

# 水存在下でのエポキシドのメタルフリー精密開環重合の開発

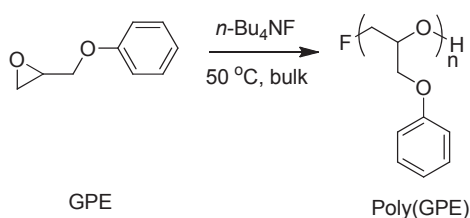
## Metal-Free Ring-Opening Polymerization of Epoxide in the Presence of Water with a Controlled Manner

高知工業高等専門学校 物質工学科 准教授 森長 久豊

Department of Materials Science and Engineering, Kochi National College of Technology,  
Hisatoyo Morinaga

### 1. はじめに

金属触媒や金属含有重合開始剤を用いない重合法によって合成されたポリマーは、残留金属の影響がないことから、生体適合性材料や電子材料として利用することができる。このような材料の合成方法をメタルフリー重合法という。しかしながら、エポキシドの開環重合は、連鎖移動反応や停止反応など様々な副反応を伴うことから、メタルフリー重合法による分子量制御が困難であることが一般に知られている<sup>(1)</sup>。エポキシドの精密開環重合は、主に金属を用いた重合開始剤や触媒によってこれまで達成されている<sup>(2) - (8)</sup>。近年我々は、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムフロリド (*n*-Bu<sub>4</sub>NF) を用いたグリシジルフェニルエーテル (GPE) の精密開環重合に成功している (Scheme 1)<sup>(9)</sup>。本重合の生長活性末端であるテトラブチルアンモニウムアルコキシドは比較的安定であるため、GPE が消費された後に新たな GPE を加えても重合は引き続き進行する。

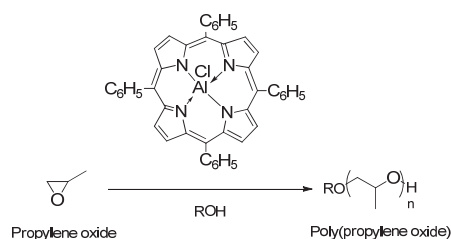


Scheme 1 Metal-free ring-opening polymerization of GPE with a controlled manner

一方、エポキシドの精密重合系の一つに、イモータル重合がある。アルミニウム-ポルフィ

リン錯体を重合開始剤に使い、連鎖移動剤となり得るプロトン性化合物を取って系内に添加して、分子量分布の狭いポリマーを得る方法である (Scheme 2)<sup>(10)</sup>。これは、ポリマーの生長活性末端と系内のプロトン性化合物の可逆的な速い交換反応が生じるため達成できる。しかしながら、金属を用いないイモータル重合はこれまで報告されていない。

本研究では、水 (アルコール) 存在下での *n*-Bu<sub>4</sub>NF を重合開始剤とした GPE のメタルフリー開環重合を検討し、得られる poly(GPE) の分子量制御が可能かどうかを明らかにすることを目的とした。



Scheme 2 Controlled ring-opening polymerization of propylene oxide initiated by aluminium porphyrin complex in the presence of protic compounds

### 2. 実験方法

#### 2-1. 空気雰囲気下での *n*-Bu<sub>4</sub>NF を重合開始剤とした GPE の開環重合

GPE (0.75 g, 5.0 mmol) に対して 5.0 mol% になるように *n*-Bu<sub>4</sub>NF を加え、50 °C の空気雰囲気下で反応を行った。反応溶液の <sup>1</sup>H NMR スペクトルから GPE の反応率を算出した。精

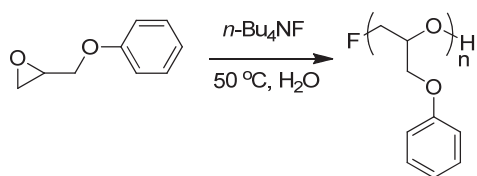
製ポリマーは、水による再沈殿法によって得た。  
(収率 = 93 %)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm): 1.57 ( $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ); 3.18–3.32 ( $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{OH}$ ); 3.49–3.89 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ), ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ), and ( $\text{FCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ); 3.89–4.22 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ) and ( $\text{FCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ); 4.34–4.72 ( $\text{FCH}_2-$ ); 6.66–7.40 (aromatic ring).

## 2 – 2. 水存在下での $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ を重合開始剤とした GPE の開環重合

GPE (0.75 g, 5.0 mmol) に対して水 (7.0 mol%) および  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  (5.0 mol%) を加え、50 °C のアルゴンガス雰囲気下で反応を行った。反応溶液の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルから GPE の反応率を算出した。精製ポリマーは、水による再沈殿法によって得た。(収率 = 95 %)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm): 1.57 ( $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ); 3.18–3.32 ( $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{OH}$ ); 3.49–3.89 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ), ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ), and ( $\text{FCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ); 3.89–4.22 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ) and ( $\text{FCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ); 4.34–4.72 ( $\text{FCH}_2-$ ); 6.66–7.40 (aromatic ring).



