

合成フッ素マイカ層間に固定化したイミノピリジン鉄錯体による 原子移動型ラジカル重合

Atom Transfer Radical Polymerization of methyl methacrylate using iminopyridineiron complexes immobilized into fluorotetrasilicic mica interlayer

大学院理工学研究科物質科学部門 近藤 隆司, 大嶋 正明, 黒川 秀樹, 三浦 弘

Department of Applied Chemistry

Takashi KONDO, Masa-aki OHSIMA, Hideki KUROKAWA, Hiroshi MIURA

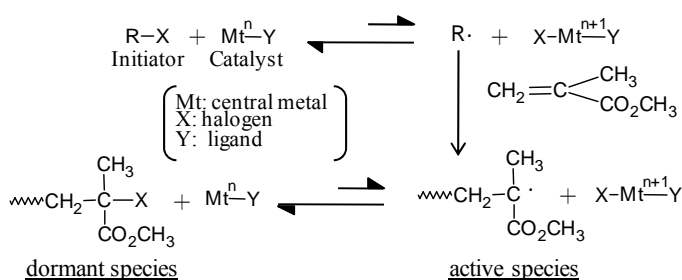
Abstract

The iminopyridine iron(III) and (II) complexes were immobilized into fluorotetrasilicic mica interlayers through the intercalation of the iminopyridine ligand into the mica interlayers and simultaneous coordination of the ligand to the interlayer metal cations. The prepared catalysts were used for atom-transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA). The Fe³⁺-based catalyst did not show a significant activity for the ATRP of MMA, whereas when ATRP was performed using the Fe²⁺-based catalyst, PMMA (poly(methyl methacrylate)) was obtained. Two peaks were observed in the GPC curve of the produced PMMA. Because polydispersity index was higher than 2, free-radical polymerization occurred simultaneously. To suppress the free-radical polymerization, we varied initiator/catalyst molar ratio. On increasing the molar ratio from 2/1 to 4/1 (favorable conditions for free-radical polymerization), PMMA with higher *M_w* was obtained. In contrast, by decreasing the molar ratio from 2/1 to 1/1 (favorable conditions for ATRP), PMMA with lower *M_w* was obtained. Those results clearly indicate that the lower *M_w* peak in the GPC curve corresponds to PMMA produced by ATRP.

1. 背景

高分子化学において組成・構造の明確なポリマーの合成技術、機能性高分子の分子設計は長年興味を持たれ、リビング重合はこれらを実現する有力な手法である。活性種の安定化や重合条件の検討により、アニオン重合を始めとしてカチオン重合、配位重合、開環重合といったほとんどの重合系でリビング重合の可能性が見出された。しかしラジカル重合においては工業的に広く用いられている重合法でありながら、活性種であるラジカルの反応性の高さゆえに、二分子停止反応や連鎖移動反応といった副反応が頻発するため、リビング重合は困難とされてきた。そのような中、1990年代半ば

Matyjaszewskiら¹⁾, Sawamotoら²⁾により遷移金属錯体を触媒として用いた原子移動型ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)が発見され、この反応によりリビングラジカル重合の進行が確認された。メカニズムをScheme 1に簡潔に示す。ATRPでは開始剤にハロゲン化物を用い、触媒が開始剤のハロゲンを引き抜くことでラジカルを生じる。そこへモノマーが反応して重合が進行するが、重合の途中、活性種であるラジカルは触媒から再



Scheme 1. Mechanism of ATRP

びハロゲンを受け取ることで一時的に不活性な状態(ドーマント種)へと移る. このハロゲンの受け渡しは平衡反応であり, 平衡は大きくドーマント種側へ傾いている. その結果ラジカルが低濃度一定に保たれ, 二分子停止反応, 不均化反応, 連鎖移動反応といった副反応を抑制して, 重合がリビング的に進行する. 現在までに報告されている ATRP では均一系触媒によるものがほとんどであり, 不均一系触媒による報告例^{3,4)}は極めて少ない. しかし, 不均一系触媒を用いること出来れば, 重合後, 触媒と生成物との分離が容易であり製造プロセスが大幅に効率化出来るため, 工業的な面では極めて重要である.

本論文では, 層状粘土鉱物である合成フッ素マイカ層間に金属錯体を固定化した不均一系触媒を用いて, メチルメタクリレート(MMA)の ATRP について検討した結果を紹介する.

