

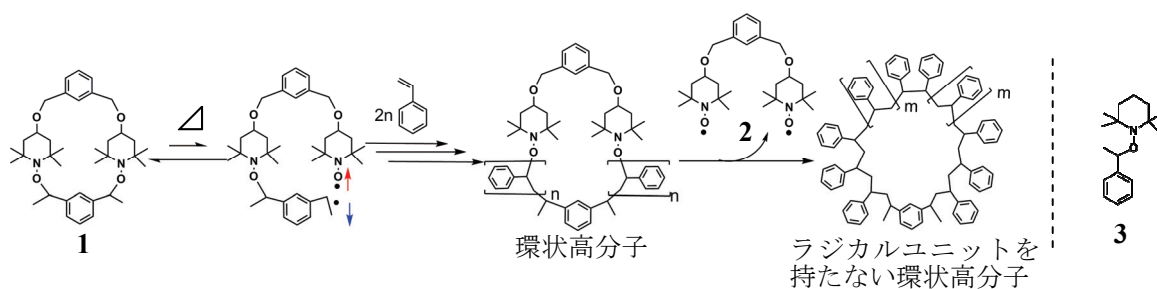
1P078

## ニトロキシル系ビラジカルを利用したオレフィン類の環拡大重合反応とその追跡

(名大院理\*・名大物質国際研\*\*) ○角谷 亮介\*・松下 未知雄\*・阿波賀 邦夫\*\*

**[序]** 近年、さまざまな形を持つ高分子の合成やその物性に注目が集まっている。中でも分子末端を持たない環状高分子は、融点<sup>[1]</sup>や粘性<sup>[2]</sup>等の物性に線状高分子とは異なる特性が見出され、興味を持たれている。環状高分子の合成法としては直鎖状分子の末端連結法<sup>[3]</sup>や、金属触媒を用いた環拡大メタセシス<sup>[4]</sup>が用いられているものの、選択性と基質一般性を兼ね備えた効率的な合成法は確立されておらず<sup>[5]</sup>、広範な物性の検討には至っていない。

本研究では、多くのオレフィンモノマーに対する汎用性とリビングな重合特性を持つニトロキシルラジカルによる制御・リビングラジカル重合に注目し、2つの重合反応点を持つ環状開始剤 **1** を設計・合成するとともに、これを用いた環拡大リビングラジカル重合による環状ポリスチレンの選択的合成を試みた。



スキーム 1 環状開始剤 **1** を用いた環状ポリオレフィン類の環拡大重合反応の模式図と線状開始剤 **3** の分子構造

### [結果と考察]

**[重合]** スチレンモノマーと開始剤の比を 1300 : 1 とし、アニソールまたはトルエン溶液中で重合を行い、GPC を用いて反応の追跡を行った。環状開始剤 **1** の他に比較のため、重合反応点を 1 つ持つ線状開始剤 **3** もあわせて検討した。その結果、いずれの場合も生成物の分子量が経過時間に比例して増大することが確認された。アニソール溶液中 100°C で重合した試料の GPC を図 1 に示す。環状開始剤 **1** による重合では、同条件下で線状開始剤 **3** を用いた場合と比べて広い分子量分布が見られた。環状開始剤 **1** の場合、C-ON 結合の開裂により生成するビラジカル種の再結合反応が環状構造のため速く、伸長反応が抑えられる一方、一旦反応が進むと分子量の増大に伴い環状構造の効果が薄れて再結合反応の速度が低下し、成長速度が大きくなるためと考えられる。

