

## 金属ポルフィリン錯体を用いる高分子合成反応の制御

### Control of macromolecular syntheses by metalloporphyrins

代表研究者 東京大学工学部助教授

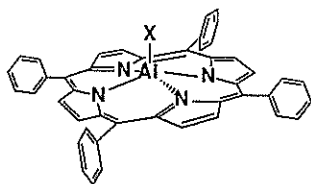
Assoc. Prof., Fac. of Eng., Univ. of Tokyo  
Takuzo AIDA

相田 卓三

The present research has developed metalloporphyrins of aluminum and zinc as novel powerful initiators for the ring-opening polymerization of heterocyclic monomers such as epoxides and lactones and lactide, and addition polymerization of vinyl monomers such as methacrylic and acrylic esters, which proceed with living (immortal) character to afford the corresponding polymers of uniform, controlled molecular weight. By taking advantage of the wide applicability of the metalloporphyrin initiators, novel block copolymers of controlled block lengths have been synthesized by sequential polymerizations of different monomers.

#### 研究目的

高分子合成反応における分子量の制御は、高分子材料の精密な分子設計において極めて重要な基本課題である。分子量の揃った（分子量分布の狭い）高分子は、「リビング重合」という重合形態において生成する。我々は、アルミニウムポルフィリン錯体 (1) がリビング重合の優れた開始剤となることを見いだした。本研究では、この知見をさらに展開し、より広範なタイプの高分子を分子量を制御して合成することを目的としている。



(TPP)AlX (1)

#### 研究経過

リビング重合が達成されるには、停止反応と連鎖移動反応が起こらないことが必要である。さらに各ポリマー分子について開始反応と成長反応が一樣に起これば、分子量分布は狭いものとなる。しかし、連鎖移動反応が併発すると、それまで成

長していたポリマー分子は「死に」、新しいポリマー分子が成長をはじめめる。このことは分子量の分布を広くする原因となる。

我々は、上記のアルミニウムポルフィリン錯体を開始剤とするエポキシドの開環重合を検討中に、「イモータル重合 (immortal: 不死)」という新しい重合形態を見いだした。「イモータル重合」では、連鎖移動反応が起こるが、それでも分子量分布のせまいポリマーが生成する。それは、この場合の連鎖移動反応が高分子の成長反応に比べてより速やかでかつ可逆的に起こることによっている。連鎖移動反応が可逆であるので、いったん「死んだ」かに見えるポリマー分子が「生き返って」成長することができる。「イモータル重合」では、開始剤分子の数よりも多くの分子数の高分子を分子量の揃った形で合成することができる。この点において、「イモータル重合」は、生成ポリマーの分子数が開始剤の分子数によって限定される「リビング重合」に比べて実質的な有用性が遙かに高いといえる。本研究の最初の部分において、我々は、エポキシド以外のヘテロ環状モノマーとして、 $\beta$ -ラクトン、 $\delta$ -ラクトン、 $\epsilon$ -ラクトン、ラクチドなどの環状エステルやエピスルフィドなどの環状チオエーテルのイモータル重合に関

してその可能性を検討した。

本研究の後半部分では、メタクリル酸エステルのリビング重合に関して、重合開始剤としてのアルミニウムポルフィリン錯体の可能性を検討した。その結果、アキシャル基としてアルキル基やチオアルキル基を有するアルミニウムポルフィリン錯体が開始剤として極めて有効であることが分かり、これにより、アルミニウムポルフィリン錯体によるリビング重合の適応範囲が、開環重合から付加重合にまで広がった。また、この重合反応に著しい可視光照射効果があることも見いだされ、リビング重合性を有する新しい光重合として注目されている。

