

整理番号	H22-J-	報告者氏名	高坂 泰弘
------	--------	-------	-------

研究課題名

スピロ環化重合による高性能光学ポリマーの簡易合成

<代表研究者> 機関名：信州大学繊維学部 職名：助教 氏名：高坂 泰弘

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

高屈折率透明ポリマーは光学レンズ材料として様々な電子デバイスに利用されている。その多くは重縮合によって合成されるが、重縮合は連鎖重合に比べて生産効率が悪く、コスト上昇の要因となっていた。一方、連鎖重合によって合成されるポリメタクリル酸メチルはアクリルガラスとも呼称され、優れた生産性と透明性を誇るが、屈折率が低く、光学レンズ材料としては不十分であった。そこで、本研究では芳香族であるフルオレニル基を置換したジアクリレートモノマーを設計し、生産性と高屈折率を併せ持つ光学材料の創製を目指した。しかしながら、フルオレニル基はポリマー鎖の配向性を高め、複屈折を生ずる可能性がある。そこで、スピロ炭素を介してフルオレニル基と主鎖を連結し、芳香環の配向を抑制する設計を採用した。

ジアクリレートモノマー**M1**は、ハロゲン化アリルとフルオレニルアニオンの求核置換反応に関する論文を参考に、アクリル酸エチルから4段階で合成できると考えた。しかしながら、実際に実験を行うと、求核置換反応の際に様々な副生成物が生じることが明らかになり、目的となるジビニルモノマーの合成には至らなかった。

アクリル酸エステルをモノマーの基本骨格に採用した理由は、ポリマーに高い透明性が期待できることのほかに、立体特異性リビングアニオン重合によるポリマーの微細構造制御が可能で、同一モノマーから性質の異なるポリマーを得ることができる点にある。しかしながら、これまでジアクリレートモノマーの環化重合において、高い立体特異性を実現した例はない。そこで、研究の後半ではモノマーを既知のジアクリレートモノマー**M2**に変更し、立体特異性リビング環化重合の実現を目指した。嵩高いアルミニウム Lewis 酸の存在下で**M2**のアニオン重合を行うと、溶媒可溶性線状の環化重合体が得られた。わずかに分子内連鎖移動反応が生じたものの、重合はリビング的に進行し、分子量の制御が可能であった。さらに、環どうしの立体配置は統計的ランダムである一方、環化は *trans* 選択的に生じたことがわかった。ジアクリレートモノマーのリビングアニオン重合において、ここまで高い水準で立体規則性制御に成功した例はない。立体規則性が高まると、ポリマーの結晶化が起こりやすくなるが、今回得た環化重合体はこの限りではなく、示差走査熱量測定では非晶領域のガラス転移に由来するのみが観測された。今後、当初の目的である **M1** や、その改良型である新規モノマーに対してこの重合法を適用し、スピロ構造を有する光学ポリマーの創製を引き続き検討したい。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- 1) ○高坂泰弘, 松本裕介, 崔承旻, 北山辰樹, 「重合活性なビニル基を有する β -アミノ酸エステルの重合による pH-温度応答性材料の創製」, 平成 28 年度繊維学会年次大会, 東京, タワーホール船堀, 2016 年 6 月 8 日
- 2) ○崔承旻, 高坂泰弘, 北山辰樹, 「N-methyl (2-azapropane-1,3-dinyl)基で連結したアクリレート系ジビニルモノマーのアニオン環化重合」, 第 62 回高分子研究発表会 (神戸), 神戸, 兵庫県民会館, 2016 年 7 月 15 日
- 3) ○崔承旻, 北浦健大, 高坂泰弘, 北山辰樹, 「 α 位で連結したアクリレート系ジビニルモノマーのアニオン環化重合」, 第 65 回高分子討論会, 横浜, 神奈川大学, 2016 年 9 月 14 日

ポスター発表 (国際会議)