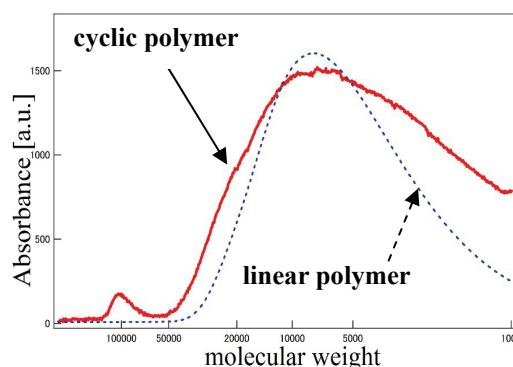


図 1 環状開始剤 **1** または線状開始剤 **3** を用いた重合反応物の GPC 分析

## [MALDI-TOF-MS 解析]

環状開始剤 **1** から得られた重合物を MALDI-TOF-MS により解析した結果を図 2 に示す。マトリックス及びイオン化剤には、ジスラノール及びテトラフルオロ酢酸銀をそれぞれ用いた。スチレンモノマー単位である分子量 104 の間隔でピーク群が確認され、これらのピーク群を予想される高分子の同位体パターンと比較することにより解析を行った。開始剤に由来しない熱重合による重合体が繰り返しピーク群内に 5% 程度の割合で確認されたものの、他のピーク群は環状開始剤 **1** に由来する構造を持つ高分子の同位体パターンと良好な一致を示し、環状開始剤 **1** による重合の進行が支持された。また、線状開始剤 **3** を用いて重合した場合とは異なり、環状開始剤 **1** を用いた重合では開始剤に由来する構造を 1 つ持つもの(重合体 **4**)だけでなく、2 つ持つもの(重合体 **7**)、酸素が脱離したものの(重合体 **5**)、ラジカルユニットが脱離した重合反応点を含まないもの(重合体 **6**)も含まれている事が示唆された(図 3)。これらの誘導体は、重合反応の過程で生成した可能性のほか、MALDI-TOF-MS 測定の際に照射されるレーザーの影響で生成した可能性もあり、更なる解析を進めている。一方、重合体 **7** は 1 つの分子に環状開始剤由来の構造を 2 つ持つ 2 倍体、または 2 つの環状高分子で構成されるカテナン型の構造である可能性が示唆される。現在得られた環状高分子から重合活性点を含まない環状高分子の合成を試みている。

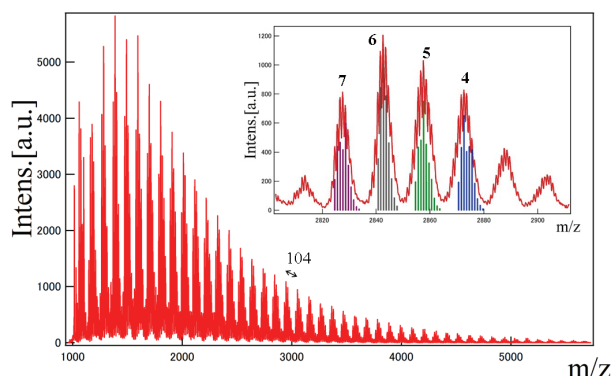


図 2 環状開始剤 **1** を用いた重合生成物の MALDI-TOF-MS と同位体パターンとの比較

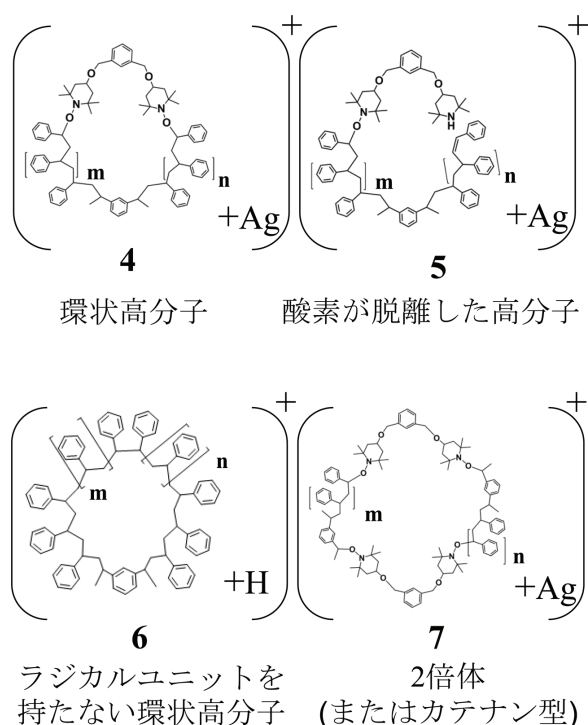


図 3 生成が示唆される高分子の構造

## 【参考文献】

- [1] A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Masuoka and Y. Matsushita, *Polymer* **2009**, *50*, 1300.
- [2] G. B. McKenna, G. Hadziioannou, P. Lutz, G. Hild, C. Strazielle, C. Straupe, P. Rempp, A. J. Kovacs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 498.
- [3] J. Xu, J. Ye, S. Liu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9103.
- [4] C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *Science* **2002**, *297*, 2041.
- [5] A. Narumi, S. Zeidler, H. Bargawi, C. Ender, W. H. Binder, *J. Polym. Sci.* **2010**, *48*, 3402.