

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06863

研究課題名(和文) 可逆的連鎖移動機構に基づくカチオン重合を用いた多重構造制御

研究課題名(英文) Design of Multiple Controlled Polymers Based on Reversible Chain Transfer Cationic Polymerization

研究代表者

内山 峰人 (UCHIYAMA, Mineto)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：10779680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カチオン重合における多重構造制御を目的とし、可逆的連鎖移動機構に基づく分子量制御に、他の方法による構造制御を組み合わせることで、高分子構造の同時制御可能な新規重合系の開発を検討した。可逆的連鎖移動に基づくカチオン重合に、嵩高いモノマーあるいは嵩高い対アニオンを用いた立体特異性カチオン重合を組み合わせることで、分子量と立体構造の同時制御可能な立体特異性リビングカチオン重合が、不斉カチオン重合と組み合わせることで、不斉リビングカチオン重合がそれぞれ可能であることを見出した。さらに、ラジカルRAFT重合と組み合わせることで、これらの組み合わせに特徴的な星型高分子の合成手法を確立した。

研究成果の概要(英文)： This study was directed to the control of multiple precise structures based on cationic polymerization via reversible chain transfer mechanism. The reversible chain transfer cationic polymerization was combined with stereospecific cationic polymerization to achieve stereospecific living cationic polymerization, in which both molecular weight and stereoregularity were controlled simultaneously. The control of molecular weight based on reversible chain transfer reaction was also efficient for asymmetric cationic polymerization of benzofuran. In addition, the synthesis of star polymer via cross-linking reactions was achieved by combination cationic and radical RAFT polymerization.

研究分野：化学

キーワード：高分子合成、リビング重合、カチオン重合、ラジカル重合、立体特異性重合、特殊構造高分子、RAFT重合、高分子構造・物性

### 1. 研究開始当初の背景

高分子の性質は分子量や立体構造などの一次構造に大きく依存し、それらを精密に制御することは新しい機能性高分子材料の開発において非常に重要である。これまでに、生長活性種が不安定なカチオン重合においても、プロトン酸とルイス酸を組み合わせることで適度に求核性を持つ対アニオンを設計し、生長末端の共有結合種を可逆的に活性化することで、分子量の制御可能なリビングカチオン重合が達成されている。また、カチオン重合においては、嵩高い対アニオンを設計することや嵩高いモノマーを用いることで、立体規則性の制御された立体特異性カチオン重合系も報告されている。このように、カチオン重合においても、分子量や立体規則性がそれぞれ制御可能な重合系は多数報告されているが、対アニオンの設計のみでこれら複数の因子を同時に制御することは困難であり、ポリマー構造の同時制御を可能とする新たな手法の開発が求められていた。

申請者は、これまでに、炭素-硫黄結合を有するチオエステルなどを可逆的な連鎖移動剤として用い、極少量の超強酸を組み合わせることで可逆的な交換連鎖移動に基づく新規なリビングカチオン重合系を見出した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1924 など)。この重合系は、従来のリビングカチオン重合系とは異なり、対アニオンの構造によらず、可逆的連鎖移動反応により分子量は制御される。また、チオエステルを用いた重合においては、ラジカル RAFT 重合と組み合わせることが可能であり、従来の合成法では困難であった組み合わせからなるブロック共重合体の合成が可能であることも見出した。

このような可逆的連鎖移動に基づくリビングカチオン重合の特徴を上手く活用することで、カチオン重合における新たな精密重合系の開発が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、カチオン重合における多重構造制御を目的として、申請者が見出した可逆的連鎖移動機構に基づくリビングカチオン重合に、他の手法による構造制御を組み合わせることで、高分子構造における複数の因子を同時制御可能な重合系の開発を行った。とくに、モノマーや対アニオンの設計による立体構造の制御と組み合わせることで、分子量と立体構造の同時制御可能な重合系の確立、および、可逆的連鎖移動に基づくラジカル重合と組み合わせることで、特殊構造高分子の新規な合成手法の確立を目的とした。

### 3. 研究の方法

上記の目的に沿い、本研究では主に3つの内容に関して重点的に検討した。まず、立体特異性カチオン重合と組み合わせることで、立体規則性と分子量の同時制御可能な立体特異性リビングカチオン重合系の開発に

ついて検討した。さらに、不斉カチオン重合と組み合わせることで、新規不斉リビングカチオン重合系の開発を行った。また、可逆的連鎖移動機構に基づく RAFT ラジカル重合と組み合わせることで、このような組み合わせに特徴的な星型高分子の合成について検討した。