- 1) ○ Seungmin Choi, Nobuya Tanaka, Ren Sakamoto, Yasuhiro Kohsaka, Tatsuki Kitayama, “Anionic cyclopolymerization of α -linked diacrylate”, World Congress on Living Polymerizations and Polymers (LPP16), Hungary, Budapest, June 3rd, 2016.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究目的】

高い屈折率を有する透明プラスチックは、ガラスに比べて軽量で耐衝撃性に優れるほか、安価で加工が容易であることから、光学レンズ材料としてカメラ、プロジェクター、LED 素子コート材、イメージセンサー、ディスプレイの反射防止膜といった情報化社会を支える電子デバイスに応用されている。屈折率の向上はレンズ素子の薄型化だけでなく、LED の高輝度化（光取出し効率の改善）や CCD（電荷結合素子）イメージセンサーのマイクロレンズの受光量の改善（感度の上昇）など、素子そのものの高機能化にも結実する。また、屈折率が極めて高いポリマーは、フォトソグラフィへの応用可能性が指摘されている。しかしながら、現在実用化されている光学ポリマーは主に逐次重合により合成されるため、生産コストが高く、光学素子の価格を底上げする一因になっている。

ポリメタクリル酸メチル（アクリルガラス）はビニル重合により安価に大量生産できるが、その屈折率は光学用途には不十分である。しかしながら、生産コストの優位性に加えて、ビニル重合には (1) 分子量や末端構造が制御でき、複屈折の要因となる結晶性の制御が比較的容易である、(2) 立体規則性制御により、同一モノマーから屈折率や耐熱性の異なるポリマーが合成でき、材料設計の幅が広い (3) 共重合による屈折率や加工性の制御、生産コストのさらなる低減が期待できる といった利点が存在する。そこで、本研究では精密ビニル重合に基づく高屈折率ポリマーの合成法を目的に、ジビニルモノマーの精密環化重合に着目した。環構造は分子鎖の自由度を低減し、原子を高密度に集積化するため、屈折率やガラス転移点の向上が期待できる。特に、モノマー **M1** は環化重合により単位構造にスピロ環を有するポリマーを与える。歪んだスピロ構造は高分子の配向や結晶化を抑制するため (Figure), ポリマーの透明性を確保する働きがあると期待した。

