〔ノ ー ト〕

リビングカチオン重合のキャッピング反応によるマクロモノマーの
精密合成および選択的カチオン共重合

横山 憲文^{*1}・金澤 有紘^{*1}・青島 貞人^{*1}

(受付 2017 年 3 月 15 日・審査終了 2017 年 4 月 10 日)

(早期公開 2017 年 5 月 18 日・DOI:10.1295/koron.2017-0016)

1 緒 言

ビニルエーテル (VE) や高反応性スチレン類などのリビングカチオン重合では、官能基を有する求核性化合物を停止剤として用いて重合反応を停止するキャッピング法により、比較的容易に末端官能性ポリマーを合成することが可能である¹⁾。アルコール^{2),3)}やアミン⁴⁾、マロネートアニオン^{5),6)}、シリルケテンアセタール⁷⁾などの求核性化合物が生長末端の炭素カチオンやドーマント種の炭素-塩素結合と反応することで、炭素-酸素や炭素-窒素、炭素-炭素結合を有する停止末端が生成する。また、アルコールを VE のリビングカチオン重合の停止剤として用いた場合には、得られたポリマーの ω 末端にアセタール構造が形成される⁸⁾ため、これを末端修飾反応の反応点やカチオン重合の開始点として用いることも可能であった⁹⁾。

ビニル基を有する停止剤を用いれば、グラフトコポリマー合成に有効なマクロモノマーを合成することが可能である。実際に、ポリ VE で構成されたアクリロイル末端やメタクリロイル末端のマクロモノマーが、ビニル基をもつアルコールをキャッピング反応に用いることで合成されている^{10),11)}。アルコールを用いる方法ではマロネート型停止剤⁵⁾などを用いる方法に比べて汎用かつ簡便にマクロモノマーを合成可能であるが、 ω 末端のアセタール構造が酸性条件下で容易に開裂してしまうため酸触媒によるカチオン重合は難しく、そのようなマクロモノマーの重合はこれまでおもにラジカル重合で検討された。

一方、筆者らは最近、アセタールを側鎖に有する VE のカチオン共重合において、一部のルイス酸はアセタールを開裂することなく選択的にリビング重合反応を

触媒することを見いだした^{9),12)}。生長末端の炭素-塩素結合を選択的に活性化させるためには、親塩素性と親酸素性のバランスが適切な ZnCl_2 などのルイス酸触媒を用いることが重要であった。そこで本研究では、VE のリビングカチオン重合をビニロキシ基含有アルコールで停止して VE 型のマクロモノマーを精密合成するとともに、そのマクロモノマーのアセタール部位を開裂することなく選択的にカチオン重合を行うことで、grafting-through 法によるグラフトコポリマー合成を試みた。

2 実 験

2.1 試薬および溶媒

イソブチルビニルエーテル (IBVE; TCI 社製; >99%), イソプロピルビニルエーテル [IPVE; 和光純薬工業 (株) 製; >97.0%] および 2-クロロエチルビニルエーテル (CEVE; TCI 社製; >97.0%) は 10% 水酸化ナトリウム水溶液、ついで水で洗浄したのち、一晩水酸化カリウム上で乾燥し、水素化カルシウム上で 2 回蒸留 (IBVE, IPVE) または減圧蒸留 (CEVE) した。エチレングリコールモノビニルエーテル (HEVE; TCI 社製; >98.0%) および 1,4-ブタンジオールモノビニルエーテル (HBVE; TCI 社製; >97.0%) は水素化カルシウム上で減圧蒸留した。酢酸エチル [和光純薬工業 (株) 製; >99.5%] は水素化カルシウム上で 2 回蒸留した。トルエン [和光純薬工業 (株) 製; >99.5%] は、溶媒精製カラム (Grass Contour 社製) を通して精製したものをそのまま使用した。IBVE の HCl 付加体 (IBVE-HCl) は文献の方法に従い合成した¹³⁾。メタノール (Nacalai Tesque 社製; 99.8%), エタノール (Nacalai Tesque 社製; $\geq 99.5\%$), 2-ブロパノール (Nacalai Tesque 社製; 99%), *tert*-ブチルアルコール (Aldrich 社製; >99.5%), 塩化亜鉛 [ZnCl_2 ; Aldrich 社製 (1.0 M ジエチルエーテル溶液)] は市販品をそのまま使用した。

