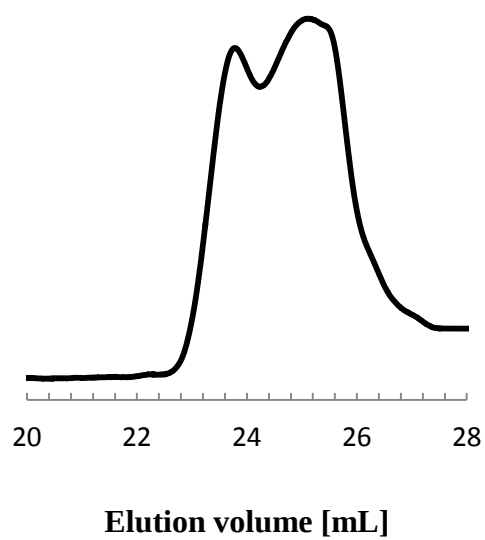


Fig. 3-14. GPC curve of KW-NN02.

3.4 TBSMA のアニオン重合

続いて、NN の前駆体である環状ヒドロキシルアミンの水酸基を TBS 保護した 1,3-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシ)-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基を有する **TBSMA** のアニオン重合を行った。高真空下、THF 中、-78 °C で *s*-BuLi / DPE を開始剤とし、LiCl 存在下で 40 分間行った。開始剤溶液は DPE アニオンに由来する赤色を呈していたが、**TBSMA** を加えると直ちに消色し、すみやかな開始反応が起きていることが示唆される。少量の MeOH を添加することにより反応を停止し、濃縮した溶液を多量の MeOH に注ぎ入れポリマーを沈殿させた。ろ過後、収集した固体をベンゼン溶液からの凍結乾燥で精製した。白色固体のポリマーを定量的に得た。用いた試薬の量、得られたポリマーの分子量、分子量分布を Table 3-4 にまとめた。

¹H-NMR (Fig. 3-15) より、poly(**TBSMA**)ではビニル基に由来するシグナル ($\delta = 6.09, 5.54$) が完全に消失している一方、新たに主鎖に由来するシグナルが 2 ppm 付近に出現している。さらに、1,3-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシ)-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基に由来するシグナル ($\delta = 4.52, 1.12, 0.77, -0.07, -0.88$) の強度比が全て保持されている。これらのことから、重合は副反応を伴わずに、ビニル重合が進行していることが分かった。さらに、1,3-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシ)-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基は安定な構造でありカルバニオンとの共存が可能であることが示された。

また、poly(**TBSMA**)の GPC カーブ (Fig. 3-16) は単峰性を示し、分子量分布は $M_w/M_n = 1.09$ と狭い値である。さらに数平均分子量 M_n の計算値と実測値がよく一致している。これらのことから少なくとも重合中は、停止や移動反応は起きておらず、リビングポリマーが生成していることが示唆される。

Table 3-4. Anionic polymerization of **TBSMA** in THF at -78°C^{a)}

s-BuLi (mmol)	DPE (mmol)	LiCl (mmol)	TBSMA (mmol)	M/I	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n
					calcd	GPC	NMR	
0.088	0.32	0.44	1.0	11	7.1	7.2	8.7	1.09

a) Yield of poly(**TBSMA**) was quantitative.

