

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05585

研究課題名(和文) 溶媒和イオン液体による活性種の特異的な安定化を利用した高温カチオン重合系の開発

研究課題名(英文) High-temperature cationic polymerization achieved by unusual stabilization of the active species with solvate ionic liquids

研究代表者

平野 朋広 (HIRANO, Tomohiro)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授

研究者番号：80314839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：これまでアクティブ種とドーマント種との可逆的な平衡を利用して、幅広いモノマーの制御カチオン重合が達成されてきた。本研究では、Li塩とルイス塩基からなる溶媒和イオン液体による成長カチオン種の直接安定化を利用した制御カチオン重合系の開発を目的とした。具体的には、イソブチルビニルエーテルの高温カチオン重合、2,3-ジヒドロフランのカチオン重合における立体規制、単独重合性の乏しいtrans-アネトールの単独カチオン重合などを検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カチオン重合ではH<sub>2</sub>Oなどの不純物が重合禁止剤として働くため、モノマーや溶媒などの試薬の精製が必要となる。また、ポリマー物性に大きな影響を及ぼす立体規則性をカチオン重合で規制することは難しい。本研究では、Li塩とルイス塩基からなる溶媒和イオン液体による成長カチオン種の直接安定化という新しい概念を提案し、試薬の徹底的な精製を必要としない重合系の開発に成功し、カチオン重合における立体規制の可能性を示唆する成果も得た。カチオン重合の新しい制御法を提案したと考えている。

研究成果の概要(英文)：Controlled cationic polymerizations of a wide range of monomers have been achieved with a reversible equilibrium between active and dormant species. In this study, controlled cationic polymerization with a direct stabilization of propagating cationic species by solvate ionic liquid composed of lithium salt and Lewis base was investigated. Thermal cationic polymerization of isobutyl vinyl ether, stereoregulation in cationic polymerization of 2,3-dihydrofuran and cationic homopolymerization of trans-anethole, which has a poor polymerizability, were examined.

研究分野：高分子化学

キーワード：カチオン重合 溶媒和イオン液体 ビニルエーテル trans-アネトール 立体規則性

## 1. 研究開始当初の背景

アクティブ種とドーマント種との可逆的な平衡を利用して、幅広いモノマーの制御カチオン重合が達成されてきた。しかし、重合を制御するためには、モノマーや溶媒などの試薬の精製が必要であった。特に、ビニルエーテルのカチオン重合では、成長カチオンと  $\text{H}_2\text{O}$  との反応によってヘミアセタールが生成し、すぐにアルデヒドへと変換されるため不可逆な停止反応となる。そのため、試薬の脱水処理は必須であった。

ポリマーの立体構造は物性に大きな影響を及ぼす。例えば、材料として広範に使用されているポリプロピレンはイソタクチックな立体構造を有する。このような立体規則性を制御するためには、配位重合やアニオン重合が用いられてきた。近年立体規則性を規制した例も報告され始めているが、基本的にカチオン重合で立体規制を行うことは難しいとされてきた。

## 2. 研究の目的

本研究では、Li 塩とルイス塩基からなる溶媒和イオン液体による成長カチオン種の直接安定化という新しい概念を提案し、(1) 試薬の徹底的な精製を必要としない重合系の開発、(2) カチオン重合における立体規制、を目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) イソブチルビニルエーテルの重合

$\text{LiNTf}_2$  や  $\text{LiBF}_4$  などの Li 塩と酢酸エチルや 1,2-ジメトキシエタンなどのルイス塩基からなる溶媒和イオン液体存在下、イソブチルビニルエーテルの重合を行った。生成ポリマーの構造解析は、 $^1\text{H NMR}$  や SEC、MALDI-TOF MS などを用いて行った。

### (2) 2,3-ジヒドロフランの重合

$\text{LiBF}_4$  と酢酸エチルからなる溶媒和イオン液体存在下、2,3-ジヒドロフランの重合を行った。生成ポリマーの構造解析は、 $^1\text{H NMR}$  や  $^{13}\text{C NMR}$ 、SEC などを用いて行った。

