

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14005

研究課題名(和文)リビング重合・異種共重合・配列制御重合の同時実現

研究課題名(英文) Simultaneous Development of Living Polymerization, Concurrent Copolymerization via Different Mechanisms, and Sequence-Controlled Polymerization

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、自然界の生体高分子に迫るような高度な一次構造制御を可能とする高分子合成への挑戦として、リビング重合・異種モノマーの共重合・配列制御重合を同時に実現する重合系の構築を目的とした。長寿命生長種の生成を伴う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開発、ABC型交互三元共重合に向けたビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合における単独連鎖抑制の検討、長寿命生長種の生成を伴うビニルエーテル・オキセタン・ケトンのカチオン三元共重合による連鎖順の制御されたマルチブロックポリマー合成法の開発を行い、3つの制御の同時実現に向けた反応設計指針を示した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to construct the highly precise polymerization system consisting of living polymerization, concurrent copolymerization via different mechanisms, and sequence-controlled polymerization. Design strategies to realizing the three elements were devised on the basis of the following three topics: (1) the concurrent cationic vinyl-addition and ring-opening copolymerization of vinyl ether and oxirane mediated by long-lived species, (2) the concurrent cationic vinyl addition, ring-opening, and carbonyl-addition terpolymerization of vinyl ether, oxirane, and ketone toward the ABC-type alternating sequence control, and (3) the multiblock polymer synthesis through the long-lived species-mediated cationic terpolymerization of vinyl ether, oxetane, and ketone.

研究分野：高分子合成

キーワード：リビング重合 共重合 配列制御 カチオン重合 ビニルエーテル オキシラン ケトン

### 1. 研究開始当初の背景

精密重合法の発展に伴い合成高分子の一次構造制御が可能となってきたが、たんぱく質や DNA などの生体高分子が単一の分子量・モノマー配列を有することと比べると、その制御の程度はまだ遠く及ばない。とくに、種々の重合機構においてリビング重合が開発されてきた一方、配列制御重合は依然として非常に困難である。

我々は、適切な置換基をもつオキシランを用い、非配位性の対アニオンを生成する開始剤系を設計することで、ビニルエーテル(VE)とのビニル付加・開環同時カチオン異種共重合系を構築してきた。また、その系にケトンを加えると、ケトンがモノマーとして働き、選択的な交差生長反応を伴う三元共重合が進行することを見出した。この三元共重合系において単独生長反応を抑制できれば、ABC型の配列制御交互共重合体が生成すると考えられる。さらに、これらの手法に加えリビング重合に関する知識・経験を集約すれば、一度に3つ全てを制御しリビング・異種・配列制御共重合を実現できる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、自然界の生体高分子に迫るような高度な一次構造制御を可能とする高分子合成への挑戦として、リビング重合・異種モノマーの共重合・配列制御重合を同時に実現する重合系の構築を目的とした。近年のリビング重合法の発展により分子量・分子量分布の制御されたポリマーの合成が可能となってきた一方、異種モノマーの共重合は依然として進行する系が限られ、配列制御重合はそれ自体極めて難しい。しかし、各モノマーから生成する重合生長種の性質を掴み、各制御のために必要な要素を見据えて開始剤・触媒・モノマー構造などを設計すれば、生長反応に高い選択性を付与でき、3つの制御を同時に実現可能と考えられる。

### 3. 研究の方法

上記の目的に沿い、主に3つのテーマについて検討した。最もシンプルな系として3種のモノマーを用いる三元カチオン共重合系での制御を目指し、まず3つの要素を2つずつに分け、リビング重合・異種共重合の同時実現および異種共重合・三元配列制御重合の同時実現を最初に検討した。さらに、3つの要素の同時制御に向けた三元共重合系を設計した。具体的には以下の「4」に示す。

### 4. 研究成果

#### (1) 長寿命生長種の生成を伴う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開発

我々のこれまでの研究により、非配位性の

対アニオンを生成する  $B(C_6F_5)_3$  をルイス酸触媒とする開始剤系を用いた VE とオキシランのビニル付加・開環同時カチオン異種共重合系を構築してきた。この系では長寿命生長種は生成せず非リビング的に進行する。長寿命生長種の生成には、可逆的な活性化が可能でドーマント種として働く共有結合種の生成が有効と考えられるが、 $GaCl_3$  などの金属塩化物ルイス酸触媒を用いると、オキシラン由来の生長末端に生成する炭素-塩素結合が再活性化されず、共重合が進行しない。また、VE 由来のドーマント種とオキシラン由来のドーマント種では開裂能に大きな差が生じると考えられる。そこで、オキシラン由来の生長末端でのみ可逆的な開裂が可能でドーマント種を生成させ、VE 由来の生長末端ではドーマント種が生成しないような系を設計することで、リビング重合と異種共重合が同時に進行する重合系の構築を目指した。

