

# ニトロニルニトロキシド前駆体を含む新規ビニルモノマーの原子移動ラジカル重合

DEN, Masahiro / 田, 真宏

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010443>

# ニトロニルニトロキシド前駆体を含む 新規ビニルモノマーの原子移動ラジカル重合

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION OF NOVEL VINYL MONOMERS  
BEARING WITH NITRONYL NITROXIDE PRECURSOR

田 真宏

Masahiro DEN

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

Novel vinyl monomers bearing with silyl-protected 4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide (NN) group were synthesized and polymerized by atom transfer radical polymerization (ATRP), including styrene (StNNTBS) and alkyl methacrylate (MANNTBS) derivatives. The resulting polymers both possessed narrow molecular weight distributions ( $M_w/M_n = 1.1-1.3$ ), indicating the living nature of polymerization. Deprotection of PStNNTBS followed by oxidation reaction successfully proceeded to produce functionalized polystyrene with NN groups. On the other hand, in the case of PMANNTBS, those reactions accompanied with side reactions to cause decomposition of the ester groups.

**Key Words** : Atom transfer radical polymerization, Stable radical, Nitronyl nitroxide

## 1. 緒言

近年、ニトロキシドによる重合(nitroxide-mediated polymerization, NMP)、遷移金属触媒に用いた原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)、可逆的連鎖移動剤を用いた重合 (RAFT 重合) が報告され、リビングラジカル重合が新たな高分子合成法として確立されてきた。中でも、ATRP は以下のように、ドーマント種と活性種との平衡を利用することで、ラジカル濃度を制御し、停止反応や移動反応を抑制できることがわかっている。ATRP は適用可能なモノマーが多種にわたる点からも盛んに研究されている重合法である。

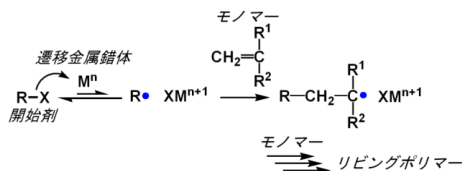


Fig. 1. ATRP reaction mechanism.

本研究では、安定ラジカルであるニトロキシドラジカルに着目し、これを含むポリマーを前述の ATRP を用いて合成することを試みる。ニトロキシドはラジカル中心が立体障害により保護されており、室温でも安定に存在できるラジカルである。その中でも、ニトロニルニトロ

キシド(NN) はニトロキシド基とそのイオン型のニトロニル基がアリル共役に組み込まれており、その共鳴から特異的な性質を持つニトロキシドとして知られている。このような安定ラジカルを持つポリマーは二次電池などへの応用が期待され注目を集めているが、リビング重合による制御された合成例が極めて少なく、高機能性材料開発の点からも興味深い。

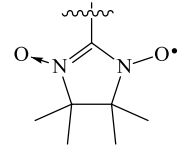


Fig. 2. Nitronyl nitroxide.

ラジカル種を分子内に有するモノマーをそのままラジカル重合することは不可能である。そこで本研究では、NN 基前駆体である 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着目し、さらにこの水酸基をシリル基で保護したモノマー(MANNTBS、StNNTBS)を設計した。これらのモノマーを ATRP により重合した後、シリル基の脱保護と酸化反応によりポリマーを得ることを目的としている。

## 2. 実験

代表的なビニルモノマーであるメタクリル酸エステルとスチレンを主鎖骨格に持ち、側鎖に NN 前駆体を有する 2 種類の新規ビニルモノマー MANNTBS と StNNTBS を Scheme 1 に従って合成した。MANNTBS を通算収率 44%、StNNTBS を通算収率 14% で得た。

### Scheme 1. Synthesis of MANNTBS and StNTTBS.

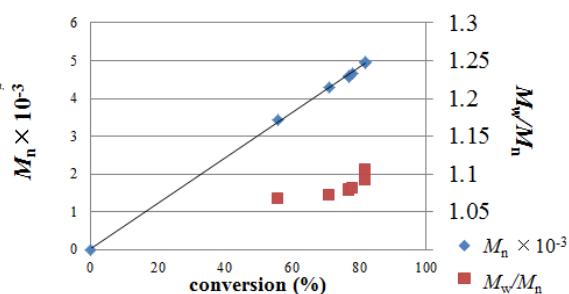
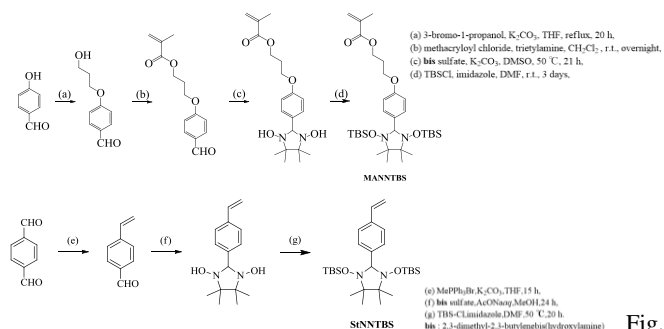


Fig. 4. Relationship between conversion of StNTTBS and molecular weight of polymer.

