

報告番号	甲 第 11442 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 Development of Novel Living Cationic Polymerization via Reversible Chain-Transfer between Dormant and Active Species
 (ドーマント種と活性種の可逆的連鎖移動による新規リビングカチオン重合系の開発)

氏名 内山 峰人

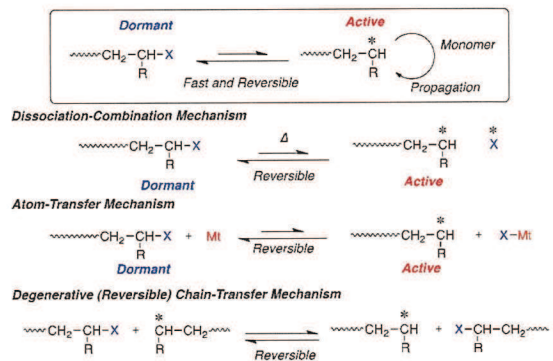
論文内容の要旨

[緒言]

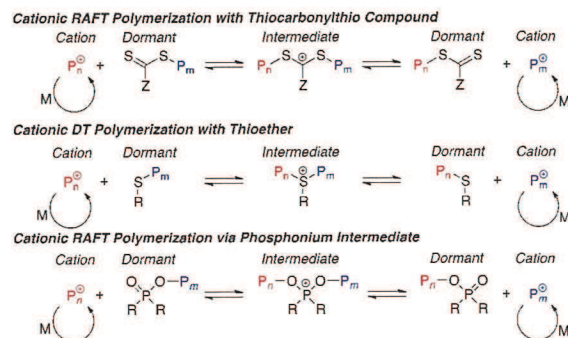
重合反応において、開始、生長反応のみからなり、副反応のない重合をリビング重合と呼び、構造が精密に制御された高分子を得る手法として最も適した手法の一つである。不安定な生長種を与える重合においては、安定な共有結合種（ドーマント種）との平衡を導入し、可逆的に活性種を生成することでリビング重合が達成されている。これらは速度論的に、解離-結合機構、原子移動機構、交換連鎖移動（DT）機構の3つに分類される(スキーム1)。

リビングカチオン重合では、共有結合をルイス酸で可逆的に活性化し、生長炭素カチオンを与える原子移動機構に基づくものが主であり、多量のチオエーテルを用いた解離-結合機構によるものも報告されている²⁾。

一方、ラジカル重合では、炭素-硫黄結合を有するチオカルボニル化合物を連鎖移動剤として用いた、可逆的付加開裂型連鎖移動（RAFT）重合が広く用いられている³⁾。この重合は、生長ラジカル種がチオカルボニル基へ付加し、中間体を経由する



Scheme 1. Living Polymerization via Reversible Deactivation Mechanism



Scheme 2. Living Cationic Polymerization via Reversible Chain-Transfer between Dormant and Active Species

ことで、生長種とドーマント種が交換する一種のDT機構に分類される。硫黄原子は炭素カチオンとも強く相互作用し、安定な中間体を生成しうるため、チオカルボニル化合物の構造を適切に設計することで、カチオンRAFT重合が可能になると期待される。

本研究では、これまでにカチオン重合において報告例のないDT機構で進行するリビングカチオン重合系を開発することを目的とした（スキーム2）。とくに、チオカルボニル化合物に加え、より単純な構造のチオエーテル、安定なホスホニウムイオンを生じるリン酸エステルなどさまざまな連鎖移動剤を設計し重合を行うことで、DT機構に基づくリビングカチオン重合の一般化を行った。

本論文は、三編五章により構成されている。第一編では可逆的な交換連鎖移動機構で進行する新規なリビングカチオン重合系を開発を行った。第二編では交換連鎖移動に基づくカチオン重合において、対アニオンが重合制御に与える影響について検討した。第三編ではカチオンRAFT重合とラジカルRAFT重合を用いた特殊構造ポリマーの合成について検討した。

[結果と考察]

第一編 可逆的連鎖移動に基づく新規リビングカチオン重合系の開発

第一章 チオカルボニルチオ化合物を用いたRAFT機構によるリビングカチオン重合

ビニルエーテル由来のカチオンを生成すると期待されるチオカルボニル化合物 (**1**, **2**, **3**) に加え、従来のルイス酸を用いたリビングカチオン重合で開始剤として有効な塩化物やアセテート存在下、カチオン源として極少量のトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) ($[\text{TfOH}]_0 < 10\text{ppm}$) を用いて、イソブチルビニルエーテル (IBVE) のカチオン重合を行った。連鎖移動剤を用いない場合やアセテートの場合、分子量は高かったが、**1**, **2**, **3** を用いた場合、生成ポリマーの数平均分子量は、重合率に比例して直線的に増加し、チオカルボニル化合物一分子からポリマー一分子が生成すると仮定した計算値によく一致した (図1)。とくに、**3** を用いた場合、非常に分子量分布の狭いポリマーが得られた ($M_w/M_n < 1.1$)。以上より、適切なチオカルボニル化合物に極少量の超強酸を組み合わせることで、RAFT機構による新規なリビングカチオン重合が可能となることがわかった。この重合系は金属ルイス酸を用いないメタルフリーリビングカチオン重合系としても重要である。