Scheme 3 Ring-opening polymerization of GPE initiated with  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  in the presence of water

## 2 – 3. エタノール存在下での $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ を重合開始剤とした GPE の開環重合

GPE (0.75 g, 5.0 mmol) に対してエタノール (7.0 mol%) および  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  (5.0 mol%) を加え、50 °C のアルゴンガス雰囲気下で反応を行った。反応溶液の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルから

GPE の反応率を算出した。精製ポリマーは、水による再沈殿法によって得た (収率 = 86 %)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$ , ppm): 1.10–1.29 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ); 3.29–3.43 ( $-\text{OH}$ ); 3.48 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ ); 3.56–3.91 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ) and ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ); 3.91–4.26 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OPh})\text{O}-$ ); 4.34–4.73 ( $\text{FCH}_2-$ ); 6.73–7.40 (aromatic ring).

## 2 – 4. 分析方法

$^1\text{H NMR}$  スペクトルは、NMR (核磁気共鳴) 分光法 (JEOL AL-400, 400 MHz) を用いた  $\text{CDCl}_3$  (内部標準物質: テトラメチルシラン) 中で測定した。数平均分子量 ( $M_n$ ) や重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) システム (日本分光製ポンプ PU2080、日本分光製検出器 RI-2031、東ソー製ポリスチレンカラム TSK gels G2000HXL + GMHXL、温度 40 °C、溶離液  $\text{CHCl}_3$ ) によって見積もった。

## 3. 実験結果および考察

まず、空気中の湿気存在下において、 $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  による GPE の開環重合が進行するかどうかを検討した。0.5 h 経過で GPE の反応率は 54 % となり、それ以降明らかな重合速度の低下がみられたが、13 h 経過で反応率は 100 % となった。水を用いた精製によって、poly(GPE) を収率 93 % で得た。これらのことから、空気中の湿気存在下では、本重合系は停止しないことが分かった。GPC を用いて見積もった  $M_n$  ( $M_w/M_n$  値は 1900 (1.22) であり、GPE と  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  の仕込みモル比から予想される  $M_n$  値 (= 3000) に対して、約 1000 低い値だった。また、精製した poly(GPE) の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルにおいて、開始末端の  $\text{FCH}_2-$  基のメチレンプロトンに由来するピークと側鎖フェノキシ基芳香環プロトンに由来するピークの積分比から算出した  $M_n$  値は 8200 であり、GPE と  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  の仕込みモル比から予想される  $M_n$  値に比べて非常に大きい値であった。これは、重合開始種がフッ素アニオンだけでなく、他にも存在していることを示唆している。つまり、

poly(GPE)の生長活性末端と空気中の湿気が連鎖移動反応したと推察された。

次に、系内に7.0 mol%になるように水を添加してGPEの開環重合を行った。その結果、21 h経過ですべてのGPEが反応した。空気雰囲気下における重合と同様に、反応は停止しないことが分かった。GPCから見積もった $M_n$ 値は、1400であった。水が連鎖移動剤として働いたと仮定すると、 $[GPE]_0 / ([n\text{-Bu}_4\text{NF}]_0 + [\text{H}_2\text{O}]_0)$ で表わされるpoly(GPE)の重合度は、8.3と計算された。ただし、 $[GPE]_0$ 、 $[n\text{-Bu}_4\text{NF}]_0$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]_0$ は、それぞれGPE、 $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ の初期濃度である。この重合度を用いて予想される $M_n$ 値は1300であり、GPCから見積もられた値とほぼ一致した。さらに、分子量分布は狭く単峰性であったことから( $M_w/M_n = 1.25$ )、生長反応よりも速く且つ可逆的な交換反応が生長活性末端とプロトン性化合物との間で生じることで、分子量制御できたものと考えられる。

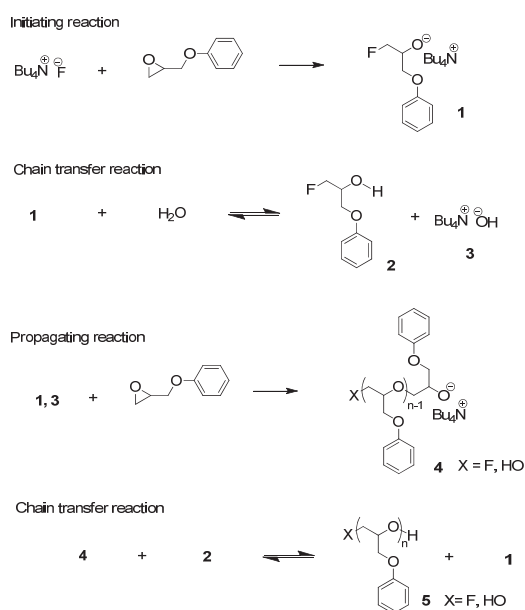
水が連鎖移動剤として働いたことでpoly(GPE)の分子量制御ができたのであれば、poly(GPE)の両末端は水酸基になっていると予測される。しかしながら、NMRによる解析では、末端水酸基の構造確認が困難であった。そこで、水の代わりに別の連鎖移動剤としてエタノールを添加し(7.0 mol%)、同様なGPEの開環重合を行うことで、開始末端の構造確認を検討した。水存在下の系と同様に、21 h経過後でGPEは完全に消費された。GPC解析から、得られたpoly(GPE)の $M_n$ 値は1300であった。この値は、予想される重合度 $[GPE]_0 / ([n\text{-Bu}_4\text{NF}]_0 + [\text{EtOH}]_0)$ から算出した $M_n$ 値(=1200)とほぼ一致した。ただし、 $[\text{EtOH}]_0$ はエタノールの初期濃度である。また、 $M_w/M_n$ 値は1.27であり、単峰性の比較的狭い分子量分布だった。さらに、エタノールの添加量を変えて重合を行うと、poly(GPE)の $M_n$ 値は $[GPE]_0 / ([n\text{-Bu}_4\text{NF}]_0 + [\text{EtOH}]_0)$ の値に比例し、予想さ