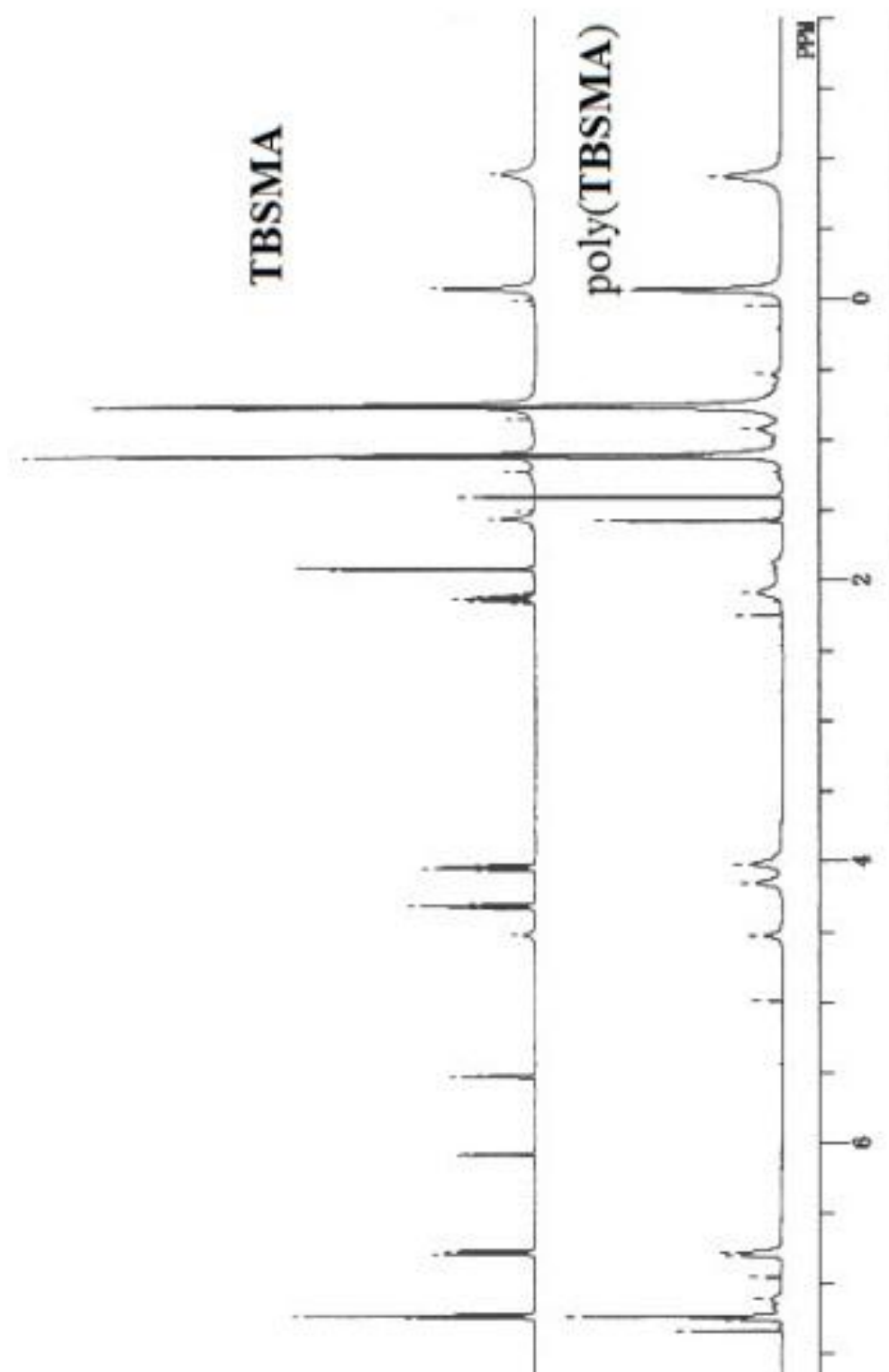


Fig. 3-15. ^1H -NMR spectra of **TBSMA** and poly(**TBSMA**).

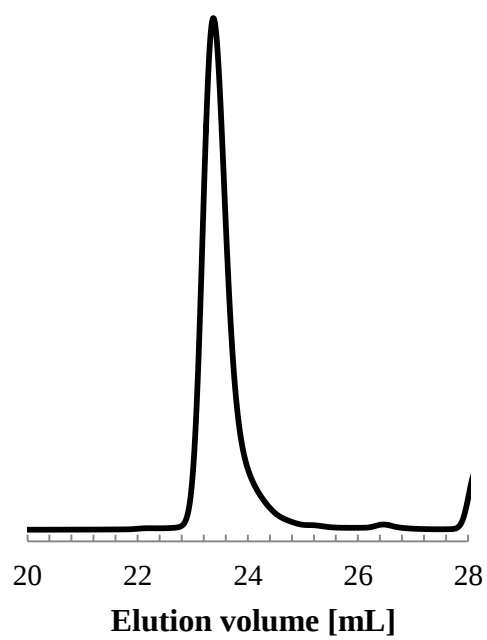


Fig. 3-16. GPC curve of poly(**TBSMA**).

