

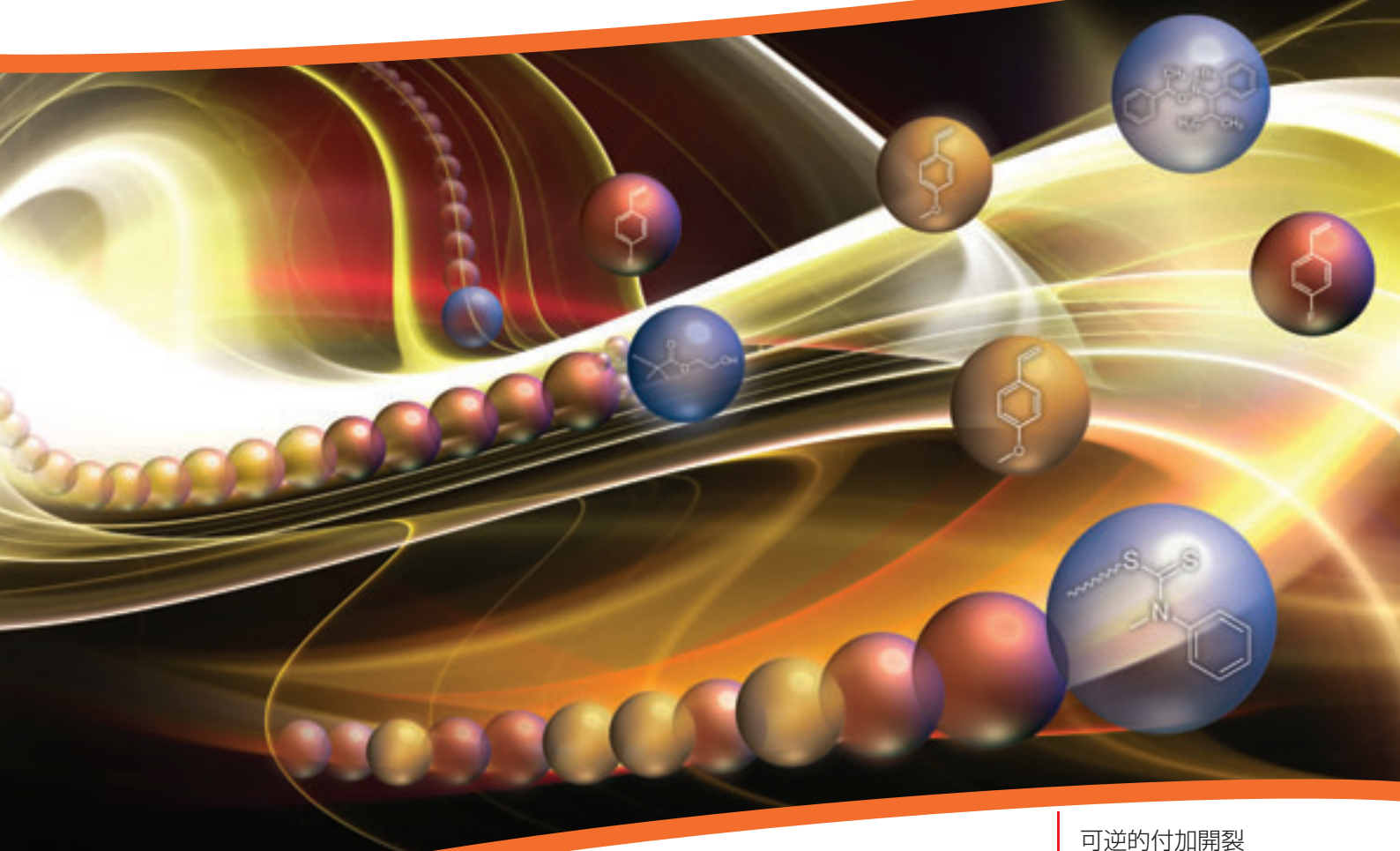
Material Matters™

Vol. 5, No. 1

ALDRICH
Materials Science

最新高分子合成

Modern Polymerization Techniques



Start living with controlled polymerization

可逆的付加開裂
連鎖移動 (RAFT) 重合

ニトロキシドを介した
ラジカル重合 (NMP)

原子移動ラジカル重合
(ATRP)

キラル液晶反応場での
不斉重合

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2010年最初の **Material Matters™** では、十分に制御された性質や分子アーキテクチャを持つポリマーの作製に用いられる、最新の高分子合成技術についてご紹介します。Aldrich では、材料研究向け製品の取り扱い拡大に注力しており、その中で重要な位置を占めるのが高分子材料研究に関する分野です。ポリマー合成に最適な化合物の他に、より多彩な新規ポリマー材料の品揃えも充実させて行く予定です。その最初の成果として、リビングラジカル重合や電気化学的重合に用いられる多数の新製品を本号でご紹介いたします。また、モノマーやポリマーのカスタム合成にも今後力を入れてまいります。

過去10年の間に開発されたリビング重合法やテンプレートを用いた重合法は、高分子材料に対する考え方を変えてきました。高分子合成は、もはや分子量やコンホメーションの点で不均一である単純なポリマーの作製に限りません。今日では、有用な特性が期待されるナノメートルスケールの精密な構造を持つポリマーを設計し合成することが可能になりました。その結果得られたポリマー材料は、先進的なコーティングから分子エレクトロニクスにわたる応用分野での利用が一層加速しています。現在、既知のラジカル重合反応にリビング性を与える以下の3種類の革新的な方法が特に注目されています。すなわち、(i) 可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合、(ii) ニトロキシドを介した重合 (NMP)、(iii) 原子移動ラジカル重合 (ATRP) です。この3種類の方法はそれぞれ優れた点を持っていますが、実際、その選択には反応に必要な化合物が入手可能かどうかによって左右されることが少なくありません。弊社ではこれらすべての合成に必要な開始剤や配位子、連鎖移動剤を取り揃えており、本号の各論文の後にご紹介しています。また、テンプレートを用いた高分子合成にて使用される、電解重合の可能な代表的なチオフェンモノマーやピロールモノマーについても取り上げました。

本号はまず、RAFT 反応を発見し、大きく発展させた CSIRO の研究チームによる論文で始まります。ここでは、RAFT 重合法の概要と任意のモノマーに適した RAFT 剤の選択基準に関して説明していただきました。次の論文では、Texas A&M 大学の Karen Wooley 教授と Nam Lee 博士が、弊社から入手できる NMP 開始剤による、十分に制御されたジブロック共重合体の合成を取り上げ、NMP 反応について説明しています。Krzysztof Matyjaszewski 教授らは、最近開発された改良型 ATRP について取り上げ、適切な化合物の選択に関する詳細を解説していただきました。最後に、京都大学の赤木和夫教授には、キラル液晶をテンプレートとしたヘリカルポリアセチレン薄膜の合成について報告していただきました。なお、本文3編 (RAFT、NMP、ATRP) の翻訳は、山形大学の落合文吾准教授に監修していただきました。ご協力いただき誠にありがとうございました。ここに深く感謝いたします。



Kaushik Patel, Ph.D.
Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

Material Matters™

Vol. 5 No. 1

目次

最新高分子合成

はじめに	2
表紙について	2
"Your Materials Matter."	3
可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合	4
ニトロキシドを介したラジカル重合 (NMP) : 市販の開始剤を用いたブロック共重合体合成	11
ATRP : 機能性ポリマーを自在に合成するための配位子と開始剤	18
キラル液晶反応場での不斉重合	27

容量と価格は
sigma-aldrich.com/japan
をご覧ください

表紙について

リビングラジカル重合法は、十分に制御された分子量を持つポリマーや、自己組織化してナノ構造を形成したり、無機固体表面を選択的に修飾するように設計された官能性末端基を持つポリマーの合成に利用されます。表紙では、この合成法に特有な、ポリマー鎖の「リビング」成長の様子をイラスト化しました。図の上部に描かれたブロック共重合体の ATRP 合成のイラストは、ポリマー鎖の成長開始時に銅開始剤 (小さな球体) がヒドロキシ開始剤に接近していることを表しています。そして、表紙の下側は、結合した RAFT 剤により制御されるランダム共重合体合成の様子を表しており、汎用 NMP 開始剤もまた、右側に青い球体で示しました。

本カタログに掲載の製品及び情報は2010年6月現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、日本Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

"Your Materials Matter."



Joe Porwoll

Joe Porwoll, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、sialjpts@sial.com までご連絡ください。

Texas A&M 大学の Karen Wooley 教授から、*exo*-5-ノルボルネンカルボン酸 (Aldrich 製品番号 718149) の製品化のご提案がありました。この化合物は官能性を有する立体化学的に純粋なモノマーであり、開環メタセシス重合 (ROMP) 反応によって十分に制御されたポリマー材料を得ることができます。純粋な *exo*-モノマーはそのラセミ体と比較して、より短い反応時間¹、より高い転化率、そして ROMP 合成のより精密な制御²といった特性を示します。このカルボン酸は、生物医学用途の様々なポリマー (例えばグリコポリマー) の合成に用いられる汎用化合物です³⁻⁵。

exo-5-Norbornenecarboxylic acid

(1*R*,2*S*,4*R*)-Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylic acid [934-30-5] C₈H₁₀O₂ FW 138.16



718149-1G	1 g
718149-5G	5 g

References

- (1) Fu, Q.; Seery, T. A. P. *Polym. Prepr.* **2001**, 41 (1), 341-342.
- (2) Pollino, J. M.; Stubbs, L. P.; Weck, M. *Macromolecules* **2003**, 36, 2230-2234.
- (3) Gordon, E. J.; Gestwicki, J. E.; Strong, L. E.; Kiessling, L. L. *Chem. Biol.* **2000**, 7, 9-16.
- (4) Strong, L. E.; Kiessling, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6193-6196.
- (5) Owen, R. M.; Gestwicki, J. E.; Young, T.; Kiessling, L. L. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2293-2296.

はじめに

本号で特集する高分子合成用化合物

材料カテゴリー	内容	ページ
RAFT 剤	リビングラジカル重合に用いる RAFT 材料の一覧	7
ラジカル開始剤	代表的なラジカル開始剤	7
メタクリルアミドモノマー	代表的なメタクリルアミドモノマー	8
メタクリレートモノマー	代表的なメタクリレートモノマー	8
NMP 開始剤	ニトロキシドを介した重合 (NMP) に用いる開始剤	14
ビニルアミドモノマーおよび ビニルエステルモノマー	代表的なビニルアミドモノマーおよびビニルエステルモノマー	14
スチレンモノマー	代表的な官能性および置換スチレンモノマー	15
ATRP に用いられる配位子	ATRP 反応に必要な銅イオンと効果的に結合する配位子	22
ATRP 開始剤	ATRP による鎖末端官能性を持つポリマーの合成に利用する材料	23
ATRP に用いられる金属触媒	ATRP 重合に用いる銅(I)塩および銅(II)塩	23
アクリレートモノマー	代表的な単官能性および多官能性アクリレートモノマー	24
アクリルアミドモノマー	代表的なアクリルアミドモノマー	26
チオフェンモノマーおよび ピロールモノマー	代表的なチオフェンモノマーおよびピロールモノマー	30

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合



Graeme Moad*, Ezio Rizzardo, and San H. Thang
CSIRO Molecular and Health Technologies
Bayview Ave., Clayton, Victoria 3168, Australia
*Email: graeme.moad@csiro.au

はじめに

RAFT (可逆的付加開裂連鎖移動: Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 重合とは可逆的不活性化ラジカル重合 (RDRP: Reversible Deactivation Radical Polymerization) であり、ラジカル重合にリビング性を与えることのできる、より汎用的な方法の一つです¹⁻⁷。CSIRO (豪州連邦科学産業研究機構: The Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) においてこれまで行われた RAFT 重合の開発については、既報にてまとめてあります¹。RAFT 重合の利点を以下に挙げます。

- ラジカル重合で重合可能な大部分のモノマーの重合反応を制御できること。適用可能なモノマーには、(メタ) アクリレートや (メタ) アクリルアミド、アクリロニトリル、スチレン、ジエン、その他様々なビニル化合物が挙げられます。
- モノマーや溶媒中の保護されていない官能基 (例えば、OH、NR₂、COOH、CONR₂、SO₃H) に対する許容性の高さ。水またはプロトン性溶媒中で重合可能です。
- 反応条件の適用範囲が広いこと (例えば、バルク量の合成、有機溶媒または水溶液、エマルジョン、ミニエマルジョン、懸濁液)。
- 競合する技術と比較して、利用しやすく安価であること。

理想的なリビング重合では、反応初期に全てのポリマー鎖において重合反応が開始し、同じ反応速度で成長し、重合が続いていきます。すなわち、不可逆的連鎖移動や停止反応が存在しません。開始反応が成長反応と比較して速い場合には分子量分布は非常に狭くなり、また、反応系にさらにモノマーを追加することでポリマー鎖を伸ばすことができます。ラジカル重合では、ポリマー鎖の全てが同時に活性化することはありません。RAFT 重合のような RDRP において、リビング性が現れるのは、リビング鎖の大部分がドーマント型 (休止型) であるように、成長するラジカル種を可逆的に不活性化できる化合物が存在し、活性鎖とドーマント鎖との間に速い平衡が存在するためです (図 1)。

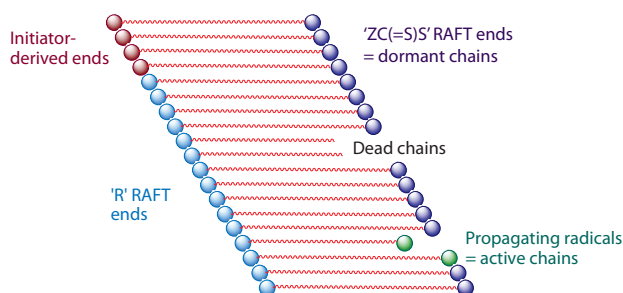


図 1. RAFT 重合の概略図⁴。ここに示した各タイプのポリマー鎖の数は、理想的な実験で期待される数には比例していません。平均すると、すべてのリビング鎖が同時に成長し、等しい鎖の長さになりますが、これはドーマント鎖末端と活性鎖末端との間の平衡が、成長反応に対して十分に速いためです。RAFT 剤は「ZC(=S)SR」で示しました。

このような反応条件下では、モノマーの転化が進むにつれて分子量は直線的に増加し、分子量分布を非常に狭くすることができます (図 2)。そして重合生成物の大部分は、ドーマント鎖から構成されます。

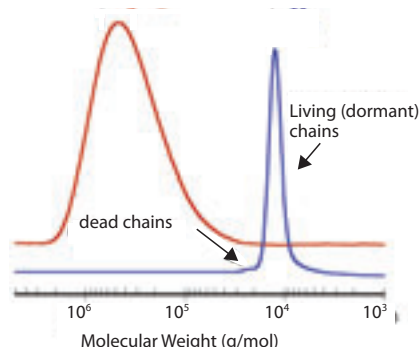
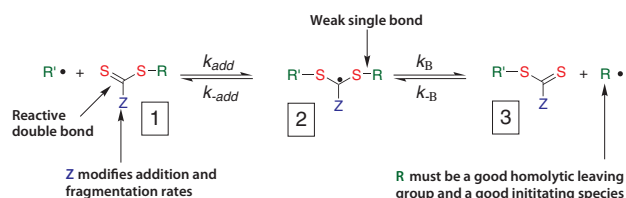


