

平成 30 年 5 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26708014

研究課題名(和文) ビニル付加・開環重合間の交差生長反応を実現するカチオン共重合系の創出

研究課題名(英文) Development of Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization

研究代表者

金澤 有紘 (Kanazawa, Arihiro)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：50621322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、異なる重合系を融合させたビニル付加・開環カチオン同時共重合系の構築を目的とした。適切な置換基をもつオキシランを用いたビニルエーテルとの共重合系の開発、位にメチル基をもつグリシジルエーテルを用いた機能性異種共重合体の設計、ビニル付加・開環共重合における交差生長反応の頻度制御、一方向の交差生長反応で進行するビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合系の開発、アルコキシ基転位を伴うアルコキシオキシランとビニルエーテルのカチオン共重合、ビニルモノマーと環状アセタールの制御カチオン共重合、ビニルエーテルと環状エステルとのビニル付加カチオン・配位開環同時共重合系の開発などを行った。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop the concurrent vinyl-addition and ring-opening cationic copolymerization of vinyl and cyclic monomers. Meaningful results were obtained in the following seven topics: (1) the copolymerization of vinyl ethers and oxiranes having suitable substituents, (2) the copolymerization using -methyl-substituted glycidyl ethers, (3) frequency control of crossover reactions in the concurrent vinyl-addition and ring-opening cationic copolymerization, (4) one-way cycle of sequence control by vinyl-addition, ring-opening, and carbonyl-addition terpolymerization, (5) copolymerization of alkoxyoxirane and vinyl ether via the alkoxy group transfer mechanism, (6) controlled copolymerization of vinyl monomers and cyclic acetals, and (7) vinyl-addition and coordination ring-opening copolymerization of vinyl ethers and cyclic esters.

研究分野：高分子合成

キーワード：カチオン重合 ビニル重合 開環重合 共重合 ビニルモノマー 環状モノマー ビニルエーテル オキシラン

### 1. 研究開始当初の背景

近年、種々の制御/リビング重合法が発展し、様々なモノマーから一次構造の制御されたポリマーを合成することが可能となってきた。複数種類のモノマーを組み合わせれば、ランダム、ブロック、グラジエント、グラフト、星型など精密に制御された構造の共重合体を合成でき、それらの機能に関する研究も盛んに行われている。しかし、このような共重合は1つの重合機構のみで進行するのが一般的であり、異種モノマーを組み合わせると異なる重合を同時に行う共重合系の例は非常に少なかった。

カチオン重合は電子欠乏種を生長種とする重合であり、ビニルエーテル (VE) やスチレン (St) 類、アルケン類などのビニルモノマーはビニル付加カチオン重合、環状エーテルや環状ホルマールなどの環状モノマーは開環カチオン重合によりポリマーを生成する。しかし、これら異種モノマーを組み合わせたビニル付加・開環カチオン共重合は非常に困難とされてきた。VE型に類似の炭素カチオン種を生成し得る環状ホルマール (五員環あるいは七員環) と VE あるいは St の共重合に限られた例であった。工業的にも広く用いられるビニルモノマーとオキシランの共重合が可能となれば、両者の性質を併せ持つ、あるいはこれまでに無いような機能を有するポリマーを合成できると考えられ、学術的および工業的に大きなインパクトを与えることが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、異なる重合系を融合させたビニル付加・開環カチオン同時共重合系を構築することを目的とした。ビニルモノマーと環状モノマー、とくにオキシラン (三員環エーテル) のカチオン共重合は従来、生長種の性質が異なるため交差生長反応が進行せず困難とされてきた。しかし、適切なモノマー側鎖置換基により活性種の反応性を制御し、副反応を起こしにくい開始剤系を設計すれば、異種モノマー間の交差生長反応を伴って共重合が進行すると考えられる。そこで、共重合系の構築に必要な化学的要素の解明を行うとともに、機能性官能基を側鎖に有するモノマーの共重合によって、これまでにない性質・機能を示す共重合体の合成を目指した。

### 3. 研究の方法

上記の目的に沿い、主に7つのテーマについて検討した。まず、VE とオキシランの共重合が進行するために必要な要素について、置換基の効果やルイス酸触媒の性質の影響などを中心に解明することを目指した。そして、構築した系を用い、種々の官能基を導入したモノマーを設計して新しい性質・機能を有する共重合体の合成を検討した。さらに、