3.5 脱保護反応

窒素雰囲気下、poly(TBSMA) 116 mg (モノマー換算で 0.19 mmol) を 1 mL の THF に溶解させた。約 3 当量の TBAF (TBS 基に対して 1.5 当量) を加えると、溶液は徐々に青色を呈した。そのまま室温で 5 時間攪拌し、MeOH で反応を停止した。溶媒を減圧留去し、残渣にヘキサンを加えてデカンテーションを行った後、固体を CHCl_3 に溶解させ、精製水で洗浄した。ベンゼン溶液からの凍結乾燥によって精製し、青色固体のポリマーを 76 mg、収率 106% で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (Fig. 3-18) から、脱保護反応後のポリマーには TBS 基に由来する特徴的なシグナル ($\delta = -0.86$) がわずかに観測された。脱保護はある程度進行しているが、100% 反応するには至っていない。他の官能基のシグナルとの積分強度比から反応率を求めようと試みたが、いずれの官能基も非常にブロードなシグナルが観測され、かつ積分強度比が poly(TBSMA) の時から変化していた。これはラジカル種の電子スピンによる影響を受けたために、正確な測定が行えていないことが考えられる。実際に、ESR 測定 (Fig. 3-19) の結果、 $g = 2.00773$ とラジカル由来のシグナルが得られた。また、シグナルが大きく 5 本に分裂しているおり、酸化された NN に由来するものであることが示唆される。しかしながら、線形に小さな乱れが観察されることから、NN のみでなく NN が分解して生じるイミノニトロキシド (Fig. 3-17) も同時に生成していることが示唆される。

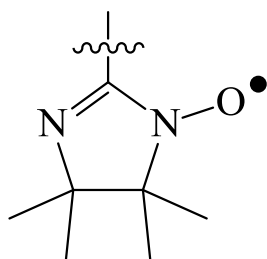


Fig. 3-17. Structure of iminonitroxide.

TBS 保護は最も広く使われる水酸基の保護基であり、穏やかな条件で定量的に脱保護可能なことで知られている。本研究でもこの特長を生かして、定量的な脱保護、続く酸化反応を行うことで NN を有するポリマーの精密合成が可能であると狙い分子設計を行った。しかしながら予想外にも、100%脱保護を行うことは困難であった。また、脱保護後に生成する環状ヒドロキシルアミンが不安定であり、直ちに酸化され NN とその分解物であるイミノニトロキシドを生じる結果となった。

以上より、少なくとも NN の前駆体である 1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基に対して TBS 保護は有用ではないことが示された。

