

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750107

研究課題名(和文)ルイス酸触媒の個性を引き出したリビングカチオン重合系の新設計

研究課題名(英文)Design of Living Cationic Polymerization Systems Exploiting the Characteristics of Lewis Acid Catalysts

研究代表者

金澤 有紘(Kanazawa, Arihiro)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50621322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カチオン重合挙動に基づいて種々のルイス酸触媒の個性を知り、それを活かして多様な特長を有する新しい制御重合開始剤系を設計することを目的とした。ルイス酸触媒の構造に基づく性質とカチオン重合挙動との関連性の解明や、非常に簡便な方法で金属錯体触媒を用いたカチオン重合を行う手法の確立、ルイス酸を用いないリビングカチオン重合系の設計、ビニルモノマーと環状モノマーの共重合系の構築、アルコキシオキシランの制御カチオン重合などを達成した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research was to establish new initiating systems for controlled cationic polymerizations by utilizing the characteristics of Lewis acid catalysts. The main achievements are as follows: (1) the elucidation of the relationship between the Lewis acids' structures and the cationic polymerization behaviors, (2) the development of a facile method that generates metal complex catalysts for living polymerization, (3) the living cationic polymerization that does not require Lewis acid catalysts, (4) the copolymerization of vinyl and cyclic monomers through crossover propagation reactions, and (5) the controlled cationic ring-opening polymerization of an alkoxyoxirane.

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：高分子合成 カチオン重合 リビング重合 精密重合 ルイス酸触媒 金属錯体 ビニルエーテル 開環重合

1. 研究開始当初の背景

リビングカチオン重合は、ビニルエーテルやスチレン類、イソブテンなど工業的にも重要な様々なビニルモノマーの重合制御に有用である。この重合では、ハロゲン化金属などのルイス酸触媒により開始・生長末端の炭素-ハロゲン結合などを活性化して生長種である炭素カチオンを発生させるが、最近まで、用いるルイス酸触媒は $ZnCl_2$ や $EtAlCl_2$, $SnCl_4$ などに限られていた。一般にルイス酸触媒は、塩基性の大きい窒素原子や酸素原子を有する官能基が存在するとそれらと強く相互作用して活性を失うため、リビングカチオン重合において側鎖に導入できる官能基は限られる。また、モノマーの構造によっては、ルイス酸の種類により生長反応よりも副反応が優先してしまい重合が制御できない場合や、高重合体を得られない場合などがあるが、その挙動とルイス酸の性質との関連性について分かっている例は非常に少なかった。

このような経緯を基に研究代表者は以前、多様なルイス酸触媒と添加物を用いてビニルエーテルのカチオン重合を行い、数秒で完結する高速リビング系や、酸化鉄を触媒として用いる不均一リビング系などの新しいリビングカチオン重合開始剤系を構築した。それらの検討の中で、親塩素性・親酸素性などのルイス酸触媒の性質が重合速度や制御性に及ぼす影響など一定の知見を得た。

ルイス酸触媒の性質と重合挙動の関連性が明らかとなれば、高活性な系や立体特異性を発現する系など、多様な特長を有するカチオン重合系を構築できると期待される。しかしそのような関連性については、上記の検討例を含めても未解明な部分が多く、ルイス酸触媒の性質が重合挙動に及ぼす影響について基礎的・包括的に調べる必要があった。

2. 研究の目的

ルイス酸触媒の性質と重合挙動の関連性が明らかになれば、これまでは合成が不可能であった構造を有する機能性ポリマーを得られる新しい重合開始剤系の開発につながると考えられる。

そこで本研究では、カチオン重合挙動に基づいて多様なルイス酸触媒の個性を知り、それを活かして、高度な反応制御を可能とする重合触媒の設計や、異種モノマーからなる共重合系の設計など、新しい制御カチオン重合開始剤系を構築することを目的とした。

3. 研究の方法

上記の目的に沿い、主に5つのテーマについて検討した。いずれも、種々のルイス酸触媒を用いた開始剤系によるビニルモノマーあるいは環状モノマーのカチオン重合を主とした化学研究を行った。具体的には以下の「4」に示す。