多様な付加型モノマー・開環型モノマーの共重合系設計へと展開した。具体的には以下の「4」に示す。

### 4. 研究成果

#### (1) 適切な置換基をもつオキシランを用いたビニルエーテルとのビニル付加・開環同時カチオン共重合系の開発

VE とオキシランのカチオン共重合が一般に難しい理由の一つとして、オキシラン由来のオキソニウムイオンに VE が反応しないことが挙げられる。そこで、オキソニウムイオンの開環により炭素カチオンが生成すればよいと考え、オキシランの置換基に着目して VE とのビニル付加・開環カチオン共重合の可能性を検討した。

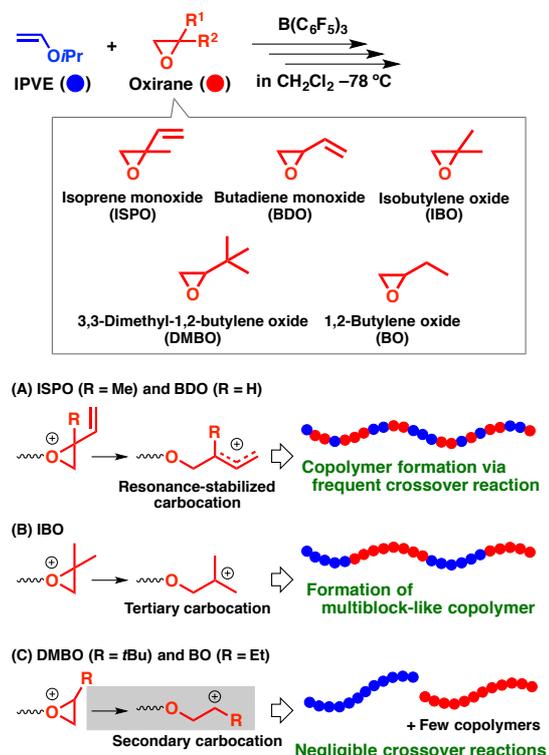


図1. VE とオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合: オキシラン置換基と交差生長反応の有無・頻度の関係

種々のオキシランを用いた検討 (図1) により、共鳴安定型の炭素カチオンを生成しうるイソプレンモノオキシド (ISPO) やブタジエンモノオキシド (BDO)、第三級炭素カチオンを生成しうるイソブチレンオキシド (IBO) を用いると、 $B(C_6F_5)_3$  を触媒とする開始剤系により VE との共重合が交差生長反応を伴って進行することがわかった。一方、開環しても第二級炭素カチオンしか生成しえない 3,3-ジメチル-1,2-ブチレンオキシド (DMBO) や 1,2-ブチレンオキシド (BO) の場合には交差生長反応は進行しなかった。DMBO や BO では不安定な第二級炭素カチオンが生成せず、VE が付加できなかったと考

えられる。共重合が進行する系において、交差生長反応の頻度は、開環反応により生成する炭素カチオンの安定性、オキシランの求核性、そして開環反応により生成する炭素カチオン種の特異な反応性（オキシランより VE と反応しやすい）に関係している可能性が示された。

### (2) $\beta$ 位にメチル基をもつグリシジルエーテルとビニルエーテルのカチオン共重合系の開発

VE とオキシランから生成する共重合体の機能化を目的に、 $\beta$ 位にメチル基をもつグリシジルエーテル ( $\beta$ MGE) に着目した。このモノマーは、IBO と同様に開環反応により第三級炭素カチオン種を生成すると考えられる。また、アルコールを原料に用いたモノマー合成により、種々の官能基の導入が可能である。

