

報告番号	甲 第 12270 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 Synthesis of Special Shaped Poly(methyl Methacrylate) via Halogenation of Growing Terminal in Stereospecific Living Anionic Polymerization

(立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化を用いたメタクリル酸メチルの特殊構造ポリマーの合成)

氏 名 臼杵 直也

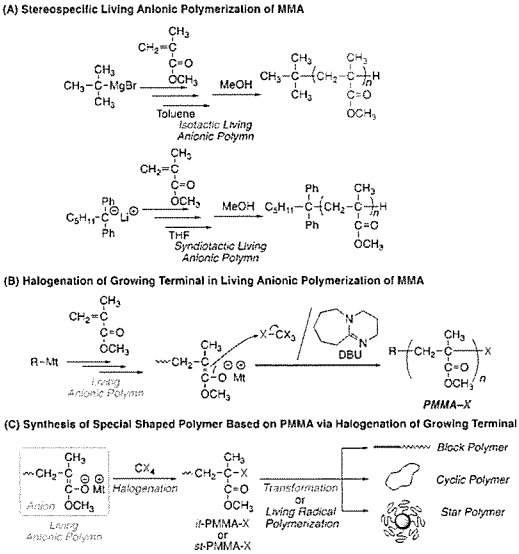
論文内容の要旨

高分子の性質は、分子量や立体規則性などの一次構造に依存するため、それらを制御する手法は、新しい高分子を開発する上で重要となってきた。ビニル化合物などの付加重合において、リビング重合は分子量や末端構造が制御されたポリマーを得る上で最も有用な重合方法の一つであり、この重合を用いることで、構造が精密に制御された高分子の合成が可能となるため、特殊構造に基づく機能性材料開発にも用いられている。

通常のビニルポリマーを普通の重合方法により重合すると、立体配置に規則性のない、アタクチックポリマーが得られるが、モノマーの構造や開始剤、触媒を設計することでイソタクチック(*it*)やシンジオタクチック(*st*)ポリマーなどの立体規則性ポリマーの合成が可能となっている。

リビング重合の中でもリビングアニオン重合は、安定な炭素アニオンを与えるスチレンの重合において初めて見出され¹⁾、異なる反応性を有するアニオン重合性モノマーに応じて、適切な求核試薬を用いることで、様々なビニルモノマーのリビングアニオン重合が可能となっている。

リビングアニオン重合において、対カチオンはアニオンの反応性のみならず重合の立体特異性にも影響を与え、開始剤や溶媒を設計することで、高度な立体特異性のリビングアニオン重合系



Scheme 1. Halogenation of Growing Terminal in Living Anionic Polymerization of MMA and Synthesis of Special Shaped Polymer

がいくつか報告されている。例えば、メタクリル酸メチル(MMA)の重合において、トルエン中 $t\text{-BuMgBr}$ を開始剤として低温で重合を行うと、高いイソタクチシチーをもつポリメタクリル酸メチル(PMMA)が得られることが報告されている²⁾。また、嵩高いアルキルリチウム試薬を開始剤として、極性溶媒中で MMA の重合を行うと、高いシンジオタクチーを有する PMMA が得られることも報告されている³⁾(スキーム 1A)。このような分子量と立体構造の同時制御が可能な立体特異性リビングアニオン重合を、特殊構造ポリマーの合成に適用できれば、さらなる構造制御が期待できるが、この生長末端は、酸素や水分および温度に対して不安定であるため、直接特殊構造ポリマーの合成に用いることは一般的に困難とされてきた。

最近、当研究室ではこれら MMA の立体特異性リビングアニオン重合において、停止剤として四塩化炭素やプロモトリクロロメタンなどのハロゲン化合物を、ジアザビシクロウンデセン(DBU)などの強塩基存在下で作用させることで、生長末端をハロゲン化し、ほぼ定量的に炭素-ハロゲン結合を末端に有する PMMA の合成が可能であることを明らかにした⁴⁾(スキーム 1B)。

炭素-ハロゲン結合は、求核置換反応により様々な置換基に変換可能であり、とくに最近ではアジド基へ変換することで、高効率で高選択的なカップリング反応である銅触媒によるアルキンとの環化付加反応(CuAAC)、すなわちクリック反応へと展開させることができるため、高分子合成においても幅広くアジド基が利用されている。また、炭素-ハロゲン結合はリビングラジカル重合の開始点ともなり得るため、他の変換反応や重合反応と組み合わせることで、立体特異性リビングアニオン重合による高度な分子量と構造制御を組み込んだ特殊構造ポリマーの設計も可能になると期待できる。

汎用高分子の一つである PMMA は通常ラジカル重合で合成され、透明樹脂として幅広く使用されているが、立体構造を高度に制御すると、ステレオコンプレックス形成や包摂などの特異的な性質を示すようになることが報告されている⁵⁾。立体規則性 PMMA は立体特異性アニオン重合において合成可能であり、このような立体規則性鎖を特殊構造ポリマーに組み込むことができれば、立体規則性鎖の特徴と特殊構造の特徴に基づく機能性材料開発につながると考えられる。