我々は、この知見を基に、亜鉛のN-置換ポルフィリン錯体によるエポキシドの光誘起リビング重合を見いだすに至った。

以上のように、本研究は順調に進行し、当初の目標をほぼ達成できたといえる。

## 研究成果

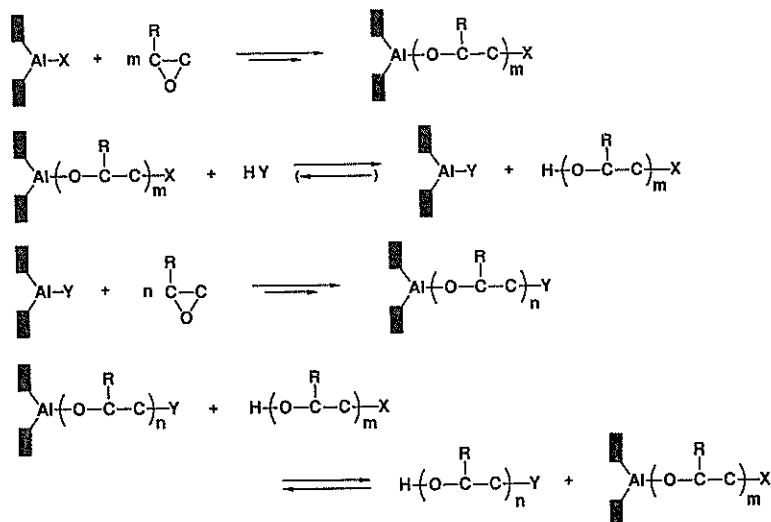
### 1. アルミニウムポルフィリン錯体によるイモータル重合

#### 1.1 (TPP)AlCl<sub>3</sub>-メタノール系によるプロピレンオキシドのイモータル重合

(TPP)AlCl<sub>3</sub>-メタノール系によるプロピレンオキシドの重合は、メタノールのない場合と同様に室温で容易に進行する。ポリマーの分子量はメタ

ノールの量を増すと減少し、メタノールが連鎖移動剤として働いていることを示す。(TPP)AlCl<sub>3</sub>当たりのポリマー分子の数 ( $N_p/N_{Al}$ ) はメタノールの量とともに増大する。特に興味深いのは、メタノールの存在下でも生成ポリマーの分子量分布が狭いことである。

重合反応は、式 (1) において、(TPP)AlCl<sub>3</sub> [(TPP)AlX (X=Cl)] がエポキシドと反応して (ポルフィナト) アルミニウムアルコキシドを生成することによって開始され、このアルコキシドがメタノール [HY (Y=OCH<sub>3</sub>)] と交換する。ここで生成した (TPP)AlOCH<sub>3</sub> が重合反応を再開する。これは連鎖移動反応である。しかし、この交換反応は可逆的であり、かつ、ポリマーの成長反応よりも速やかに起こるので、交換により生成するポリマーアルコールは「死んでしまった」わけではなく、再び交換反応をして重合活性のあるアルコキシドとして「生き返る」。その結果、ポリマー分子はすべての開始剤分子 [(TPP)AlCl<sub>3</sub>] とメタノール分子から成長することになる。結果として、クロル基またはメトキシ基を片末端に有する分子量の揃ったポリマーが生成する。開始剤分子当たりの生成ポリマー分子数は、 $([開始剤]_0 + [メタノール]_0) / [開始剤]_0$  の比とよく一致しており、開始剤分子よりも多くの数の高分子が生成していることが分かる (例えば、開始剤分子から

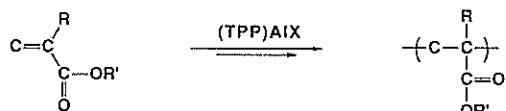


50本の高分子を分子量の揃った形で合成できる)。

### 1.2 アルミニウムポルフィリンとさまざまなプロトン性化合物からなる系によるイモータル重合

(TPP)AlClによるプロピレンオキシドの重合系に官能基を持ったアルコールを加えると、分子量分布の狭い末端反応性のポリマー、オリゴマーが合成できる。例えば、アルコールとしてアリルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリレートを用いると、末端に反応性(重合性)の不飽和基を定量的に有する分子量分布の狭いポリ(プロピレンオキシド)が得られる。アルコールとして両末端に水酸基をもつポリ(エチレングリコール)を用いると、分子量分布の狭いトリブロックコポリマー-[ポリ(オキシプロピレン)-ポリ(オキシエチレン)-ポリ(オキシプロピレン)]が得られる。