図 2. 同等の反応条件下における、スチレンの従来の重合法と RAFT 重合の典型的な分子量分布⁴

RAFT 重合における成長末端の活性化/不活性化のメカニズムをスキーム 1 に示しました。一般的なラジカル重合の素反応 (開始反応、成長反応、停止反応) の他に、RAFT 平衡に関連する反応が加わるのがポイントです。理想的な RAFT 重合では、RAFT 剤が連鎖移動剤として機能します。停止反応が、RAFT 反応によって抑制されるわけではありません。RAFT 重合はリビング特性を示す反応であるため、重合生成物中にチオカルボニルチオ基が残存し、ブロック共重合体や末端官能性ポリマーの合成に適した反応であるといえます。一方、着色などのために一部の応用にはチオカルボニルチオ基の除去や変換が必要となることがあります。これまでに末端基除去のための方法が多数報告されており、ポリマー合成に容易に取り入れることが可能です^{10,12-16}。



スキーム 1. 可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) のメカニズム

用いるモノマーと反応条件に適した RAFT 剤 (ZC(=S)SR) の選択が、RAFT 重合を成功させるためには不可欠です。ただしその選択は難しいものではありません。RAFT 剤の有効性は置換基 R と Z とにより決定され、その選択基準はすでに示されています (図 3)¹³。わずか 2 群の RAFT 剤のうち 1 群を用いることで大部分のモノマーの重合は十分に制御可能であり、重合の遅延を最小限にしながらも、高いリビング鎖の比率を達成できます。一方の RAFT 剤群は高活性なモノマー (MAM: more activated monomer)、例えばメタクリル酸メチル (MMA, Aldrich 製品番号 M55909)、メタクリル酸 (MAA, Aldrich 製品番号 155721)、ヒドロキシプロピルメタクリルアミド (HPMAM) といったメタクリル系、アクリル酸メチル (MA, Aldrich 製品番号 M27301)、アクリル酸 (Aldrich 製品番号 147230)、アクリルアミド (AM, Aldrich 製品番号 148660)、アクリロニトリル (AN, Aldrich 製品番号 320137) といったアクリル系、スチレン (St, SAJ 製品番号 28-5435) などに適しています。もう一方の RAFT 剤群は低活性なモノマー (LAM: less activated monomer)、例えば酢酸ビニル (VAc, Aldrich 製品番号 V1503)、N-ビニルピロリドン (NVP)、または N-ビニルカルバゾール (NVC) などに適しています。

最近、MAM と LAM の両方の重合を制御できる、切替え可能な RAFT 剤が報告されました^{8,9}。特別な末端官能性やポリマー構造が必要な場合は、他の RAFT 剤を使用することがあります^{10,11}。

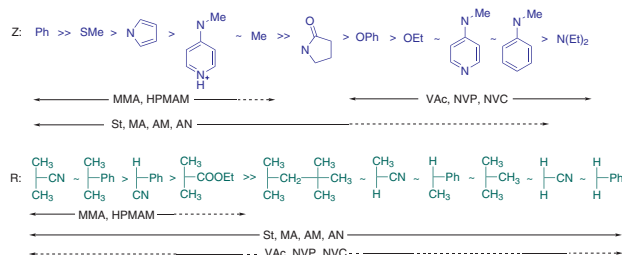


図 3. 様々な重合に適した RAFT 剤 (Z-C(=S)-S-R) の選択基準¹³。「Z」については左から右に向けて付加速度と移動定数が減少し、開裂速度は増加します。「R」については左から右に向けて、開裂速度が減少します。点線は制御が難しいこと (例えば、重合遅延や高分散度など) を示しています。

化合物と重合条件を適切に選択することで、RAFT 重合は十分に制御されたホモポリマーやグラジエントポリマー、ジブロックポリマー、トリブロックポリマー、星型ポリマーのほかに、マイクロゲルやポリマーブラシなどのより複雑な構造の高分子合成にも利用可能です。現在報告されている応用例は、新規な界面活性剤や分散剤、塗料、接着剤から、生体材料や膜、ドラッグデリバリー媒体、電場応答性 (電気活性) 材料、そしてナノテクノロジー関連の分野にまで渡っています。

「高活性なモノマー」(MAM) の RAFT 重合

トリチオカルボナート (Z=S-アルキル、例えば 4-6) を用いることで、MAM の重合反応において優れた制御が達成できています。この場合、Z は低揮発性なチオール系の構造であることが望まれます。芳香族ジチオエステル (Z=アリール、例えば 9、10) は RAFT 剤の中でも最も高活性なものであり、MAM の重合で一般的に用いられている化合物です¹²。しかし芳香族置換 RAFT 剤は、高濃度で使用した場合に重合を非常に遅くしてしまうことがあり、また加水分解やルイス酸による分解に対してより敏感です^{17,18}。加水分解が懸念される場合には、アルキル置換 RAFT 剤 (4-6) を用いてもよいでしょう。ビス(チオカルボニル)ジスルフィド 7 と 8 は、三級 RAFT 剤の前駆体として有用で、重合時に *in situ* で RAFT 剤を生成するためにも用いられます¹⁹。

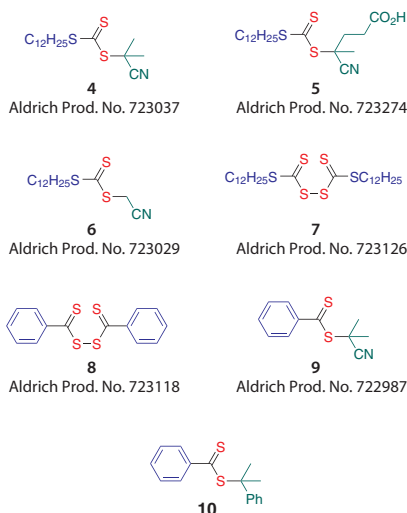


図 4. MAM に対して良好な重合制御特性を示す一連の RAFT 剤

R は、重合を効果的に再開し、成長ラジカルに対して良好なホモリシス型脱離基でなくてはなりません²⁰。また、R も重合再開において効果的、すなわち成長速度の点で迅速にモノマーに付加しなくてはなりません。例えばアクリレートやアクリルアミドの場合、R=シアノメチルである RAFT 剤 6 が適しています。メタクリレートの場合、「R」の選択は非常に重要です。例えば、4、5、9 のような R が三級シアノアルキル基である RAFT 剤は、最も効果的です。RAFT 反応の有用性を、以下のメタクリル酸メチル (MMA) の RAFT 重合例で説明します。高転化率 (80-100%) の MMA 重合を 90℃ で、1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile) 開始剤を用いて行い、また S-dodecyl S-(2-cyano-4-carboxy) but-2-yl trithiocarbonate 5 を約 60 倍の濃度範囲で用いました¹⁰。6 時間後に測定した分子量分布を図 5 に示します。得られた分子量は 2,600 から 125,000 の範囲で、これは RAFT 剤の濃度と使用した開始剤の濃度に基づいた予測とよく一致しています¹⁰。また、全てのサンプルで狭い分子量分布を示しています (PDI < 1.2)。

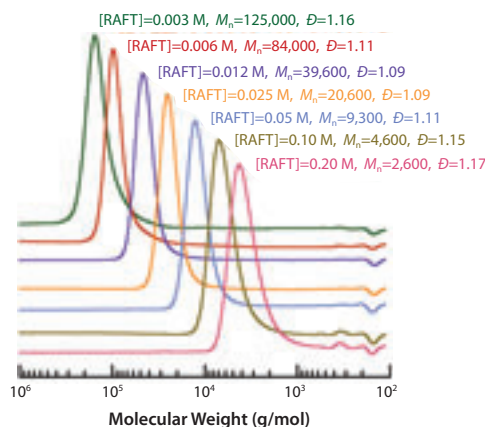


図 5. MMA (6.55 M ベンゼン溶液) の高転化率 RAFT 重合により生成した PMMA の分子量分布。1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile) (0.0018 M) を開始剤に用い、様々な濃度の RAFT 剤 5 を用いて、90℃ で 6 時間反応させた¹⁰。

「低活性なモノマー」(LAM)の RAFT 重合

低活性 RAFT 剤 ($Z = \text{NR}'_2$ (ジチオカルバメート)、 $Z = \text{OR}'$ (キサンタート、ザンテート)、 $\text{R}' = \text{アルキル}$ または アリール)を用いた場合も良好な重合反応の制御が可能です。高活性 RAFT 剤 ($Z = \text{R}$ (ジチオエステル) または SR (トリチオカルボナート)) では、LAM の重合を阻害してしまいます。この種類のモノマーの大部分は高い成長速度定数を持つため、 R 基の選択もまた非常に重要となります。**12** や **13** などの RAFT 剤では再開始反応が遅いので、重合に誘導期が存在することが多々あります。推奨する RAFT 剤に **11** があり、この RAFT 剤を用いた VAc の重合の例を表 **1** に示します⁷。

表 1. 酢酸ビニルの RAFT 重合⁷

Monomer (M)	RAFT Agent (M $\times 10^2$)	Initiator ^a (M $\times 10^3$)/ Conditions	Conv %	M _n ^b	M _n (calc) ^c	PDI
10.86	11 (4.98)	AIBN (61) / 60 °C 16 h	96	22,700	18,000	1.24
7.24	11 (5.06)	ACHN (28) / 75 °C 16 h	93	13,400	11,440	1.29
7.24	11 (10.06)	ACHN (28) / 75 °C 16 h	95	7,100	5,880	1.25

^aAIBN: 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (Aldrich Prod. No. 441090);

ACHN: 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile) (Aldrich Prod. No. 380210)

^bnumber average molecular weight in polystyrene equivalents.

^ccalculated molecular weight based on complete consumption of RAFT agent.

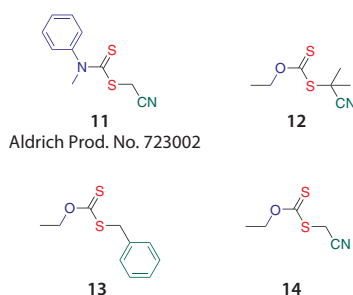
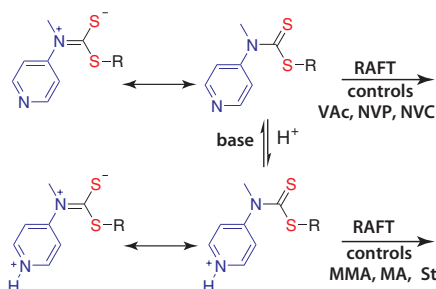


図 6. LAM に対して良好な重合制御を示す一連の RAFT 剤

切替え可能な RAFT 剤

我々は最近、刺激応答性の新規 RAFT 剤について報告しましたが、これは MAM と LAM の両方の重合で良好な制御を達成できる「切替え可能な」RAFT 剤であり、より狭い分子量分布を持つ polyMAM-*block*-polyLAM ポリマーのより簡便な合成が可能になりました⁹。たとえば、この 4-pyridinyl-*N*-methylthiocarbamate 誘導体を用いた手法による、PMMA-*block*-PVAc および PMA-*block*-PNVC の合成が行われています。この誘導体によって *N*-4-pyridinyl-*N*-methylthiocarbamates は、LAM の重合を効果的に制御でき (スキーム 2)、プロトン化された場合は、MAM の重合を効果的に制御できます⁹。



スキーム 2. pH を制御することで、LAM と MAM の両方の重合が可能な RAFT 剤

結論

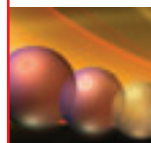
可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) は、ラジカル重合制御の最も重要な合成法の一つとして利用されるようになりました。RAFT は確実に汎用性があり、そしてラジカル重合が可能なモノマーの大部分に適用可能であることが明らかになっています。ただし、適切な反応条件の選択と併せて、モノマーに対して最適な RAFT 剤を選択することが、反応を行う上で非常に重要です。

References

- (1) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 379-410.
- (2) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 669-692.
- (3) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2008**, 49, 1079-1131.
- (4) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1133-1142.
- (5) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 1402-1472.
- (6) Moad, G.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Postma, A.; Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2000**, 49, 993-1001.
- (7) Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Thang, S. H. *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768, 278-96.
- (8) Benaglia, M.; Chen, M.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2009**, 42, 9384-9386.
- (9) Benaglia, M.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6914-6915.
- (10) Moad, G.; Chong, Y. K.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, 46, 8458-8468.
- (11) Moad, G.; Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2003**, 192, 1-12.
- (12) Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2007**, 40, 4446-4455.
- (13) Postma, A.; Davis, T. P.; Evans, R. A.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. *Macromolecules* **2006**, 39, 5293-5306.
- (14) Postma, A.; Davis, T. P.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. *Macromolecules* **2006**, 39, 5307-5318.
- (15) Postma, A.; Davis, T. P.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2005**, 38, (13), 5371-5374.
- (16) Chong, B.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 755-762.
- (17) Rizzardo, E.; Chen, M.; Chong, B.; Moad, G.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2007**, 248, 104-116.
- (18) Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2007**, 40, 9262-71.
- (19) Thang, S. H.; Chong, Y. K.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Rizzardo, E. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2435-8.
- (20) Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2256-2272.

RAFT 剤

Name	Structure	Description	Cat. No.
2-Cyano-2-propyl benzodithioate		RAFT agent for controlled radical polymerization; especially suited for the polymerization of methacrylate and methacrylamide monomers. Chain Transfer Agent (CTA)	722987-1G 722987-5G
4-Cyano-4-(phenylcarbo- thioylthio)pentanoic acid			722995-1G 722995-5G
2-Cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate		RAFT agent for controlled radical polymerization; especially suited for the polymerization of methacrylate, methacrylamide and styrene monomers. Chain Transfer Agent (CTA)	723037-1G 723037-5G
4-Cyano-4-[(dodecylsulfanyltio- carbonyl)sulfanyl]pentanoic acid			723274-1G 723274-5G
2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)- 2-methylpropionic acid		RAFT agent for controlled radical polymerization; especially suited for the polymerization of styrene, acrylate and acrylamide monomers. Chain Transfer Agent (CTA)	723010-1G 723010-5G
Cyanomethyl dodecyl trithiocarbonate			723029-1G 723029-5G
Cyanomethyl methyl(phenyl)car- bamodithioate		RAFT agent for controlled radical polymerization; especially suited for the polymerization of vinyl ester and vinyl amide monomers. Chain Transfer Agent (CTA)	723002-1G 723002-5G
Bis(thiobenzoyl) disulfide			723118-5G
Bis(dodecylsulfanyltiocarbonyl) disulfide		Precursor for the synthesis of RAFT agents for controlled radical polymerization.	723126-5G



可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合

ラジカル開始剤

ラジカル開始剤の全製品リストは sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。

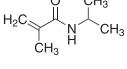
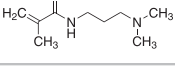
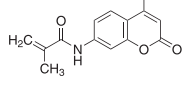
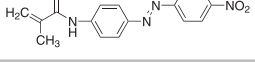
Name	Structure	Purity	Cat. No.
1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitrile), ACHN		98%	380210-25G 380210-100G
2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride, AAPH		97%	440914-25G 440914-100G
2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile), AIBN		≥98%	01-7220-2-25G-J 01-7220-5-500G-J
4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid), ACVA		≥98.0%	11590-25G 11590-100G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

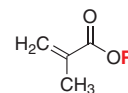
メタクリルアミドモノマー

メタクリルアミドモノマーの全製品リストは sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Cat. No.
Methacrylamide		98%	109606-5G 109606-250G 109606-500G
N-Isopropylmethacrylamide		97%	423548-25G
N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamide		99%	409472-250ML 409472-1L
7-[4-(Trifluoromethyl)coumarin]methacrylamide		98%	566225-500MG
Disperse Orange 3 methacrylamide		-	595845-1G