4. 研究成果

(1) 高反応性スチレン類のカチオン重合におけるルイス酸触媒の性質・構造の影響の解明

種々のルイス酸触媒を用いて、*p*-メトキシスチレン (pMOS) のカチオン重合を検討したところ、ルイス酸の種類によって異なる挙動が見られた。四塩化物の $SnCl_4$ 、二塩化物の $ZnCl_2$ などを用いた場合には重合が制御され、三塩化物の $AlCl_3$, $FeCl_3$, $GaCl_3$ 、五塩化物の $NbCl_5$ などを用いた場合には制御されなかった (図1)。

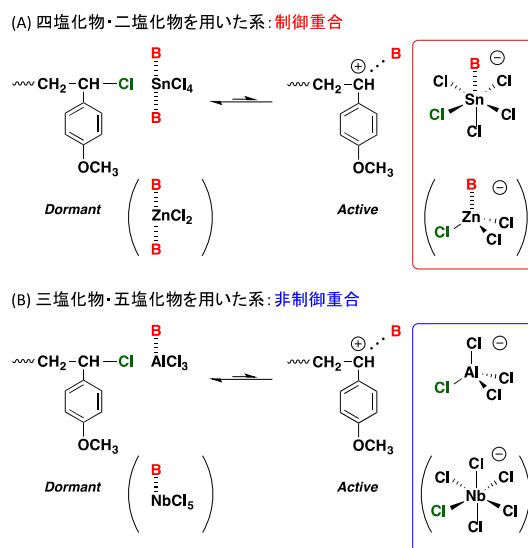


図1. 種々の金属塩化物ルイス酸触媒によるpMOSのカチオン重合(B: 弱いルイス塩基としてのエステル、エーテル)

四塩化物と二塩化物は2つの空配位座を有し、生長末端のC-Cl結合を活性化した際に、Clのほかには添加塩基として用いた酢酸エチルなどの弱いルイス塩基を配位した対アニオンを生成すると考えられる。一方、三塩化物では空配位座を1つしか有さず、対アニオンは弱いルイス塩基を配位しないと考えられる。このような対アニオン種の違いが生長炭素カチオン種との相互作用やその安定化能に影響を及ぼし、制御能に違いが見られたと考えられる。また、これらのルイス酸は全てビニルエーテルの重合は制御することから、ビニルエーテルとpMOSの生長炭素カチオンの性質の違いが影響していると考えられる。

このように、ルイス酸の構造に基づいた性質とカチオン重合挙動との関連性を見出した。ルイス酸の性質に関するこれらの知見は、様々なモノマーの制御カチオン重合開始剤系の設計に関する指針になるとともに、ルイス酸触媒を用いる種々の低分子反応における指標としても有用と考えられる。

(2) 金属錯体ルイス酸触媒の簡便な生成手法の構築とそれを用いたリビングカチオン重合開始剤系の設計

簡便な触媒修飾の手法として、配位子と金属塩化物を組み合わせた開始剤系を設計し、ビニルエーテルのカチオン重合を検討した(図2)。本手法では、系中で形成させた錯体を単離することなくそのまま触媒として用いる点が大きな特長である。

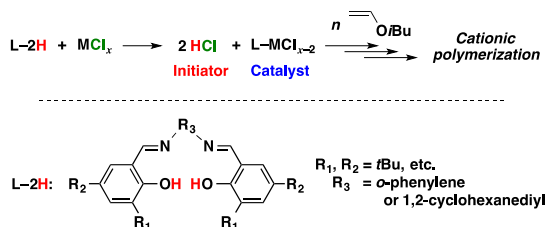


図 2. 系中で金属錯体ルイス酸触媒を形成させる開始剤系によるカチオン重合

サレンを配位子として用いたところ、用いる金属塩化物によって重合の制御能に大きな違いが現れた。ZrCl₄を用いた場合に最も制御され、種々の検討から、系中で定量的にサレン錯体触媒が生成し、同時に生成した HCl が開始種となってリビング重合が進行したことが示唆された。

一方、GaCl₃を用いた場合には重合が進行し長寿命生長種の生成も確認されたが、生成ポリマーの分子量分布はやや広く、分子量の値も計算値より大きかった。また、TiCl₄を用いた系では重合が進行しなかった。このような金属塩化物による挙動の違いは、錯体生成の定量性や、生成した錯体上の空配位座の有無に依存したと考えられる。