### 4. 研究成果

本研究では、可逆的連鎖移動に基づくカチオン重合に他の制御因子を組み合わせることで、多重構造制御可能な重合系の開発を目的とした。とくに、以下の点に注力して検討した。

新規立体特異性リビングカチオン重合系の開発: 分子量と立体規則性の同時制御

これまでにカチオン重合において、嵩高いモノマーを用いることで立体特異性カチオン重合が進行することが報告されている。例えば、*t*-ブチルビニルエーテル(TBVE)は  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  を用い、トルエン中、 $-78^\circ\text{C}$  で重合すると、アイソタクチックポリマー ( $mm=79\%$ ) を与えるが、分子量制御は困難であった<sup>1)</sup>。そこで、この TBVE の立体特異性カチオン重合系に、可逆的連鎖移動剤としてジチオカルバメートを添加し、可逆的連鎖移動機構に基づく分子量制御を組み合わせることで、分子量と立体規則性の同時制御を検討した(図1)。

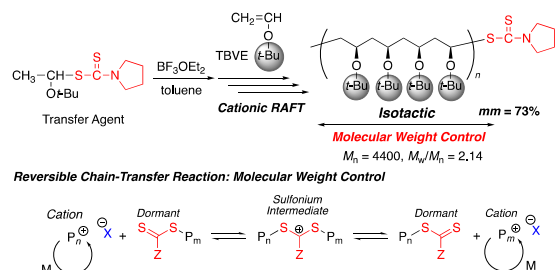


図1. 可逆的連鎖移動による分子量制御に基づく立体特異性リビングカチオン重合

連鎖移動剤存在下でも、TBVE は定量的に消費され、生成ポリマーの分子量分布は広いものの、数平均分子量は計算値によく一致し、分子量の制御が可能であった ( $M_n=4400, M_w/M_n \sim 2$ )。

さらに、得られたポリマーを  $^1\text{H NMR}$  により解析した(図 2(A))。主鎖構造に由来するピークに加え、6 ppm 付近に、末端チオエステルに隣接するメチンプロトンのピークが観測され、末端にチオエステル基が残存し、カチオン RAFT 重合の進行が確認された。さらに、poly(TBVE)の *t*-Bu 基を脱保護することにより、ポリビニルアルコール(PVA)へと変換した後、立体規則性を評価したところ、 $mm$  が 73%と高いアイソタクチシシーを有することが確認された。

以上のことから、これまで分子量の制御が困難であった TBVE の立体特異性カチオン重合系に、可逆的連鎖移動に基づくカチオン

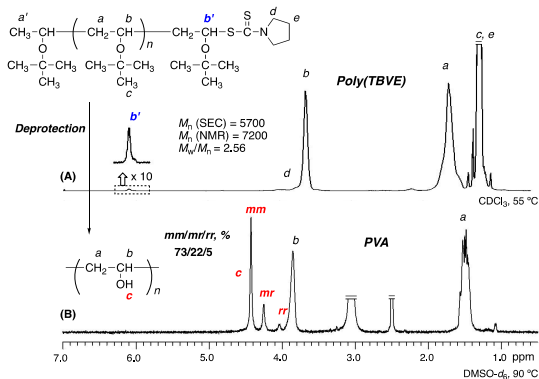


図 2. Poly(TBVE)と脱保護後のPVAのNMRスペクトル

RAFT 重合を組み合わせることで、立体特異的な生長反応がリビング的に進行し、立体構造と分子量が制御されたポリマーの合成が可能となることが示された。

このような、可逆的連鎖移動に基づく分子量制御は、他の立体特異性カチオン重合系においても、有効であった。例えば、同様に、側鎖に嵩高い置換基を有するベンジルビニルエーテル(BzVE)や嵩高いチタンのルイス酸(TiCl<sub>2</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-i-Pr<sub>2</sub>(2,6))を用いたイソブチルビニルエーテル(IBVE)の立体特異性カチオン重合においても、高い立体規則性を損なうことなく、分子量制御が可能であった(図 3)。

本研究により、さまざまな立体特異性リビングカチオン重合が可能となった。今後は、安定なチオエステル型の生長末端の特徴を生かし、ステレオブロック共重合体の合成などに展開する予定であり、新たな機能性高分子の合成につながると期待できる。