メタクリレートモノマー

メタクリレートモノマーの全製品リストは sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。



単官能性メタクリレートモノマー

Name	R Group	Purity	Additive	Cat. No.
Sodium methacrylate	*-Na	99%	-	408212-50G 408212-250G
Methacrylic acid	*-H	99%	monomethyl ether hydroquinone 250 ppm as inhibitor	155721-5G 155721-100G 155721-500G
Methyl methacrylate	*-CH ₃	99%	monomethyl ether hydroquinone 10-100 ppm as inhibitor	M55909-25ML M55909-500ML M55909-1L M55909-2L
Ethyl methacrylate	*-CH ₂ CH ₃	99%	monomethyl ether hydroquinone 15 ppm as inhibitor	234893-100ML 234893-500ML 234893-1L
2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate	*-CH ₂ CF ₃	99%	-	373761-25G
Butyl methacrylate	*-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	99%	monomethyl ether hydroquinone 10 ppm as inhibitor	235865-5ML 235865-100ML 235865-1L
Hexyl methacrylate	*-CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	98%	-	462373-500G 462373-1KG
Lauryl methacrylate	*-CH ₂ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	96%	-	291811-100ML 291811-500ML
Stearyl methacrylate	*-CH ₂ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	-	monomethyl ether hydroquinone 300-500 ppm as inhibitor	411442-250ML 411442-1L

Name	R Group	Purity	Additive	Cat. No.
tert-Butyl methacrylate		98%	monomethyl ether hydroquinone 200 ppm as inhibitor	463353-100ML 463353-250ML
Isobutyl methacrylate		97%	monomethyl ether hydroquinone ≤15 ppm as inhibitor	169919-1L
2-Ethylhexyl methacrylate		98%	monomethyl ether hydroquinone ~50 ppm as stabilizer	290807-25ML 290807-1L
2-Hydroxyethyl methacrylate		≥99%	monomethyl ether hydroquinone ≤50 ppm as inhibitor	477028-25ML 477028-100ML
2-Hydroxyethyl methacrylate		97%	monomethyl ether hydroquinone 200-220 ppm as inhibitor	128635-500G 128635-1KG
Hydroxypropyl methacrylate		97%	monomethyl ether hydroquinone 250-350 ppm as inhibitor	268542-100ML 268542-1L
2-Aminoethyl methacrylate hydrochloride		90%	-	516155-5G 516155-25G
2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate		98%	monomethyl ether hydroquinone 2,000 ppm as inhibitor	234907-100ML 234907-1L
2-(Diethylamino)ethyl methacrylate		99%	phenothiazine 100 ppm as inhibitor	408980-250ML 408980-1L
2-Isocyanatoethyl methacrylate		98%	BHT <0.1% as inhibitor	477060-5ML 477060-50ML
Allyl methacrylate		98%	monomethyl ether hydroquinone 50-185 ppm as inhibitor	234931-100ML 234931-500ML
Glycidyl methacrylate		97%	monomethyl ether hydroquinone 100 ppm as inhibitor	151238-100G 151238-500G
Furfuryl methacrylate		97%	monomethyl ether hydroquinone 200 ppm as inhibitor	411760-25ML 411760-100ML
Benzyl methacrylate		96%	monomethyl ether hydroquinone 50 ppm as inhibitor	409448-250ML 409448-1L
Cyclohexyl methacrylate		≥97%	monomethyl ether hydroquinone ~60 ppm as inhibitor	408964-100ML 408964-250ML
3-Sulfopropyl methacrylate potassium salt		98%	-	251658-100G 251658-500G
Isobornyl methacrylate		-	MEHQ 150 ppm as inhibitor	392111-100ML 392111-500ML 392111-1L
Glycosyloxyethyl methacrylate solution, 5% (w/v) in ethanol		-	-	659576-25ML
Ferrocenylmethyl methacrylate		95%, NMR	Ionol® 46 (Raschig GmbH) as inhibitor	700479-1G
2-(Trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate		96%	-	347485-25G 347485-100G
3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate		98%	-	440159-100ML 440159-500ML

多官能性メタクリレートモノマー

Name	R Group	Purity	Additive	Cat. No.
Phosphoric acid 2-hydroxyethyl methacrylate ester	$\begin{array}{l} \text{R}' = \text{---H} \\ \text{and/or} \\ \text{R}' = \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \end{array}$	-	MEHQ 700-1000 ppm	695890-100ML 695890-250ML
1,4-Butanediol dimethacrylate	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	95%	monomethyl ether hydroquinone 100 ppm as inhibitor	234958-100G 234958-500G
1,6-Hexanediol dimethacrylate	$\text{---CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	-	hydroquinone 100 ppm as inhibitor	411736-100ML
Glycerol dimethacrylate, mixture of isomers	$\begin{array}{l} \text{R}' = \text{H or } \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{OR}' \end{array}$	85%	monomethyl ether hydroquinone 200 ppm as inhibitor	436895-100ML 436895-500ML
Diurethane dimethacrylate, mixture of isomers	$\begin{array}{l} \text{R}' = \text{H or CH}_3 \text{ (} \sim 1:1 \text{)} \\ \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array}$	-	topanol 225 ppm $\pm$ 25 ppm as inhibitor	436909-100ML 436909-500ML
Trimethylolpropane trimethacrylate	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	-	monomethyl ether hydroquinone 175 ppm as inhibitor	246840-100G 246840-500G



Aldrich Materials Science —

「高分子材料」ウェブサイト www.sigma-aldrich.com/polymer-jp

- 3,000品目以上のモノマー・ポリマーを構造別に分類
- 高分子関連用語集や代表的な高分子の物性表
- 光重合開始剤の吸収スペクトルやラジカル重合開始剤の物性表

など多数掲載。

We focus on Materials so *you can focus on results.*

sigma-aldrich.com
SIGMA-ALDRICH

ニトロキシドを介したラジカル重合（NMP）： 市販の開始剤を用いたブロック共重合体合成



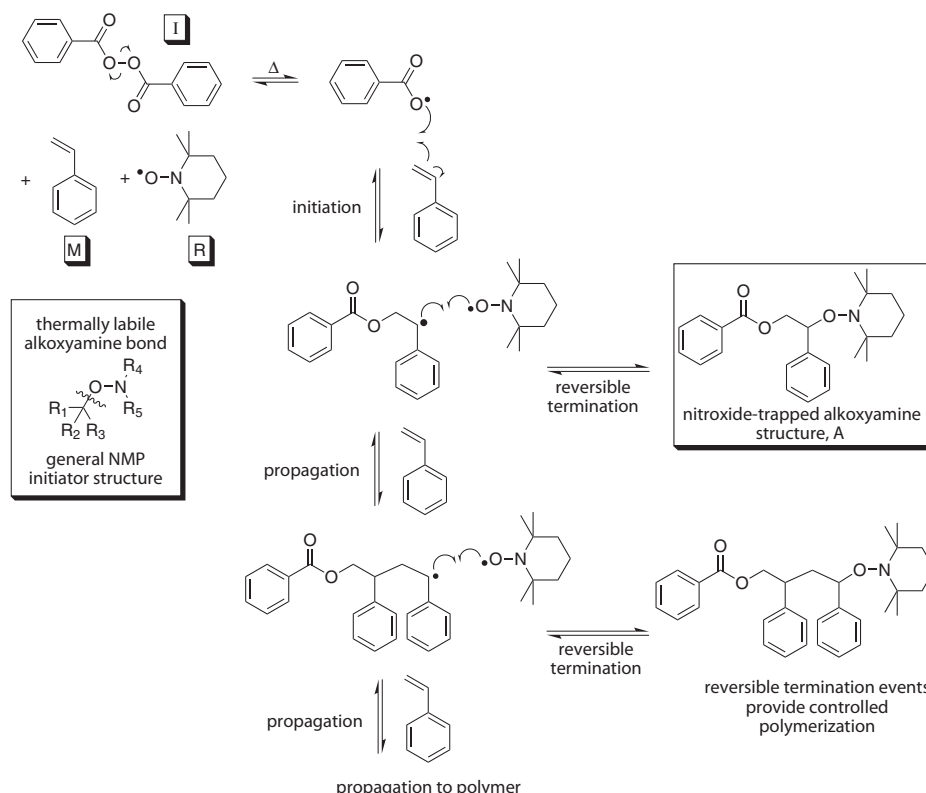
Nam S. Lee and Karen L. Wooley*

Departments of Chemistry and Chemical Engineering
Texas A&M University
P.O. Box 30012, 3255 TAMU, College Station, TX 77842-3012
*Email: wooley@chem.tamu.edu

はじめに

精密ラジカル重合は、高分子のサイズや構造、組成、アーキテクチャの優れた制御と実験上の利便性とを兼ね備えた、高分子化学の研究になくてはならない反応です。1990年代半ばに見出されたラジカル重合は複合ポリマーの作製を容易にし、ナノサイエンスとナノテクノロジーの分野を大きく進展させました。つまり、この複合ポリマーは、サイズや形態、官能基の位置選択的配位などの、パラメーターが予測可能な機能性ナノ構造のビルディングブロックとなります。この特に優れた重合制御は、ラジカル濃度と反応性を調整する可逆

的停止反応に基づいています。この種の重合のリビング特性によって、制御された分子量や狭い分子量分布を持つポリマーの合成が可能になるだけでなく、さらに、異なる種類のモノマーを用いて分子鎖を成長させることで、マルチブロック共重合体を得ることができます。ニトロキシドを介したラジカル重合（NMP: Nitroxide-Mediated radical Polymerization）は、このような制御されたラジカル重合反応の一つですが、その他の代表的な例には、原子移動ラジカル重合（ATRP）や可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合があります。NMPはその簡便さが最大の利点であり、外部ラジカル源や金属触媒がなくても、熱的に重合が開始します。**スキーム 1**に示したように、NMPはラジカル開始剤（I）とモノマー（M）、そして中間ラジカル種をトラップするニトロキシドラジカル（R）の組み合わせを必要とします。例えば、過酸化ベンゾイル（SAJ 製品番号 03-1565）の熱的ホモリシスによって、スチレンモノマーの重合を開始できるラジカルが生成します。成長反応がポリマー鎖を伸長し続けると同時に、熱的に不安定（labile）なアルコキシアミン類を生成するニトロキシドラジカルとの反応を含んだ可逆的停止反応が、反応性ラジカル種の量を調整し、その結果、重合の制御が可能となります。ここで重要なことは、安定なニトロキシドラジカルは可逆的停止反応を起こすことはあっても、重合を開始することはないということです。



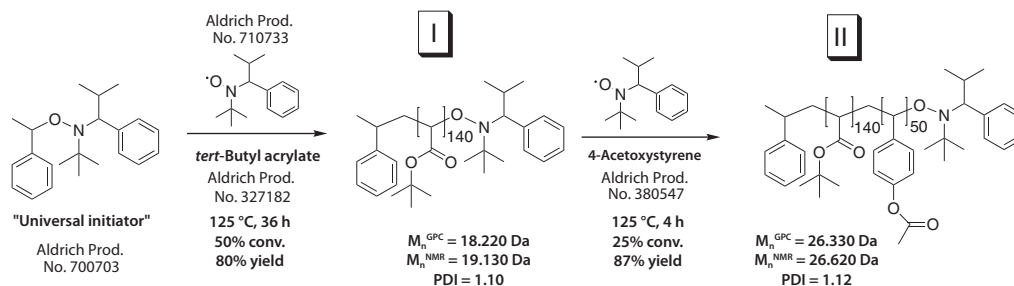
スキーム 1. NMP の反応機構。過酸化ベンゾイル開始剤（I）で開始され、TEMPO ニトロキシドラジカル（R）を介したスチレンモノマー（M）の重合を表しています。また、アルコキシアミンをベースとする単一分子 NMP 開始剤の一般構造も示しました。

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

NMP に関する飛躍的な進歩の一つに、単一の分子から、重合を開始する反応性ラジカルと、反応を媒介する安定ニトロキシドラジカルの両方を供給することの可能なアルコキシアミンの単離があります¹。初期の NMP では、ニトロキシドは別のラジカル源で開始されたポリマー鎖を可逆的に停止する添加剤として用いていました²。過酸化ベンゾイルで開始されたスチレニルラジカル (スキーム 1 の構造 A) をトラップするために TEMPO を用いることで、狭い分子量分布を保持しながら、分子量の調整と構造の明確な末端基の付与、そしてブロック共重合体の合成も可能であることを Hawker は示しました。その後、彼は汎用開始剤 (Universal Initiator) を開発し³、

世界中の研究室で応用されています。この汎用開始剤を利用する上での主な欠点はその合成の困難さにありましたが、今日、この開始剤は Aldrich から市販されているため、NMP 研究を活性化すると期待されます。我々は水中での両親媒性ブロック共重合体の自己組織化によるナノスケール物質の構築のために、汎用開始剤 (Aldrich 製品番号 700703) を、5 当量パーセント未満の対応するニトロキシド (重合中にポリマー末端の成長をキャッピングしやすくするために添加) 存在下で使用し⁴、制御された分子量と狭い分子量分布を持つ両親媒性ジブロック共重合体前駆体 (I) と poly(*tert*-butylacrylate)-*b*-poly(4-acetoxystyrene) (II) を合成しました (スキーム 2)。



スキーム 2. 汎用 NMP 開始剤を用いた poly(*tert*-butyl acrylate) (I) の合成と、poly(*tert*-butyl acrylate)-*b*-poly(4-acetoxystyrene) (II) の合成。

ポリ(アクリル酸 *t*-ブチル)₁₄₀ (I) の合成

¹H NMR と ¹³C NMR スペクトルは、溶液としてそれぞれ 300 MHz および 75 MHz で測定し、溶媒プロトン基準としました。加熱乾燥した 50 mL シュレンクフラスコに磁気攪拌子を入れ、窒素雰囲気下、室温で *N*-*tert*-butyl-*N*-(2-methyl-1-phenylpropyl)-*O*-(1-phenylethyl)hydroxylamine (124 mg, 0.381 mmol, Aldrich 製品番号 700703)、2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (4.19 mg, 0.019 mmol, Aldrich 製品番号 710733)、*tert*-butyl acrylate (10.16 g, 79.6 mmol, Aldrich 製品番号 327182) を加えました。反応フラスコを密封して室温で 10 分間攪拌し、反応混合物の凍結脱気を 3 回繰り返しました。最後の脱気後、反応混合物を室温に戻して 10 分間攪拌してから、あらかじめ加熱しておいた 125 °C のオイルバスに浸漬して重合を開始しました。36 時間後 (転化率の速度論データは図 1)、¹H NMR 分析によって 50% のモノマー転化率に達したことを確認しました (図 3)。反応フラスコを液体窒素にすばやく浸漬することで重合を停止しました。反応混合物を THF (Aldrich 製品番号 401757) に溶解し、H₂O/MeOH (v:v, 1:4) を用いた沈殿精製を 3 回行うことで、PtBA (I) を白色粉末として得ました (4.1 g, モノマー転化率を基準にして 80% の収率。 $M_n^{NMR} = 19,130$ g/mol, $M_n^{GPC} = 18,220$ g/mol, PDI = 1.10。 ¹H NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ 1.43 (br, 1290 H), 1.80 (br, 70 H), 2.21 (br, 160 H), 7.14-7.26 (m, 10 H)。 ¹³C NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ 28.4, 36.5, 38.0, 42.5, 80.9, 174.4)。 GPC データは図 2 に示しました。