本研究により、非常に簡便な方法で金属錯体触媒を用いたカチオン重合を行う手法を確立した。今後、種々の置換基を有する配位子を設計することで、非常に高い活性を示す系や立体特異性を発現する系などの構築につながると期待される。

(3) ルイス酸触媒を用いないリビングカチオン重合

ルイス酸は反応を触媒する反面、副反応を引き起こす原因にもなる。また、反応後の触媒残渣の除去の必要もある。そこで、金属ルイス酸を用いないリビング重合開始剤系を設計した。

トリフルオロ酢酸とテトラブチルアンモニウム塩を組み合わせ、系中でハロゲン化水素付加体を合成した。HI を生成する系では、適切な条件下、触媒を用いずに炭素-ヨウ素結合が解離し、アルキルビニルエーテルの制御カチオン重合が進行した。

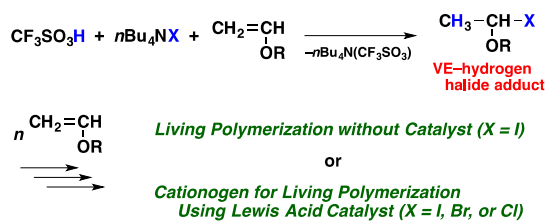


図 3. ルイス酸触媒を用いない開始剤系によるリビングカチオン重合

過去に HI 付加体を用いた無触媒リビング重合系の研究例はあるが、本法の大きなメリットの1つは毒性があり取り扱いも煩雑なハロゲン化水素を用いる必要が無い点である。市販の試薬を用いて系中でハロゲン化水素を(形式的に)発生させ、それを直接ビニルモノマーに付加させることで、簡便かつ安全にハロゲン化水素付加体を合成することが可能となった。また本手法は、種々のビニルモノマーのハロゲン化水素付加体を簡便に合成できるため、末端に官能基を有する様々な機能性ポリマーの合成にも有用と考えられる。

(4) ビニルモノマーと環状モノマーのビニル付加・開環同時カチオン共重合系の構築

異なる重合機構を組み合わせた同時共重合系の開発を目指し、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に着手した。ビニル付加カチオン重合は炭素カチオン種、開環カチオン重合は主にオキソニウムイオン種を生長種として進行し、後者にビニルモノマーは付加できないため、後者の開環による炭素カチオン種の生成の有無がポイントと考えられる。

そこで、第三級炭素カチオン種を生成しうるイソブチレンオキシド(IBO)を用い、イソプロピルビニルエーテルとの重合を検討したところ、適切な反応条件下、交差生長反応を伴った共重合が進行することを見出した。本手法により、1つの鎖に両モノマーユニットが導入された、マルチブロック型共重合体が合成された。

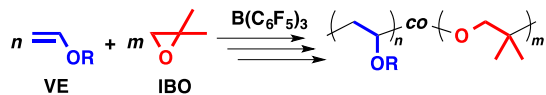


図 4. ビニルエーテルとイソブチレンオキシドのビニル付加・開環同時カチオン共重合

交差生長反応の進行のために重要な要素の1つが、適切なルイス酸触媒の選択である。B(C₆F₅)₃を用いることで効率的に共重合が進行したが、それはこのルイス酸触媒が非配位性の対アニオン種を生成するためと考えられる。実際、GaCl₃を用いると、活性化されにくいC-Cl結合がIBOの生長末端に生成し、共重合は進行しなかった。

本研究は、さらに多様なモノマーを用いた

ビニル付加・開環同時カチオン共重合系の構築を目指した研究へと大きく展開している。

(5) アルコキシオキシランの制御開環カチオン重合

側鎖にアルコキシ基を有するオキシランは、ビニルエーテルの生長種と同様の構造を有する炭素カチオンを生成する可能性がある。そこで、1-メトキシ-2-メチルプロピレンオキシド(MOMPO)の開環カチオン重合を、ビニルエーテルのリビングカチオン重合に有効な開始剤系を用いて検討した。