そこで本研究では、MMA の立体特異性リビングアニオン重合の生長末端を定量的にハロゲン化し、得られたハロゲンをクリック反応可能なアジド基に変換したり、また炭素-ハロゲン結合からリビングラジカル重合を行うことで、高度に立体構造が制御された主鎖構造と、ブロック、環状、星型のような特殊構造を併せ持つポリマーの精密合成へと展開することを目的とした(スキーム 1C)。

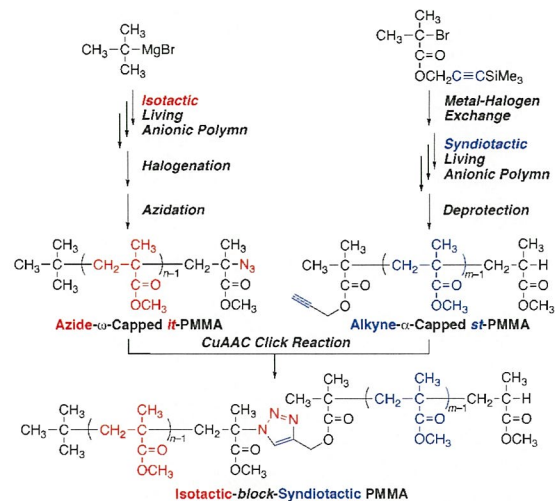
本論文は、3章より構成されている。内容はいずれも MMA の立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化を経由することで共通しており、その後、高度に立体構造が制御された特殊構造ポリマーを合成する手法を開発するものである。第一章では立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化と、それに続き末端ハロゲンをアジド化し、開始末端に導入したアルキンとの分子間クリック反応によりステレオブロック PMMA を、第二章では分子内クリック反応により環状 PMMA を合成した。第三章でも同様に、立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化を行った後に、得られた末端炭素-ハロゲン結合からのリビングラジカル重合を組み合わせることでステレオ星型 PMMA の合成を行った。

【結果と考察】

第一章 金属ハロゲン交換反応と生長末端ハロゲン化、クリック反応を組み合わせた立体特異性リビングアニオン重合によるステレオブロックポリメタクリル酸メチルの合成

第一章では、立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化を経由して得られた末端アジド化 *it*-PMMA と、アルキンをもつ開始剤を用いて立体特異性リビングアニオン重合することにより得られる末端にアルキンを有する *st*-PMMA の間で、分子間クリック反応を行うことで、ステレオブロック PMMA の効率的な合成方法の開発を検討した(スキーム 2)。末端にアジド基をもつ *it*-PMMA は、MMA のイソ特異的リビングアニオン重合と生長末端ハロゲン化、それに続くアジド化により合成した。また、末端にアルキンを有する *st*-PMMA は、金属-ハロゲン交換反応により保護されたアルキンを有するエノラートイオンからシンジオ特異的リビングアニオン重合を行い、次いでシリル基の脱保護を行うことで合成した。アジド基とアルキンを末端にも

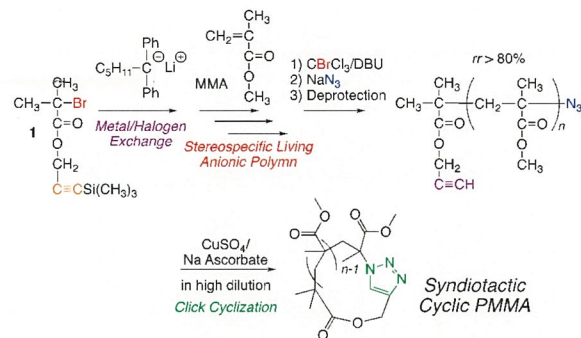
つそれぞれの立体規則性PMMAを分子間クリック反応させることでステレオブロックPMMAの合成を検討した。長さや組成の異なるステレオブロックPMMAを4種類合成し、再沈殿により精製したポリマーは、*it*と*st*の組成が予想される計算値に近い値となったことから、クリック反応により目的とするポリマーが効率的に得られたことがわかった。得られたステレオブロックPMMAをアセトニトリル中でステレオコンプレックス形成を評価した。



Scheme 2. Synthesis of Isotactic-block-syndiotactic Poly(methyl Methacrylate) via Stereospecific Living Anionic Polymerization

第二章 立体特異性リビングアニオン重合の生長末端変換によるシンジオタクチック環状ポリメタクリル酸メチルの合成

第二章では、立体特異性リビングアニオン重合において、開始反応と停止反応を制御することで、クリック反応可能なヘテロテレケリックシンジオタクチックPMMAを合成し、その後分子内クリック反応により環化させることで、環状シンジオタクチックPMMAを合成した(スキーム3)。具体的には、保護されたアルキンを有する α -ブロモエステルを金属-ハロゲン交換反応を経てエノラートイオンとし、ここからMMAのシンジオ特異的リビングアニオン重合を行い、プロモトリクロロメタンで重合を停止することで、開始末端に保護されたアルキン、停止末端に臭素を導入した*st*-PMMAを合成した。その後、停止末端のハロゲンのアジド化、開始末端のアルキンの脱保護の後、高希釈条件下で分子内クリック反応を行うことで、環状*st*-PMMAの精密合成を検討した。S_N2反応による臭素のアジド基への変換の際、E2反応によるハロゲンの脱離も観測され、クリック反応後に未反応のアルキンを有するポリマーが残存した。この残存した末端に未反応のアルキンをもつポリマーを、多官能アジド化ポリスチレンビーズとクリック反応させた後にこのビーズを除去することで精製したところ、高純度な環状*st*-PMMAが得られた。