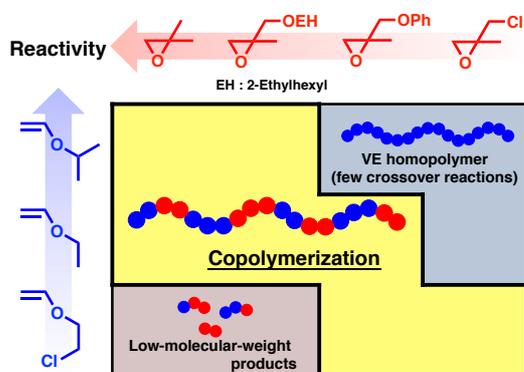


図2. VE と  $\beta$ MGE の共重合：モノマーの反応性と共重合挙動の関係

まず、アルコキシ基がモノマーの反応性に及ぼす影響を調べるために、2-エチルヘキシル基あるいはフェニル基をもつモノマーを用いてイソプロピル VE (IPVE) との共重合を行ったところ、IBO に比べて反応性が小さいことがわかった。アルコキシ基の電子求引性により、オキシランの求核性が低下したためと考えられる。そこで、IPVE より反応性が小さいエチル VE (EVE) を用いたところ、交差生長反応を伴う共重合が進行した。 $\beta$ 位にメチル基をもつエピクロロヒドリンも用いて系統的に共重合を検討することで、適切な反応性のバランスの VE とオキシランを組み合わせることが共重合のために重要であることを明らかとした (図2)。さらに、オキシエチレン鎖をもつ  $\beta$ MGE を設計し、EVE と共重合を行った。生成したポリマーは、水中で LCST 型の温度応答性を示すことがわかった。

### (3) ビニル付加・開環同時カチオン共重合における交差生長反応の頻度制御

上記の VE とオキシランの共重合系におい

て、交差生長反応の頻度制御を目的に重合条件の検討を行った。その結果、弱いルイス塩基および溶媒極性が交差生長頻度に影響することを見出した (図3)。IPVE と IBO の共重合において、酢酸エチルや 1,4-ジオキサンなどの弱いルイス塩基を用いると、IBO から IPVE への交差生長反応の頻度が上昇した。これは、弱いルイス塩基が IBO 由来のオキシニウムイオンの開環反応を促進し、炭素カチオン種を生成しやすくなったことに基づくと考えられる。また、ヘキサンなどの低極性溶媒中では、ジクロロメタン中に比べ、VE の単独生長の頻度が低下し、オキシランへの交差生長反応の頻度が相対的に増加した。

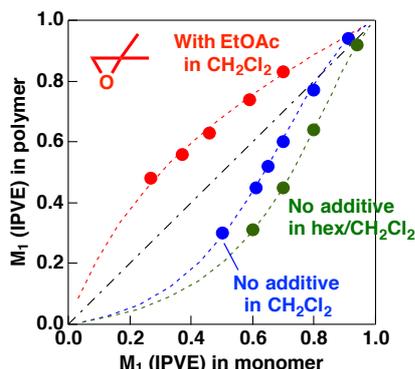


図3. IPVE と IBO の共重合組成曲線：酢酸エチルおよび低極性溶媒の効果

### (4) 一方向の交差生長反応で進行するビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合系の開発

(1)で述べたように、オキシニウムイオンの開環反応により炭素カチオンを生成しないオキシランの場合には、VE への交差生長反応は進行しない。しかし、このオキシニウムイオンと反応して開環し、VE と反応する生長種を生成できるような化合物を用いれば、高選択的な多元共重合が進行すると考えた。その候補として、ケトンに着目した。ケトンはオキシニウムイオンに求核的に反応することで、酸素原子に隣接した VE 型の炭素カチオンを生成する可能性がある。

オキシランとして、開環して生成しうる炭素カチオン構造が第二級であるシクロヘキセンオキシド (CHO) を用い、IPVE、メチルエチルケトン (MEK) とのカチオン三元共重合を  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  を触媒として用いて行ったところ、いずれのモノマーも消費され重合が進行した。生成ポリマーの NMR 解析、酸加水分解による生成物の ESI-MS 解析、そして3つのモノマーのうちのいずれか2つのみを用いた共重合の結果から、VE $\rightarrow$ CHO、CHO $\rightarrow$ MEK、MEK $\rightarrow$ VE の一方向の交差生長反応が選択的に進行して構成繰返し単位の連鎖順が制御された三元共重合体が生成したことがわかった (図4)。さらに、反応条件などを適切に設計することで、VE、CHO、MEK

がこの順に約 2 個, 約 2 個, 1 個ずつ順につなげたポリマーが得られた。現在, さらに条件を検討して VE とオキシランの単独連鎖を抑制することで, ABC 交互三元共重合の実現に向けた研究を遂行している。