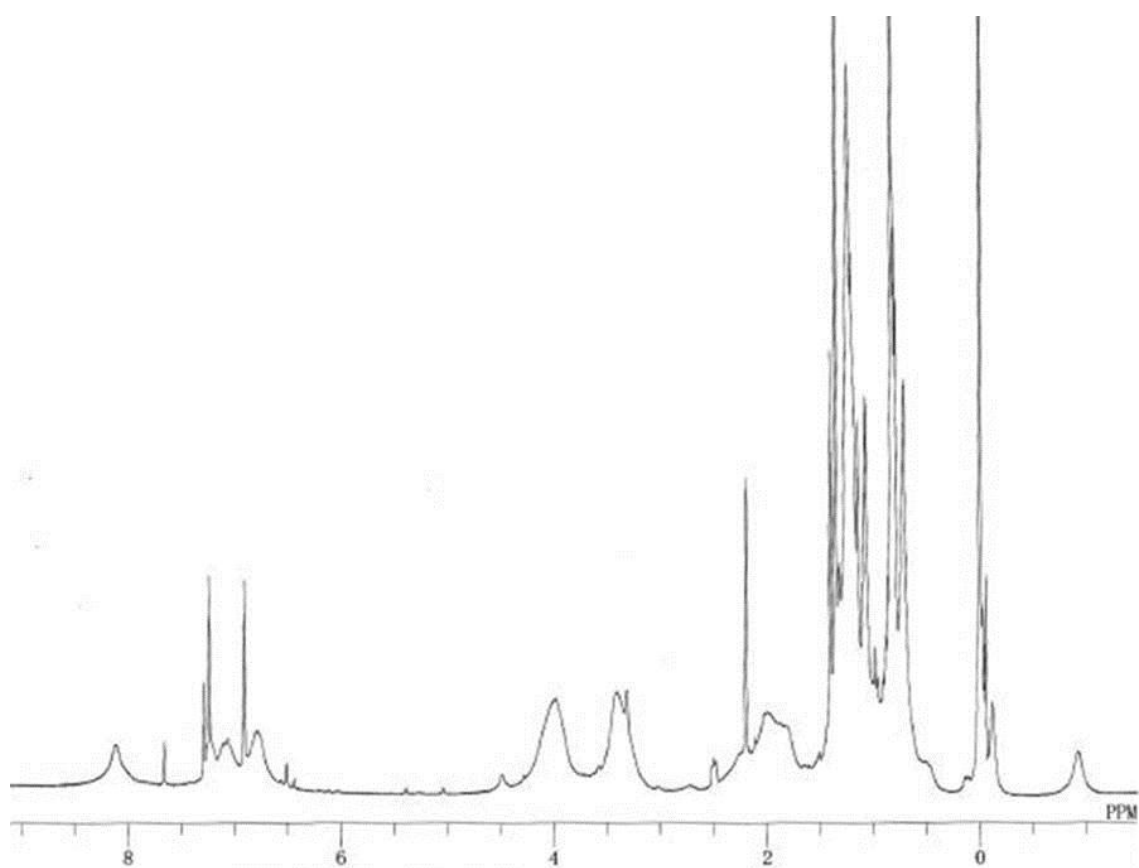


Fig. 3-18. ^1H -NMR spectrum of the polymer after deprotection.

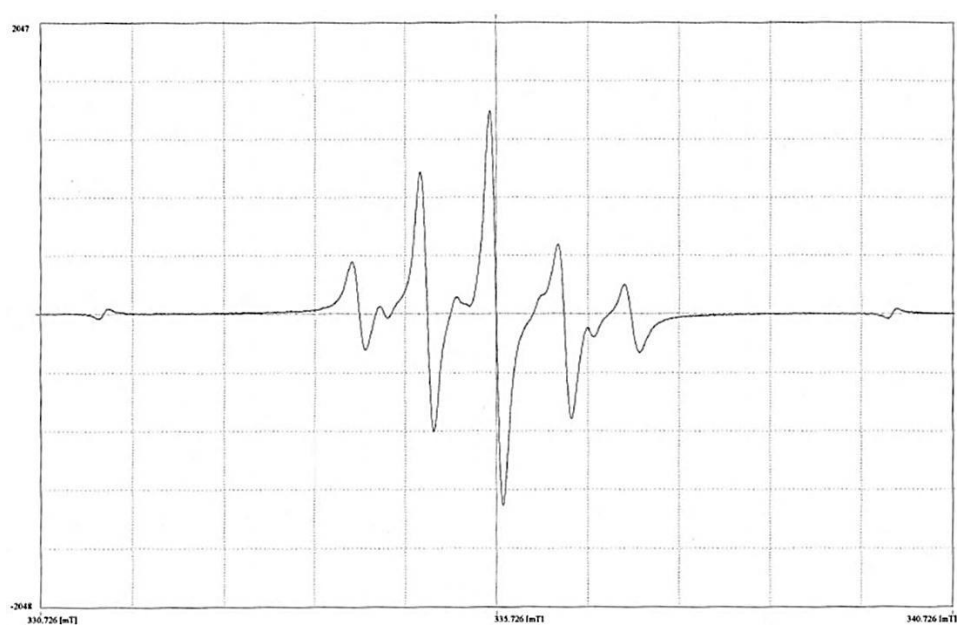
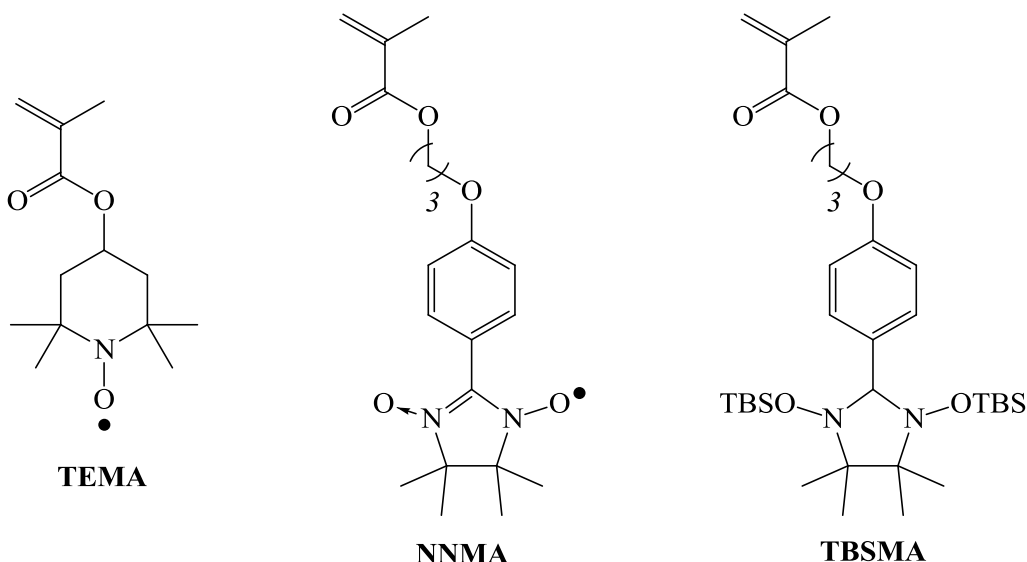


