

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685023

研究課題名(和文) 活性種変換生長を伴う新規タンデム型精密重合系の開発

研究課題名(英文) Development of Novel Polymerization System

研究代表者

佐藤 浩太郎 (Sato, Kotaro)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70377810

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,600,000円、(間接経費) 6,780,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭素-硫黄結合および炭素-ハロゲン結合などの単一の共有結合種を非選択的かつ可逆的に活性化可能な反応条件を探索し、異なる活性種を経て1本の高分子鎖を形成する新規な重合反応の実現を目的とした。炭素-硫黄結合を有するRAFT試薬存在下、ラジカル発生剤によるRAFT重合とルイス酸によるリビングカチオン重合を同時に行うタンデム型活性種相互変換重合を見いだした。また、炭素-ハロゲン結合を用いた活性種変換型アニオン/ラジカル重合系の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we investigated concurrent mixed polymerizations by interconvertible intermediates via various covalent bond, such as C-S and C-X (X: halogen) bonds. By using C-S bond as the dormant species, we found that concurrent cationic and radical copolymerization proceeded well in a living fashion to form multiblock-type copolymer consisting of cationically- and radically-polymerized segments. Furthermore, we achieved that mechanistic transformation from anionic polymerization to radical one with C-X bond as the dormant species.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成 精密重合 リビング重合 ラジカル重合 カチオン重合 アニオン重合

### 1. 研究開始当初の背景

高分子合成は、石油化学産業の発展とともに、最も活発に行われてきた研究分野の一つである。高分子の合成反応である重合反応の中でも、開始と生長反応から成り、連鎖移動、停止などの副反応のない付加重合をリビング重合と呼び、生成する高分子の構造と分子量を制御するのに非常に有効な手段である。近年、さまざまな重合系において重合の生長反応を精密に制御することで、リビング重合系が開発され、種々の特殊構造ポリマーなどの合成が可能となってきている。

カチオン重合においては、1984年に東村、澤本らによって、リビングカチオン重合が可能なが明らかとなり、これまでにプロトン酸とルイス酸を組み合わせたいくつかのリビング重合系が見出されてきた。この反応では、プロトン酸とモノマー由来の安定な共有結合をルイス酸が可逆的に活性化することでリビング重合が進行する。

一方で、1990年代半ばから、工業的にも汎用に用いられるラジカル重合においてもいくつかのリビングラジカル重合系が見出され、高分子合成の分野において最も活発に研究が行われている領域の1つとなっている。代表的な例に、炭素-ハロゲン結合を遷移金属錯体の1電子的な酸化・還元を伴って活性化することで低濃度のラジカルを生成する手法(遷移金属錯体によるリビングラジカル重合、原子移動ラジカル重合: ATRP)<sup>1</sup> やジチオエステルなどの炭素-硫黄結合の可逆的な連鎖移動を伴って重合が進行する手法(RAFT重合)<sup>2</sup> などがある。

反応機構は異なるものの、これらの重合では、いずれの場合も反応の生長末端に存在するドーマント種と呼ばれる安定な共有結合種を、ルイス酸や遷移金属錯体、他の生長ラジカルといった刺激により可逆的に活性化し、炭素カチオンや炭素ラジカルといった生長活性種を生成することでリビング重合が進行する。

本申請者らは、これまでに、このような重合の生長末端における可逆的な平衡を設計することで、様々なリビングカチオン重合やリビングラジカル重合の開始剤系を開発するとともに、従来不可能であった水系でのリビングカチオン重合、連鎖機構と逐

次機構による同時ラジカル重合、配列制御重合などが可能であることを明らかにしてきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、1本の高分子鎖を形成する重合の生長末端において、非選択的かつ可逆的に異なる活性種を発生させるという全く新しい概念に基づく重合反応を開発することを目的とする。具体的には、従来の種々のリビング重合と同様に生長末端に安定なドーマント種と活性種の可逆的な平衡を導入し、反応中にドーマント種を異なる刺激で活性化することで、炭素カチオンとラジカルといった異種の活性種を非選択的かつ可逆的に発生するリビング重合系を開発を行う。これにより、従来の生長活性種による分類を超えた全く新しい高分子の開発が期待される。

本研究では、リビングカチオン重合およびラジカル重合が同様のドーマント種を有していることに着目し、単一のドーマント種から可逆的に異なる反応中間体を発生させることで活性種変換しながら生長反応が進行する全く新しい重合反応の開発についての着想に至った。

このような全く新しい重合系を実現するためにはドーマント種の非選択的な活性化が必要である。申請者らは既に、炭素-ハロゲン結合の活性化によるリビングカチオン重合に有効な塩化鉄(III)にリン配位子を組み合わせたリビングラジカル重合系、およびリビングラジカル重合に有効なトリチオカーボネート化合物の炭素-硫黄結合をルイス酸によって活性化することによるリビングカチオン重合、さらに活性種変換によるリビングラジカルカチオンブロック共重合が可能であることを明らかにしつつある。