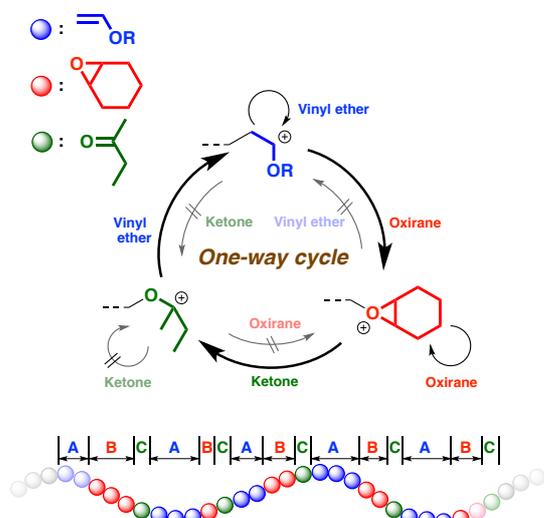


図 4. 一方の交差生長反応で進行する VE, オキシラン, ケトンのビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合

#### (5) アルコキシ基の転位を伴うアルコキシオキシランとビニルエーテルのカチオン共重合

オキシラン環上にアルコキシ基をもつ 1-メトキシ-2-メチルプロピレンオキシド (MOMPO) は, 生成するオキソニウムイオンの開環反応により, 酸素原子に隣接した VE 型の炭素カチオンを生成すると考えられる。そのため, VE と交差生長反応を伴うカチオン共重合が進行する可能性がある。これまでの検討により, VE の単独リビングカチオン重合に有効な  $\text{GaCl}_3$  をルイス酸触媒として用いる開始剤系を適用することで, MOMPO の単独カチオン重合が長寿命生長種の生成を伴って進行することを明らかにしていた。

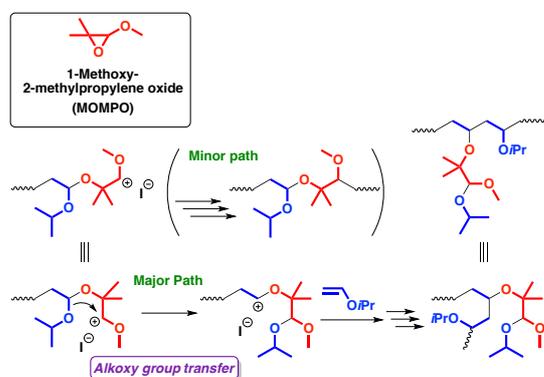


図 5. IPVE と MOMPO の共重合: アルコキシ基の転移を伴う機構

本研究では, VE と MOMPO の共重合を進

行させ, さらにその重合を制御することを目的とした。まず, 上記の  $\text{GaCl}_3$  を用いる開始剤系によりアルキル VE と MOMPO の共重合を検討したところ, 共重合体と MOMPO の単独重合体の混合物が生成した。そこで, ルイス酸触媒を用いない開始剤系として, 以前に我々が開発した  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/n\text{Bu}_4\text{NI}$  系により重合を行ったところ, 両モノマーとも消費され, 共重合体が生成した。このとき, 重合の進行と共に分子量が増加したことから, 長寿命生長種が生成したことが示された。しかも, 生成ポリマーの詳細な解析の結果, VE 由来の生長種に MOMPO が付加して開環し炭素カチオンを生成した後, その VE の側鎖アルコキシ基が炭素カチオンと反応して転位するという特異な機構で共重合が進行したことが明らかになった (図 5)。

#### (6) ビニルモノマーと環状アセタールの制御カチオン共重合系の開発

「1.背景」で述べたように, 環状ホルマールは過去の研究においてビニルモノマーと共重合することが示されていたが, その重合反応は制御されていなかった。本研究では, ビニルモノマーと環状アセタールの異種リビングカチオン共重合系の構築を目的として, 開始剤系の設計を行った。

2-クロロエチル VE (CEVE) と七員環環状アセタールの 1,3-ジオキセパン (DOP) の共重合を種々の条件で検討したところ,  $\text{TiCl}_4$  と  $\text{SnCl}_4$  を組み合わせた開始剤系を用いることで,  $-78^\circ\text{C}$  において長寿命生長種が生成することを見出した (図 6)。また, 両モノマー間の交差生長反応を伴って共重合体が生成したことがわかった。この開始剤系により種々の環状アセタールを用いた共重合を行ったところ, 例えば五員環でメチル基をもつ 2-メチル-1,3-ジオキソランと CEVE の共重合では, DOP の系と比べてより高頻度の交差生長反応を伴って制御カチオン共重合が進行した。現在, 五, 六, 七員環で 2 位にメチル基を 0, 1, 2 つもつ一連の環状アセタールを用いた共重合を行い, 環状アセタールの求核性や環ひずみなどの要因が共重合挙動に及ぼす効果について系統的に検討している。