Fig. 3-19. X-band ESR spectrum of the polymer after deprotection.

第四章 結言

本研究では新規モノマーとして、安定ラジカル的一种である 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) と 4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリン-1-オキシル-3-オキシド (NN) を有するメタクリル酸エステル誘導体 **TEMA**、**NNMA** に加えて、NN の前駆体を保護した 1,3-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシ)-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基を持つモノマー**TBSMA** の合成とアニオン重合を行い、重合のリビング性について検討した。



まず、**TEMA** のアニオン重合を高真空下、THF 中、 -50°C 、LiCl 存在下で行ったところ、ポリマーが定量的に得られた。 $^1\text{H-NMR}$ からビニル基に由来するシグナルが完全に消失したこと、ESR 測定から TEMPO 由来のシグナルが確認されたことから、副反応を伴わずにビニル重合が進行していることが示された。一方、モノマー中に含まれるわずかな不純物により開始剤が失活したため、計算

分子量と実測分子量にずれが生じた。しかしながら GPC カーブは単峰性で、かつ極めて狭い分子量分布を示したことから、重合中は副反応なくリビング重合が進行していることが示唆された。さらに高真空下、THF 中、 -60°C 、2 時間、LiCl 存在下で **TEMA** の重合を行った後に **MMA** を添加しブロック共重合を行ったところ、構造の制御されたブロックコポリマーが定量的に得られた。このことから、**TEMA** の成長末端アニオンは -60°C で2時間は安定に存在しており、活性を保ったリビングポリマーが生成していることが示された。以上の結果から、**TEMPO** はカルバニオンに対しても安定であり、アニオン重合に適していることが示された。

一方、高真空下、THF 中、 -78°C 、LiCl 存在下で **NNMA** のアニオン重合を行ったところ、副反応を伴っていた。GPC 測定より 5～6 量体程度のオリゴマーの生成を確認したが、収量は定量的でなく未反応のモノマーと副生成物としてエステルの分解物が得られた。重合時間、添加剤の添加量を検討して重合制御を試みたが、いずれの場合も副反応が抑制できず重合制御は困難であった。少なくとも、上記の重合条件では **NNMA** の分子設計が有効ではないことが示された。

最後に、高真空下、THF 中、 -78°C 、LiCl 存在下で **TBSMA** のアニオン重合を行った。得られた poly(**TBSMA**)の $^1\text{H-NMR}$ からビニル基に由来するシグナルが完全に消失し、代わりに主鎖に由来するシグナルが出現した。さらにビニル基以外のプロピル基、フェニル基、1,3-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシ)-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基由来のシグナルは全て保持されていたことから、副反応を伴わずにビニル重合が進行していることが示された。このことから 1,3-ビス(*tert*-ブチルジメチルシリロキシ)-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基はカルバニオンに対しても安定であり、アニオン重合に適していることが示された。また poly(**TBSMA**)の GPC カーブは単峰性を示し、分子量分布は狭