### 3. 研究の方法

1. 炭素-硫黄結合の活性化によるタンデム型カチオン/ラジカル重合系の開発
2. 炭素-ハロゲン結合の活性化によるタンデム型カチオン/ラジカル重合系の開発
3. 反応解析および生成ポリマー解析などの重合反応を行うことで、新規なタンデム型の重合反応の開発を検討した。

#### 4. 研究成果

本研究では、炭素-硫黄結合および炭素-ハロゲン結合などの単一の共有結合種を非選択的かつ可逆的に活性化可能な反応条件を探索し、異なる活性種を経て1本の高分子鎖を形成する新規な重合反応の実現を目的とした。特に以下の点に注力して検討を行った。

##### 1. 炭素-硫黄結合の活性化によるタンデム型カチオン/ラジカル重合系の開発

カチオン重合性モノマーとして種々のビニルエーテルやイソブチレン、ラジカル重合性モノマーとして(メタ)アクリル酸エステルやアクリロニトリルを用い、トリチオカーボネート型 RAFT 試薬存在下、ラジカル発生剤による RAFT 重合とルイス酸によるリビングカチオン重合を同時に行うタンデム型活性種変換重合を検討した。この開始剤系を用いると、それぞれリビングラジカル重合およびリビングカチオン重合が進行することは、すでに明らかであった。ここで、反応条件によってはタンデム重合が進行し、さらに、プロトンなどのカチオン源による RAFT 型カチオン重合についても検討を行い、金属フリーでの可逆的活性種変換を伴った生長反応についても可能であることを明らかにした。とくに、トリチオカーボネート型 RAFT 試薬を用い、ルイス酸として亜鉛やアルミニウムなどレドックス活性のないものを用いることが重要であった。

##### 2. 生成ポリマー解析と反応解析

上記の重合系について、反応解析による各モノマーの消費速度と生成するポリマーの分子量解析によるリビング性評価や  $^{13}\text{C}$  NMR による生成ポリマー中のモノマーユニットの連鎖構造解析などから、タンデム型の重合機構を詳細に検証した。これにより、本重合によって、性質の全く異なるモノマーからなるマルチブロック共重合体が生成していることが明らかとなった。実用物性についても評価し、新規重合概念として有用性が示された。

##### 3. 炭素-ハロゲン結合の活性化によるアニオン/ラジカル重合系の開発

研究の立案当時には、予定していなかったが、本研究を進めるにあたって、ドーマント種である炭素-ハロゲン結合を介する

ことで、メタクリレートのアニオン重合からリビングラジカル重合への活性種の変換が可能であることも明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5件)

H. Aoshima, K. Satoh, T. Umemura, M. Kamigaito "A Simple Combination of Higher-Oxidation-State  $\text{FeX}_3$  and Phosphine or Amine Ligand for Living Radical Polymerization of Styrene, Methacrylate, and Acrylate" *Polym. Chem.*, **4**, 3554-3562 (2013).

H. Aoshima, K. Satoh, M. Kamigaito "In-Situ Direct Mechanistic Transformation from  $\text{FeCl}_3$ -Catalyzed Living Cationic to Radical Polymerizations" *Macromol. Symp.*, **323**, 64-74 (2013).

H. Aoshima, K. Satoh, and M. Kamigaito "Direct Mechanistic Transformations from Isotactic or Syndiotactic Living Anionic Polymerizations of Methyl Methacrylate into Metal-Catalyzed Living Radical Polymerizations" *ACS Macro Lett.*, **2**, 72-76 (2013).

[学会発表](計 15件:うち招待講演 8)

K. Satoh, M. Kamigaito "Reversible mechanistic transformation of active species during controlled/living polymerization" 3rd International Symposium on Controlled/Living Polymerization (CLP14), May 1-4, 2014, Antalya, Turkey. (招待)

K. Satoh, M. Kamigaito "Living Cationic and Radical Polymerizations by Reversible Activation of C-S Bond" IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (IP13), September 23-28, 2013, Awaji, Japan. (招待)

K. Satoh, M. Kamigaito "Mechanistic Transformation of Active Species during Vinyl Polymerizations Using Dormant C-S Covalent Bond" IUPAC World Polymer Congress (Macro2012), June 24-29, 2012, Blacksburg, USA. (招待)

[図書](計 1件)

K. Satoh, M. Kamigaito, and M. Sawamoto "Transition Metal Complexes for Metal-Catalyzed Atom Transfer Controlled/Living Radical Polymerization" in

"Polymer Science: A Comprehensive Reference", K. Matyjaszewski and M. Möller, eds., Elsevier BV, Amsterdam, Netherlands, 2012, vol. 3, pp. 429-461.

〔産業財産権〕

出願状況（計 1件）

名称：ビニルエステルとビニルエーテルの共重合体、およびその製造方法

発明者：上垣外正己、佐藤浩太郎、内山峰人、井田大嗣

権利者：名古屋大学、(株)クラレ

種類：特許

番号：特願2012-110600号

出願年月日：2012年5月14日

国内外の別：国内

取得状況（計 0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 浩太郎 (SATO, Kotaro)

名古屋大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70377810