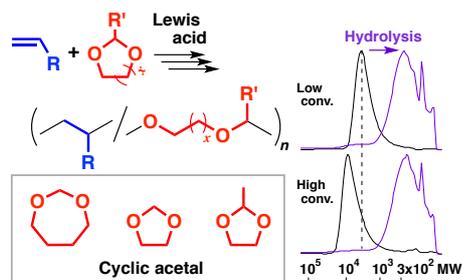


図 6. ビニルモノマーと環状アセタールの制御カチオン共重合

(7) ビニルエーテルと環状エステル（ε-カプロラクトン（CL）などの環状エステルは金属アルコキシド触媒により配位開環重合することが知られている。一方、我々は以前に、アルコールと Zr や Ti などの中心金属をもつ金属塩化物ルイス酸触媒を組み合わせた開始剤系により VE のカチオン重合を行うと、生長末端にアセタールが生成し、そのアルコキシ基の交換反応を伴いつつ重合が進行することを見出していた。そこで、これら 2 種の重合反応を組み合わせ、生長反応は各々が独立して進行するが、生長末端のアセタール構造を介してポリ VE の側鎖アルコキシ基とポリ CL の生長アルコキシ基が交換することで、主鎖がポリ VE、一部の側鎖がポリ CL であるグラフトコポリマーが生成する異種共重合系を設計した。

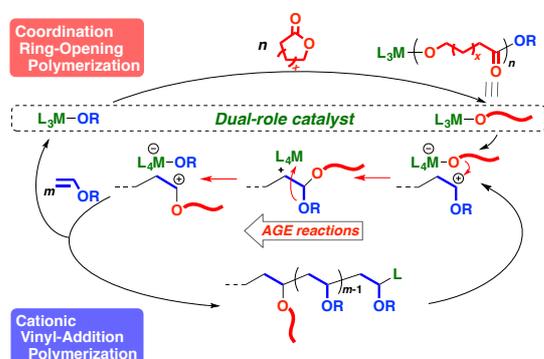


図 7. VE と CL のビニル付加カチオン・配位開環同時共重合

具体的には、適切な量比の  $\text{HfCl}_4$  と  $\text{Hf}(\text{OnBu})_4$  を組み合わせた開始剤系により EVE と CL の共重合を行ったところ、両モノマーとも消費されポリマーが生成した。NMR による解析や酸加水分解の結果などから、狙い通りのアルコキシ基交換反応が進行してグラフトコポリマーが生成したことがわかった（図 7）。さらに、Hf に代えて Ti を用いることで、より高頻度にアルコキシ基交換反応が起こり、グラフト密度がより高くなることがわかった。現在、種々の VE の使用や重合条件の設計などにより、生成するグラフトコポリマーの構造制御について検討している。

以上のように本研究では、ビニルモノマーと環状モノマーの多様な異種共重合系を開発してきた。本研究で得られた成果をもとに、現在、さらに多様な系の設計や、異種共重合の機構解明、機能性をもつ異種共重合体の合成などに研究を展開している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 12 件）

① Miyamae, Y.; Kanazawa, A.; Tamaso, K.;

Morino, K.; Ogawa, R.; Aoshima, S.  
The Influence of the Substituents of Oxiranes on Copolymerization with Vinyl Ethers via Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Mechanisms  
*Polym. Chem.* **2018**, *9*, 404–413. (査読有)  
DOI: 10.1039/c7py01292f

② Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Coordination Ring-Opening Copolymerization via Orthogonal Propagation and Transient Merging at the Propagating Chain End  
*ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 365–369. (査読有)  
DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00095

③ Shirouchi, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
Controlled Cationic Copolymerization of Vinyl Monomers and Cyclic Acetals via Concurrent Vinyl-Addition and Ring-Opening Mechanisms  
*Macromolecules* **2016**, *49*, 7184–7195. (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01565

④ 金澤 有紘  
ビニル付加・開環同時カチオン共重合：ビニルエーテルとオキシラン間の交差生長反応を伴う共重合系の開発  
*高分子論文集* **2016**, *73*, 442–452. (査読有)  
DOI: 10.1295/koron.2016-0026