### (3) *trans*-アネトールの重合

$\text{LiNTf}_2$  と種々のルイス塩基からなる溶媒和イオン液体存在下、*trans*-アネトールの重合を行った。生成ポリマーの構造解析は、 $^1\text{H NMR}$  や DOSY、SEC、MALDI-TOF MS などを用いて行った。

## 4. 研究成果

### (1) イソブチルビニルエーテルの重合

$\text{LiNTf}_2$  とメタクリル酸メチルからなる溶媒和イオン液体存在下、イソブチルビニルエーテルのトルエン溶液を加熱すると、60 °C よりも高温でカチオン重合が進行することがわかっている。 $\text{LiNTf}_2$  の代わりに  $\text{LiBF}_4$  を Li 塩として用いると、アセトニトリル中でもイソブチルビニルエーテルのカチオン重合が進行し、アルコキシ基引き抜き反応や水酸化物イオンによる停止反応がほとんど起こらないことがわかった。ルイス塩基の種類を変えても重合挙動に大きな影響が見られないことから、溶媒として用いたアセトニトリルがルイス塩基として働いていることもわかった。さらに、一般的なカチオン重合で得られるポリ(イソブチルビニルエーテル)は *m* 2 連子が 60% 程度のイソタクチックリッチなポリマーであるが、本重合系で得られたポリマーはほぼアタクチックな立体構造を有することもわかった。

RAFT 機構との組み合わせによるイソブチルビニルエーテルの簡便なリビング重合系の開発についても検討を行った。まず、水からの自発的な重合開始を抑制するために、ルイス塩基を検討した。 $\text{LiNTf}_2$  存在下、酢酸エチルの代わりに 1,2-ジメトキシエタンを加えると、60 °C に温度を上げてても自発的な重合が進行しないことを見出した。この系にビニルエーテル・トリチオカーボネート型 RAFT 試薬を加えると定量的にポリマーが得られた。RAFT 試薬だけを添加してもポリマーが得られなかったことから、溶媒和イオン液体が RAFT 機構の触媒として働いたと考えられる。ポリマーの  $^1\text{H NMR}$  スペクトルにはトリチオカーボネート基が結合した末端のシグナルが観測され、期待通り RAFT 機構でポリマーが得られたと考えられる。しかし、アルデヒドやアセタール、内部オレフィンによるシグナルも観測されたことから、アルコキシ引き抜き反応などの副反応が併発していることも確認された。

### (2) 2,3-ジヒドロフランの重合

環状ビニルエーテルモノマーの 1 つである 2,3-ジヒドロフランの重合を行った。 $\text{LiNTf}_2$  と

酢酸エチルからなる溶媒和イオン液体存在下，トルエンまたはアセトニトリル中 0 で重合を行ったが，ポリマーを得ることはできなかった．そこで，Li 塩を LiNTf<sub>2</sub> から LiBF<sub>4</sub> に変えて重合を行ったところ，0 でも自発的なカチオン重合が定量的に進行することがわかった．得られたポリマーの <sup>1</sup>H NMR スペクトルからビニル重合が進行していることがわかった．さらに，<sup>13</sup>C NMR スペクトルから環状モノマー単位が *trans* = 78% の立体構造であることもわかった (図 1)．ただし，アセトニトリルが貧溶媒であるために重合途中でポリマーが析出してしまい，数平均分子量が 3,900 にしかならなかった．そこで，CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> またはトルエンとの混合溶媒中で重合を行ったところ，高い *trans* 構造を維持したまま分子量が 5,900 まで増加することも見出した．