アルミニウムポルフィリン錯体を重合開始剤に用いると、フェノールや酢酸の存在下でもエポキシドが重合し、分子量の良く揃ったポリエーテルが開始剤分子数よりも多く生成する。すなわち、



アルコールよりも強い酸であるフェノールやカルボン酸などもエポキシドのイモータル重合に有効であり、重合を停止させることはない。

### 1.3 塩化水素の存在下でのエポキシドのイモータル重合反応

極めて強い酸である塩化水素を共存させても、アルミニウムポルフィリンによるエポキシドの重合反応は停止しない。

例えば、(TPP)AlClを開始剤としてエチレンオキシドのリビングポリマーをつくり、これに塩化水素を加え、その後プロピレンオキシドを加える。もしリビングポリマーが塩化水素によって殺されるなら、プロピレンオキシドの重合は起こらないだろう。一方、もし塩化水素が反応しないなら、リビングポリマーは生きてままだからエチレ

ンオキシド-プロピレンオキシドブロックコポリマーが生成することになる。いずれの場合にも、生成ポリマーは一山の分子量分布を示すはずである。

興味深いことに、生成ポリマーの分子量分布図にはもともとのポリ(エチレンオキシド)に基づくピークはなく、それよりも高分子量側に鋭い2山のピークが観測された。これらの二つのピークに相当するポリマーはクロロホルム/ヘキサンへの溶解性の違いによって分けることができ、不溶部はポリ(エチレンオキシド)とポリ(プロピレンオキシド)から成るブロックコポリマー、可溶部はプロピレンオキシドのホモポリマーであることが分かった。ブロックコポリマー中のポリ(プロピレンオキシド)セグメントの分子量は、ホモポリマーのそれと大体一致している。ホモポリマーの分子量から計算した全ポリマー分子の数は出発のリビングポリマーの分子数( $N_{Al}$ )と塩化水素の分子数の和によく一致する。プロピレンオキシドのホモポリマーの末端はClCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-となっており、クロル基が導入されていることが分かる。

これらのことから、この系では次のような反応が起こると考えられる。リビングポリマー、すなわち、(ポルフィナト)アルミニウムアルコキシドと塩化水素との反応は不可逆に起こる(別途確認)。しかし、ここで生成した(TPP)AlClは次に加えるエポキシドの重合を開始することができ、(ポルフィナト)アルミニウムアルコキシドが再生する。このアルコキシドは、交換反応で生成した重合活性を持たないポリマーアルコールと可逆的に、かつ、速やかに交換する。その結果、いったん「死んだ」かに見えるポリマーアルコールが成長種として「生き返る」。

このようにして、アルミニウムポルフィリンによるエポキシドの重合は塩化水素によっても殺すことができない。まさに「不死」の性格を持っている。エチレンオキシドのリビング重合を引き起こす系としてアルカリ金属アルコキシドがあるが、これと比べてみるとアルミニウムポルフィリン系の特徴がよく分かる。アルカリ金属アルコキ

シドによる重合では成長活性種は塩化水素を加えると文字どおり死んでしまう。それは、(TPP)AlCl<sub>3</sub>とは異なり、ここで生成するアルカリ金属塩化物に重合を開始する能力がないからである。すなわち、アルミニウムポルフィリン錯体によるエポキシドのイモータル重合は、アルミニウム-アキシャル基結合の異常に高い求核反応性に起因しているといえる。

#### 1.4 イモータル重合によるブロックコポリマーの合成

(TPP)AlCl<sub>3</sub>-メタノール系によるエポキシドの重合の最終生成物は、ポリマーアルコールとそれに相当する(ポルフィナト)アルミニウムアルコキシドとの混合物である。これに別のエポキシドを加えるとどうなるだろうか。もしもポリマーアルコールが死んだままだとすると、開始反応はアルコキシドからのみ起こり、そこからのブロックコポリマーと元のポリマーアルコールとの混合物になり、二山の分子量分布を有するポリマーが得られるはずである。ところが実際には、分子量のよくそろったブロックポリマーが得られた。この結果は、第1段の反応生成物中のポリマーアルコールが「死んで」いるのではなく、アルコキシド成長種と交換することにより活性種として機能し得るという事実を反映している。

