

(工学院大・先進工) ○小林元康, (工学院大・院工) 義岡勇人

[緒言]

ポリ(4-アセトキシスチレン)(4AS)は加水分解することで親水性のポリ(ヒドロキシスチレン)に変換できることから有用な機能性高分子である。4AS の重合制御はカチオン重合やラジカル重合で一部達成されているが、原子移動ラジカル重合(ATRP)では極端に重合反応速度が遅く、生成ポリマーの分子量分布が広がるなどの特徴が認められる。そこで、本研究では種々の Hammett 置換基定数(σ_p)を有するパラ置換スチレンの ATRP を行い、それらの重合速度を比較することでアセトキシ基が重合に与える影響について考察した。

[実験]

4-ニトロスチレン(4NS)、4-シアノスチレン(4CS)、4AS、4-アセトキシメチルスチレン(4AMS)を合成した。4-メトキシスチレン(4MS)およびスチレン(St)は市販品を蒸留して用いた。少量のアセトニトリル存在下 CuBr、ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)を用いて一連のモノマーの ATRP を行い、それぞれの一次プロットから見かけの重合速度定数(k_p^{app})を求めた。

[結果と考察]

モノマーの k_p^{app} を比較すると、 $4CS > 4NS > 4AMS > St$ の順にスチレンよりも速く反応が進行することが明らかとなった。また、4MS は全く重合しなかった。この傾向は、過去に報告されている結果と一致している。例えば Qiu らは、置換基が $CF_3 > Br, Cl > F, H > OMe > Me > t-Bu$ の順序に p-置換スチレンの ATRP が速く進行したと報告している¹⁾。また、井本らはフリーラジカル重合において p-置換スチレンの重合速度が、 $CN > Br > Cl > F > H > Me > OMe$ の順に大きな値を示すことが報告している²⁾。ここで、スチレンの(k_p^{app})を k_pH としてその他のパラ置換モノマーの k_p^{app} との比率 $\log(k_pX/k_pH)$ を求め、Hammett 置換基定数(σ_p)との相関図を作成すると Figure 1 のようになる³⁾。Qiu らや井本らの先行研究では、電子吸引性の強い官能基が置換されているほど大きな k_p^{app} を示し、 $\log(k_pX/k_pH)$ と σ_p が直線的な相関を示すことが報告されている。Figure 1 では同様の傾向が 4CS や 4AMS でも認められるが、興味深いことに 4AS が著しくその直線から外れていることが明らかとなった。アセトキシ基の σ_p は正の値であるため、一般的には弱い電子吸引性基として分類されるが、ATRP においてはあたかも電子供与性のような効果をもたらしている。このような例外的な置換基効果が 4AS の重合速度を異常なほど低下させ、広い分子量分布を与える要因になっていると考えられる。

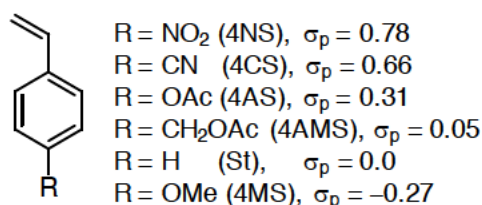


Chart 1. Chemical structure of 4-substituted styrene derivatives and Hammett parameter (σ_p)

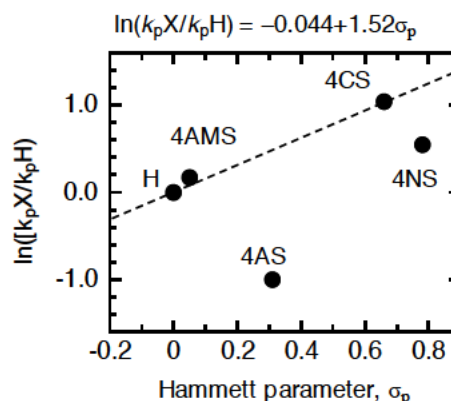


Figure 1. Hammett relation plots for $\ln(k_pX/k_pH)$ of the ATRP of para-substituted styrenes (including St) initiated with ethyl 2-bromoisobutyrate using CuBr/PMDETA in acetonitrile at 80 °C. The k_pX and k_pH are the apparent rate constants of the polymerization of X-substituted St and St, respectively. The Hammett parameters (σ_p) of the functional groups were shown in Chart 1.

1) j. Qiu, k. Matyjaszewski K. *Macromolecules* **1997**, 30, 5643-5648.

2) M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Die Makromol Chem.* **1965**, 86, 217-230.

3) H. Yoshioka, K. Yamaguchi, M. Kobayashi, *Polym. J.* **2019**, in-press.