このように開発したカチオンRAFT重合にラジカルRAFT重合を組み合わせることで、新たなポリマー設計が可能となる。ここでは、カチオン重合性モノマーとラジカル重合性モノマーからなる新規なブロック共重合体の合成を検討した。とくに、酢酸ビニル (VAc) のリビングラジカル重合に有効なザンテート型のRAFT試薬 (**1**) を用いて、IBVEのカチオンRAFT重合に続き、VAcのラジカルRAFT重

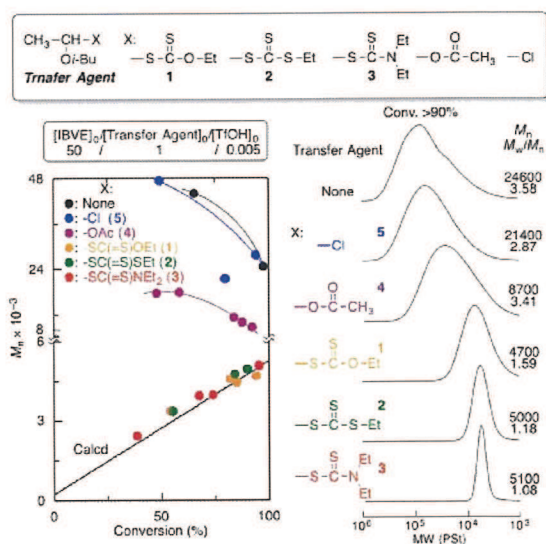


Figure 1. Living cationic RAFT polymerization; $[\text{IBVE}]_0/[\text{transfer agent}]_0/[\text{TfOH}]_0 = 500/10/0.05\text{ mM}$ in *n*-hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (80/10/10) at -40°C .

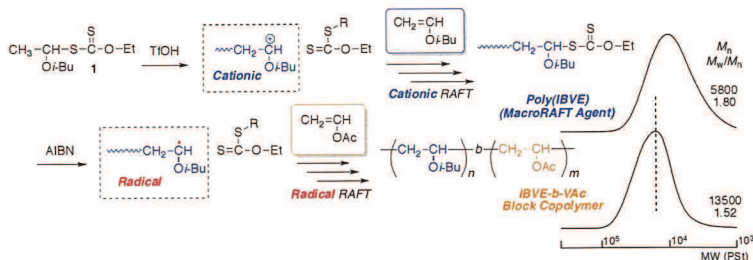


Figure 2. SEC curves of poly(IBVE) and IBVE-VAc block copolymer by living cationic/radical RAFT copolymerization; $[\text{IBVE}]_0/[\mathbf{1}]_0/[\text{TfOH}]_0 = 500/10/0.05\text{ mM}$ in *n*-hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (80/10/10) at -78°C ;

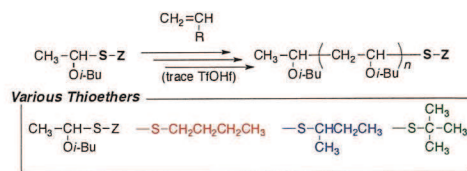
合を検討した。とくに、酢酸ビニル (VAc) のリビングラジカル重合に有効なザンテート型のRAFT試薬 (**1**) を用いて、IBVEのカチオンRAFT重合に続き、VAcのラジカルRAFT重

合を行うことで、IBVE と VAc セグメントが炭素-炭素結合で繋がったブロック共重合体の合成が可能となった (図 2)。さらに VAc 部位をケン化することでビニルエーテルとビニルアルコールからなる両親媒性のブロック共重合体へと変換可能であった。このようにカチオン RAFT 重合は機構の新規性のみならず、新たなポリマー設計にも有用であることが示された。