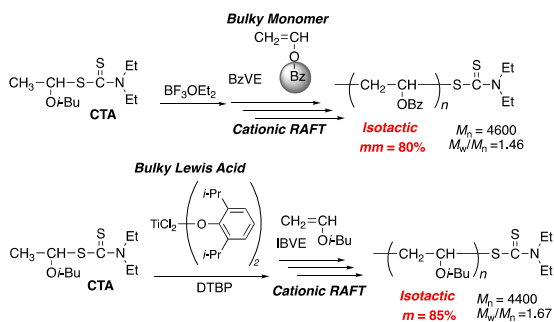


図 3. さまざまな立体特異性リビングカチオン重合

新規不斉リビングカチオン重合系の開発

これまでに、非対称環状ビニルモノマーであるベンゾフラン(BzF)は、ルイス酸にキラル添加剤を組み合わせ、対アニオンを設計することで、主鎖の不斉炭素に基づく光学活性なポリマーが生成することが報告されている<sup>2)</sup>。このベンゾフランの不斉カチオン重合系と可逆的連鎖移動に基づく分子量制御を組み合わせることで、新規な不斉リビングカチオン重合系の開発を検討した(図 4)。

ベンゾフランの不斉カチオン重合を、ルイス酸触媒として塩化アルミ(AlCl<sub>3</sub>)、キラル添加剤として光学活性なβ-フェニルアラニンを用い、ここに可逆的連鎖移動剤としてチオエーテルを加えて、トルエン中、-78 °C で検

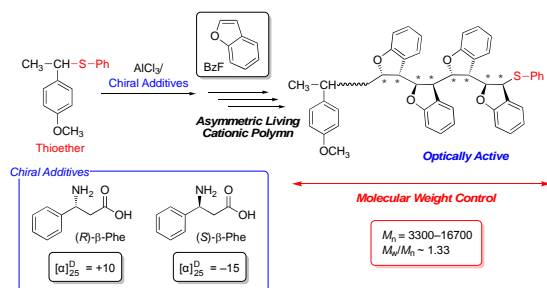


図 4. 可逆的連鎖移動に基づく不斉リビングカチオン重合系の開発

討した。連鎖移動剤を用いない場合は、数平均分子量が 10 万程度の高分子量のポリマーが得られたが、チオエーテルを加えると、生成ポリマーの分子量は連鎖移動剤一分子からポリマー一分子が生成すると仮定した計算値によく一致し、分子量分布の狭いポリマーが得られた( $M_n = 6900$ ,  $M_w/M_n = 1.36$ )。さらに、生成ポリマーの比旋光度は、S 体のβ-フェニルアラニンを用いた場合は-15、R 体を用いた場合は+10 を示し、それぞれ光学活性なポリマーが得られたことが確認された。

以上のことから、ベンゾフランの不斉カチオン重合においても、可逆的連鎖移動剤としてチオエーテルを用いることにより、不斉選択的な生長反応を損なうことなく、分子量の制御が可能な不斉リビングカチオン重合が進行することを見出した。

リビングラジカル重合との組み合わせによる星型高分子の合成

チオエステルを可逆的連鎖移動剤として用いたカチオン RAFT 重合で得られるポリマーは末端にチオエステルを有しており、用いる触媒により、カチオンおよびラジカル種に活性化可能である。そこで、カチオン RAFT 重合で得られたチオエステル末端をもつポリマーをマクロ RAFT 試薬として用い、カチオン重合或いはラジカル重合可能な種々のジビニル化合物を組み合わせ、異なるリンク法を用いた星型高分子の合成を検討した。すなわち、(i) そのままのカチオンリンク法、(ii) 活性種変換を経由したラジカルリンク法、(iii) ヘテロジビニルモノマーを用いたカチオンブロック共重合から活性種変換を経由したラジカルリンク法を行った。いずれの場合も、高分子量の星型ポリマーが生成し、とくに、(i) と (iii) の手法により、高収率(~90%)でかつ分子量分布の狭い星型ポリマーの合成が可能であった(図 5)。(iii) の手法は、ビニルエーテルとアクリレート部位を有するヘテロジビニルモノマーを用い、ブロック共重合とリンク法反応を活性種変換を経由して二段階で行う、本重合系に特徴的な新しい星型高分子の合成手法である。