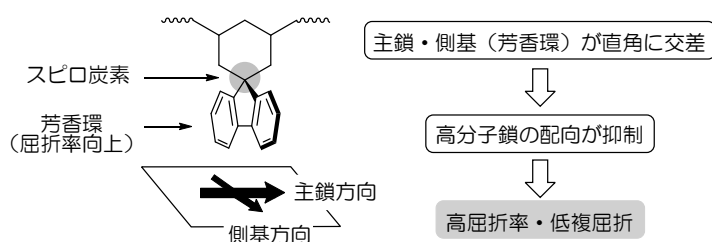


Figure. スピロ環構造を有する高分子とその特徴

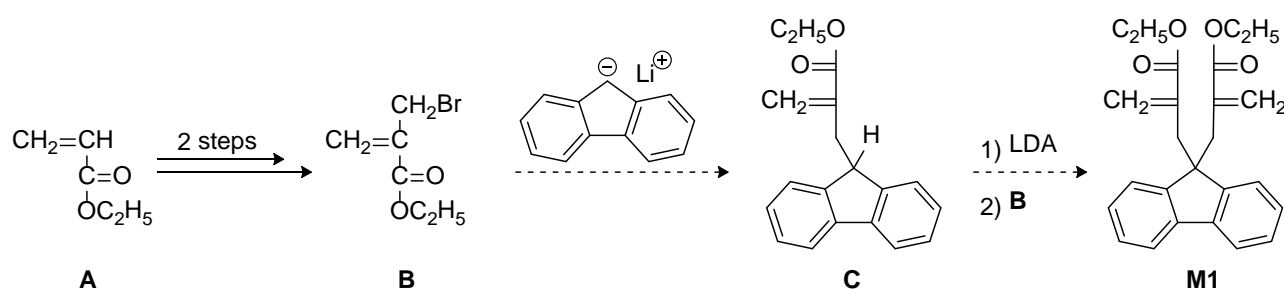
【経過】

科学的な研究結果は次項に記載し、ここでは研究経過の概略を述べる。計画書記載のように、代表者は研究室を設立して間もなく、研究開始時点ではモノマー合成、精密重合に必要な実験器具や試薬が全く揃っていない状況であった。幸い、貴財団をはじめとする複数の支援者からの助成があり、平成 28 年 4 月には最低限の研究環境を整えることができた。この間、研究は設備の整備と同時並行で実施し、必要な部分から設備・消耗品を購入する要領で研究を進めた。研究期間の後期に当たる平成 28 年 4 月以降には研究は飛躍的なペースで進行し、6 月には 2 つの学会発表をするに至った。

【結果と考察】

1. スピロ環化重合が可能なモノマーの合成

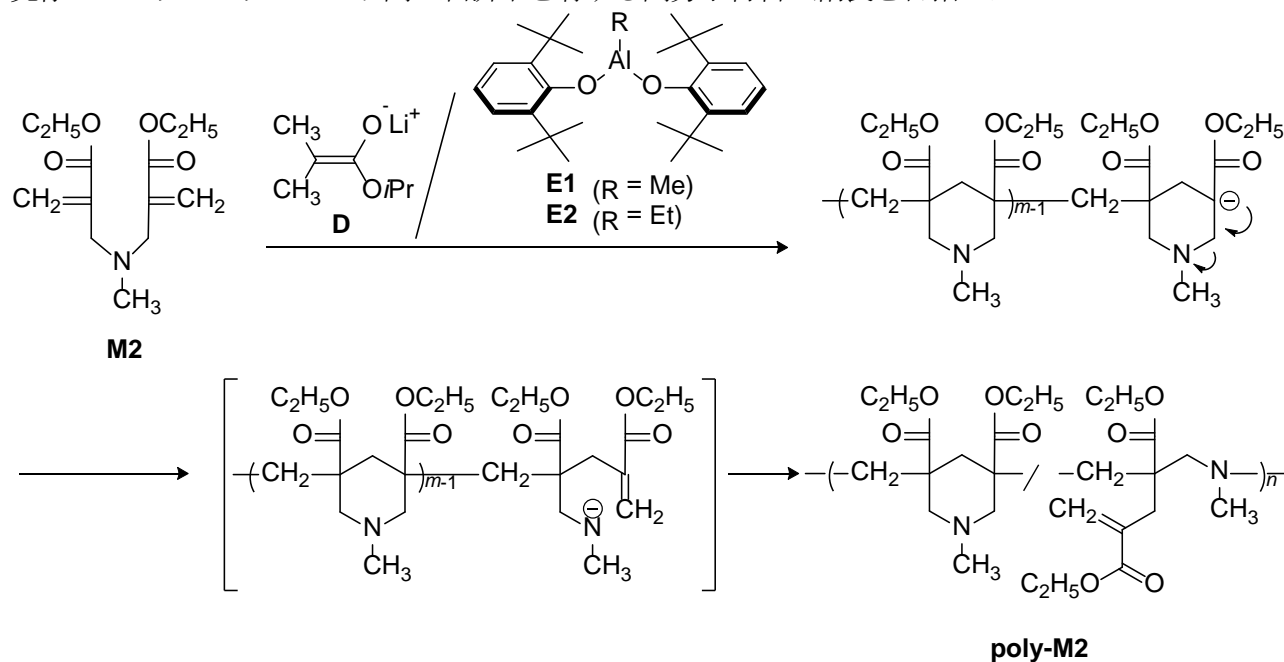
はじめに、モノマー **M1** の合成を Scheme 1 の経路で検討した。アクリル酸エチル **A** から 2 段階の反応で得られる α -(ブロモメチル)アクリル酸エチル **B** を、予め調製したフルオレニルアニオンと反応させ、**C** を合成が、複数の副生成物が同時に生成した。反応条件や使用する塩基の種類を変えて検討したが、**C** を単離できず、**M1** の合成には至らなかった。これらの実験は研究室設立から間もない時期に実施したため、低温での試料の保管や不活性ガス雰囲気での反応に必要な設備が揃っておらず、一部妥協しながらの実験であった。このため、以上の結果をもって、短絡的に本計画の成否を判断すべきではない。しかしながら、研究期間内に一定の成果を上げることを優先し、安定してモノマーの供給が可能な研究路線に計画を変更することとした。



