

平成 22年 5月 13日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350060
 研究課題名 (和文) 酸化鉄による不均一リビングカチオン重合：環境への負荷の小さな革新的触媒系の創製
 研究課題名 (英文) Heterogeneous Living Cationic Polymerization Using Iron Oxides: Environmentally Benign Catalyst Systems
 研究代表者
 青島 貞人 (AOSHIMA SADAHITO)
 大阪大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：50183728

研究成果の概要 (和文)：これまで高選択的な重合 (リビング重合) を行うことが困難とされてきた不均一系でのイオン重合において、世界で初めて、環境への負荷の小さな酸化鉄を用いた不均一リビングカチオン重合を達成した。さらに酸化鉄以外の金属酸化物やプロトン酸のヘテロポリ酸を用いた不均一リビングカチオン重合も見いだした。また、アルコールなどの開始剤や重合プロセスの検討、新しい形や性質を有するポリマー合成に関する基礎研究も行った。

研究成果の概要 (英文)：Heterogeneous living cationic polymerization was achieved using iron oxide catalysts. These systems are environmentally benign catalyst systems and the first example of heterogeneous living polymerization in the field of ionic polymerization. The living polymerization of vinyl ethers proceeded using several types of iron oxide (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, and Fe₃O₄) in the presence of a weak Lewis base such as ethyl acetate or 1,4-dioxane, to give well-controlled polymers. Other metal oxides such as Ga₂O₃ and In₂O₃ or heteropolyacids were also shown to induce living cationic polymerization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2008年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

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：リビングカチオン重合、不均一リビング重合、環境低負荷、酸化鉄、金属酸化物、ヘテロポリ酸、ビニルエーテル、分子量分布

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、本研究が始まるまではいか
 に「高選択的、高活性な重合」を行うかとい
 うことを考え、例えば、リビング (精密) 重

合でありながら重合速度が千倍から十万倍
 加速する系を見だし、1～2秒で分子量分
 布の狭いポリマーが合成可能な系を検討し
 ていた。また、並行して、種々のルイス酸の

探索も行っていった。ひとつは周期律表をにらんで、種々の典型元素、遷移金属を有するハロゲン化金属を片端から試み、それぞれの特異性を検討し、10種以上の金属を有する塩化物からリビングポリマーが得られることを見いだし始めていた。もう一つは、固体酸による不均一系で、金属酸化物、担持ハロゲン化金属（シリカ、アルミナなど）、イオン交換樹脂、ヘテロポリ酸などを考えていたが、本研究ではその中から「環境への負荷の小さい」ルイス酸触媒として、酸化鉄系の検討を開始することにした。

本研究の中では「酸化鉄」が大きなポイントであった。酸化鉄は、釘などにできる赤サビの主成分で、人類が最初に使った赤色の無機顔料としてごく身近に安全に使用されている材料でもある。これまでの研究では、若干のルイス酸性、ブレンステッド酸性が認められているものの、Friedel-Crafts 反応などの酸触媒としての利用は極めて限られており、カチオン重合触媒としての検討もほとんど見あたらない。もちろん、国内・国外を問わずリビング重合に用いられた例はなかった。

2. 研究の目的

研究代表者は、従来から検討されてきた「高選択的、高活性な物質変換」をいかに行うかだけでなく、それをどのような「環境への負荷の小さい系」によって創り出すかということを考え本研究の最終目的とした。これらは、いずれか一方では意味がなく、両立してはじめて成立する。そこで本研究では、従来のイオン重合では困難とされてきた不均一系でのリビングカチオン重合の検討を環境低負荷な化合物である酸化鉄により行う。