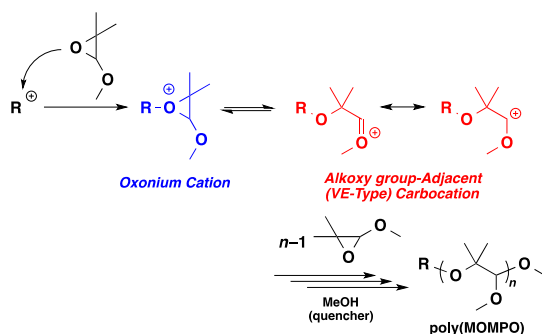


図 5. アルコキシオキシランの制御開環カチオン重合

すると、ルイス酸触媒の種類によって挙動が異なることがわかった。GaCl₃を用いた場合に重合は制御され、重合率と共に分子量が増加し、長寿命生長種が生成したことが確認された。ZrCl₄でも同様に長寿命生長種が生成したが、分子量はGaCl₃の系より小さかった。一方、ZnCl₂では副反応が頻発し、低分子量体が生成した。このような挙動の違いは、ルイス酸触媒の中心金属の親塩素性、親酸素性などの違いが関連していると考えられる。

このオキシランを用いた研究は現在、ビニルエーテルとの制御共重合系の構築へ向けた検討へと展開している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Kanazawa, A.; Hashizume, R.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. “Design of Benign Initiator for Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers: Facile in Situ Generation of Vinyl Ether-Hydrogen Halide Adducts and Subsequent Controlled Polymerization without a Lewis Acid Catalyst”, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1578–1585. DOI: 10.1021/ma402490f (査読有)

Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. “Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization Using B(C₆F₅)₃ as a Catalyst: Copolymerization of Vinyl Ethers and Isobutylene Oxide via

Crossover Propagation Reactions”, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9330–9333. DOI: 10.1021/ja404616c (査読有)

Kanazawa, A.; Shibutani, S.; Yoshinari, N.; Konno, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. “Structure Effects of Lewis Acids on the Living Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene: Distinct Difference in Polymerization Behavior from Vinyl Ethers”, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7749–7757. DOI: 10.1002/pola.26271 (査読有)

[学会発表](計19件)

Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. “Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Alkyl Vinyl Ethers and Oxiranes”, *The 13th Pacific Polymer Conference*, Grand Hi-Lai Arena, Kaohsiung, Taiwan, November 21, 2013.

Kigoshi, S.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. “Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Using Various Salen Ligands”, *The 13th Pacific Polymer Conference*, Grand Hi-Lai Arena, Kaohsiung, Taiwan, November 19, 2013.

Kanazawa, A.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. “Concurrent Cationic Vinyl-Addition and Ring-Opening Copolymerization of Vinyl Ethers and Isobutylene Oxide through Crossover Propagation Reactions”, *IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (IP 2013)*, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji, Hyogo, Japan, September 27, 2013.

金澤 有紘, 金岡 鐘局, 青島 貞人 “ビニルエーテルとオキシランのビニル付加・開環カチオン共重合”, 第62回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス, 金沢, 2013年9月11日.

木越 宣正, 金澤 有紘, 金岡 鐘局, 青島 貞人 “様々なサレン配位子を用いたリビングカチオン重合触媒の設計: 配位子-金属間の相互作用が重合挙動に及ぼす影響”, 第62回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス, 金沢, 2013年9月11日.

神田 峻吾, 金澤 有紘, 金岡 鐘局, 青島 貞人 “オキシラン類の制御開環カチオン重合及びビニルエーテルとのカチオン共重合”, 第62回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス, 金沢, 2013年9月13日.

橋爪 涼, 金澤 有紘, 金岡 鐘局, 青島 貞人 “超強酸とハロゲン化第四級アンモニウムを組み合わせたリビングカチオン重

合開始剤系の開発”, 第62回高分子学会年次大会, 京都国際会館, 京都, 2013年5月30日.

澁谷 祥太, 金澤 有紘, 金岡 鐘局, 青島 貞人 “種々のルイス酸触媒を用いた *p*-メトキシスチレンのカチオン重合-リビング重合可能な金属塩化物触媒系の設計”, 第61回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 横浜, 2012年5月30日.

〔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