## 3. 結果

### 3. 1 ATRP

MANNTBS、StNTTBS の ATRP を  $N_2$  雰囲気下 anisole 中、開始剤に ethyl  $\alpha$ -bromoisobutyrate (EBiB) 及び、(1-bromoethyl)benzene (BEB) を使い、遷移金属錯体触媒 CuBr / Me6TREN 存在下で行った (Table 1)。また得られたポリマー PMANNTBS、PStNTTBS の  $^1H$ -NMR 測定より、いずれも主鎖骨格のシグナルが検出されビニル基に由来するシグナルが消失していることから、ビニル重合の進行を確認した。重合中の  $^1H$ -NMR 測定よりモノマーの転化率はそれぞれ 87%、82% であった。さらに、TBS 基やイミダゾリジン環に由来するシグナルが保持されていることから副反応なしで重合が進行したことが示された。

また、Fig. 3、4 に StNTTBS を用いた ATRP のリビング重合性を検討するグラフを示した。Fig. 3 は、重合時間に対する StNTTBS 転化率を表したグラフである。転化率は、 $^1H$ -NMR 測定においてモノマーの持つビニル基の消失から求めた。重合時間とともに転化率は増加し、最終的に 82% の StNTTBS を消費した。Fig. 4 は StNTTBS の転化率に対する GPC 測定より求めた分子量、分子量分布を示している。StNTTBS の消費に伴い分子量は直線的に増加しており、また狭い分子量分布 ( $M_w/M_n < 1.2$ ) を保っていた。以上より、StNTTBS の ATRP はリビング的に進行していることが示された。

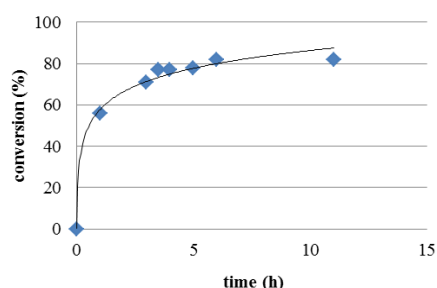


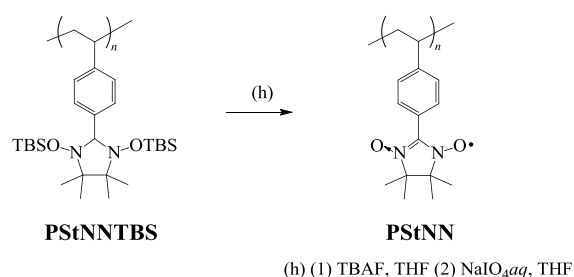
Fig. 3. Time conversion curve of StNTTBS polymerization.

Table 1. ATRP of MANNTBS and StNTTBS at 90 °C

run	type	monomer (mmol)	initiator (mmol)	CuBr (mmol)	Me6TREN (mmol)	Anisole (mL)	time (h)	$\frac{M_n \times 10^3}{GPC}$	$M_w/M_n$
1	MANNTBS	0.80	0.032	0.032	0.032	0.80	9	12.7	1.3
2	StNTTBS	2.0	0.050	0.050	0.050	2.0	11	5.0	1.1

### 3. 2 脱保護反応・酸化反応

#### Scheme 2. Deprotection of PStNTTBS followed by oxidation.



PStNTTBS の脱保護反応とそれに続く酸化反応を Scheme 2 に従って行った。ポリマーを Ar 雰囲気下 THF に溶解させた後、脱保護剤 tetrabutylammonium fluoride を加え室温で 1 週間攪拌した。ポリマーは取り出さず、続けて Ar 雰囲気下、酸化剤  $NaIO_4 aq$  を加え 12 時間攪拌した。生成ポリマーの GPC は形状に変化なく、反応中に架橋や分解反応などが起きていなかった。さらに ESR 測定より NN が再生していることを確認した。以上より、目的のポリマーの合成に成功した。一方、PMANNTBS は脱保護反応中、エステル部位が加水分解され目的のポリマーは得られなかった。

## 4. 結言

NN 前駆体を含む新規メタクリル酸エステルモノマー MANNTBS と新規スチレンモノマー StNTTBS を合成し、ATRP を行なった。重合はリビング的に進行していることを確認し、分子量分布の狭い制御されたポリマーの合成に成功した。さらに続く脱保護・酸化反応に関して、PStNTTBS は反応が進行し NN を含むポリマーを得た。したがって、NN 含有ポリマーの保護と定量的な脱保護を経由した合成経路の優位性が示された。