この触媒系は、背景で記述したようにこれまで酸触媒としての検討が極めて少なく、学術的な意味はもちろんであるが、産業界に及ぼす意義も大きい。従来の均一系重合触媒では触媒由来の金属成分を除去することが困難であるため、触媒の除去・後処理には多大な労力、莫大な費用がかかるだけでなく、残渣の塩の処分にも問題があった。もし不均一系でこれらの触媒の除去・回収・再利用が容易になると、重合プロセス自体の大きな進歩にもなる。しかも本研究ではそれを、高選択的な物質変換、特にリビング重合において行うことがポイントである。

3. 研究の方法

下記の方法により、3年間にわたり研究を遂行した。4. では各項目に対して研究結果の詳細を述べる。

(1) リビング重合の可能性の検討と最適条件の探索：従来から重合触媒として使用されていなかった酸化鉄を用いて、添加塩基存在下で重合を行い、リビング重合の可能性を検討

した。さらに、リビング重合する最適条件の探索や不均一重合系の反応機構についても検討した。

(2) 種々の酸化鉄特有の調整とリビング重合；触媒除去・回収、再利用：酸化鉄には多くの構造、精製法、粉碎・エージング法があり、特有の調整方法が必要であった。これらの調整法は重合の活性、副反応抑制、ポリマーの構造にも影響が大きい。さらに、反応終了後の触媒除去・回収、再利用についても検討を行った。

(3) 他の金属を有する金属酸化物によるカチオン重合：本重合が酸化鉄特有の反応であるのか、その一般性を調べるため、いくつかの金属酸化物を用いてリビングカチオン重合の可能性を検討した。重合系における副反応を抑制するために、添加塩やプロトトラップ剤などの添加が必要となった。

(4) ヘテロポリ酸を用いた新規不均一リビング重合の可能性：上記の様なルイス酸とは異なり、プロトン酸型の不均一リビングカチオン重合の可能性を検討した。このような系も従来全くなされていない新しい試みである。種々の固体酸としてイオン交換樹脂やヘテロポリ酸が検討され、リビング重合の可能性が明らかになった。

(5) 硫酸鉄による新しい立体規則性ないリビング性を有する重合系の開発：同じ不均一重合系でも硫酸鉄を用いると立体規則性ポリマー合成の可能性が考えられる。本検討では、「立体規則性」と「リビング重合性」を併せ持つ系の設計が試みられ、いくつかの興味深い系が提案された。

(6) 新規開始種・重合プロセスの検討、新しい形・性質を有するポリマー合成の基盤研究：以上の不均一系に応用するためにいくつかの基礎研究が行われ、アルコールなどの汎用開始剤系、連続重合による様々な構造のポリマー合成、新しい形や性質を有するポリマーの合成など有効な系やポリマーがいくつか提案された。

4. 研究成果

(1) リビング重合の可能性の検討と最適条件の探索

まず、従来の均一系とは異なった固体酸（金属酸化物）を用いた不均一リビング重合の可能性を検討した。用いた触媒は、酸化鉄 [Fe₂O₃, 赤さび (ベンガラ)] で、環境への負荷はほとんど無いと考えられる [ベンガラ：フランスのラスコー洞窟の動物壁画（約17000年前）、沖縄の首里城、京都の街並、などで使用]。重合操作としては、イソブチルビニルエーテル (IBVE) をモノマーとし、開始種として IBVE-HCl (IBVE の HCl 付加体) を用い、添加塩基存在下で、Fe₂O₃ を触媒としてトルエンなどの無極性溶媒中、0°Cで行っ

た。上記で得られたポリマーの分子量分布は極めて狭く ($M_w/M_n \sim 1.05$)、重合の進行と共に生成ポリマーの分子量は直線的に増加した (図 1、2)。また、モノマー添加実験などによりリビング性が確認された。モノマーとしては、他のアルキル VE を用いても同様な結果が得られた。一方、添加塩基を用いない系ではポリマーが得られるものの、分子量分布は広くリビング性は見られなかった。重合中は常にマグネチックスターラーで撹拌を行った。無撹拌の重合ではポリマーはほとんど得られず、不均一重合の特性が見られた。