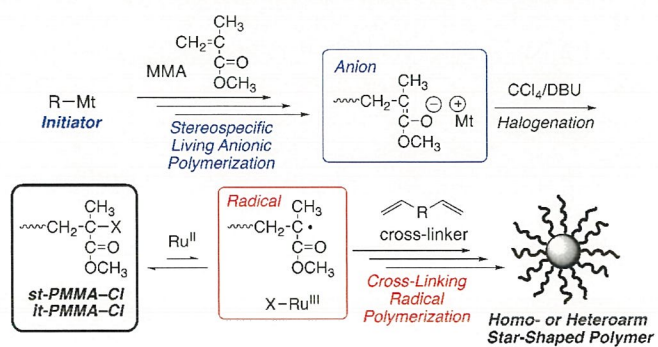


Scheme 3. Synthesis of Stereospecific Macrocylic Poly(methyl Methacrylate) via Anionic Polymerization

開始末端に保護されたアルキン、停止末端に臭素を導入した*st*-PMMAを合成した。その後、停止末端のハロゲンのアジド化、開始末端のアルキンの脱保護の後、高希釈条件下で分子内クリック反応を行うことで、環状*st*-PMMAの精密合成を検討した。S_N2反応による臭素のアジド基への変換の際、E2反応によるハロゲンの脱離も観測され、クリック反応後に未反応のアルキンを有するポリマーが残存した。この残存した末端に未反応のアルキンをもつポリマーを、多官能アジド化ポリスチレンビーズとクリック反応させた後にこのビーズを除去することで精製したところ、高純度な環状*st*-PMMAが得られた。

第三章 立体特異性リビングアニオン重合とクロスリンクングラジカル重合による星型ポリメタクリル酸メチルの合成

第三章では、立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化により、*st*-PMMAあるいは*it*-PMMAの末端に安定な炭素-ハロゲン結合を導入した後、これをマクロ開始剤として、遷移金属触媒を用いるリビングラジカル重合によるクロスリンクングラジカル重合により架橋させるこ



Scheme 4. Star Polymer Synthesized by Anionic and Radical Polymerization Through C-Cl Bond

とで、様々な立体規則性 PMMA を腕鎖にもつ星型高分子の合成を検討した（スキーム 4）。*st*-PMMA、*it*-PMMA、およびその混合物を用いたいずれの場合も、マクロなゲル化による不溶物を生じることなくマクロ開始剤の架橋反応が EGDMA の消費と共にほぼ定量的に進行し、分子量分布の狭い星型高分子が得られた。得られた星型高分子間で、或いはヘテロアーム星型高分子単独で、アセトニトリル中でのステレオコンプレックス形成を光透過率測定により透明性を評価した。その結果、長い腕鎖をもつ星型高分子は短い腕鎖をもつ星型高分子よりも高温領域で白濁し、腕鎖の長さがステレオコンプレックス形成に影響を与えることが示唆された。

以上、本論文では、立体特異性リビングアニオン重合の生長末端ハロゲン化と、金属-ハロゲン交換反応やクリック反応、リビングラジカル重合と組み合わせることで、高度に立体構造が制御された主鎖構造と、構造が精密に制御された特殊構造を併せ持つ特殊構造ポリマーの合成を行い、とくに、立体規則性 PMMA からなるブロック、環状、星型ポリマーの合成を達成した。

References

- 1) M. Szwarc, *Nature*, **1956**, *178*, 1168.
- 2) Cao, Z.-K.; Okamoto, Y.; Hatada, K. *Koubunshi Ronbunshu* **1986**, *12*, 857.
- 3) Hatada, K.; Ute, K.; Tanaka K.; Kitayama, T.; Okamoto, Y. *Polym. J.* **1985**, *17*, 977.
- 4) Aoshima, H.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 72.
- 5) a) J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Okoshi, H. Kusanagi, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5348; b) T. Kawauchi, J. Kumaki, A. Kitaura, K. Okoshi, H. Kusanagi, K. Kobayashi, T. Sugai, H. Shinohara, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 515; c) J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Ute, T. Kitayama, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6373; d) T. Kawauchi, A. Kitaura, J. Kumaki, H. Kusanagi, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11889; e) S. Qi, H. Iida, L. Liu, S. Irle, W. Hu, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1049; f) N. Ousaka, F. Mamiya, Y. Iwata, K. Nishimura, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 791.