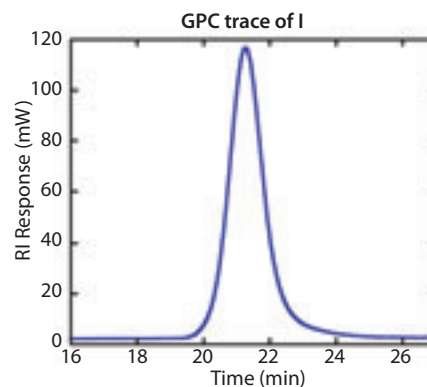


図 2. I の分子量分布。 $M_n = 18,220$ g/mol, PDI = 1.10。

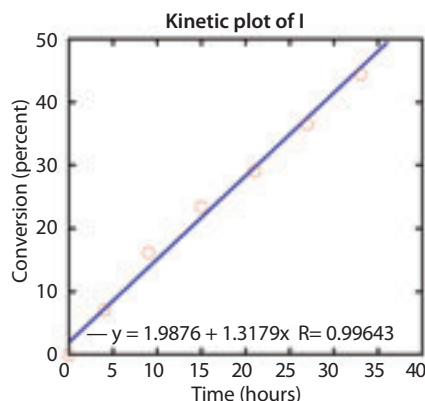


図 1. モノマー転化率 (パーセント) と反応時間の関係。

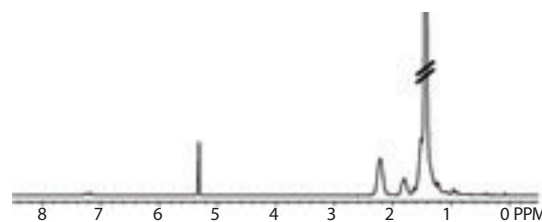


図 3. I の ¹H NMR スペクトル。

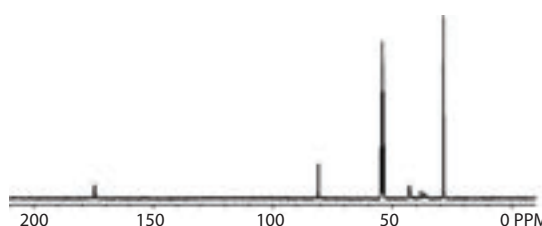


図 4. I の ¹³C NMR スペクトル。

ポリ(アクリル酸 *t*-ブチル)₁₄₀-*b*-ポリ(アセトキシスチレン)₅₀ (II) の合成

¹H NMR と ¹³C NMR スペクトルは、溶液としてそれぞれ 300 MHz および 75 MHz で測定し、溶媒プロトンを基準としました。加熱乾燥した 50 mL シュレンクフラスコに磁気攪拌子を入れ、窒素雰囲気下、室温で PtBA (I) (124 mg、0.381 mmol)、2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (4.19 mg、0.019 mmol)、4-acetoxystyrene (10.16 g、79.6 mmol、**Aldrich 製品番号 380547**) を加えました。反応フラスコを密封して室温で 10 分間攪拌し、反応混合物の凍結脱気を 3 回繰り返しました。最後の脱気後、反応混合物を室温に戻して 10 分間攪拌してから、あらかじめ加熱しておいた 125℃ のオイルバスに浸漬して重合を開始しました。4 時間後 (転化率の速度論データは図 5)、¹H NMR 分析によって 25% のモノマー転化率に達したことを確認しました (図 7)。反応フラスコを液体窒素にすばやく浸漬することで重合を停止しました。反応混合物を THF に溶解し、H₂O/MeOH (v/v, 1:4) を用いた沈殿精製を 3 回行うことで、PtBA-*b*-PAS (II) を白色粉末として得ました (4.62 g、モノマー転化率を基準にして 87% の収率。 $M_n^{NMR} = 26,620$ g/mol, $M_n^{GPC} = 26,330$ g/mol, PDI = 1.12。 ¹H NMR (CD₂Cl₂, ppm): δ 1.43 (br, 1500 H), 1.80 (br, 100 H), 2.21 (br, 290 H), 6.36-6.82 (m, 190 H), 7.14-7.26 (m, 10 H)。 ¹³C NMR (CD₂Cl₂, ppm, 図 8): δ 21.5, 28.4, 36.5, 38.0, 40.5, 42.6, 80.9, 121.8, 128.9, 143.0, 149.4, 169.7, 174.7。)。 GPC データは図 6 に示しました。

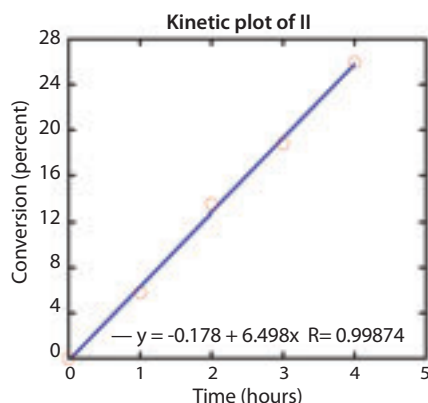


図 5. モノマー転化率 (パーセント) と反応時間の関係。

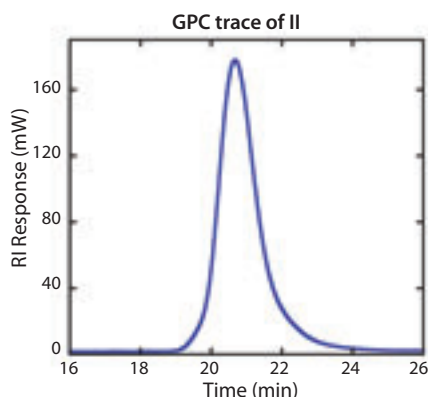


図 6. II の分子量分布。 $M_n = 26,330$ g/mol、PDI = 1.12。

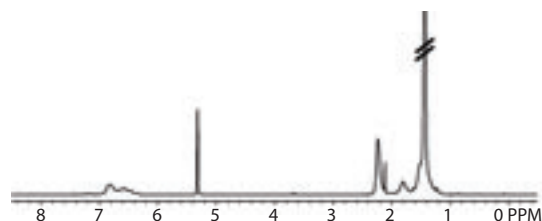


図 7. II の ¹H NMR スペクトル。

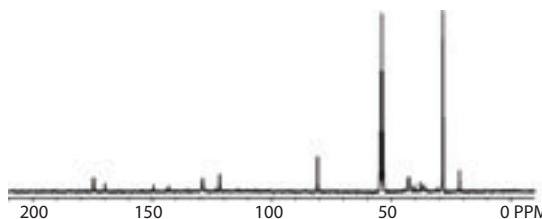


図 8. II の ¹³C NMR スペクトル。

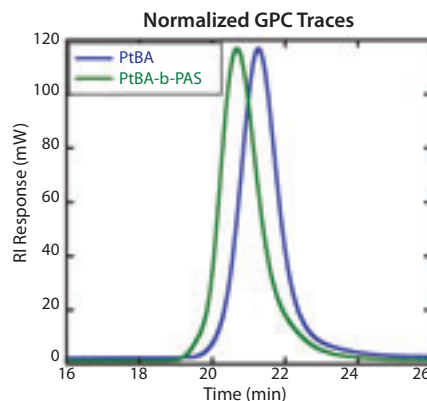


図 9. 正規化した GPC 曲線。ポリマー I および II の分子量分布を示しています。

結論

汎用 NMP 開始剤 (**Aldrich 製品番号 700703**) を用いる、制御された分子量と低い PDI を有する両親媒性ジブロック共重合体前駆体の簡易な合成法を示しました。この手法は、通常のラジカル重合を行う以上の特別な器具や技術を必要とせず、必要なのは対応するニトロキシド (**Aldrich 製品番号 710733**) を合成することだけです。最終的に得られたブロック共重合体は沈殿精製により過剰のモノマーを除去し、脱保護しました。このブロック共重合体が形成する水中での超分子集合体のナノ構造の形態とサイズは、ポリマーブロックの長さとは各ブロック長の比率に影響されますが、汎用 NMP 開始剤を用いた重合反応によって精密に制御することができます。この反応系は単純であることから、NMP が応用の幅を劇的に広げることが期待されます。

謝辞

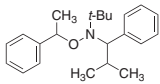
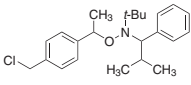
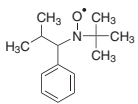
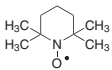
本物質は、米国国立衛生研究所の米国心臓、肺、血液研究所 (National Heart Lung and Blood Institute) における Program of Excellence in Nanotechnology (HL080729) の援助による研究を基にしています。N. S. Lee は、ACS Division of Organic Chemistry Graduate Fellowship 2008-2009 を通じた GlaxoSmithKline の支援に感謝いたします。

References

- (1) Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185.
- (2) Moad, G.; Solomon, D. H.; Johns, S. R.; Willing, R. I. *Macromolecules* **1982**, *15*, 909; Rizzardo, E. *Chem. Aust.* **1987**, *54*, 32; Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
- (3) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904.
- (4) Lee, N. S.; Li, Y.; Ruda, C. M.; Wooley, K. L. *Chem. Commun.* **2008**, *42*, 5339.

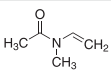
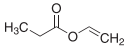
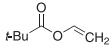
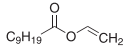
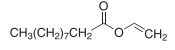
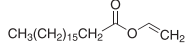
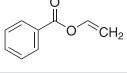
NMP 開始剤

ラジカル開始剤の全製品リストは sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。

Name	Structure	Description	Cat. No.
<i>N</i> -tert-Butyl- <i>N</i> -(2-methyl-1-phenylpropyl)- <i>O</i> -(1-phenylethyl)hydroxylamine		Universal alkoxyamine initiator for nitroxide-mediated living radical polymerization (NMP initiator). Particularly useful for synthesis of styrene and acrylate polymers and co-polymers.	700703-250MG 700703-1G
<i>N</i> -tert-Butyl- <i>O</i> -[1-[4-(chloromethyl)phenyl]ethyl]- <i>N</i> -(2-methyl-1-phenylpropyl)hydroxylamine		Functional alkoxyamine initiator for nitroxide-mediated living radical polymerization (NMP initiator). Particularly useful for synthesis of styrene and acrylate polymers and co-polymers.	711268-250MG
2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide		Stable nitroxide radical useful in controlling living radical polymerizations	710733-250MG 710733-1G
TEMPO, 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy		Stable nitroxide radical useful in controlling living polymerizations	426369-1G 426369-5G

ビニルアミドモノマーおよびビニルエステルモノマー

モノマーの全製品リストは sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Additive	Cat. No.
<i>N</i> -Vinylformamide		98%	4-Hydroxy-TEMPO 25-55 ppm as stabilizer	447331-100ML 447331-500ML
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -vinylacetamide		98%	-	255130-100ML 255130-500ML
Vinyl propionate		98%	monomethyl ether hydroquinone <100 ppm as inhibitor	401714-500ML
Vinyl pivalate		99%	monomethyl ether hydroquinone 6-15 ppm as stabilizer	124400-250ML 124400-1L
Vinyl neodecanoate, mixture of isomers		-	monomethyl ether hydroquinone 5 ppm as inhibitor	134481-1L
Vinyl decanoate		95%	-	411795-10G
Vinyl stearate		95%	-	436208-50G 436208-250G
Vinyl benzoate		≥99%	hydroquinone 20 ppm as stabilizer	403091-100ML 403091-500ML

スチレンモノマー

モノマーの全製品リストは sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。

官能性スチレンモノマー

Name	Structure	Purity	Additive	Cat. No.
α-Bromostyrene		90%	-	292273-5G 292273-5G
2-Bromostyrene		97%	-	132683-1G 132683-5G
3-Bromostyrene		97%	3,5-di- <i>tert</i> -butylcatechol 0.1% as inhibitor	132675-5G
4-Bromostyrene		98%	3,5-di- <i>tert</i> -butylcatechol 0.1% as inhibitor	124141-10G 124141-25G
2-Chlorostyrene		97%	hydroquinone 0.1% as stabilizer	160679-5G 160679-25G
3-Chlorostyrene		98%	3,5-di- <i>tert</i> -butylcatechol 0.1% as stabilizer	C71009-1G
4-Chlorostyrene		97%	4- <i>tert</i> -butylcatechol 500 ppm as inhibitor	C71203-10G C71203-50G
4-Chloro-α-methylstyrene		98%	<i>tert</i> -butylcatechol 100 ppm as stabilizer	C57200-25G
2,6-Dichlorostyrene		99%	-	D74509-2.5G D74509-10G
4-Vinylbenzyl chloride		90%	<i>tert</i> -butylcatechol 500 ppm as inhibitor nitroparaffin 500 ppm as inhibitor	436887-25ML 436887-100ML
Vinylbenzyl chloride	 Mixture of isomers	97%	<i>tert</i> -butylcatechol 50-100 ppm as inhibitor nitromethane 700-1100 ppm as inhibitor	338729-25G 338729-100G
2-Isopropenylaniline		≥98%	-	194212-5G 194212-25G
3-Vinylaniline		97%	-	560839-1G 560839-5G
4-Vinylaniline		97%	-	536180-1G 536180-5G
N,N-Dimethylvinylbenzyl-amine, mixture of isomers		97%	-	476382-10G
3-Vinylbenzoic acid		96%	-	523089-5G
4-Vinylbenzoic acid		97%	-	254738-1G 254738-5G
3-Isopropenyl-α,α-dimethylbenzyl isocyanate		95%	-	361771-250ML 361771-1L

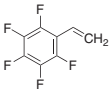
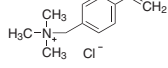
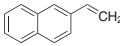
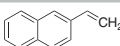
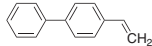
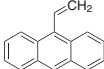
ニトロキシドを介したラジカル重合 (NMP)

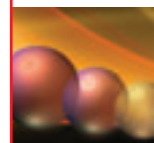
バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

置換スチレンモノマー

Name	Structure	Purity	Additive	Cat. No.
α -Methylstyrene		99%	<i>p</i> -tert-butylcatechol 15 ppm as inhibitor	M80903-5ML M80903-100ML M80903-1L
Methylstyrene		99%	4-tert-butylcatechol ≤50 ppm as stabilizer	522864-250ML 522864-1L
3-Methylstyrene		99%	3,5-di-tert-butylcatechol 0.1% as inhibitor	184675-5G
4-Methylstyrene		96%	3,5-di-tert-butylcatechol as inhibitor	M80806-10ML M80806-100ML M80806-500ML
1,3-Diisopropenylbenzene		97%	-	255173-250ML 255173-1L
2,4-Dimethylstyrene		97%	tert-butylcatechol 100 ppm as inhibitor	262633-5G
2,5-Dimethylstyrene		99%	-	361135-5G
2,4,6-Trimethylstyrene		95%	tert-butylcatechol <0.05% as inhibitor	259780-5G
4-tert-Butylstyrene		93%	tert-butylcatechol 100 ppm as inhibitor	523933-250ML 523933-1L
4-Vinylanisole		97%	-	141003-5G 141003-25G
4-Acetoxystyrene		96%	MEHQ 200-300 ppm as inhibitor	380547-5ML 380547-25ML
4-tert-Butoxystyrene		99%	4-tert-butylcatechol 200 ppm as inhibitor	455644-50ML
3,4-Dimethoxystyrene		-	hydroquinone 1% as inhibitor	154466-5G 154466-10G
2-Fluorostyrene		98%	-	290505-5G
3-Fluorostyrene		97%	-	219452-1G
4-Fluorostyrene		99%	tert-butylcatechol as inhibitor	155799-1G 155799-10G
2-(Trifluoromethyl)styrene		99%	4-tert-butylcatechol 0.1% as inhibitor	369594-1G
3-(Trifluoromethyl)styrene		99%	4-tert-butylcatechol as inhibitor	366692-1G
4-(Trifluoromethyl)styrene		98%	4-tert-butylcatechol 0.1% as inhibitor	369608-1G
2,6-Difluorostyrene		99%	4-tert-butylcatechol 0.25% as inhibitor	374407-1G