い値を示した。さらに GPC、 $^1\text{H-NMR}$ から求めた数平均分子量 M_n は、 M/I から計算した M_n と近い値となった。以上より、**TBSMA** のアニオン重合はリビング的に進行していることが示唆された。

続く脱保護反応により **NN** の前駆体である 1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基に変換を行ったところ、ある程度は反応したが、100% 脱保護するには至らなかった。また、脱保護後の環状ヒドロキシルアミンが不安定であり、直ちに酸化され **NN** と、その分解物であるイミノニトロキシドも同時に生成する現象が観察された。このことから少なくとも、1,3-ジヒドロキシ-4,4,5,5-テトラメチルイミダゾリジニル基に対して **TBS** 保護は有効ではないことが示された。

参考文献

- (1) Baskaran, D. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 521-581.
- (2) Sawamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 111-172.
- (3) Webster, O. W.; Herler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706-5708.
- (4) Gilliom, L. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733-742.
- (5) Perrier, S.; Takolpuckdee, P. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5347-5393.
- (6) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3668.
- (7) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.
- (8) Yokoyama, A.; Iwashita, K.; Hirabayashi, K.; Aiyama, K.; Yokozawa, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4328-4336.
- (9) Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542-17547.
- (10) Hirao, A.; Hayashi, M.; Loykulnant, S.; Sugiyama, K.; Ryu, S. W.; Haraguchi, N.; Matsuo, A.; Higashihara, T. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 111-182.
- (11) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747-3792.
- (12) Hirao, A.; Nakahama, S. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 283-317.
- (13) Fayt, R.; Forte, C.; Jacobs, C.; Jérôme, R.; Ouhadi, T.; Teyssié, Ph.; Varshney, S. K. *Macromolecules*, **1987**, *20*, 1442-1444.
- (14) Janata, M.; Lochmann, L.; Vlcek, P.; Dybal, J.; Müller, A. H. E. *Makromol. Chem. Phys.* **1992**, *193*, 101-112.

- (15) Varshney, S. K.; Jérôme, R.; Bayard, Ph.; Jacobs, C.; Fayt, R.; Teyssié, Ph. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4457-4463.
- (16) Kitayama, T.; Shinozaki, T.; Sakamoto, T.; Yamamoto, M.; Hatada, K. *Makromol. Chem. Suppl.* **1989**, *15*, 167-185.
- (17) Ozaki, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2099-2111.
- (18) Nakahama, S.; Hirao, A. *Prog. Polym. Sci.* **1990**, *15*, 299-335.
- (19) Hirao, A.; Loykulnant, S.; Ishizone, T. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1399-1471.
- (20) Baskaran, D. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 521-581.
- (21) Suga, T.; Pu, Y. J.; Kasatori, S.; Nishide, H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3167-3173.
- (22) Oyaizu, K.; Nishide, H. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2339-2344.
- (23) Suga, T.; Sugita, S.; Ohshiro, H.; Oyaizu, K.; Nishide, H. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 751-754.
- (24) Bugnon, L.; Morton, C. J. H.; Novak, P.; Vetter, J.; Nesvadba, P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2910-2914.
- (25) Allgaier, T.; Finkelmann, H. *Macromol. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 267-271.
- (26) Sukegawa, T.; Masuko, I.; Omata, H.; Oyaizu, K.; Nishide, H. *Polym. Prep. Japan* **2012**, *61*, 170.
- (27) Forrester, A. R.; Hepburn, S. P. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3322-3329.
- (28) Tanaka, M.; Imai, S.; Tanii, T.; Numao, Y.; Shimamoto, N.; Ohdomari, I.; Nishide, H. *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 521-530.
- (29) Tanaka, S.; Sugiyama, K.; Hirao, A. *Polym. Prep. Japan* **2010**, *59*, 2357-2358.