^{*1} 大阪大学大学院理学研究科 (〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1)

2.2 重合操作およびポリマー分析

重合は乾燥窒素雰囲気下、三方活栓付きの乾燥試験管で行った。反応容器は、窒素雰囲気下、10分間約450°Cで加熱乾燥した。グラフトコポリマーの合成は、マクロモノマーをトルエンの共沸により乾燥したのち、トルエン、酢酸エチル、IBVEを加え、0°Cで開始種のIBVE-HCl溶液とLewis酸触媒のZnCl₂溶液を加えることで重合を開始した。重合溶液はマグネチックスターラーで重合中常にかくはんした。重合は少量のアンモニア水溶液(0.1 vol%)を含む大過剰のメタノールで停止した。停止した反応溶液はジクロロメタンで希釈したのち、触媒残渣を除くためイオン交換水で10回洗浄した。溶媒をエバポレートしたのち、6時間以上減圧乾燥し生成ポリマーを単離した。重合率は重量法と¹H NMRにより算出した。

生成ポリマーの分子量分布は、ポリスチレンゲルカラム[東ソー(株)製; TSKgelカラムGMH_{HR}-M×2]とRI/UV検出器[東ソー(株)製; RI-8020, UV-8020]をデュアルポンプ[東ソー(株)製; DP-8020]に接続したゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により40°C[カラムオープン: 東ソー(株)製; CO-8020]で測定した(溶離液: CHCl₃)。M_nおよびM_w/M_nは、ポリスチレン換算(標準ポリスチレン: M_n=577-1.09×10⁶, M_w/M_n≤1.1)により求めた。マクロモノマーのMALDI-TOF-MS[(株)島津製作所製; AXIMA-CFR]はジスラノールをマトリクスに、トリフルオロ酢酸ナトリウムをイオン源にそれぞれ用いて測定した(linear mode; 電圧20 kV; 圧力<1.9×10⁻³ Pa)。グラフトコポリマーの絶対分子量は、ポリスチレンゲルカラムとRI/光散乱(λ=670 nm, 90° and 7°; RALS and LALS)/粘度検出器[Malvern社製; Viscotek TDA 305]をデュアルポンプ[Malvern社製; Viscotek VE 1122]に接続したGPCにより30°Cで測定した(溶離液: THF)。

3 結果と考察

3.1 リビングカチオン重合のキャッピング反応によるビニルエーテル型マクロモノマーの合成

定量的なマクロモノマーの合成を行うために、まずIBVEのリビングカチオン重合のキャッピング反応に適したアルコール構造を探索した。IBVE-HClを開始種とし、0°C、トルエン中、添加塩基としての酢酸エチル存在下、ZnCl₂を触媒に用いたIBVEのカチオン重合の停止剤として、メタノール、エタノール、2-プロパノール、そして*tert*-ブチルアルコールを用いたところ、いずれのアルコールを用いても速やかに重合が停止した。メタノールやエタノールを停止剤として用いて得られたpoly(IBVE)は、ほぼ定量的にω末端にメトキシ基やエトキシ基が導入され、アセタールが生成した[entries 1 and

Table 1. Quenching reaction of living cationic polymerization of IBVE by several alcohols^{a)}

entry	quencher	conv. (%)	M _n × 10 ⁻³ (GPC) ^{b)}	M _n × 10 ⁻³ (calcd)	f _{acetal} ^{c)}
1	methanol	99	7.0	7.6	1.0
2	ethanol	58	4.5	4.4	0.95
3	2-propanol	62	4.7	4.7	0.88
4	<i>tert</i> -butyl alcohol	53	4.1	4.0	0.43

^{a)} [IBVE]₀ = 0.76 M, [IBVE-HCl]₀ = 10 mM, [ZnCl₂]₀ = 5.0 mM, and [ethyl acetate] = 1.0 M, in toluene at 0°C. ^{b)} Determined by GPC with polystyrene calibration. ^{c)} Number of acetal ω-ends/number of α-ends determined by ¹H NMR.