Name	Structure	Purity	Additive	Cat. No.
2,3,4,5,6-Pentafluorostyrene		99%	<i>p</i> -tert-butylcatechol 0.1% as inhibitor	196916-25G
3-Nitrostyrene		96%	-	N26601-2.5G N26601-10G
(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride		99%	-	458694-100G 458694-250G
2-Vinylnaphthalene		98%	-	453870-1G
2-Vinylnaphthalene		95%	-	V2909-5G V2909-25G
4-Vinylbiphenyl		-	-	V1805-1G V1805-10G
9-Vinylanthracene		97%	-	V1708-1G V1708-5G





Material Matters™

材料科学研究のためのAldrich季刊テクニカルニュースレターです。
世界第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します。

We focus on Materials so *you can focus on results.*

定期送付のお申し込みは
www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp まで。



sigma-aldrich.com
SIGMA-ALDRICH®

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

ATRP：機能性ポリマーを自在に合成するための配位子と開始剤

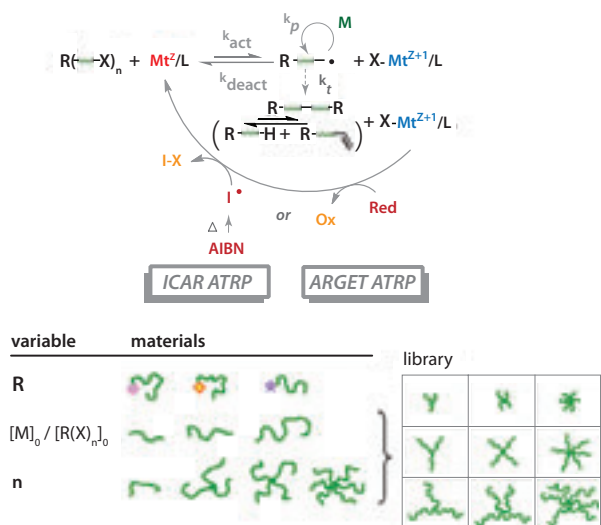


Wojciech Jakubowski, Nicolay V. Tsarevsky, Patrick McCarthy*,
Krzysztof Matyjaszewski

ATRP Solutions, Inc.
166N. Dithridge Street, Suite G4, Pittsburgh, PA 15213
*Email: pmccarthy@atrp-solutions.com

はじめに

原子移動ラジカル重合 (ATRP: Atom Transfer Radical Polymerization)¹⁻⁴ は最も成功した合成技術の一つであり、所定の分子量と狭い分子量分布、そして高い鎖末端官能基率を有するポリマーの作製に用いられています (スキーム 1)。ATRP による分子アーキテクチャのこれまでにない優れた制御の実現により、系統的なポリマーライブラリーを作製することができるようになりました⁵。その例として、スキーム 1 に星型ポリマーのライブラリーを示しました。横の段にあるポリマーはそれぞれ同じアーム数を持ち、縦の列にあるポリマーはそれぞれ同じアーム数を持っています。このようなライブラリーにより、ポリマー構造と物理的性質や機能性との関連性を理解するための重要な情報が得られます。



スキーム 1. ATRP 反応の概略 (上) と星型ポリマーライブラリーの例 (下)。

ATRP で用いられる触媒

ATRP は金属錯体を用いる触媒反応であり、その錯体中の遷移金属 Mt は 2 種類の異なる酸化状態をとることができます。低原子価金属錯体 Mt^I/L (L は配位子) は ATRP 開始剤 (ハロゲン化アルキル、 RX) と反応して、ラジカル $R^\cdot$ と、ハロゲン化物アニオンが配位した高原子価金属錯体 $X-Mt^{II+1}/L$ とを生成します。これは活性化と呼ばれる反応過程で、速度定数 k_{act} で進行します。高原子価の錯体は、ハロゲン原子のラジカルへの逆反応によってハロゲン化アルキルを放出し、低原子価金属錯体が再び生成します。ラジカルはモノマー M と反応 (成長速度定数 k_p のポリマー生成)、またはラジカル同士で反応 (速度定数 k_t の停止反応)、あるいは $X-Mt^{II+1}/L$ と反応 (速度定数 k_{deact} を持つ不活性化) する可能性があります。最後の不活性化過程が、ATRP と従来のラジカル重合の大きな違いであり、ハロゲンで終端されたポリマーのドーマント種は、 Mt^I/L との反応で再活性化が可能です。不活性化反応が十分に進行し (すなわち k_{deact} の値が大きい場合)、かつ、ハロゲン化アルキル開始剤の適切な選択によって全てのポリマー鎖において短時間のうちに反応が開始された場合、得られるポリマーは狭い分子量分布を持ちます。加えて、迅速な重合を確実に行うためには、ATRP 平衡定数 K_{ATRP} と呼ばれる k_{act}/k_{deact} の比が大きな高活性触媒を用いることが推奨されます。速度定数 k_{act} と k_{deact} は、遷移金属と配位子の両方に影響されます。様々な反応媒体やモノマーを用いた ATRP における活性触媒を、論理的に選択する基準が明らかになっています^{2,6}。

様々な金属や配位子が ATRP の優れた触媒として利用されていますが、実際に使用される触媒はほとんどの場合、銅 (2 種類の酸化状態は Cu^I と Cu^{II}) と窒素含有配位子とをベースとする触媒です。古典的 ATRP の難点の一つは、大量の触媒を使うことです⁴。得られたポリマーは分子量分布の制御や鎖末端の官能基制御の点では十分ですが、触媒を除去するために面倒な精製が必要です。様々な触媒除去方法が開発されていますが^{2,7}、この余分な精製工程は、最終生成物を得るためにより長い時間と廃棄物の発生を伴うため、この二点が ATRP で合成した材料のコストを増加させていました。しかし、tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me_6TREN , Aldrich 製品番号 723142) や tris(2-pyridylmethyl)amine (TPMA, Aldrich 製品番号 723134) といった配位子を用いることでその改善が図られています (図 1)。これらの配位子は、ARGET (Activators ReGenerated by Electron Transfer)^{8,9} と、ICAR (Initiators for Continuous Activator Regeneration)¹⁰ と呼ばれる新しい方法で使用され、触媒量をわずか数 ppm、多くの場合は一桁の ppm にまで抑えることができます。ちなみに従来の ATRP では、1,000 ~ 10,000 ppm の触媒が使用されていました。数々の用途に対して、この新しい反応系を用いることで残留銅触媒を残したままでも無色の最終生成物を得ることができます。いずれの手法も還元剤を使用し、ICAR ATRP では AIBN¹⁰ のようなラジカル開始剤、ARGET ATRP では tin(II) ethylhexanoate (Aldrich 製品番号 S3252)^{8,9,11-13}、アスコルビン酸¹⁴、グルコース⁹、ヒドラジン¹⁰、または $Cu(0)$ ¹⁵ が用いられます。これら還元剤によって低原子価金属錯体の再生が可能となり、「安定ラジカル効果 (persistent radical effect)」と呼ばれるプロセスによるラジカル停止反応の結果、低原子価錯体は通常、不可逆的に高原子価錯体に変換されることになります¹⁶。

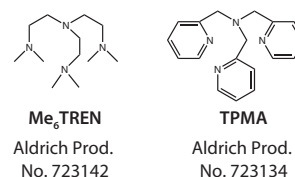


図 1. ppm 量の触媒を用いる、銅を介した ATRP 用配位子の例。

ARGET および ICAR-ATRP 反応を用いることで触媒量を 1,000 分の 1 未満に削減でき、得られるポリマーは白色または無色です。また、これら方法によって、十分に制御されたブロック共重合体¹²、高分子量ポリマー^{11,17}、高度に鎖末端官能基制御されたポリマー¹¹、様々な分子量分布を持つポリマー¹⁸の作製も可能です。加えて、ARGET および ICAR-ATRP の重合制御は、過剰の還元剤の存在下でもほんのわずかしかな影響されないため、還元剤を十分に加えれば、ある程度の量の空気存在下でも問題なく反応を行うことが可能です¹³。実験を行うに当たって脱酸素の必要はなく、ラバーセプタム付きのフラスコや単なる広口びんでも反応が可能です。当研究室では、脱酸素をまったく行わずに、これら容器中のひとつに表面修飾したウエハーを入れて、ブロック共重合体ブラシを含む非常に密集したポリマーブラシ (~ 0.4 chain/nm²) を成長させることに成功しています。反応容器を空気にさらすことで ATRP は停止しますが、十分な量の還元剤を密封したフラスコに添加すると反応が再開します。この重合反応はいかなる特殊技術も必要とせず、より広い表面でのグラフト形成に特に適しているだけではなく、その他のポリマー材料の作製にも応用可能です。これら新手法では Me₆TREN と TPMA から誘導される非常に活性な触媒のみが利用されます。図 2 には、50 ppm の Cu^{II}Br₂/TPMA 触媒存在下で還元剤として AIBN を用いたスチレン (St) の重合について、速度論プロット、分子量の経時変化、転化率に対する多分散性、GPC 曲線を示しました。非常に優れた分子量制御を示しており、定量的開始反応が起きた場合の理論値に従っています。ポリマーはヘキサンで析出後、白色固体として得られ、含まれる残留触媒はわずか 5 ppm です。さらに銅の除去が必要であれば、「ATRP pure[®]」樹脂を利用することができます^{5,19}。

典型的な ICAR ATRP の実験手順

以下に述べるのは、非常に低濃度の銅触媒を用いて、重合度 100 の十分に制御されたポリスチレンマクロ開始剤 (PSt-Br)

を合成する手法です。図 2 に示したように、モノマー消費の一次速度論プロットが線形であることは活性種濃度が一定であることと、転化に伴う分子量の増加はリビング重合の特徴を示しており、反応は十分に制御されていることがわかります。さらに、得られたポリマーはほぼ無色で、ヘキサンによる析出以外、他のいかなる特別な精製法も使用していません。

- 磁気攪拌子を入れた 10 mL フラスコに、CuBr₂ (7.8 mg, 3.5×10^{-2} mmol) と TPMA (10.1 mg, 3.49×10^{-2} mmol) を加える。
- DMF (4 mL) を加えて CuBr₂/TPMA を溶解する。10 分間攪拌し、均一な黄色溶液を得る。
- 磁気攪拌子を入れた 200 mL 丸底フラスコに、St (80.0 mL, 0.698 mmol)、AIBN (0.153 g, 0.0931 mmol)、2- ブロモ - イソ酪酸エチル (0.68 mL, 4.65 mmol) を加える。
- 触媒溶液を、200 mL 丸底フラスコ反応容器に移す。
- フラスコ反応容器をガラスアダプター (ガラス活栓とラバーセプタム付き) で密栓する。窒素を用いて 1 時間パージしながら溶液を攪拌する。
- このフラスコを 70℃ のオイルバスに入れる。反応の進行を追跡するため、サンプルはステンレススチール製の針で抜き取る。サンプルについて、GC や NMR でモノマー転化率を、そして SEC で分子量および多分散性を分析。
- 20.5 時間後^{*}、モノマー転化率は 69% に達する ($M_n = 9,700$ g/mol, PDI = 1.11)。反応容器を空気にさらして室温まで放冷する。
- ポリマーを THF (100 mL) で希釈し、ヘキサン 2 L に注いで析出させる。
- 得られたポリマーを 45℃ で質量変化が見られなくなるまで乾燥させる (約 24 時間)。

* 反応時間は、使用した装置の形式や化合物の純度によって変動することがあります。

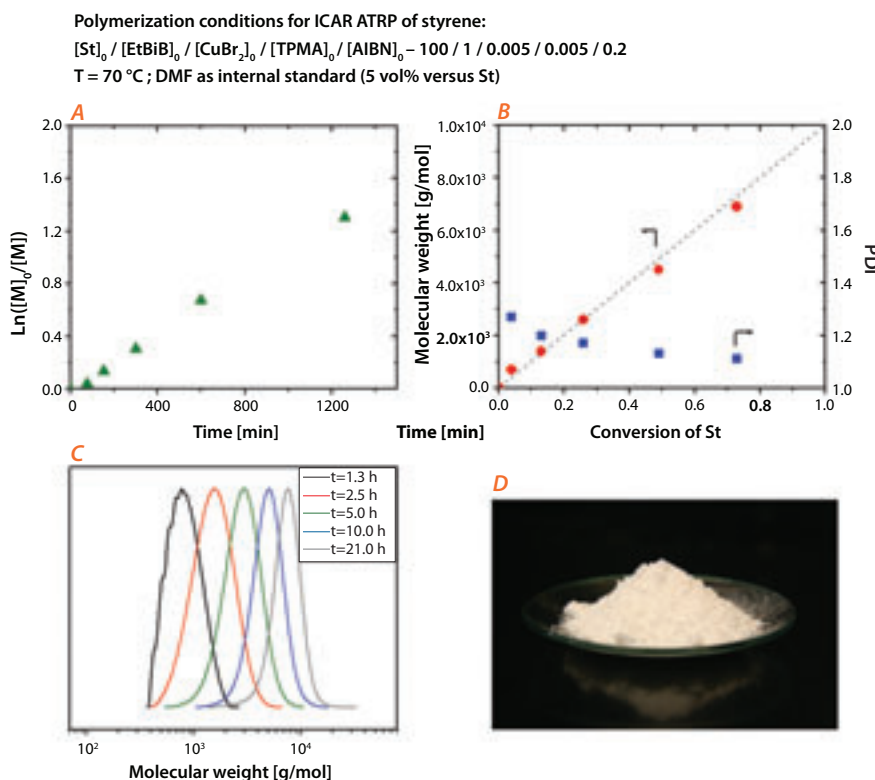


図 2. 50 ppm の触媒を使用したスチレン (St) の ICAR ATRP。(a) 速度論プロット、(b) 転化率の関数としての分子量および多分散性、(c) GPC 曲線の経時変化、(d) ヘキサン中に析出後のポリマーの写真。

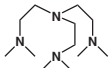
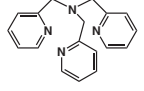
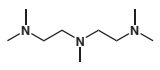
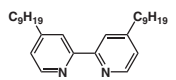
バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

Me₆TREN や TPMA を用いた場合と、条件は同一で異なる触媒を用いた場合とで ICAR ATRP の結果を比較してみました。例えば、2,2'-ビピリジン (bpy) 誘導体 (例えば **Aldrich 製品番号 482250**) や、*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, **Aldrich 製品番号 369497**) のような従来用いられ

る配位子から誘導された触媒の場合、**表 1** からわかるように、Me₆TREN や TPMA の錯体を用いた場合でのみ (最初の 2 例)、十分に制御された、狭い分子量分布を持つポリマーを得ることができました¹⁰。全ての例で、使用した銅の濃度はわずか 50 ppm です。

表 1. 様々な銅系触媒の存在下における 2-ブロモイソ酪酸エチル (EBiB) を開始剤とするスチレン (St) の ICAR ATRP。

St / EBiB / Cu ^{II} / AIBN (60 °C, in anisole, (50 vol % vs. St))	Ligand	Cu (ppm)	Time (min)	Conv. (%)	M _n (theor.)	M _n (SEC)	PDI
200/1/0.01/0.1 Me ₆ TREN	0.01 	50	2760	44	8700	7900	1.12
200/1/0.01/0.1 TPMA	0.01 	50	2880	39	7800	6800	1.09
200/1/0.01/0.1 PMDETA	0.01 	50	2880	29	5600	4500	1.62
200/1/0.01/0.1 dNbpy	0.02 	50	2940	36	7200	5600	1.68