以上のように、カチオン RAFT 重合は、星型高分子などの特殊構造高分子の精密合成にも有効であることも見出した。

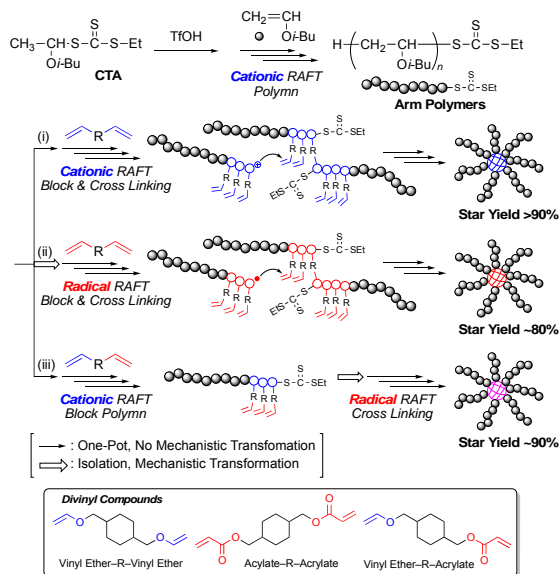


図5. カチオン RAFT 重合とラジカル RAFT 重合を組み合わせた星型高分子の合成

#### <引用文献>

- 1) H. Ohgi, T. Satoh, *Macromolecules* **1999**, 32,2403-2409.
- 2) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, *Makromol. Chem.* **1961**, 43, 68-75.

#### 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 6 件)

M. Guerre, M. Uchiyama, G. Lopez, B. Améduri, K. Satoh, M. Kamigaito, V. Landmiral, "Synthesis of PEVE-*b*-P(CTFE-*alt*-EVE) Block Copolymers by Sequential Cationic and Radical RAFT Polymerization" *Polym. Chem.*, **9**, 352-361 (2018). (査読有)  
DOI: 10.1039/c7py01924f

上垣外正己, 佐藤浩太郎, 内山峰人, "交換連鎖移動機構に基づく精密重合" *高分子*, **67**, 30-33 (2018). (査読有)

M. Uchiyama, K. Satoh, T. G. Mackenzie, Q. Fu, G. G. Qiao, M. Kamigaito, "Diverse Approaches to Star Polymers via Cationic and Radical RAFT Cross-linking Reactions Using Mechanistic Transformation" *Polym. Chem.*, **8**, 5972-5981 (2017). (査読有)  
DOI: 10.1039/c7py01401e

内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "可逆的連鎖移動機構によるメタルフリーのリビングカチオン重合" *日本接着学会誌*, **53**, 179-187 (2017). (査読有)

M. Guerre, M. Uchiyama, E. Folgado, M. Semsarilar, B. Améduri, K. Satoh, M. Kamigaito, V. Landmiral, "Combination of Cationic and Radical RAFT Polymerization: A Versatile Route

to Well-Defined Poly(ethyl vinyl ether)-block-poly(vinylidene fluoride) Block Copolymers" *ACS Macro Lett.*, **6**, 393-398 (2017). (査読有)

DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00150

M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, "Diversifying Cationic RAFT Polymerization with Various Counteranions: Generation of Cationic Species from Organic Halides and Various Metal Salts" *ACS Macro Lett.*, **5**, 1157-1161 (2016). (査読有)

DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00541

〔学会発表〕(計 6 件)

M. Uchiyama, "Development of New Living Cationic Polymerization via Reversible Chain-Transfer Mechanism", The 2nd M&M SYNTECH Unit International Meeting 2017, Nagoya University, Nagoya, Japan, 2017年12月4日.

内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "メタルフリーカチオン RAFT 重合に基づく多重構造制御されたポリマーの設計", 第 66 回高分子討論会, 愛媛大学, 2017年9月20-22日.

内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "可逆的連鎖移動機構によるメタルフリーのリビングカチオン重合系の開発", 第 6 回 JACI/GSC シンポジウム, 東京国際フォーラム, 2017年7月3-4日.

M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, "Novel Living Cationic Polymerization via Reversible Chain-Transfer Mechanism", The 11th SPSJ International Polymer Conference, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, 2016年12月13-16日.

内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "可逆的連鎖移動機構によるメタルフリーリビングカチオン重合", 第 65 回高分子討論会, 神奈川大学, 2016年9月14-16日.

内山峰人, 佐藤浩太郎, 上垣外正己, "カチオンおよびラジカル RAFT 重合を用いた星型高分子の合成", 第 65 回高分子年次大会, 神戸国際会議場・展示場, 2016年5月25-27日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
所属研究室ホームページ

<http://chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/polymer2/in>

dex.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

内山 峰人 ( UCHIYAMA MINETO )  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号 : 10779680