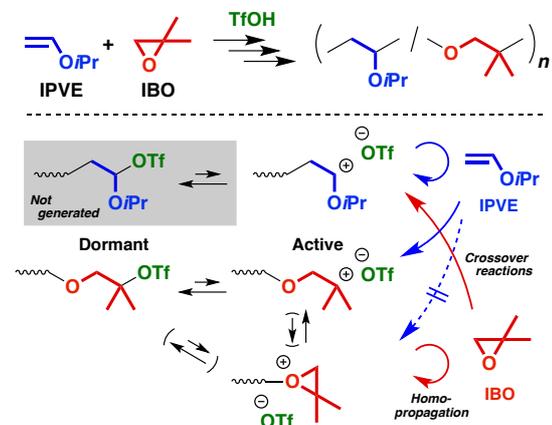


図1. TfOH を開始剤とする IPVE と IBO の共重合：長寿命生長種の生成を伴う共重合反応

種々の検討の結果、トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) などのパーフルオロアルキルスルホン酸が有効であることがわかった (図1)。具体的には、イソプロピル VE (IPVE) とイソブチレンオキシド (IBO) の共重合を、ジクロロメタン中-78 °C で TfOH を開始剤として行ったところ、両モノマーが消費され重合が進行し、ポリマーが生成した。このとき、重合の進行と共に分子量が増加したことおよび停止剤として用いたアルコールがポリマー鎖の末端に導入されたことから、長寿命生長種の生成が示された。NMR による生成物の解析から、両モノマー間の交差生長反応を伴った共重合が進行したこともわかった。また、重合中の  $^{19}F$  NMR 測定では、IBO 由来の生長末端で炭素-OTf 間の共有結合種に帰属されると考えられるピークも見られた。

このように TfOH を用いることで長寿命生長種の生成を伴う共重合系を構築できたが、IBO 由来の生長末端での  $\beta$ -プロトン脱離反応や IBO の異性化反応などの副反応も併発したため、これらの制御を目的に反応条件の検討を行った。その結果、より低温の-95 °C で

より低極性のジクロロメタン/ヘキサン (1/1 v/v) 混合溶媒を用いると、副反応の頻度が減少し、モノマーと開始剤の仕込み比から計算される値に近い分子量のポリマーが生成する系を構築できた。

## (2) ABC 型交互三元共重合に向けたビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合における単独連鎖抑制の検討

異種共重合と配列制御重合の両立につながる系として、VE, オキシラン, ケトンのビニル付加・開環・カルボニル付加三元共重合が進行することを以前の研究で見出していた。この重合では VE→オキシラン, オキシラン→ケトン, ケトン→VE の一方の交差生長反応が選択的に進行するが、VE とオキシランの単独生長反応も起こってしまう。本研究では、このような単独生長反応を完全に抑制して ABC 型交互三元共重合が進行する系の構築を目指した。

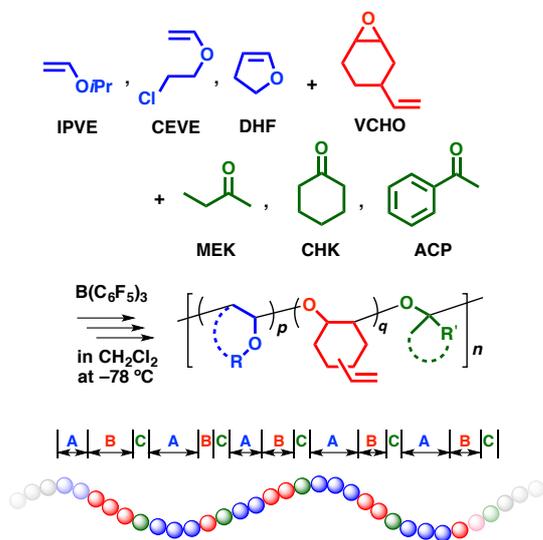


図2. 種々の VE, オキシラン, ケトンを用いたビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合

鎖状, 環状, 共役の種々のケトンを用いて, IPVE, 4-ビニル-1,2-シクロヘキセンオキシド (VCHO) との三元共重合を行った (図2)。鎖状のメチルエチルケトン (MEK) に比べ, 環状のシクロヘキサノン (CHK) を用いることで繰返し単位あたりの VE と VCHO の平均連鎖数が減少した。一方, 共役のアセトフェノン (ACP) では MEK の場合より平均連鎖数が増加した。また, IPVE より反応性が小さい 2-クロロエチル VE (CEVE) を用い, 適切な条件で重合を行うと, 構成繰返し単位あたりの CEVE, VCHO, MEK の平均連鎖数が約 1 個, 約 2 個, 1 個のポリマーが得られた。

ほかに, 環状 VE の 2,3-ジヒドロフラン (2,3-DHF) の使用や, 低極性溶媒中での重合, ケトン濃度の増加などが VE とオキシラ

ンの単独連鎖数の減少に有効であることを見出した。現在, さらにモノマーや反応条件の設計により, ABC 交互三元共重合に向けた検討を行っている。

## (3) 長寿命生長種の生成を伴うビニルエーテル・オキシタン・ケトンのカチオン三元共重合系の開発

上記(2)の三元共重合において, リビング重合の要素を付与できれば, リビング重合・異種共重合・配列制御重合の同時実現に向けて大きく進展できると考えられる。そこで, 副反応が比較的起こりにくく高分子量が生成しやすい環状エーテルとしてオキシタンに着目し, VE, ケトンとの三元共重合を検討した。