例えばスチレン⁹⁻¹¹、アクリル酸メチル¹⁵、アクリル酸ブチル⁸、メタクリル酸メチル^{8,12}、メタクリル酸ブチル²⁰、メタクリル酸ジメチルアミノエチル²¹、アクリロニトリル^{17,22}といった様々なモノマーの ICAR および ARGET-ATRP において、Me₆TREN と TPMA は非常に有効です。また、4-vinylpyridine (**Aldrich 製品番号 V3204**) といった配位性モノマーの古典的 ATRP でも、Me₆TREN と TPMA は使用可能です。ICAR ATRP の反応速度は触媒の影響は受けませんが、ラジカル開始剤の分解速度で制御され、高温で著しく加速されます。

ブロック共重合体

ブロック共重合体はその独特で有用な性質のため、基礎研究および応用技術の観点から常に大きな関心を集めています^{23,24}。現在のハイテク分野における有望なブロック共重合体に関する応用技術は、特定の溶媒中はもちろんのことバルクでも、ナノ構造を構築する自己組織化能を利用しています。例えば、親水性部分と疎水性部分を持つブロック共重合体は、固体状態と溶液の両方で自己組織化し、多様なナノスケール構造を生み出します。その構造は単純なミセルやラメラから、複雑なジャイロイド構造にまで渡ります。ブロック共重合体の自己組織化に関する最近の研究によって、ブロック鎖の長さやその比率、多分散性指数、ブロック組成がナノスケールの形態に影響を与えることが明らかになっています。したがって、ブロック共重合体の各セグメントの重合度を精密に制御することや、狭い分子量分布を得ることが不可欠となります。ATRP では成長ポリマー鎖が鎖延長の開始剤として作用する安定ハロゲン終端化 ω-末端を持っているため、ブロック共重合体の作製に適した手法です。

ブロック共重合体ライブラリーの合成例として、ポリスチレン-*b*-ポリ(アクリル酸 *t*-ブチル) (PSt-*b*-PtBA) の GPC を **図 3** に示しました⁵。この共重合体を合成するために、前述と類似の条件で ICAR および ARGET-ATRP を用いました。そして、*t*-ブチル基を脱保護することで、ポリマー界面活性剤であるポリスチレン-*b*-ポリ(アクリル酸) (PSt-*b*-PAA) に変換できます。この PSt-*b*-PAA 共重合体はポリマー界面活性剤として、例えば、粒子分散剤 (有機・無機化合物、金属)、ナノデバイス送達媒体、ポリマーブレンド相溶化剤、塗装、表面改質剤、洗剤、乳化剤などの多くの用途で利用することができます。ATRP で合成されるポリマーライブラリーによって幅広い組成と分子量の化合物を得ることで、特定用途に最適な構造の迅速なスクリーニングと同定が可能になります。現在、数種の系統的なポリマーライブラリーが、市販されています¹⁹。

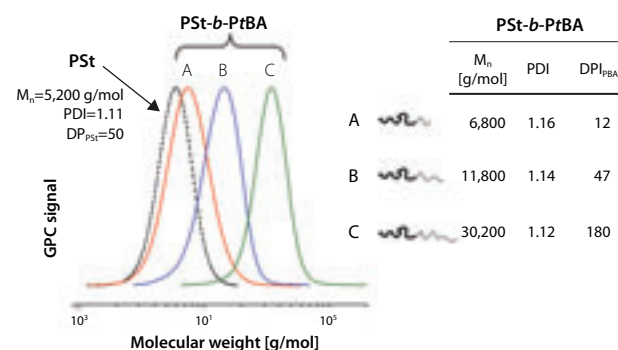


図 3. PSt-*b*-PtBA ブロック共重合体ライブラリーの GPC 曲線とその特性。

ATRP で用いられる開始剤

ATRP では単純な開始剤、主にハロゲン化アルキル R-X (X = Cl, Br) を使用します^{1,25,26}。ATRP により合成されたポリマーの数平均分子量 M_n は、開始剤に対するモノマー (M) の初期濃度比ならびにモノマー転化率にも影響されます。

$$M_n = ([M]_0 / [RX]_0) \times \text{Conv} \times M_w(M)$$

ここで $[M]_0$ はモノマーの初期濃度、 $[RX]_0$ はハロゲン化アルキルの初期濃度、Conv はモノマー転化率、 $M_w(M)$ はモノマーの分子量です。開始剤として使用されるハロゲン化アルキルには、1 個または複数のハロゲン原子が含まれています。開始剤の構造とハロゲン原子数に応じて、得られるポリマーのアーキテクチャは、線形 (ハロゲン原子 1 個のハロゲン化アルキルを用いた場合) から星型やブラシ状 (開始剤に複数のハロゲン原子がある場合) まで変化します。たとえば、単一のコアに複数のハロゲン化アルキルが結合した開始剤を用いて星型ポリマーの生成が可能であり (図 4)、一方、ブラシ型ポリマーを得るためには、ポリマーもしくは、高アスペクト比を持つ巨大分子やナノ粒子 (例えば、カーボンナノチューブ) の骨格に沿って、ハロゲン基が結合している必要があります。

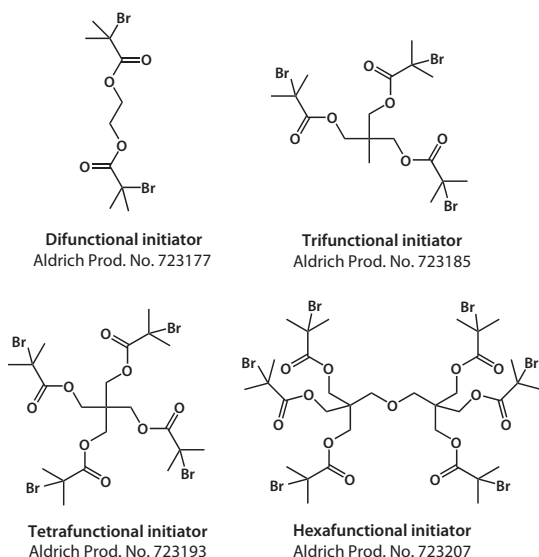


図 4. 星型ポリマーを生成する ATRP 開始剤の例。

ATRP による官能基を持ったポリマーの合成には、主に 4 つの方法があります。i) 官能性モノマーの直接重合、ii) 「保護」モノマーの重合と、それに続く化学変換、iii) 官能性開始剤の使用、iv) 末端ハロゲン原子の置換です。最初の 2 つのアプローチでは、骨格に沿って多数の官能基を持つポリマーが得られますが、残る 2 つの方法では末端官能化ポリマーが得られます。図 5 に、末端官能化ポリマー合成用のハロゲン化アルキル官能性開始剤の構造を示しました。ヒドロキシ基などの置換基は、カルボン酸基を持つ分子や表面と反応可能なポリマーの合成に適しています。アリル基を含む開始剤では、ヒドロシリル化やエン反応によって Si-H 結合や S-H 結合を含むポリマーや表面と結合可能なポリマーがそれぞれ生成します。トリクロロシリル基は、例えばシリカ粒子やガラスの表面にあるヒドロキシ基やアミノ基 (Si-OH 結合を含む) と反応します。

最後に、ジスルフィドを含む二官能性開始剤を用いた場合は、金表面との反応性、および還元的な環境下での分解性を持つポリマーを得ることもできます。

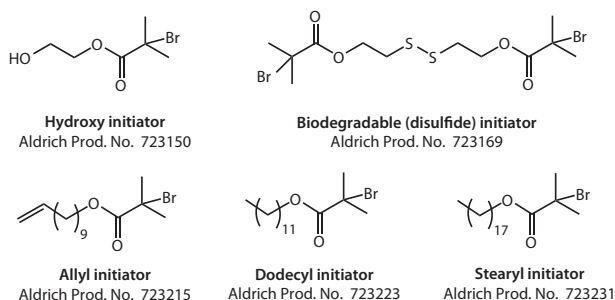


図 5. 末端官能化ポリマーとジスルフィド含有ポリマーの合成に使用される ATRP 開始剤の例。

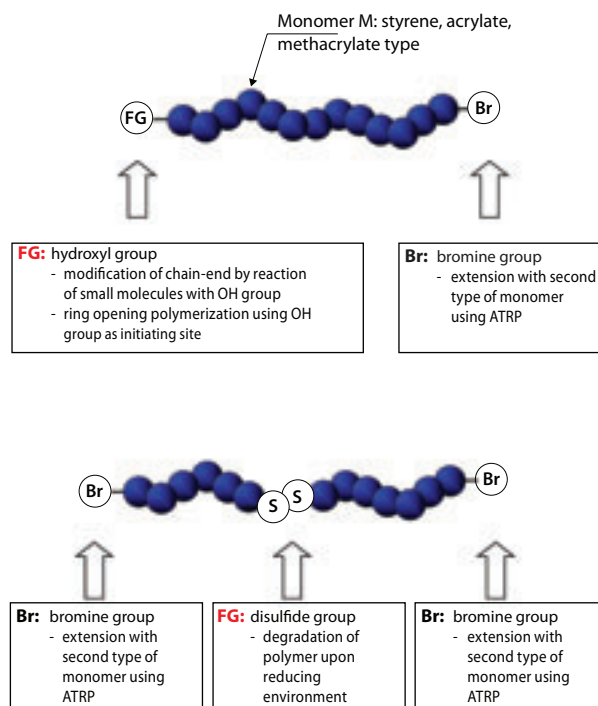


図 6. ATRP で作製した末端官能化ポリマーの例。ヒドロキシやジスルフィドなどの官能基 (FG) を持つ開始剤を使用。

より多様な種類の官能化ハロゲン化アルキルを、容易にカスタム合成することが可能です¹。ATRP 開始剤を用いて作製可能な官能化ポリマーアーキテクチャについてのいくつかの概念を、図 6 に示しました。ここで重要なのは、ATRP で作製されたポリマーが 2 種類の鎖末端を含む点です。すなわち、開始剤から誘導された α -末端 (FG) と、通常は臭素原子が塩素原子である ω -末端です。ハロゲン化アルキルは様々な求核置換反応により変換できるため、ATRP で得られる末端官能化ポリマーの種類は多岐にわたります²⁵。

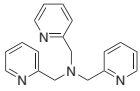
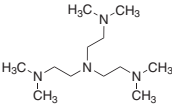
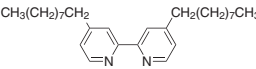
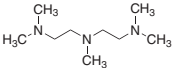
まとめ

ポリマーを単独もしくはより複雑な混合物や配合物、組成物の一部として使用した材料や製品の数は無数に存在します。ポリマーの性質と用途は、分子サイズだけではなく、その形状と組成にも影響されます²⁷。今日、ATRP は分子アーキテクチャの制御を可能とする最も有力なポリマー合成法の一つであり、そのことは、100 件を超える特許と年間 1,000 件を超える論文、そしてまたアメリカ、日本、ヨーロッパでの多数の市販製品からも明らかです。開始反応に関する最近の進展 (ARGET および ICAR-ATRP) により、いかなる重合反応も比較的容易に行うことができるようになり、最終生成物の精製にあまり手間がかからなくなった上、廃棄物の発生量を最小限にすることができるようになりました。

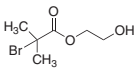
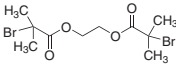
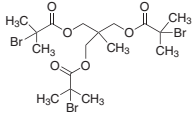
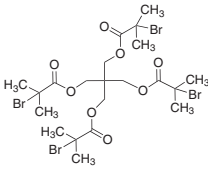
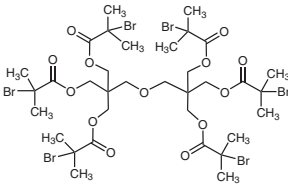
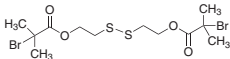
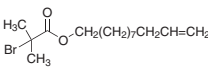
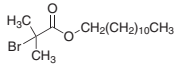
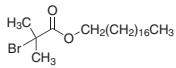
References

- (1) Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 276-288.
- (2) Tsarevsky Nicolay, V.; Matyjaszewski, K. *Chem Rev* **2007**, *107*, 2270-99.
- (3) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- (4) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-15.
- (5) Jakubowski, W.; Tsarevsky, N. V.; McCarthy, P. *ACS Symp. Ser.* **2009**, *1023*, 343-355.
- (6) Tsarevsky, N. V.; Tang, W.; Brooks, S. J.; Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* **2006**, *944*, 56-70.
- (7) Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5098.
- (8) Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4482-4486.
- (9) Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 39-45.
- (10) Matyjaszewski, K.; Jakubowski, W.; Min, K.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W. A.; Tsarevsky, N. V. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15309-15314.
- (11) Jakubowski, W.; Kirci-Denizli, B.; Gil, R. R.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 32-39.
- (12) Mueller, L.; Jakubowski, W.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6464-6472.
- (13) Matyjaszewski, K.; Dong, H.; Jakubowski, W.; Pietrasik, J.; Kusumo, A. *Langmuir* **2007**, *23*, 4528-4531.
- (14) Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1789-1791.
- (15) Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Dong, H.; Huang, J.; Jakubowski, W.; Kwak, Y.; Nicolay, R.; Tang, W.; Yoon, J. A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7795-7806.
- (16) Fischer, H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666-5672.
- (17) Dong, H.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2974-2977.
- (18) Listak, J.; Jakubowski, W.; Mueller, L.; Plichta, A.; Matyjaszewski, K.; Bockstaller, M. R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5919-5927.
- (19) www.atrpsolutions.com
- (20) Chan, N.; Cunningham, M. F.; Hutchinson, R. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1797-1805.
- (21) Dong, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6868-6870.
- (22) Pietrasik, J.; Dong, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3914-3920.
- (23) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G., *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, **2003**.
- (24) Hamley, I. W., *Development in Block Copolymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, **2004**.
- (25) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337-377.
- (26) Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963-5050.
- (27) Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*. Wiley-VCH: Weinheim, **2007**.