このような方法で分子量分布のせまいブロックコポリマー(オリゴマー)を開始剤分子よりも多くの分子数合成できることは、イモータル重合の著しい特徴である。

#### 1.5 種々のモノマーのイモータル重合

これまでにアルミニウムポルフィリン錯体-アルコール系などによるエポキシドのイモータル重合の例を挙げたが、適当なプロトン性化合物との組み合わせを選ぶと、ラクトン類の開環重合においてもイモータル重合が可能である。

$\delta$ -ラクトン、 $\epsilon$ -ラクトンの重合においては成長活性種は(ポルフィナト)アルミニウムアルコキシドであり、これはエポキシドの場合と同様、アルコール類と速やかに、かつ、可逆的に交換すると考えられる。実際、(TPP)AlOR-アルコール系によって $\delta$ -ラクトン、 $\epsilon$ -ラクトンのイモータル重

合が可能であった。しかしエポキシドの場合と異なり、カルボン酸や塩化水素は使えない。これらと成長種との反応で生成する(TPP)AlO<sub>2</sub>CR、(TPP)AlCl<sub>3</sub>が $\delta$ -ラクトン、 $\epsilon$ -ラクトンの重合開始剤として機能しないからである。

一方、 $\beta$ -ラクトンの重合の成長活性種は(ポルフィナト)アルミニウムカルボキシレートであり、カルボン酸を連鎖移動剤として用いることでイモータル重合を行うことができる。しかし、アルコールは連鎖移動剤として機能しない。それは、カルボキシレートとアルコールとの交換が実際上起こらないからである。

#### 2. アルミニウムポルフィリン錯体による不飽和エステルのリビング付加重合

##### 2.1 アルキルアルミニウムポルフィリン錯体を開始剤として用いるメタクリル酸エステル類のリビング重合

アルキルアルミニウムポルフィリン錯体を開始剤として用いると、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $t$ -ブチル、メタクリル酸ベンジルなどのさまざまなメタクリル酸エステル類が、可視光照射下、副反応を伴わずにリビング重合し、相当するポリマーを分子量の良く揃った形で与える。また、ドデシル基等の長鎖アルキル基を有するメタクリル酸エステル類も同様にリビング重合し、分子量の揃った櫛型ポリマーを与える。さらに、極性の高いフルオロカーボン鎖を有するメタクリル酸エステル類のリビング重合も可能であった。

##### 2.2 アルキル(アリール)チオ基をアキシャル基として有するアルミニウムポルフィリン錯体によるメタクリル酸エステルやアクリル酸エステル類のリビング重合

チオラート基をアキシャル基として有するアルミニウムポルフィリン錯体もメタクリル酸エステル類のリビング重合反応の優れた開始剤となることが分かった。この場合、重合反応は可視光の照射を必要とせず、暗所下でも進行した。また、チオラート錯体は、 $\alpha$ -水素を有するために副反応を起こしやすいアクリル酸エステルをもリビング重

合わせ得ることが分かった。

### 2.3 連続的な付加-付加重合や付加-開環リビング重合による分子量の制御された新しいブロック共重合体の合成

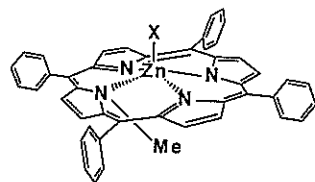
以上のように、アルミニウムポルフィリン錯体は、ヘテロ環状モノマー、ビニルモノマーという全く異なるタイプのモノマーのリビング重合を引き起こす優れた重合開始剤である。このように広い適用性を有する重合開始剤は過去には全く前例がない。この著しい特徴を利用して、アルミニウムポルフィリン錯体によりまず初めにメタクリル酸エステルなどのビニルモノマーの付加重合やエポキシド、ラクトンなどのヘテロ環状モノマーの開環重合を行うことにより、機能性材料として期待されるポリビニル-ポリビニル、ポリビニル-ポリエーテル、ポリビニル-ポリエステル型ブロック共重合体を個々の構成セグメントの鎖長を揃えて合成することに成功した。