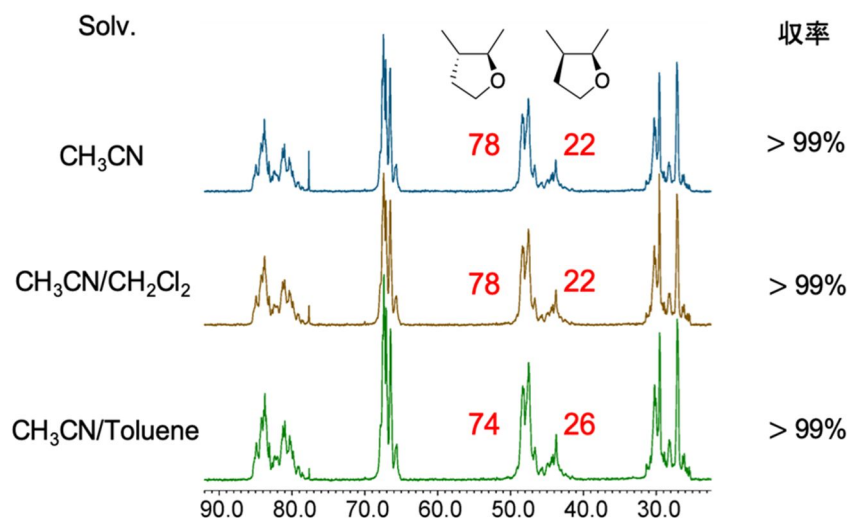


図 1. LiBF<sub>4</sub>/酢酸エチル存在下，0 の重合で得られたポリ(2,3-ジヒドロフラン)の <sup>13</sup>C NMR スペクトル (125 MHz, nitrobenzene-*d*<sub>5</sub>, 110 °C)．

### (3) *trans*-アネトールの重合

*trans*-アネトールは植物由来モノマーの 1 つであり，*p*-メトキシスチレン誘導体でもある．しかし，β位のメチル基による立体障害のために明確な単独重合性を示さない．まず，LiNTf<sub>2</sub> と酢酸エチルからなる溶媒和イオン液体存在下，トルエン中で *trans*-アネトールの熱カチオン重合を試みたがポリマーは得られなかった．そこで，-10 °C に温度を下げて HNTf<sub>2</sub> を開始剤として加えると，定量的に重合が進行した．特に，ジイソプロピルエーテルをルイス塩基として用いると，数平均分子量が 15,000 を越える単独重合体を得られた．ただし，モノマー転化率が変化しても平均分子量に大きな違いが見られず，連鎖移動の併発が示唆された．MALDI-TOF MS スペクトルから β-プロトン脱離が起こっていることがわかった．

溶媒をトルエンから CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に変更すると，C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> には 140 °C で溶解したが，トルエンやクロロホルムなどの一般的な有機溶媒には完全に溶解しないポリマーが得られた．同様の現象はこれまでも報告されており，分岐構造の生成が主要因であると考えられている．そこで，C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 中 140 °C で <sup>1</sup>H NMR を測定した (図 2)．溶媒の種類に関係なく，図中の構造式と合致する積分強度でシグナルが観測されたことから，分岐構造は生成していないことがわかった．しかし，溶媒によってスペクトルパターンが変化したことから立体構造の変化が示唆された．

溶媒に不溶になった理由として，分子量が高くなった可能性も考えられる．そこで，C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

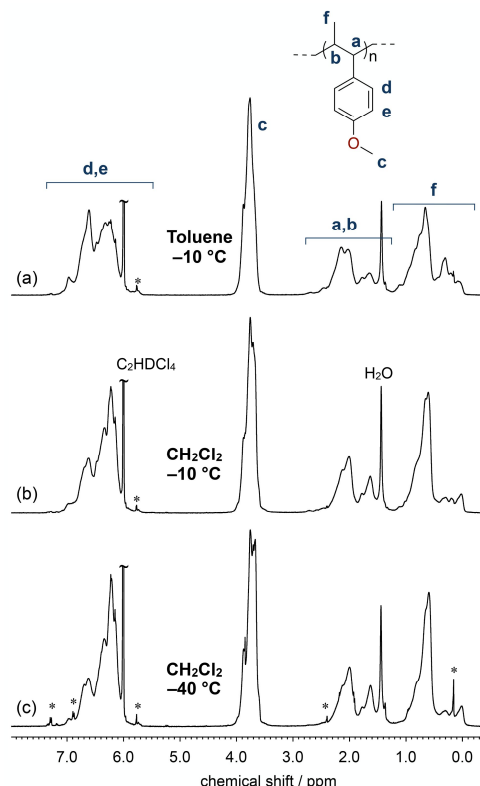


図 2. LiNTf<sub>2</sub>/酢酸エチル存在下の重合で得られたポリ(*trans*-アネトール)の <sup>1</sup>H NMR スペクトル (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 140 °C, \* : 不純物)．