ATRP に用いられる配位子

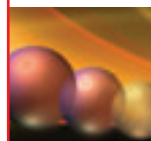
Name	Structure	Cat. No.
Tris(2-pyridylmethyl)amine, TPMA		723134-250MG 723134-1G
Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine, Me ₆ TREN		723142-1ML
4,4'-Dinonyl-2,2'-dipyridyl, dNbpy		482250-1G 482250-5G
N,N,N',N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA		369497-250ML 369497-1L

ATRP 開始剤

Name	Structure	Description	Cat. No.
2-Hydroxyethyl 2-bromoisobutyrate		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator for the creation of hydroxy functionalized telechelic polymers. Can be used to modify carboxylate- or isocyanate- modified surfaces, particles or biomolecules.	723150-1G 723150-5G
Ethylene bis(2-bromoisobutyrate)		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator for the creation of difunctional polymers.	723177-1G 723177-5G
1,1,1-Tris(2-bromoisobutyryloxymethyl)ethane		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator for the creation of trifunctional polymers.	723185-1G 723185-5G
Pentaerythritol tetrakis(2-bromoisobutyrate)		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator for the creation of tetrafunctional polymers.	723193-1G 723193-5G
Dipentaerythritol hexakis(2-bromoisobutyrate)		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator for the creation of hexafunctional polymers.	723207-1G 723207-5G
Bis[2-(2'-bromoisobutyryloxy)ethyl]disulfide		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator for the preparation of biodegradable polymers as well as polymers that adhere to gold surfaces.	723169-1G 723169-5G
10-Undecenyl 2-bromoisobutyrate		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator that reacts with surfaces containing S-H bonds. Precursor of various silane-containing polymers and initiators. Hydrosilation with Cl3SiH yields an initiator that reacts with glass surfaces.	723215-1G 723215-5G
Dodecyl 2-bromoisobutyrate		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator for the creation of dodecyl functionalized telechelic polymers.	723223-1G 723223-5G
Octadecyl 2-bromoisobutyrate		Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiator for the creation of stearyl functionalized telechelic polymers.	723231-1G 723231-5G

ATRP に用いられる金属触媒

Name	Formula	Purity	Cat. No.
Copper(I) chloride	CuCl	≥99.995% trace metals basis	229628-10G 229628-100G
Copper(II) chloride	CuCl ₂	99.999% trace metals basis	203149-10G 203149-50G
Copper(I) bromide	CuBr	99.999% trace metals basis	254185-10G 254185-100G
Copper(II) bromide	CuBr ₂	99.999% trace metals basis	437867-5G 437867-25G
Copper(I) iodide	CuI	99.999% trace metals basis	215554-5G 215554-25G 215554-100G



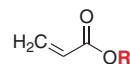
バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safecjp@sial.com

アクリレートモノマー

モノマーの全製品リストは

sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。



単官能性アクリレートモノマー

Name	R Group	Purity	Additive	Cat. No.
Sodium acrylate	$^*\text{—Na}$	97%	-	408220-25G 408220-100G
Methyl acrylate	$^*\text{—CH}_3$	99%	monomethyl ether hydroquinone 100 ppm as inhibitor	M27301-5ML M27301-250ML M27301-1L M27301-2L
Ethyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_3$	99%	hydroquinone monomethyl ether 15-20 ppm as inhibitor	E9706-100ML E9706-1L E9706-2L
Butyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	≥99%	monomethyl ether hydroquinone 10-55 ppm as inhibitor	234923-100ML 234923-1L
Hexyl acrylate	$^*\text{—CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	98%	hydroquinone 100 ppm as inhibitor	408905-25ML 408905-100ML
Lauryl acrylate	$^*\text{—CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	90%	monomethyl ether hydroquinone 60-100 ppm as inhibitor	447315-100ML 447315-500ML
Octadecyl acrylate	$^*\text{—CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	97%	-	409693-250G 409693-1KG
<i>tert</i> -Butyl acrylate	$^*\text{—C}(\text{CH}_3)_3$	98%	monomethyl ether hydroquinone 10-20 ppm as inhibitor	327182-5ML 327182-100ML 327182-1L
Isobutyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	≥99%	monomethyl ether hydroquinone 10-20 ppm as stabilizer	436305-250ML 436305-1L
2-Ethylhexyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	98%	monomethyl ether hydroquinone 10 ppm as inhibitor	290815-25ML 290815-1L 290815-3L
Isooctyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	monomethyl ether hydroquinone 75-125 ppm as inhibitor	437425-100ML
3,5,5-Trimethylhexyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-	monomethyl ether hydroquinone 15-20 ppm as inhibitor	424021-25ML
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorodecyl acrylate	$^*\text{—CF}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$	97%	monomethyl ether hydroquinone 100 ppm as inhibitor	474487-5ML 474487-25ML
2-Hydroxyethyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	96%	monomethyl ether hydroquinone 200-650 ppm as inhibitor	292818-250ML 292818-1L
Hydroxypropyl acrylate, mixture of isomers	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	95%	hydroquinone monomethyl ether 200-650 ppm as inhibitor	370932-1L
4-Hydroxybutyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	90%	hydroquinone 300 ppm as inhibitor monomethyl ether hydroquinone 50 ppm as inhibitor	275573-25G
2-Carboxyethyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	-	-	552348-50ML 552348-500ML
Isobornyl acrylate	$^*\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	MEHQ 200 ppm as inhibitor	392103-100ML 392103-500ML 392103-1L
Pentabromophenyl acrylate	$^*\text{—C}_6\text{H}_2\text{Br}_5$	96%	-	592552-5G
Pentabromobenzyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_5$	98%	-	640263-1G 640263-5G
3-(Trimethoxysilyl)propyl acrylate	$^*\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	92%	BHT 100 ppm as inhibitor	475149-5ML 475149-25ML

Name	R Group	Purity	Additive	Cat. No.
Di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate		≥90%	monomethyl ether hydroquinone 1000 ppm as inhibitor	408298-250ML
Di(ethylene glycol) 2-ethyl-hexyl ether acrylate		-	monomethyl ether hydroquinone 500 ppm as inhibitor	407542-100ML
Poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate		-	BHT 300 ppm as inhibitor MEHQ 100 ppm as inhibitor	454990-250ML 454990-1L
Poly(propylene glycol) acrylate		-	MEHQ 200-400 ppm as inhibitor	469815-100ML

多官能性アクリレートモノマー

Name	R Group	Additive	Cat. No.
1,4-Butanediol diacrylate		hydroquinone ~75 ppm as inhibitor	411744-25ML 411744-100ML
1,6-Hexanediol diacrylate		monomethyl ether hydroquinone 100 ppm as inhibitor	246816-100G 246816-500G
Tri(propylene glycol) diacrylate, mixture of isomers		monomethyl ether hydroquinone 250 ppm as inhibitor	246832-100G 246832-500G
Trimethylolpropane triacrylate		monomethyl ether hydroquinone 100 ppm as inhibitor	246808-100G 246808-500G
Pentaerythritol triacrylate		monomethyl ether hydroquinone 300-400 ppm as inhibitor	246794-100G 246794-500G
Pentaerythritol tetraacrylate		monomethyl ether hydroquinone 350 ppm as inhibitor	408263-100ML 408263-250ML
Dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate		monomethyl ether hydroquinone 500 ppm as inhibitor	407283-100ML 407283-500ML

α-置換アクリレートモノマー

Name	Structure	Purity	Cat. No.
Methyl α-bromoacrylate		98%	588466-1G
Methyl 2-(bromomethyl)acrylate		97%	302546-1G 302546-5G
tert-Butyl 2-bromoacrylate		95%	588458-1G
Ethyl 2-cyanoacrylate		-	E1505-5G E1505-10G
Ethyl 2-(bromomethyl)acrylate		98%	425222-1G 425222-5G
Methyl 2-acetamidoacrylate		98%	317519-1G 317519-5G

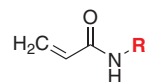
バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

アクリルアミドモノマー

モノマーの全製品リストは

sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。



Name	R Group	Purity	Additive	Cat. No.
N,N-Dimethylacrylamide		99%	monomethyl ether hydroquinone 500 ppm as stabilizer	274135-5ML 274135-100ML 274135-500ML
Acrylamide	*—H	≥99%	-	A8887-100G A8887-500G A8887-1KG A8887-2.5KG
N-Isopropylacrylamide		97%	-	415324-10G 415324-50G
N-tert-Butylacrylamide		97%	-	411779-100G
N-(Hydroxymethyl)acrylamide solution	*—CH ₂ OH	-	monomethyl ether hydroquinone 30 ppm as inhibitor	245801-100G 245801-1KG
N-Hydroxyethyl acrylamide	*—CH ₂ CH ₂ OH	97%	monomethyl ether hydroquinone 3,000 ppm as stabilizer	697931-100ML
N-[Tris(hydroxymethyl)methyl]acrylamide		93%	-	364959-5G 364959-25G
N-(Butoxymethyl)acrylamide	*—CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-	hydroquinone monomethyl ether 100 ppm as inhibitor	461067-100ML
N-(Isobutoxymethyl)acrylamide	*—CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-	monomethyl ether hydroquinone 200 ppm as inhibitor	436534-100ML
Diacetone acrylamide		99%	-	222348-100G 222348-500G
N,N'-Ethylenebis(acrylamide)		-	-	358878-5G
N-Phenylacrylamide		99%	-	530042-10G

キラル液晶反応場での不斉重合



Kazuo Akagi

Department of Polymer Chemistry, Kyoto University
Katsura, Kyoto 615-8510, Japan
Email: akagi@fps.polym.kyoto-u.ac.jp

はじめに

ポリアセチレン (PA) は一次元共役系化合物であり、代表的な導電性高分子です¹。PA の導電率は半導体領域ですが、ケミカルドーピングによりその導電率は 14 桁以上向上します^{2,3}。これまでに報告された最大の導電率は 10^5 S/cm 以上と、銅や金の導電率にオーダー的に匹敵します⁴。PA は sp^2 混成炭素からなり主鎖上の強い π 共役のために、シス型およびトランス型の異性体の違いによらず平面構造をとります。しかしながら、もしこの平面構造から一方向に僅かでもねじれたらせん構造^{5,6}をとることができれば、新規の電磁気的特性や二次的非線形光学的性質の発現が期待できます^{7,8}。本稿では、コレステリック液晶をも包含するキラルネマチック液晶 (N*-LC) を用いた不斉反応場でのアセチレン重合を述べ、これにより、一次構造から高次構造まで超階層的スパイラル形態を有するヘリカルポリアセチレン (H-PA) が合成できることを示します^{6,9-14}。

キラルドーパントとキラルネマチック液晶 (N*-LC)

不斉液晶反応場として用いる N*-LC は、ネマチック液晶 (N-LC) に少量のキラル化合物をキラルドーパントして添加することで調製します (図 1)。N*-LC の形成は、偏光顕微鏡 (POM: polarized optical microscope) 下において、ネマチック相に特徴的なシュリーレン光学模様、筋付きシュリーレン模様あるいは指紋状模様が変わることによって確認できます。光学模様の筋と筋との間隔は、N*-LC のヘリカルピッチの半分に相当します。そのため、N*-LC のねじれが強くなればなるだけ、POM で観察される光学模様のヘリカルピッチは短くなります。

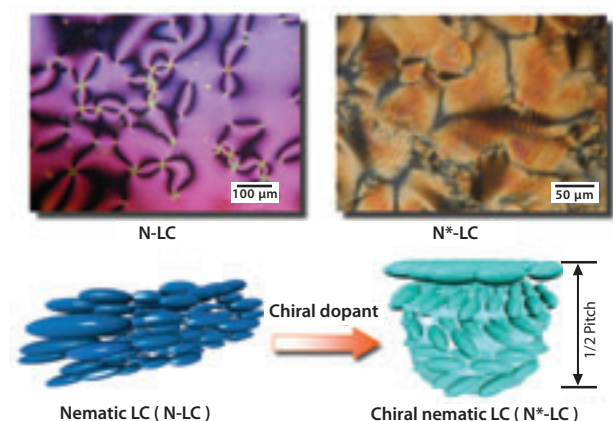


図 1. ネマチック液晶 (N-LC) にキラルドーパントを添加して調製した誘起キラルネマチック液晶 (N*-LC)。N-LC および N*-LC の偏光顕微鏡下で観察したシュリーレン組織 (左) および指紋状組織 (右)。

N*-LC のヘリカルピッチを調節するには二通りあります。ひとつは、キラルドーパントの濃度を変える、もうひとつはキラルドーパントの捻れ力を変える方法です。前者において、N*-LC の液晶温度範囲は、キラルドーパントの濃度によって影響を受けることを考慮する必要があります。すなわち、キラルドーパントの濃度が增大すれば液晶温度範囲は狭くなり、濃度がある臨界値になると液晶相そのものが壊れます。そのため、後者の手法である、種々の捻れ力をもつキラル化合物を用いることを考えます。軸不斉キラルビナフチル誘導体は、不斉中心型キラル化合物に比べてより大きな捻れ力をもつことが分かっています^{15,16}。ここでは、光学活性な (R)- (+) および (S)- (-) 1,1'-ビ-2-ナフトールとフェニルシクロヘキシル (PCH) 誘導体をウイリアムソンエーテル化反応により結合し、ビナフチル環の 2,2' 位に PCH 液晶基を導入したキラルビナフチル誘導体、(R)- および (S)-PCH506-Binol を合成しました (図 2)。なお、PCH506 の 5 は *n*-ペンチル基、0 はエーテル酸素、6 はヘキサメチレン鎖を示します。

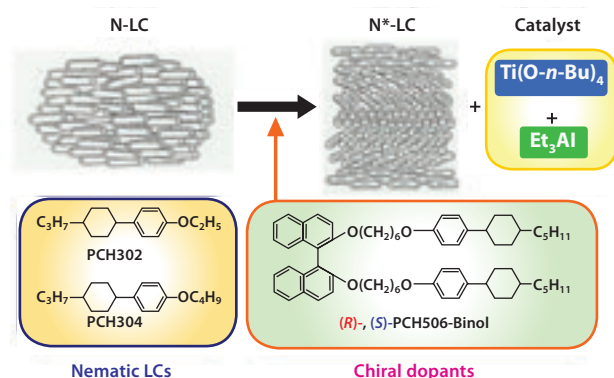


図 2. 軸不斉キラルビナフチル誘導体 [(R)- or (S)-2,2'-PCH506-Binol] を含む N*-LC にチタール・ナツタ触媒である $Ti(O-Bu)_4$ - $AlEt_3$ を溶解させて、アセチレン重合用の不斉反応場を構築します。

二成分ネマチック液晶混合物 (PCH302, PCH304) に少量のキラル化合物 (5 ~ 14 重量%) を加えて N*-LC を調製しました。ビナフチル環に導入した液晶基 PCH506 は、母液晶のネマチック液晶とキラルドーパントとしてのビナフチル誘導体との相溶性を確保する上で必須です。一方、フレキシブル部位であるメチレン鎖の短い PCH503 や、通常のノルマルアルキル基を導入したビナフチル誘導体では、母液晶との相溶性が低く、N*-LC は誘起されません (図 1)。

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

不斉液晶場でのアセチレン重合

PCH302 および PCH304 はともに液晶性を示しますが、その液晶温度は $1 \sim 2^\circ\text{C}$ と非常に狭い範囲です。このことは、アセチレン重合の液晶溶媒としては好ましくありません。なぜなら、アセチレン重合は発熱反応であり、重合時にシュレンク内の温度は上昇し、容易に液晶相は壊れ、等方相へと転移します。そこで、PCH302 と PCH304 を等モル混合したネマチック混合液晶を調製しました。この混合液晶では、ネマチック相と等方相との転移温度 (T_{NI}) は上昇し、一方、結晶相と液晶相との転移温度 (T_{CN}) は降下し、結果として液晶温度範囲は $20 \sim 35^\circ\text{C}$ と拡大しました。次に、この混合液晶系に重合触媒である $\text{Ti}(\text{O}-\text{Bu})_4$ - AlEt_3 を加えた時の T_{NI} の変化を示差走査熱量計 (DSC) で調べました。過冷却の効果も考慮すると、触媒を含むキラルネマチック液晶は、 $5 \sim 25^\circ\text{C}$ の温度範囲を必要とするアセチレンの室温重合にとって適しているといえます。