$M_n, M_w/M_n$ -conversion プロット

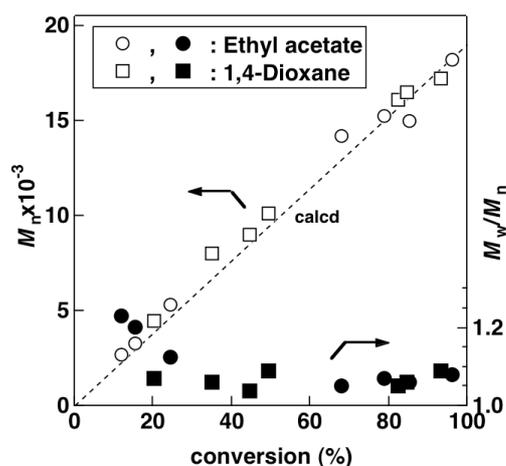


図 1 α - Fe_2O_3 系で得られたポリマーの M_n

また、市販のトルエンを精製無しでそのまま用いた重合や室温での重合を行ったが同様にリビングポリマーが得られ、さらに驚くことに、サビタクギを触媒に用いた重合においても定量的に重合が進行し、分子量分布の狭いポリマーが得られた。このように、本重合系は、厳密に精製した試薬でのみ進行する従来の重合系に比べ、広い有用性があることが示された。

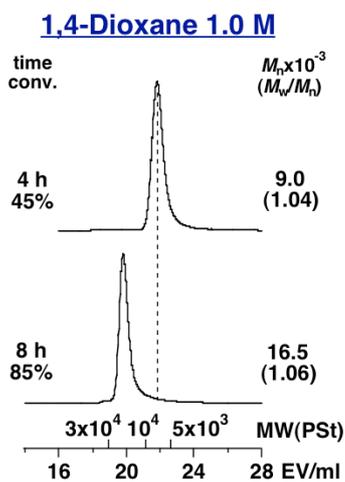


図 2 α - Fe_2O_3 系で得られたポリマーの分子量分布

(2) 種々の酸化鉄特有の調整とリビング重合；触媒除去・回収、再利用

酸化鉄にはいくつかの種類があり、様々な精製法、粉碎・エージング法により調整を行った。触媒調整の詳細は省略するが、最適条件下では α - Fe_2O_3 だけでなく他のタイプの酸化鉄 (γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4) や硫酸鉄 ($FeSO_4$) を用いてもリビングポリマーが得られた。図 3 に Fe_3O_4 を用いて得られたポリマーの分子量分布を示す。いずれの系でも、不均一系のため触媒の除去が非常に簡単であり、 α - Fe_2O_3 では遠心分離とデカンテーションにより触媒を容易に分離・回収することができた。特に砂鉄の主成分として知られる Fe_3O_4 は磁石の使用により効率的に分離が可能であった。図 4 にその重合系および磁石による触媒除去の写真を示す。従来の触媒除去には莫大な手間と費用が必要で、副産物も多かったことを考えると、極めて有効な系であることがわかる。