第二章 チオエーテルを用いた DT 機構によるリビングカチオン重合

カチオン RAFT 重合は炭素カチオンのチオカルボニル基への付加により生成する安定な中間体を経由して進行する。炭素カチオンは単純なチオエーテルにも作用し、安定な中間体を形成しうるため、必ずしもチオカルボニル基は必要ではないと考えられる。そこで、より単純なチオエーテルを連鎖移動剤として用いてカチオン重合の重合制御を検討した (スキーム 2)。ビニルエーテルの重合においては、立体障害の小さいチオエーテルを連鎖移動剤として用いることで、スルホニウム中間体を介した DT 機構で進行するリビングカチオン重合が可能であった。とくに、これらのチオエーテル型の連鎖移動剤は、ビニルエーテルと単純なチオールから容易に合成可能であり、空気下でも非常に安定であった。

このドーマント種の高い安定性を生かすことで、新たなポリマー設計の展開も可能である。ここでは、ジチオールから誘導される二官能性のチオエーテルを用い、両末端に水酸基を有するテレケリックポリマーを合成し、これにジイソシアナートとのウレタン結合形成による鎖延長反応を行うことで、ポリビニルエーテルがウレタン結合を介して連結したマルチブロックポリマーの合成も容易に可能であった (図 3)。



Scheme 3. Thioether-Mediated Degenerative Chain-Transfer Cationic Polymerization

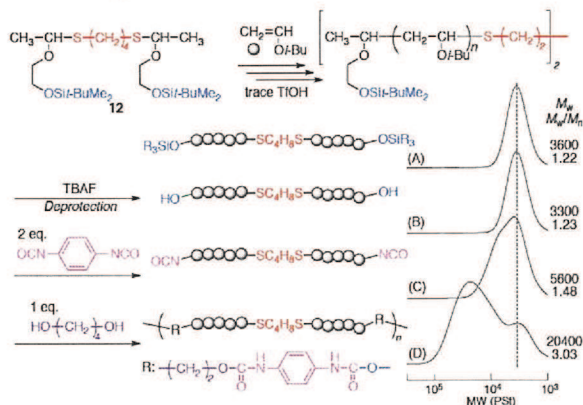
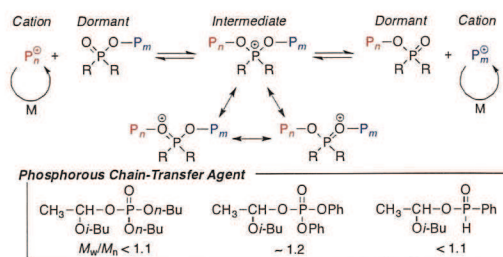


Figure 3. SEC curves of (A) silyl protected telechelic poly(IBVE), (B) deprotected telechelic poly(IBVE), (C) products obtained with 2 equivalent 1,4-phenylenediisocyanate, and (D) products obtained via further reaction with 1 equivalent 1,4-butanediol.

第三章 ホスホニウム中間体を用いたカチオン RAFT 重合

RAFT カチオン重合のさらなる展開として、リン酸エステルを用いることで、安定なホスホニウム中間体を経由する、カチオン重合に特徴的な RAFT 重合系の開発が期待される。実際に、種々のリン酸エステルとビニルエーテルの付加体を連鎖移動剤として用いることで、同様なリビングカチオン重合系の開発が可能であった。

さらに、これまで用いた連鎖移動剤の連鎖移動定数を算出することで、カチオン重合における可逆的連鎖移動剤の一般化についても検討を行った。

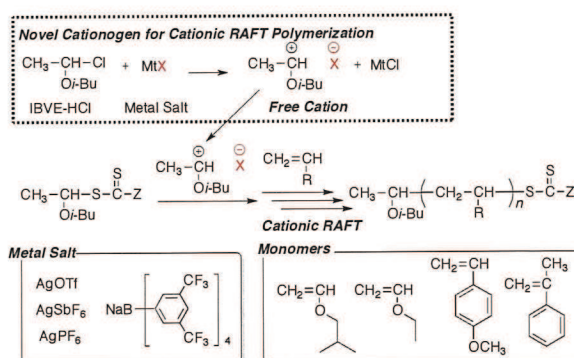


Scheme 4. Cationic RAFT Polymerization via Phosphonium Intermediate

第二編 交換連鎖移動に基づくカチオン重合における新規カチオン源の設計

第四章 交換連鎖移動に基づくカチオン重合における新規カチオン源の検討

第4章では交換連鎖移動反応に基づくカチオン重合における、新規なカチオン源について検討した。ここでは、とくに、ビニルエーテルの塩化水素付加体に種々の非配位性のアニオン(OTf^- , SbF_6^- , PF_6^- , BArF^-)を有する銀やナトリウムなどの金属塩を組み合わせる方法を用いた(スキーム4)。この方法では、金属塩が塩化物となって沈殿することで、非配位性のアニオンを有する炭素カチオンを生成することが可能となる。また、この手法を用いることで、さまざまな対アニオンの設計が可能となることから、対アニオンの構造が、重合速度や生成ポリマーの分子量分布や立体構造などに与える影響に解析した。