Scheme 1. アクリル酸エチルを出発物質とする **M1** の合成経路.

2. 窒素原子で連結したジビニルモノマーの合成と立体特異性環化重合

モノマー**M1**の合成では、 α -(ブロモメチル)アクリル酸エチル**B**がフルオレニルアニオンと選択的に反応せず、様々な副生成物を与えたことが問題であった。一方、求核種としてより穏和な1級アミンを用いると、ジビニルモノマー**M2**が得られることが報告されている。冒頭で述べたように、アクリルモノマーを用いる利点は、精密重合による立体規則性の制御が可能である点にある。立体特異性重合を**M2**に適用すれば、立体規則性環化重合体を得られると期待される。環化重合体における立体規則性は極めて重要で、例えばグルコースが *meso-cis* 配置で連結したアミロースは非晶性のらせん状ポリマーである一方、*racemo-trans* 配置で連結したセルロースは結晶性の直線状ポリマーである。本研究では、精密環化重合により**M2**の立体規則性を制御し、非晶性で高いガラス転移点を有し、かつ既存のアクリルポリマーより高い屈折率を有する高分子材料の創製を目指した。



Scheme 3. **M2** の立体特異性アニオン重合.

トルエン中、 α -リチオイソ酪酸イソプロピルを開始剤に0 °Cで**M2**をアニオン重合したが、ポリマーは得られなかった (Scheme 3, Table, Run 1)。一方、開始剤に対して過剰のメチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシド) [MeAl(ODBP)₂]を加えて重合すると、反応は定量的に進行し、可溶性ポリマーが得られた (Run 2)。¹H NMR スペクトルのオレフィン領域に信号がほとんど観測されなかった一方で、SEC 溶出曲線が単峰性を示したことから、分岐・架橋は起こらず、6員環を与える環化重合が高い効率で進行したことが示唆された。また、この重合では環化した成長末端のエノラートアニオンが脱離反応を経て、窒素アニオンに異性化する分子内連鎖移動反応が存在することが明らか

Table. Anionic polymerization of **M2** for 24 h.

Run	Additive	Temp. °C	Conv. ^b %	M_n^c 10 ³	M_w^c M_n	C=C unit ^d %	<i>trans</i> ^e %	<i>r-f</i> ^f %
1	— ^g	0	4.3	0.6	1.34	-	-	-
2	E1	0	100	24.2	1.58	0.4	97	67
3		-40	100	4.4	1.83	5.4	92	63
4	E2	0	100	19.8	1.16	0.4	~100	67
5		-40	100	18.4	1.11	0.6	~100	67

a. Monomer 2.5 mmol, monomer/Li-*i*-PrIB/Al(ODBP)₂ = 25/1/5, CH₂Cl₂ 2.5 mL.

b. Determined by 400 MHz ¹H NMR (CDCl₃, 30 °C). c. Determined by SEC in THF (PMMA standards). d. Determined by 500 MHz ¹H NMR (CDCl₃, 55 °C).

e. Determined by 100 MHz ¹³C NMR (CDCl₃, 55 °C). f. *racemo-trans*

g. Monomer 2.5 mmol, monomer/Li-*i*-PrIB = 25/1, toluene 2.5 mL.