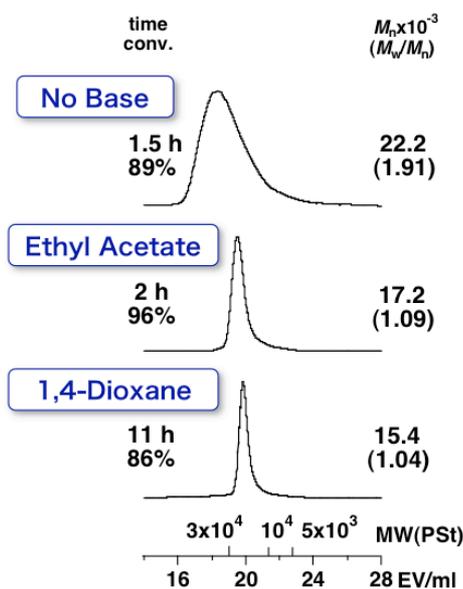


図 3 Fe_3O_4 で得られたポリマーの分子量分布

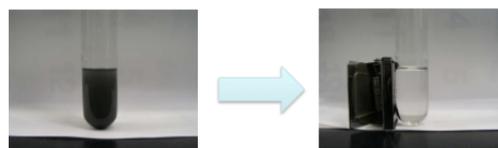


図 4 Fe_3O_4 重合系および磁石による触媒除去

また、図 5 に示すように、 α - Fe_2O_3 触媒を用いた IBVE の重合系では少なくとも 5 回再利用を行った後も初回とほぼ同じ活性・反応挙動を示すことが確認された。

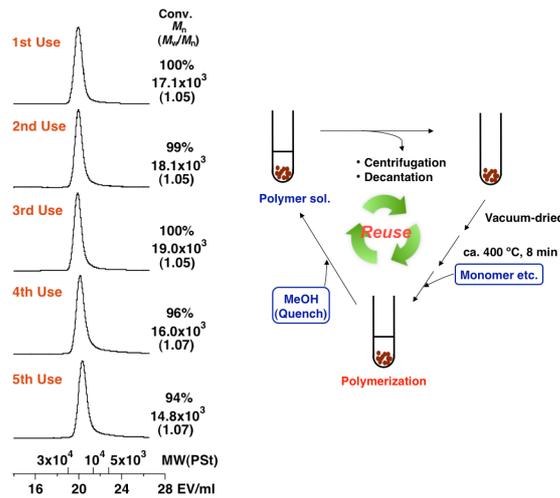


図5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた重合系における触媒の再利用：生成ポリマーの分子量分布

(3) 他の金属を有する金属酸化物によるカチオン重合

種々の金属酸化物を用いて、不均一系でのVEのリビングカチオン重合を検討した。その結果、中心金属により挙動が異なり、全く重合を開始しない系、重合するものの反応制御が困難な系、そして酸化鉄同様に反応制御が可能な系があることがわかった。例えば、図6に示すように、 In_2O_3 , Ga_2O_3 においては、添加塩基などを加えた最適条件下で、分子量分布の狭いリビングポリマーが得られるようになった。添加物として、弱いルイス塩基に加え、少量のアンモニウム塩あるいはピリジン類（プロトトラップ剤）を組み合わせることで重合が制御されることがわかった。さらに、この特異的な重合系の反応機構の検討も行った。

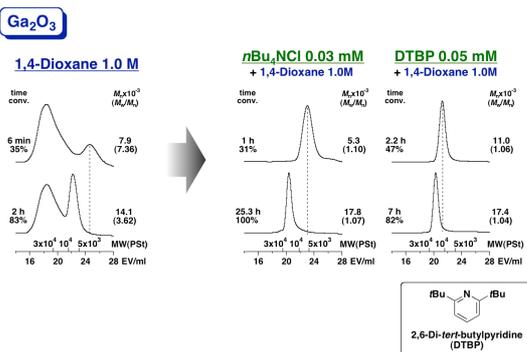


図6 Ga_2O_3 を用いた重合系における、添加塩やピリジン類の影響

(4) ヘテロポリ酸を用いた新規不均一リビング重合の可能性

固体酸として、様々なイオン交換樹脂やヘテロポリ酸などのプロトン酸を用いた不均一

リビング重合の可能性も検討した。イオン交換樹脂では重合が進行するものの、長寿命生長種はほとんど得られなかった。一方、ヘテロポリ酸（例えば、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ など）を用いると、他の不均一系プロトン酸とは異なり、最適な添加塩基や重合条件では“擬液相”型の反応が起こるようになった（図7）。すなわちこの系は、不均一系であるにもかかわらず、定量的な重合開始が起こっていることが示された。そして、図8に示すように分子量分布の狭いリビングポリマーが得られた。不均一系プロトン酸による初めてのリビング重合の例である。