図 2 に、ネマチック液晶、キラルドーパントおよび触媒からなる不斉液晶場を示します。 $\text{Ti}(\text{O}-\text{Bu})_4$ の濃度は 15 mmol/L 、 $[\text{AlEt}_3]/[\text{Ti}(\text{O}-\text{Bu})_4] = 4$ です。触媒溶液は、室温で 30 分間の熟成を行います。熟成の間、 $\text{N}^*\text{-LC}$ の光学模様には変化はなく、僅かに転移温度が $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 低下するのみです。すなわち、 T_{CN} は $16 \sim 17^\circ\text{C}$ 、 T_{NI} は $30 \sim 31^\circ\text{C}$ です。また、過冷却効果のため、触媒溶液は -7°C においても固化することはありませんでした。また、キラルビナフチル誘導体は触媒に対して化学的にも安定であることが分かりました。これにより、本液晶系はアセチレン重合の不斉溶媒として使用できることが確認されました。重合に際して、アセチレンガスは高純度 (99.9999%) のものを使用しました。重合温度は $\text{N}^*\text{-LC}$ 相を維持するために $17 \sim 18^\circ\text{C}$ に保ちました。具体的には、重合用シュレンクフラスコを外径の大きい別のフラスコの中に入れ、このフラスコの中空部分に冷却したエタノールを循環させることでシュレンクフラスコの温度を一定に保ちました。アセチレンの初圧は $11.6 \sim 22.6 \text{ Torr}$ 、重合時間は $10 \sim 43$ 分としました。重合後、PA フィルムをシュレンクフラスコの内壁から注意深く剥がし、室温・アルゴン雰囲気下で数回トルエンにて洗浄しました。PA フィルムをテフロンシート上に移し、真空乾燥後、 -20°C でフリーザーにて保存しました。

ヘリカルポリアセチレン(H-PA)フィルム

走査電子顕微鏡 (SEM) により H-PA フィルムの表面を観察しました。ポリドメイン状のスパイラル形態が形成されており (図 3-a)、各ドメインはヘリカル構造のフィブリルの束からできており、そのフィブリルは一向向に捻れているのが分かります (図 3-b)。こうした H-PA の形態は、界面重合において $\text{N}^*\text{-LC}$ のスパイラル状光学模様を写し取っているかのように見えます。

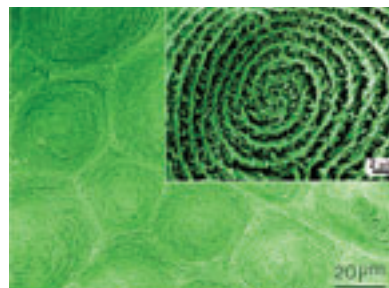


図 3. ヘリカルポリアセチレン (H-PA) の階層的スパイラル形態。ポリドメイン状のスパイラル形態 (a) およびドメイン内の右巻きフィブリル束 (b) の走査電子顕微鏡写真。

SEM 写真をさらに詳しく観察すると、(R)-および (S)- $\text{N}^*\text{-LC}$ で合成した H-PA のフィブリルとそのフィブリルの束は、それぞれ左巻きおよび右巻きに捻れていることが分かります。このことは、H-PA の捻れの巻き方向は、キラルドーパントにより誘起された $\text{N}^*\text{-LC}$ を使用する限り、キラルドーパントのヘリシティにより制御できることを意味しています。 $\text{N}^*\text{-LC}$ のヘリカルピッチは、キラルドーパントの濃度や光学純度とともに、捻れ力に依存します。すなわち、H-PA のヘリカルピッチは、キラルドーパントの捻れ力を変化させることで調整できます。興味深いことに、図 3 で示した階層的な高次構造は、脂質などの生物内有機化合物のらせん状自己組織構造と酷似していますが、その一方で合成ポリマーではほとんど例がありません。その意味でも、 $\text{N}^*\text{-LC}$ は、合成ポリマーのらせん状高次構造制御にとって、テンプレート重合用媒体として有用であり、また汎用性を有していると示唆されます。

ビナフチル環の 2,2' 位にエチル基、6,6' 位に PCH506 基を導入した四置換型ビナフチル誘導体^{14,15} は、二置換型ビナフチル誘導体より、 $0.3 \mu\text{m}$ より短いヘリカルピッチの $\text{N}^*\text{-LC}$ を与えます。そのため、四置換型ビナフチル誘導体をキラルドーパントとする $\text{N}^*\text{-LC}$ で合成した H-PA は、より捻れの強いスパイラル形態となります (図 4)。ここで、注目すべきことは、ねじれ方向が既知の標準液晶との相溶性試験から、(R)-および (S)- $\text{N}^*\text{-LC}$ はそれぞれ右巻きおよび左巻きの液晶であることが分かります。しかし、これを不斉反応場として合成した H-PA のフィブリルの束は、それぞれ左巻きおよび右巻きとなります。すなわち、生成物である H-PA のらせんの巻き方向は、反応場のそれとは逆となります。この結果は、二置換型ビナフチル誘導体からなる $\text{N}^*\text{-LC}$ を用いた場合でも同様です。

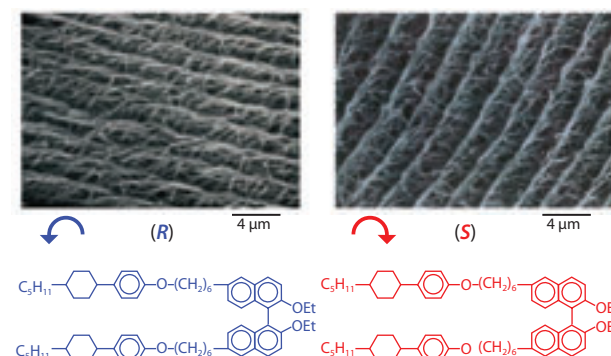


図 4. 四置換型キラルビナフチル誘導体 [(R)-6,6'-PCH506-2,2'-Et-Bino] を含む $\text{N}^*\text{-LC}$ を用いて合成した H-PA の走査電子顕微鏡写真。H-PA の左巻きおよび右巻きの方向は、それぞれキラルドーパントの R 配置および S 配置のキラリティーによって決定されます。

(R)- および (S)-N*-LC で合成した H-PA について、円偏光二色性 (CD: circular dichroism) スペクトルを測定すると、PA 鎖の π - π^* 遷移に対応する 450-800nm の吸収領域に、それぞれ正および負のコットン効果が観測されます。これは、PA 鎖そのものが一方にねじれていることを示唆しています。なお、このコットン効果はキラルドーパントであるピナフチル誘導体のそれではないことは明らかです。なぜなら、ピナフチル誘導体は 240-340nm の短波長側にコットン効果を示すのみで、上記の PA 主鎖の吸収領域とは異なるためです。これらの結果から、(R)- および (S)-N*-LC の不斉反応場ではそれぞれ左巻き (反時計回り) および右巻き (時計回り) の H-PA が形成される、また、捻れた PA 鎖はファンデルワールス相互作用によって自己集合化し、らせん状フィブリルを形成する、さらに、らせん状フィブリルは束となって、さまざまな大きさのドメイン (ポリドメイン) からなるスパイラル形態を形成することが明らかになりました (図 5)。

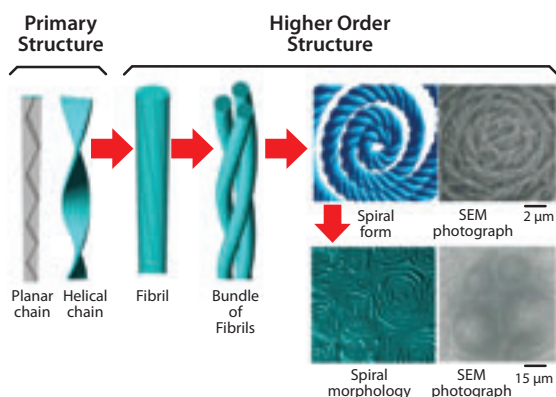


図 5. H-PA の一次構造から高次構造までの階層的らせん構造。

H-PA フィルムは 90% のトランス構造を有し、またヨウ素ドーピングにより、室温で $1.5 \sim 1.8 \times 10^3 \text{ S/cm}$ と、金属のそれと同じオーダーの高導電性を示しました。ヨウ素ドーピングした H-PA は、未ドーピングの H-PA に比べて僅かに短波長にシフトしますが、同じ符合のコットン効果を示します。このことは H-PA のらせん構造は、ドーピング後においても保持されることを示しています。さらに、CD スペクトルおよび X 線回折の測定により、らせん構造は、シス体からトランス体への異性化温度である 150°C 以上に加熱しても保持されることが確認されました。PA の最も安定な構造は平面構造です。しかしながら、PA は不溶・不融であるため、重合時に形成したらせん構造はトルエンなどによる洗浄や、異性化温度以下での加熱に対しても安定です。換言すれば、PA は不溶・不融性であるため、準安定構造であるらせん構造を維持することが可

能であるといえます¹⁷。最後に付言すべきことは、本重合法により、側鎖にキラル置換基を持たない芳香族系あるいは複素環共役系ポリマーに対してらせん構造を付与することが可能となる点です。事実、近年、ポリチオフェン誘導体、ポリエチレンジオキシチオフェン誘導体、フェニレンチオフェン共重合体など、さまざまならせん状共役系高分子が N*-LC を用いた化学重合あるいは電気化学重合により合成されています¹⁸⁻²⁰。

結論

超階層性らせん構造を有するヘリカルポリアセチレン (H-PA) に焦点を当てながら、N*-LC を不斉液晶反応場とする新しい重合技術について、最近の進展を概説しました¹⁴。(R)- および (S)- 軸不斉ピナフチル誘導体を合成して、これを N-LC にキラルドーパントとして添加し、N*-LC を調製しました。この N*-LC とチグラマー・ナッタ触媒からなる不斉反応場を構築し、ここでアセチレンの界面重合を行いました。合成した PA フィルムは、PA 鎖、フィブリルおよびフィブリルの束、さらに形態において階層的らせん構造を形成しており、その巻き方向はキラルドーパントのキラリティーを選択することで精密に制御できました。また、H-PA のフィブリルとフィブリル束のねじれの向きは、反応場の N*-LC のそれとは逆向きであることを見出しました。不斉溶媒として N*-LC を用いることで、一次構造から高次構造まで階層的らせん構造をもつポリマーを合成できることが明らかになりました。

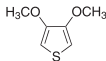
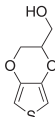
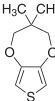
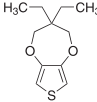
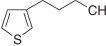
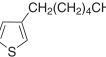
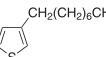
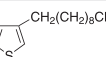
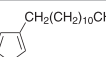
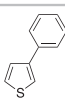
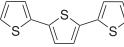
References

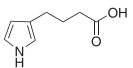
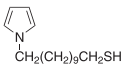
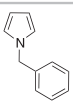
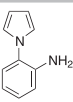
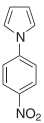
- (1) Chien, J. C. W., *Polyacetylene - Chemistry, Physics and Material Science* Academic Press, Orlando, FL, **1984**.
- (2) Shirakawa, H., Louis, E., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (3) Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- (4) Naarmann, H., Theophilou, N., *Synth. Met.* **1987**, 22, 1.
- (5) Bozovic, I., *Mod. Phys. Lett. B* **1987**, 1, 81.
- (6) Akagi, K., Piao, G., Kaneko, S., Sakamaki, K., Shirakawa, H., Kyotani, M., *Science* **1998**, 282, 1683.
- (7) Aleshin, A. N., Lee, H. J., Park, Y. W., Akagi, K., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 196601.
- (8) Oh-e, M., Yokoyama, H., Yorozya, S., Akagi, K., Belkin, M. A., Shen, Y. R., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 267402.
- (9) Akagi, K., Guo, S., Mori, T., Goh, M., Piao, G., Kyotani, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14647.
- (10) Goh, M., Kyotani, M., Akagi, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8519.
- (11) Goh, M., Matsushita, T., Kyotani, M., Akagi, K., *Macromolecules* **2007**, 40, 4762.
- (12) Mori, T., Kyotani, M., Akagi, K., *Macromolecules* **2008**, 41, 607.
- (13) Mori, T., Sato, T., Kyotani, M., Akagi, K., *Macromolecules* **2009**, 42, 1817.
- (14) Akagi, K., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5354.
- (15) Goh, M., Akagi, K., *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 953.
- (16) Akagi, K., Higuchi, I., Piao, G., Shirakawa, H., Kyotani, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 332, 463.
- (17) Kyotani, M., Matsushita, S., Nagai, T., Matsui Y., Shimomura M., Kaito, A., Akagi, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10880.
- (18) Goto, H., Akagi, K., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1482.
- (19) Goto, H., Akagi, K., *Macromolecules* **2005**, 38, 1091.
- (20) Goto, H., Akagi, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4322.

チオフェンモノマーおよびピロールモノマー

チオフェンモノマーやピロールモノマーは、電気化学的に、または簡易的な化学重合法を用いて容易に重合化し、電場応答性（電気活性）ポリマーを生成することができます。また、赤木教授の論文で取り上げられた方法と同様の液晶テンプレートを用いて合成することが可能です。

以下に挙げるのは、弊社の代表的なチオフェンモノマーおよびピロールモノマー製品です。その他のモノマーや合成中間体の製品リストは www.sigma-aldrich.com/polymer-jp をご覧ください。

Name	Structure	Purity	Cat. No.
Thiophene		≥99%	T31801-5G T31801-100G T31801-500G
3,4-Dimethoxythiophene		97%	668257-5G
3,4-Ethylenedioxythiophene, EDOT		-	483028-10G
Hydroxymethyl EDOT		97%	687553-500MG
3,4-Propylenedioxythiophene, ProDOT		97%	660485-100MG 660485-500MG
3,4-(2,2-Dimethylpropylenedioxy)thiophene		97%	660523-500MG
3,4-(2',2'-Diethylpropylene)dioxythiophene		97%	669210-250MG
3-Methylthiophene		98%	M84402-25G M84402-100G
3-Thiopheneethanol		99%	228796-5G 228796-25G
3-Butylthiophene		96%	510424-1G 510424-5G
3-Hexylthiophene		≥99%	399051-1G 399051-5G
3-Octylthiophene		97%	424285-5G
3-Decylthiophene		97%	456357-5G
3-Dodecylthiophene		97%	456365-5G
3-Phenylthiophene		95%	399043-1G
2,2'-Bithiophene		97%	241636-10G
2,2',5',2''-Terthiophene		99%	311073-1G

Name	Structure	Purity	Cat. No.
Pyrrole		98%	131709-25ML 131709-100ML 131709-500ML
3,4-Ethylenedioxy pyrrole, EDOP		-	648310-2ML 648310-10ML
3,4-Propylenedioxy pyrrole, ProDOP		-	648329-2ML 648329-10ML
Methyl 1 <i>H</i> -pyrrole-3-carboxylate		97%	685399-250MG 685399-1G
4-(3-Pyrrolyl)butyric acid		95%	682578-100MG 682578-500MG
<i>N</i> -Methylpyrrole		99%	M78801-100ML
1-(Dimethylamino)pyrrole		99%	247790-5G
1-(2-Cyanoethyl)pyrrole		≥99%	C91352-25G
1 <i>H</i> -Pyrrole-1-propanoic acid		97%	687545-1G
11-(1 <i>H</i> -pyrrol-1-yl)undecane-1-thiol		96%	717223-1G
1-Phenylpyrrole		99%	131474-10G
<i>N</i> -Benzylpyrrole		97%	566322-5G
1-(2-Aminophenyl)pyrrole		≥98%	196940-1G 196940-10G
1-(4-Nitrophenyl)-1 <i>H</i> -pyrrole		97%	447358-5G

キラル液晶反応場での不斉重合

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

Material Matters™

材料科学研究のための Aldrich 季刊テクニカルニュースレター

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 有機エレクトロニクス (2-3)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- 代替エネルギー (3-4)
- ナノ材料とその合成方法 (4-1)
- 先端セラミック材料 (4-2)
- 有機および分子エレクトロニクス (4-3)
- 代替エネルギー 2 (4-4)
- 最新高分子合成 (5-1)



定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.com へ電子メールにてご連絡ください。

・本カタログに掲載の製品及び情報は2010年6月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。
最新の情報は、弊社Webサイト (sigma-aldrich.com/japan) をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格 (税別) です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1227 2010.6

SIGMA-ALDRICH®