ノマーを追加添加すると、SEC 溶出曲線全体が高分子量側に移動したことから、重合のリビング性が確認され、分子量制御が可能であることがわかった。

環化重合体の立体規則性は、環構造内の立体配置 (*cis*, *trans*) と環どうしの立体配置 (*meso*, *racemo*) を考慮した 4 通りの連鎖で定義される。例えば Run 5 のポリマーの場合、カルボニル炭素の ¹³C NMR 信号から、*racemo-trans* が 67%、*meso-trans* が 33% を占めることが示唆された。以上は、分子内反応である環化過程では高い立体特異性 (*racemo* 付加, *trans* 環化) が達成される一方、環化後に次のモノマーが付加する成長過程では立体特異性はなく、統計的に立体化学が決定されることを示している。

代表者らは過去に、**M2** のメチルアミノ基が酸素原子ないし炭素原子で置換したモノマーの環化重合について報告している。しかしながら、いずれの場合も重合の立体特異性は低く、*trans* 選択環化率は最大でも 87% であった。これらの重合では、ポリマー成長末端と未反応アクリロイル基のそれぞれにアルミニウム Lewis 酸が作用し、両者の立体反発を増幅することで分子内 *racemo* 付加 (= *trans* 選択環化) を実現している。**M2** はアルミニウムが配位しやすいメチルアミノ基を有するため、前述の状況が発生しやすく、高い選択性で分子内 *racemo* 付加が達成されたと考察している。

一般に立体規則性が高く、原子が密に充填されたポリマーは高い屈折率を示すが、同時にポリマー鎖が配向し結晶化しやすいため、複屈折や白濁の要因になり得る。一方、今回得た **M2** の環化重合体の示差走査熱量測定 (DSC) 結果を見ると、144 °C にガラス転位点を示す一方で、結晶相に由来する融点は観測されず、光学ポリマーとしての要件を満たすことがわかった。前項で述べたように、環構造内の立体配置は制御されているが、環どうしの立体配置は統計的ランダムに分布しており、非晶性を確保する遠因になったと考えられる。

また、本研究の主題とは異なるが、**M2** の環化重合体は水に不溶である一方、酸性水溶液には可溶性 pH 応答性を示した。同ポリマーの高い耐熱性も踏まえると、光酸発生剤と組み合わせたフォトレジスト材料など、光学ポリマー以外の分野での応用可能性も考えられる。

【結言】

当初計画していた **M1** のスピロ環化重合については、研究環境の立ち上げに予想以上に手間取ったこともあり、研究の初期で路線変更をせざるを得なかった。**M1** の合成には再検討が必要であるが、より合成が容易な **M3**, **M4** など新しいモノマーも有望なアイデアである。

一方、立体特異性環化重合の確立を目的に実施した **M2** の重合では、過去に代表者らが進めてきた類似のモノマーでは実現し得なかったリビング性と、高い *trans* 選択性を達成した。生成ポリマーは非晶質であり、それ自体も光学ポリマーとしての潜在性が期待された。それ以上に重要なことは、アルミニウム Lewis 酸と親和性の高いメチルアミノ基が、高い *trans* 選択性を実現する主要因として考えられる点である。この仮定に則ると、前述の **M3**, **M4** はアルミニウム Lewis 酸を受容する複数のカルボニル基を含み、同様に高い立体特異性を持ったスピロ環化重合が期待できる。今後はこれらの新モノマーを軸に、当初の命題に基づく光学ポリマーの合成を進める。

かになった。NMR で観測されたオレフィンはこの過程で生じたものである。

重合を -40 °C で行うと連鎖移動反応によるオレフィン生成の割合が増加した (Run 3)。また、アルミニウム Lewis 酸をエチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシド) [EtAl(ODBP)₂] とすると、ほぼ完全に連鎖移動反応が抑制でき、狭い分子量分布が達成された (Run 4, 5)。重合系にモノ