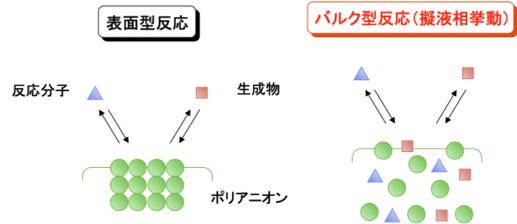


図7 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 系における“擬液相”型反応

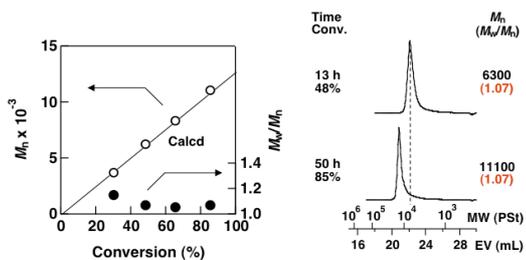


図8 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 系で得られたポリマーの分子量分布

(5) 硫酸鉄による新しい立体規則性ないしリビング性を有する重合系の開発

硫酸鉄(II)を用いたVEの立体特異性カチオン重合を検討した。最適条件下では、2種類の活性種があることがわかり、一方の活性種からは立体規則性の高いポリマーが得られていることが示された。さらに、多量の*t*BuOHを用いると、立体規則性の制御と共に、重合進行に伴う分子量の増加が見られ、立体特異性リビング重合への可能性が示唆された。今後の展開が楽しみな系である（図9）。

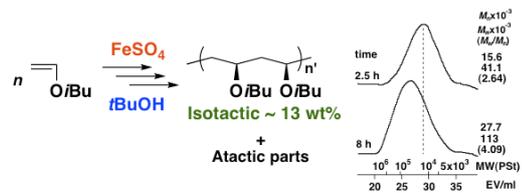


図9 FeSO_4 /*t*BuOH系で得られたポリマー

(6) 新規開始種・重合プロセスの検討、新しい形・性質を有するポリマー合成の基盤研究

(1)~(5)に示してきた重合系を有効に活かすために、上記の検討と並行にいくつかの開始剤系、連続重合系、新しいポリマー合成の基盤研究を行った。

まず、開始種としてアルコールを用いた新しいリビングカチオン重合系を検討した。親酸素性の大きな中心金属を有するハロゲン化金属を用いた場合、系中での交換反応により HCl 開始種が生成し、炭素-塩素結合を生長末端とする VE のリビング重合が進行した。さらに $ZrCl_4$ などのルイス酸では、炭素-塩素末端とアセタール末端の両方を活性種とする、図 10 に示すように従来ない機構でリビング重合が進行することがわかった。また、ピロールを用いて鎖増殖型制御重合を可能にした。

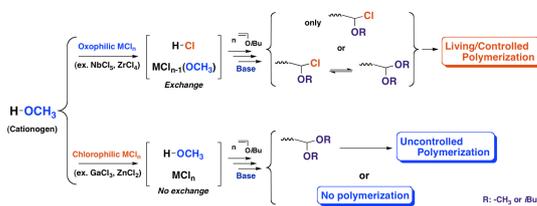


図 10 開始種としてアルコールを用いた新しいリビングカチオン重合系の重合機構

不均一重合系でも有効な連続重合法を用いた、MWD (セグメント長分布) やシークエンスが任意に制御されたブロックないしグラジエントコポリマーの合成を検討した。方法としては、モノマーや重合系を連続的に他の重合系や停止剤に添加するセミクローズ系での連続重合法を用いた。水中におけるミセル形成では、従来のブロックコポリマーとは異なる挙動を示すことがわかった。