れる値とほぼ一致した。精製poly(GPE)の $^1\text{H}$  NMRスペクトルには、 $\text{FCH}_2\text{-}$ 開始末端のメチレンプロトンに由来するピークに加え、エトキシ開始末端に由来するプロトンピークも観測された。このことから、エタノールが生長活性末端と連鎖移動反応し、新たに生成したエトキシドアニオンからも重合が進行したことが明らかとなった。したがって、本重合系における水の存在は、停止反応ではなく連鎖移動反応を生じ、系内のプロトン性化合物と生長活性末端との可逆的且つ速い交換反応が発現することで、得られるpoly(GPE)の分子量制御が可能であることが分かった。

推測される反応機構をScheme 4に示す。まず、 $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ とGPEの開始反応において、アンモニウムアルコキシド**1**が生成する。**1**は水との可逆的な速い交換反応によって、新たに重合開始活性を持つテトラブチルヒドロキシド**3**が生成する。**1**および**3**は、生長反応としてGPEを開環重合していくが、生長活性末端を持つpoly(GPE)**4**と**2**との間で可逆的な速い交換反応を伴うので、分子量分布の狭いpoly(GPE)が得られると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、水(アルコール)存在下での $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ によるGPEのメタルフリー開環重合を検討した。その結果、通常アニオン重合の停止剤となり得る水(アルコール)の存在下においても重合は停止することなく、分子量分布の狭い設計通りの分子量を持つpoly(GPE)を与えた。これは、水(アルコール)が連鎖移動剤として働くとともに、生長活性末端と系内のプロトン性化合物の間で可逆的且つ速い交換反応が生じるためと推測される。本重合系を利用すれば、分子量分布の狭いpoly(GPE)の分子鎖数を簡便に且つ経済的に増加することができ、工業的にも有用であると期待される。



Scheme 4 Plausible mechanisms for ring-opening polymerization of GPE initiated by  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$  in the presence of water

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、援助頂きました財団法人近畿地方発明センターに感謝致します。

## 参考文献

- (1) (a) Stolarzewicz, A. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 745-752. (b) Stolarzewicz, A.; Grobelny, Z. *Macromol. Chem.* **1992**, *193*, 531-538. (c) Banks, P.; Peter, R. H. *J. Polym. Sci., Part A* **1970**, *8*, 2595-2610. (d) Tänzer, W.; Büttner, K.; Ludwig, I. *Polymer* **1996**, *37*, 997-1003.
- (2) (a) Price, C.; Carmelite, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4039-4044. (b) Mendrek, A.; Mendrek, S.; Trzebicka, B.; Kuckling, D.; Walach, W.; Adler, H.-J.; Dworak, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2018-2026.
- (3) Nambu, Y.; Endo, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2127-2128.
- (4) Hino, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5407-5412.
- (5) Billouard, C.; Carlotti, S.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4038-4043.
- (6) (a) Ooms, P.; Hofmann, J.; Steinlein, C.; Ehlers, S. PCT Int Appl WO 0134297, 2001. (b) Ostrowski, T.; Harre, P.; Zehner, P.; Müller, J.; Stutzer, D.; Grosch, G. H.; Winkler, J. PCT Int Appl WO, 0162826, 2001.
- (7) Braune, W.; Okuda, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 64-68.
- (8) Carlotti, S.; Billouard, C.; Gautriaud, E.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromol. Symp.* **2005**, *226*, 61-68.
- (9) Morinaga, H.; Ochiai, B.; Endo, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6014-6016.
- (10) (a) Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1162-1166. (b) Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1166-1169. (c) Aida, T.; Sanuki, K.; Inoue, S. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1049-1055.

## 研究成果発表

- 1) Morinaga, H.; Ujihara, Y.; Yuto, N.; Nagai, D.; Endo, T., Controlled Polymerization of Epoxides: Metal-Free Ring-Opening Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether initiated by Tetra- $n$ -butylammonium Fluoride in the Presence of Protic Compounds, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, Volume 49, Issue 24, pages 5210-5216.
- 2) 氏原祐輔、由藤奈甫、森長久豊、永井大介、遠藤剛、プロトン性化合物存在下でのテトラブチルアンモニウムフロリドによるグリシジルフェニルエーテルのメタルフリー開環重合、第60回高分子学会年次大会、3Pd018508、大阪、**2011**.