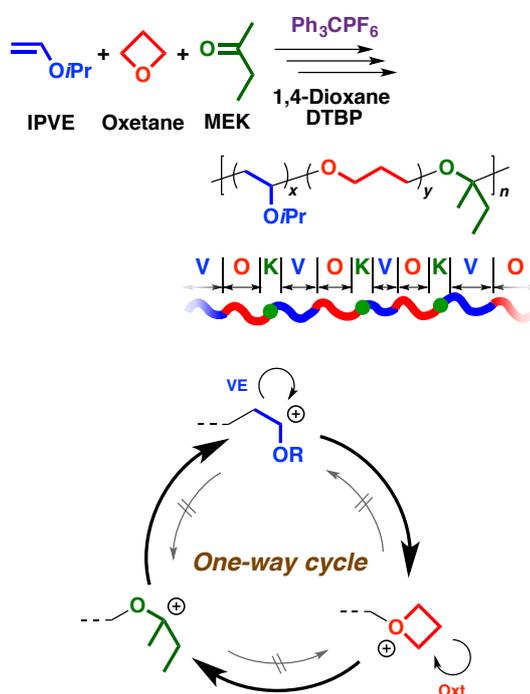


図3. 長寿命生長種の生成を伴う IPVE, オキシタン, ケトンのビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合

種々の開始剤系を検討した結果,  $\text{Ph}_3\text{CPF}_6$ , 2,6-ジ-*tert*-ブチルピリジン (DTBP), 1,4-ジオキシタンを組み合わせた開始剤系が有効であった (図3)。IPVE, オキシタン, MEK のカチオン三元共重合を行ったところ, 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。このとき, 重合は VE→オキシタン, オキシタン→MEK, MEK→VE の一方の交差生長反応により進行し, 約 20 個, 約 20 個, 1 個の VE, オキシタン, MEK が順に繰り返りつなげたマルチブロックポリマーが生成したことがわかった。重合は, オキシタン由来のオキシソニウムイオンが安定な生長種としてドーマント種のように働き, 長寿命生長種の生成に寄与したと考えられる。また, ポリマー末端の解

析などから、一部の PF<sub>6</sub><sup>-</sup>が重合系中で分解して生成したフルオロリン酸エステルが、長寿命生長種の生成に一部関与していることもわかった。

このように本研究では、リビング重合・異種共重合・配列制御重合が同時に進行する系の設計を目指して種々の検討を行ってきた。各要素のより高度な制御の実現を目指して現在も検討を進めている。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 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 Kanazawa, A.; Aoshima, S.  
Cationic Terpolymerization of Vinyl Ethers, Oxetane, and Ketones via Concurrent Vinyl-Addition, Ring-Opening, and Carbonyl-Addition Mechanisms: Multiblock Polymer Synthesis and Mechanistic Investigation  
*Macromolecules* **2017**, *50*, 6595–6605. (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01250

[学会発表] (計 15 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 金澤 有紘, 青島 貞人  
種々の環状エーテルを用いたビニル付加・開環・カルボニル付加同時カチオン三元共重合  
第 66 回高分子討論会, 2017 年
- ③ 堀田 大輔, 金澤 有紘, 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:生長種の性質の違いに基づいた系の設計による制御共重合の可能性  
第 66 回高分子討論会, 2017 年
- ④ 三村 真紀, 金澤 有紘, 青島 貞人  
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におけるモノマー配列の制御:ABC 型交互配列に向けた検討

第 66 回高分子討論会, 2017 年

- ⑤ 金澤 有紘, 青島 貞人  
ビニルエーテル, オキセタン, 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:長寿命生長種の生成を伴う制御共重合系の設計に向けた検討  
第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年
- ⑥ 堀田 大輔, 金澤 有紘, 青島 貞人  
可逆的連鎖移動反応を伴う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 66 回高分子学会年次大会, 2017 年
- ⑦ 堀田 大輔, 金澤 有紘, 青島 貞人  
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:長寿命生長種の生成による制御共重合系の設計に向けて  
第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年
- ⑧ 三村 真紀, 金澤 有紘, 青島 貞人  
一方向の交差生長反応からなるビニルエーテル, 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:交差生長反応の頻度向上に向けた検討  
第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年
- ⑨ 金澤 有紘, 青島 貞人  
一方向の交差生長反応からなるビニルエーテル, オキセタン, 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:長寿命生長種生成の可能性  
第 65 回高分子討論会, 2016 年
- ⑩ 堀田 大輔, 金澤 有紘, 青島 貞人  
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:長寿命生長種による制御共重合の可能性  
第 65 回高分子討論会, 2016 年

[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