Scheme 5. Cationic RAFT Polymerization Using IBVE-HCl and Metal Salt as Cationogen

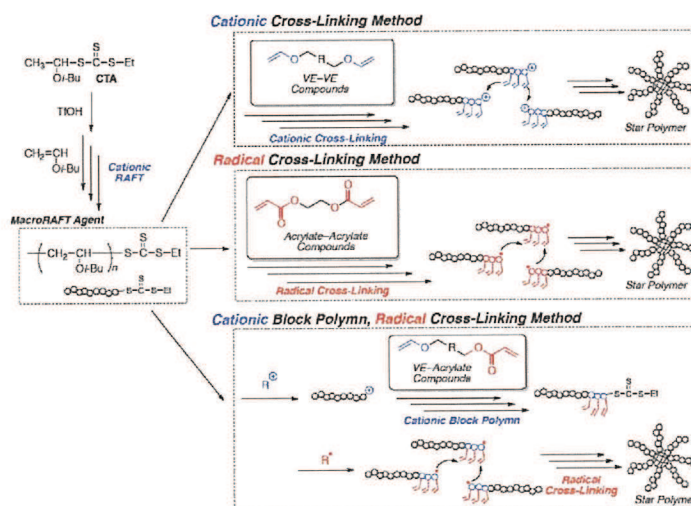
このようなビニルエーテルの塩化水素付加体と金属塩を組み合わせた手法も、TfOHと同様に交換連鎖移動に基づくカチオン重合において、有効なカチオン源であった。また、この手法を用いて対アニオンの設計をすることで、対アニオンの構造は分子量分布やポリマーの立体規則性などの重合制御に大きく影響を与えることもわかった。

さらに、このようなカチオン源を用いることで、超強酸を用いた場合では困難であった、 α -メチルスチレン(α MSSt)の重合制御も可能であることを明らかにした。

第三編 カチオン RAFT 重合を用いた特殊構造高分子の合成

第五章 カチオン RAFT 重合とラジカル RAFT 重合を用いた星型高分子の合成

第5章では、カチオン RAFT 重合を用いた特殊構造高分子の合成について検討を行った。ここでは、リビングポリマーに対し、ジビニル化合物を架橋剤として用いることで、ミクロゲル核を有する星型高分子を合成した。カチオン RAFT 重合で得られるポリマーのチオエステル末端はカチオンのおよびラジカル的に活性化可能であることから、カチオン RAFT 重合とラジカル RAFT 重合を組み合わせ、3つの手法を用いて星型高分子の合成を検討した(スキーム5)。



Scheme 6. Synthesis of Star Polymer by the Combination of Cationic and Radical Polymerizations

一つ目は、カチオン RAFT 重合のみを用いた架橋反応による合成方法。二つ目は、カチオン RAFT 重合で得られたポリマーをマクロ RAFT 試薬として用いて、ラジカル RAFT 重合を用いた架橋反応による合成方法。三つ目は、カチオン RAFT 重合で得られたマクロ RAFT 試薬に対し、側鎖にアクリレート基を有するビニルエーテルをカチオンブロック共重合することで、側鎖にアクリレート基、末端にチオエステルを有するブロックポリマーを合成した。次いで、得られたブロックポリマーをラジカル RAFT 重合を用いて架橋反応を行った。すなわち、カチオンブロック共重合とラジカル架橋反応を組み合わせ、2段階の架橋反応による合成方法。いずれの手法を用いた場合も、高収率で星型ポリマーの合成が可能であった。このようにラジカル RAFT 重合と組み合わせるこ

とも可能であるから、ラジカル重合モノマーを組み合わせることも可能であり、例えば官能基を有する星型ポリマーなどさまざまな特殊構造高分子の設計にも繋がると考えられる。

以上、本論文では、チオカルボニル化合物、チオエーテル、リン酸エステルを連鎖移動剤として用いることで、可逆的な交換連鎖移動で進行する新規なリビングカチオン重合系を見出した。このようなカチオン重合系は機構の新規性のみならず、金属触媒を必要としない重合系としても有用である。また、チオカルボニル化合物を用いた重合系はラジカルRAFT重合などの他の反応と組み合わせることも可能であり、また特殊構造高分子の合成も可能であることから、新規な高分子材料の設計にもつながると考えられる。

References

- (1)(a) Sawamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 111.
- (2) Cho, C. G.; Feit, B. A.; Webster, O. W. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1918.
- (3) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.