中 140 °C で  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中-10 で得られたポリマーの DOSY 測定を行った (図 3) . ポリ(*trans*-アネトール)の特徴的なシグナル (c と f) が内部標準として加えた標準ポリスチレン (それぞれ数平均分子量が 2,800 と 102,000) の間に観測された . このことから , トルエン中で得られたポリマーと同程度の分子量であることが確認された . このことから ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中で重合を行うと , 立体規則性の規制が行われ , 溶解性の低いポリマーが生成したことがわかった . 具体的にどのような立体規則性ポリマーが得られたのか明確ではないが , 重合温度を-40 °C に下げるとさらに立体規則性が規制されることもわかった (図 2) .

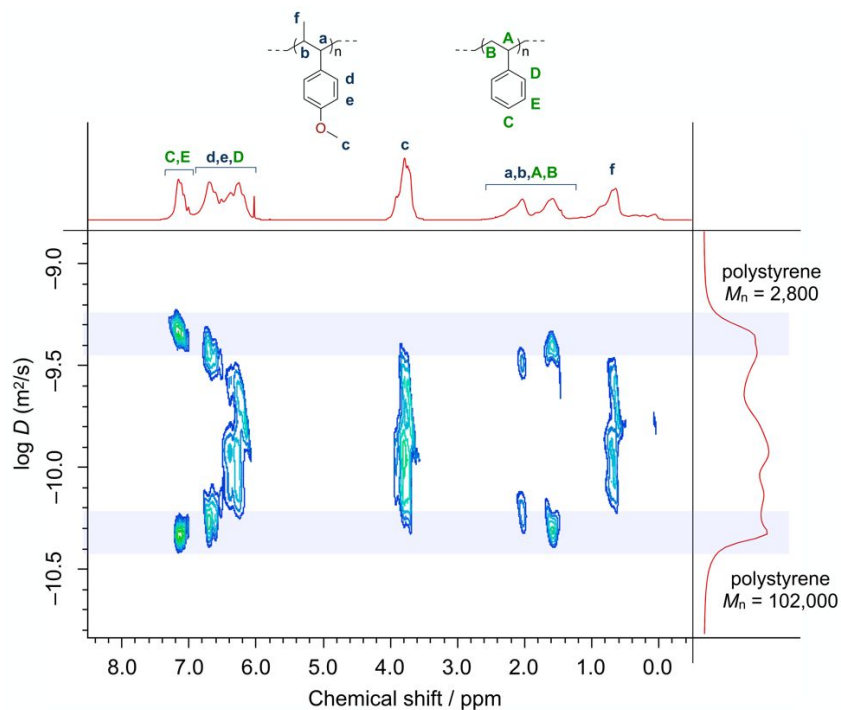


図 3.  $\text{LiNTf}_2$ /酢酸エチル存在下 ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中-10 の重合で得られたポリ(*trans*-アネトール)の DOSY プロット ( 400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 140 °C ) .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hirano Tomohiro, Yuki Takumi, Kizu Ryotaro, Kamiike Ryota, Oshimura Miyuki, Ute Koichi	4. 巻 246
2. 論文標題 Cationic homopolymerization of trans-anethole in the presence of solvate ionic liquid comprising LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> and Lewis bases	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124780 ~ 124780
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2022.124780	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 結城 拓弥, 木津 遼太郎, 上池 亮太, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一
2. 発表標題 溶媒和イオン液体による活性種の安定化を利用したtrans-アネトールのカチオン単独重合
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 結城 拓弥, 木津 遼太郎, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一
2. 発表標題 溶媒和イオン液体存在下でのイソブチルビニルエーテルのカチオン重合～系中にある水の影響～
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仲野 晋司, 木津 遼太郎, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一
2. 発表標題 Li 塩とルイス塩基からなる溶媒和イオン液体中でのビニルエーテル類のカチオン重合～カウンターアニオンや溶媒、モノマー構造が重合挙動に及ぼす影響～
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仲野 晋司, 木津 遼太郎, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一
2. 発表標題 溶媒和イオン液体存在下でのビニルエーテル類の カチオン重合
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関