⑤ Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Oxiranes  
*Polym. J.* **2016**, *48*, 679–687. (査読有)  
DOI: 10.1038/pj.2016.27

⑥ Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
Exclusive One-Way Cycle Sequence Control in Cationic Terpolymerization of General-Purpose Monomers via Concurrent Vinyl-Addition, Ring-Opening, and Carbonyl-Addition Mechanisms  
*ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 783–787. (査読有)  
DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00365

⑦ Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
Frequency Control of Crossover Reactions in Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Oxiranes: Specific Roles of Weak Lewis Bases and Solvent Polarity  
*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5675–5682. (査読有)  
DOI: 10.1039/c5py00152h

⑧ Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.;

Aoshima, S.  
*In Situ* and Readily Prepared Metal Catalysts and Initiators for Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether: Dual-Purpose Salphen as a Ligand Framework for ZrCl<sub>4</sub> and an Initiating Proton Source  
*Polym. Chem.* **2015**, *6*, 30–34. (査読有)  
DOI: 10.1039/c4py01012d

- ⑨ Kanazawa, A.; Kanda, S.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
Alkoxyoxirane, a Unique Cyclic Monomer: Controlled Cationic Homopolymerization Mediated by Long-Lived Species and Copolymerization with Vinyl Ether via Alkoxy Group Transfer  
*Macromolecules* **2014**, *47*, 8531–8540. (査読有)  
DOI: 10.1021/ma502151q
- ⑩ Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.  
Rational Design of Oxirane Monomers for Efficient Crossover Reactions in Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization with Vinyl Ethers  
*Macromolecules* **2014**, *47*, 6635–6644. (査読有)  
DOI: 10.1021/ma501707a

[学会発表] (計 3 6 件)

- ① 金澤 有紘  
ビニルエーテルと環状エーテルの異種カチオン共重合:異なる機構が同時に進行する共重合系  
平成 29 年度 九州地区高分子若手研究会・冬の講演会, 2017 年 (招待講演)
- ② Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
Graft Copolymer Formation via Orthogonal Propagation and Repetitive Merging at Propagating Ends in the Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Coordination Ring-Opening Copolymerization  
International Symposium on Ionic Polymerization—IP 2017, 2017 年
- ③ 丸山 和也, 金澤 有紘, 青島 貞人  
種々の置換基、環員数をもつ環状アセタールとビニルモノマーのビニル付加・開環同時制御カチオン共重合  
第 66 回高分子討論会, 2017 年
- ④ 宮前 由里香, 金澤 有紘, 青島 貞人, 玉祖 健一, 森野 一英  
β 位にメチル基を有するグリシジルエーテルとビニルエーテルのビニル付加・開環同時カチオン共重合:置換基の電子求引性が共重合に及ぼす影響

第 65 回高分子討論会, 2016 年

- ⑤ 金澤 有紘  
ビニルエーテルとオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合系の構築  
第 62 回高分子研究発表会 (神戸), 2016 年 (受賞講演)
- ⑥ 金澤 有紘  
ビニルエーテルとオキシランのビニル付加・開環同時カチオン共重合  
第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 (招待講演)
- ⑦ 金澤 有紘  
ビニル付加・開環同時カチオン共重合系の開発  
第 155 回東海高分子研究会講演会, 2016 年 (招待講演)
- ⑧ 城内 智香, 金澤 有紘, 金岡 鐘局, 青島 貞人  
長寿命生長種の生成を伴うビニル付加・開環同時カチオン共重合:ビニルエーテルないしスチレン類と環状アセタールの共重合  
第 64 回高分子討論会, 2015 年

[図書] (計 2 件)

- ① Aoshima, S.; Kanazawa, A.  
Sequence-Controlled Polymers via Cationic Polymerization  
In *Sequence-Controlled Polymers*, Lutz, J.-F. Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, Chapter 11, 327–348.
- ② 青島 貞人, 金澤 有紘  
カチオン重合  
精密重合が拓く高分子合成 (CSJ カレントレビュー20), 化学同人, 2016, Part II, 2 章, 50–62.

[その他]

所属研究室ホームページ  
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/aoshima/index.html>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
金澤 有紘 (KANAZAWA, Arihiro)  
大阪大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 50621322