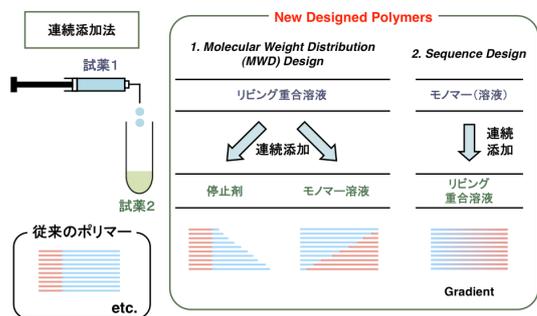


図 11 連続重合を用いた様々なポリマー合成

ベンズアルデヒド類はこれまで、カチオン重合にはほとんど使用されなかったモノマーであるが、開始剤や重合条件を詳細に検討しビニルエーテル類と共重合すると、制御さ

れた重合が進行するようになり、分子量分布の狭い交互共重合体が選択的に得られた。生成したポリマーは、興味深いことに比較的温和な酸性条件下で加水分解し、単一な低分子量体を与えた。

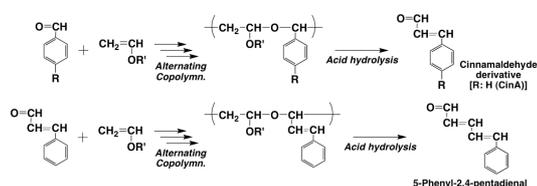


図 12 ベンズアルデヒドと VE から得られた新しい分解性交互共重合体

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 24 件)

- ① A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, “Living Cationic Polymerization of IBVE Using a Variety of Metal Oxides as Heterogeneous Catalysts”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 916-926 (2010). (査読有)
- ② A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, “Living Cationic Polymerization of Vinyl Ether with Methanol/Metal Chloride Initiating Systems: Relationship between Polymerization Behavior and the Nature of Lewis Acids”, *Macromolecules*, **43**, 2739-2747 (2010). (査読有)
- ③ S. Aoshima and S. Kanaoka, “A Renaissance in Living Cationic Polymerization”, *Chem. Rev.*, **109**, 5245-5287 (2009). (査読有)
- ④ A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, “Major Progress in Catalysts for Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether”, *Macromolecules*, **42**, 3965-3972 (2009). (査読有)
- ⑤ K. Seno, S. Kanaoka, and S. Aoshima, “Thermosensitive Diblock Copolymers with Designed Molecular Weight Distribution: Synthesis by Continuous Living Cationic Polymerization and Micellization Behavior”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2212-2221 (2008). (査読有)
- ⑥ A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, “Heterogeneously Catalyzed Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Using Iron (III) Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2420-2421 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 30 件)

- ① S. Aoshima and S. Kanaoka, “New Initiating Systems for Living Cationic Polymerization and Synthesis of Thermosensitive Polymers”, 11th Pacific Polymer Conference 2009, Cairns (Australia), 2009年12月8日.
- ② 松尾陽祐、金岡鐘局、青島貞人；ヘテロポリ酸を用いたリビングカチオン重合、第57回高分子討論会（大阪市立大学、2008年9月26日）
- ③ 金澤有紘、金岡鐘局、青島貞人；種々の金属酸化物を不均一系触媒として用いたリビングカチオン重合、第57回高分子年次大会（パシフィコ横浜、2008年5月29日）
- ④ S. Aoshima and S. Kanaoka, “New Types of Living Cationic Polymerization: Fast Polymerization and Heterogeneous Polymerization by Iron Oxides”, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2007, Lichtenfels (Germany), 2007年9月3日.

[図書] (計 2 件)

- ① S. Aoshima and S. Kanaoka, “Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers by Living Polymerization”, *Adv. Polym. Sci.* (Springer), **210**, 169-208 (2008). (査読有、総ページ数：215)
- ② S. Kanaoka and S. Aoshima, “Recent Advances in Base-Stabilized Living Cationic Polymerization”, *Chemistry, Physics, and Biology in Macromolecular Science* (Osaka University Press), 41-51 (2008). (査読無、総ページ数：200)

[その他]

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

青島 貞人 (AOSHIMA SADAHITO)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50183728