合成フッ素マイカは, Figure 1 に示すように MgO₆ 八面体シートを二つの SiO₄ 四面体シートで挟むことにより一つの層を形成し, それらが積層した構造をとっている. 八面体シートの Mg²⁺ は一部欠損しており, そのため層は負に帯電している. 層と層の間には負電荷の補償のために Na⁺ が存在し, この層間カチオンは他の金属カチオンと交換可能である(カチオン交換能). また層間に極性分子を取り込むインターカレーション能を有しており, これら二つの特徴を利用することで,

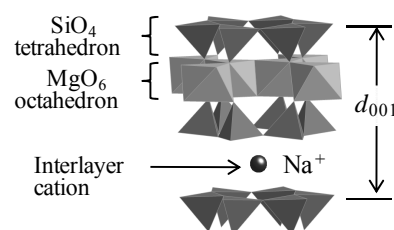


Figure 1. Structure of fluorotetrasilic mica

種々の金属錯体を層間に固定化することが可能である(層間固定化触媒). この独自の触媒調製で, 松田らは層間に bis(imino)pyridine Fe³⁺ 錯体を固定化した触媒を調製し, それらがエチレンの重合において非常に高活性であることを見出した⁵⁾.

本研究では層間固定化触媒を ATRP に応用し, 合成フッ素マイカの層間に鉄錯体を固定化した不均一系触媒を用いて MMA の ATRP について検討した.

ATRP では, 重合の進行には触媒である金属錯体がハロゲンを引き抜き, 酸化される必要がある. そこで錯体の酸化数に注目して, Fe²⁺ 及び Fe³⁺ 交換合成フッ素マイカ (Fe²⁺-mica, Fe³⁺-mica) を調製した. また配位子として, 他者の報告⁶⁾において iminopyridine が ATRP に利用されていることから, 2,6-dimethyliminopyridine [PI(2,6-Me₂)] を用いて, Fe³⁺ 系及び Fe²⁺ 系触媒を調製し, 重合活性及び生成するポリメチルメタクリレート(PMMA)の分子量, 分子量分布等を比較した.

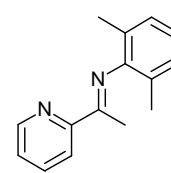


Figure 2. 2,6-dimethyliminopyridine ligand

2. 実験方法

合成フッ素マイカのカチオン交換

合成フッ素マイカ(コープケミカル製, ME-100)を硝酸鉄(III)または硫酸鉄(II)水溶液中に分散させてカチオン交換を行った(Fe/Na = 10, 2 回交換). 続いて得られた交換体をろ過により回収し, エタノール洗浄, 風乾した後, Fe³⁺-mica については 200°C, 4 h の焼成, 真空排気を行った. また, Fe²⁺-mica については酸化を防ぐために空气中での焼成は行わず, 真空排気のみを 200°C, 4 h 行った.

層間固定化触媒の調製

カチオン交換体をアセトニトリル中, PI(2,6-Me₂)配位子と窒素雰囲気下, 70 °C, 120 h 接触させた (ligand/mica = Fe³⁺:560 mol/g, Fe²⁺:850 mol/g). その後アセトニトリル, トルエン, ヘキサン順にデカンテーション洗浄し, 室温で真空排気を 4 h 行って触媒とした(PI(2,6-Me₂)/Fe³⁺-mica, PI(2,6-Me₂)/Fe²⁺-mica).

MMA の ATRP

シュレンクに触媒 50 μmol, 溶媒:トルエン 3.53 ml, モノマー:MMA 1.07 ml (10 mmol), 開始剤:ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB) 0.25 M 0.40 ml (0.10 mmol)を加え窒素下, 攪拌しながら 90°C, 24 h 重合を行った.