### 3. 高活性なアルミニウムポルフィリン錯体の分子設計

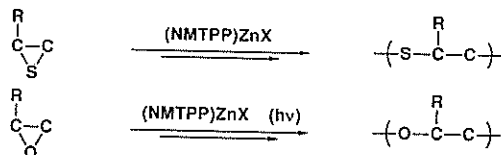
テトラフェニルポルフィリンのアルミニウム錯体に関して、フェニル基上の置換基の効果を検討したところ、オルト位が比較的高い極性基（メトキシ、塩素）で全置換された錯体がエポキシドの重合の高活性な開始剤となることを見いだした。一方、メチル基やフェニル基で置換された錯体は、非置換の錯体に比べてかなり低い活性を示した。

### 4. N-置換ポルフィリンの亜鉛錯体によるリビング重合

N-置換ポルフィリンの亜鉛錯体が、三員環チオエーテルであるエピサルファイドのリビング開環重合の優れた開始剤となることを見だし、分子量の揃ったポリチオエーテルの合成に成功した。また、可視光照射下で、同錯体がエポキシドのリビング重合を引き起こし、分子量の揃ったポリエーテルを与えることを見いだした。これらの重合反応を順番に行うことで、ポリチオエーテル-ポリエーテル型ブロック共重合体を分子鎖長のよく揃った形で合成することが可能であった。ま



(NMTPP)ZnX



た、これらの重合反応を適当なプロトン性化合物の共存下で行うと、イモータル（不死身）重合となり、相当するポリマーを分子量の揃った形で開始剤の分子数よりも多く合成できることが分かった。

### 今後の課題と発展

本研究では、極めて多様なタイプのモノマーのリビング重合がアルミニウムポルフィリン錯体という単一の重合開始剤で達成された。本研究で検討できなかったモノマーとしては、スチレンやブタジエンなどの非極性ビニルモノマー、エチレンやアセチレンなどが挙げられる。これらのリビング重合を達成することが、本研究の今後の課題である。

### 発表論文

- 1) A. Takemura and S. Inoue: Interaction between Cofacially Oriented Metalloporphyrins in Aqueous Media. Unusual Acidolytic Properties of an Amphiphilic Iron Porphyrin  $\mu$ -Oxo Dimer Carrying Poly(oxyethylene) Side Chains. *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 6883.
- 2) S. Inoue, T. Aida, M. Kuroki and Y. Hosokawa: Living Polymerization of Acrylic Monomers with Aluminoporphyrim. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **32**, 255 (1990).
- 3) Y. Watanabe, T. Aida and S. Inoue: Visible-Light-Mediated Living and Immortal Polymerizations of Epoxides Initiated with Zinc Complexes of N-Substituted Porphyrins. *Macromolecules*, **23**, 2612 (1990).
- 4) H. Sugimoto, T. Aida and S. Inoue: Ring-Opening Polymerizations of Lactone and Epoxide Initiated with Aluminum Complexes of Sub-

- stituted Tetraphenylporphyrins. Molecular Design of Highly Active Initiators. *Macromolecules*, **23**, 2869 (1990).
- 5) T. Aida, K. Kawaguchi and S. Inoue: Zinc N-Substituted Porphyrins as Novel Initiators for the Living and Immortal Polymerizations of Episulfide. *Macromolecules*, **23**, 3887 (1990).
- 6) Y. Hosokawa, M. Kuroki, T. Aida and S. Inoue: Controlled Synthesis of Poly(acrylic esters) by Aluminum Porphyrin Initiators. *Macromolecules*, in press.