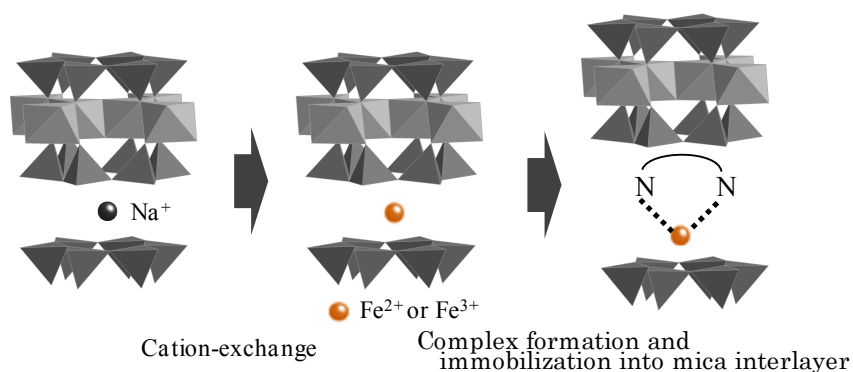


Figure 3. Outline of catalyst preparation

3. 結果と考察

3-1. 触媒のキャラクタリゼーション

XRDにより配位子のインターカレートの有無の確認をした。Figure 4より Fe^{3+} 系、 Fe^{2+} 系どちらの触媒も底面間隔がそれぞれ0.99 nm \rightarrow 1.51 nm, 1.01 nm \rightarrow 1.51 nmと広がっていることから、配位子が層間にインターカレートしていることが分かった。

3-2. MMAのATRP

調製した触媒を用いてMMAのATRPを行った。結果をTable 1に示す。PI(2,6-Me₂)/ Fe^{3+} -mica触媒を用いた場合には、PMMAは全く得られなかったのに対して、PI(2,6-Me₂)/ Fe^{2+} -micaでは重合が進行してPMMAが得られた。この結果より Fe^{2+} 系触媒では、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間のレドックス反応によりATRPが進行したと考えられ、またATRPには低酸化数の触媒が有利であることが分かった。しかし分子量分布は非常に広く($M_w/M_n = 7.5$)、Fig 5(a)に示すように得られたPMMAの分子量分布は双峰性分布を示した。

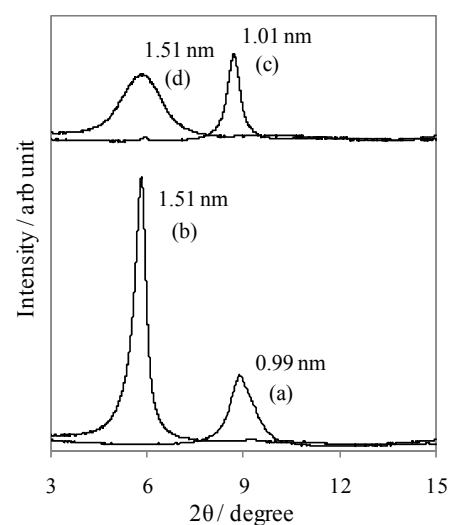


Figure 4. XRD profiles of (a) Fe^{3+} -mica, (b) PI/ Fe^{3+} -mica, (c) Fe^{2+} -mica, (d) PI/ Fe^{2+} -mica. Samples were analyzed after drying at 110 °C for 1 h. The values in Figure 3 indicate the basal spacing (d_{001}) including the layer thickness.

Table 1. Results for the polymerization of MMA using PI(2,6-Me₂)/ Fe^{n+} -mica catalysts ($n=3$ or 2)

Catalyst	T_P^1 / °C	Time / h	PMMA yield / g	Conversion ² / %	M_n^3 / 10 ⁴	M_w / M_n
PI(2,6-Me ₂)/ Fe^{3+} -mica	90	24	0	—	—	—
PI(2,6-Me ₂)/ Fe^{2+} -mica	90	24	0.239	23	0.71	7.5

¹ T_P = polymerization temperature. ² Conversion = (PMMA yield – initiator) / MMA.

³ Average-number molecular weight. solvent: toluene. molar ratio $[\text{M}]_0 / [\text{I}]_0 / [\text{catal}]_0 = 200 / 2 / 1$.

この双峰性分布は、開始剤が過剰に存在していることによりフリーラジカル重合とATRPが競争的に進行したことが原因と考えられる。そこでフリーラジカル重合を抑制させるため、開始剤/触媒比を変更して重合を行った。結果をTable 2に示す。またFigure 5には得られたPMMAの分子量分布曲線を示す。

Figure 5より、比を4/1に増加させてフリーラジカル重合が優先的に進行しやすい条件で重合を行った場合、高分子量側のピークが主となる分布曲線を描いた(b)。それに対して比を1/1へ減少させてフリーラジカル重合が進行しにくい条件で重合を行った場合、低分子量側のピークが主となる分布曲線を描いた(c)。これらの結果から、高分子量側のピークがフリーラジカル重合由来のPMMAであり、低分子量側のピークがATRP由来のPMMAであることが分かった。

Table 2. Effect of the initiator/catalyst molar ratio

Catalyst	molar ratio [M] ₀ / [I] ₀ / [catal] ₀	PMMA yield / g	Conversion ^{*1} / %	Mn ^{*2} / 10 ⁴	Mw / Mn
PI(2,6-Me ₂)/Fe ²⁺ -mica	200 / 4 / 1	0.259	23	1.26	5.5
	200 / 2 / 1	0.237	23	0.71	7.5
	200 / 1 / 1	0.220	21	0.74	5.5

Polymerization conditions: temperature 90 °C, solvent toluene.

*1 Conversion = (PMMA yield – initiator) / MMA. *2 Average-number molecular weight.

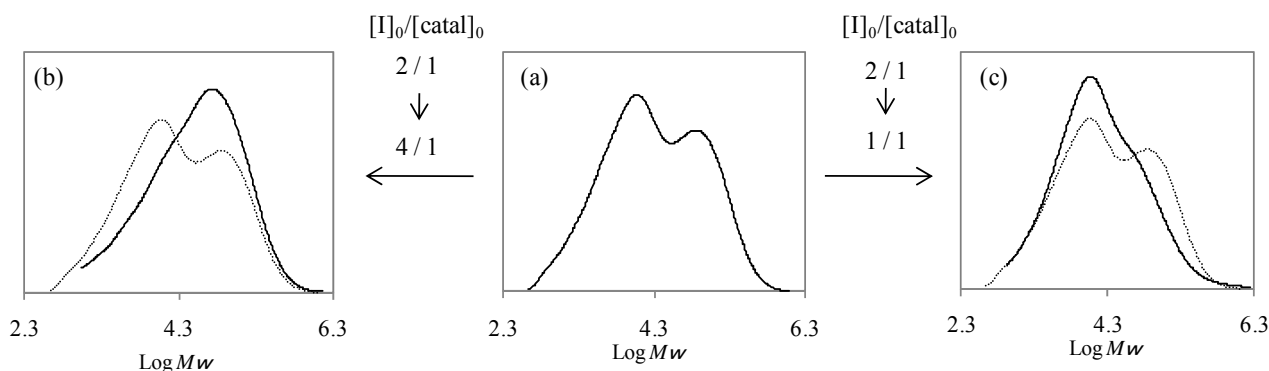


Figure 5. GPC curve of PMMA produced using PI/Fe²⁺-mica. molar ratio (a) [M]₀/[I]₀/[catal]₀=200/2/1, (b) [M]₀/[I]₀/[catal]₀=200/4/1, (c) [M]₀/[I]₀/[catal]₀=200/1/1

4. 結論

鉄錯体の酸化数に注目して、PI(2,6-Me₂)/Fe³⁺-micaとPI(2,6-Me₂)/Fe²⁺-micaをそれぞれ調製し、ATRPを行った。その結果、Fe³⁺系触媒ではPMMAは生成しなかったものの、Fe²⁺系触媒ではPMMAが得られた。このことから低酸化数の鉄錯体がATRPの触媒として有効であることがわかった。生成したPMMAの分子量は双峰性分布を示しており、開始剤/触媒比を変更して重合を行った結果、高分子量側がフリーラジカル重合由来、低分子量側がATRP由来のPMMAであることが分かった。しかし、生成したPMMAの分子量分布は広く、反応はリビング的とは言えなかった。今後層間に固定化する錯体や重合条件の検討により、不均一系触媒によるブロック共重合体などの合成が可能になると考えられる。

References

- 1) K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
- 2) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689.
- 3) H. Bergenudda, M. Jonssona, D. Nystromb, E. Malmstrom, *Journal of Molecular Catalysis*, **2009**, 306, 69.
- 4) S. Faucher, S. Zhu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 677.
- 5) H. Kurokawa, M. Matsuda, K. Fujita, Y. Ishihama, T. Sakuragi, M. Ohshima, H. Miura, *Chem Lett.*, **2007**, 36, 1004.
- 6) V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.*, **2003**, 2824.