2 in Table 1; 4.6 ppm (¹H NMR)]. 一方、2-プロパノールを停止剤として得たポリマーのω末端アセタール構造の割合は88% (entry 3 in Table 1), *tert*-ブチルアルコールでは43%であった (entry 4 in Table 1). このような停止剤による違いは、二級や三級のアлкоキシ基をもつアセタールの低い安定性¹⁴⁾のため、ポリマーの精製操作においてアセタール構造の一部が加水分解したと考えられる。実際に、分解によるアルデヒド構造の生成が¹H NMRにより確かめられた[9.8 ppm (¹H NMR)]. この結果から、一級アルコールを停止剤として用いることが末端修飾ポリマー合成において最適であることが示された。

上記結果に基づき、ビニロキシ基を有する一級アルコールを停止剤として用いてマクロモノマーの合成を検討した(Scheme 1 上段)。ビニロキシ基とヒドロキシ基間のスペーサーがエチレン基のHEVEまたはブチレン基のHBVEを0°CのIBVEのリビングカチオン重合系に添加したところ、反応は速やかに停止した。¹H NMR解析から、得られたポリマーのω末端に97% (HEVE)あるいは93% (HBVE)の高い割合でアセタールが形成されたことが確認された[4.7 ppm (¹H NMR)]. しかし、生成物のMALDI-TOF-MSスペクトルには、いずれのアルコールを用いた場合にも二種類のピークが出現した[Figure 1(a) and 1(d)]. メインシリーズのピークの*m/z*値はアルコールが停止剤としてω末端に導入された場合の分子量と一致したが、もう一つのシリーズのピークの*m/z*値はメインシリーズの値+88 (HEVE)あるいは+116 (HBVE)であった。これは、二分子のアルコールがポリマーに導入されたことを示唆している。すなわち、HEVEおよびHBVEのビニル基が生長炭素カチオンと反応して付加し、それにより生成した炭素カチオンにもう一分子のHEVEあるいはHBVEのヒドロキシ基が反応して停止したと考えられる。そこで、ビニル基の反応を抑えるために-30°Cで重合を行いアルコールを添加したところ、上記の副反応は抑えられ、アルコールが一分子のみ付加した構造の分子量と一致する*m/z*値のピークだけが観測されるようになった[Figure 1(b) and 1(e)]. ¹H NMRスベ

Synthesis of macromonomers by end-capping reaction of living cationic polymerization

Synthesis of graft copolymers via cationic copolymerization of macromonomer

Scheme 1. A synthetic route of graft copolymers via synthesis of macromonomers by end-capping reaction and subsequent cationic copolymerization of macromonomers.

クトルの積分比から、得られたポリマーの ω 末端にはいずれのアルコールを停止剤に用いた場合も100%の割合でアセタールが形成されたことも確認した [Figure 1(c) and 1(f); 4.7 ppm (^1H NMR)]. このようにして、低温条件下でのビニロキシ基含有一級アルコールを用いたIBVEのリビングカチオン重合のキャッピング反応により、二種類のVE型マクロモノマーを定量的に合成した [poly(IBVE)-EVE: $M_n = 6.3 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.04$; poly(IBVE)-BVE: $M_n = 6.0 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.04$].

3.2 マクロモノマーのカチオン共重合によるグラフトコポリマー合成

グラフトコポリマーを合成するため、HEVEあるいはHBVEを用いた停止反応で得られたVE型マクロモノマーのpoly(IBVE)-EVEおよびpoly(IBVE)-BVEとIBVEのカチオン共重合を行った (Scheme 1 中段). マクロモノマーのアセタール部位の分解を避けるため、以前の検討でアセタールと反応しにくいことが明らかになった ZnCl_2 を触媒に用いた^{9), 12)}.

poly(IBVE)-EVEの共重合では、速やかに両モノマーが消費され M_n が1万以上のポリマーが得られた. しかし、反応の進行に伴う分子量の増加は見られなかった [Figure 2(A)]. 生成ポリマーの ^1H NMRからグラフトコポリマーの生成が明らかになったが、詳細な解析から一部のポリマー鎖の ω 末端に環状アセタール構造が形成

したことが確認された [peak *m* in Figure 3(A)]. これらの結果は、マクロモノマーが生長末端の炭素カチオン種に付加した後、その側鎖アセタール構造のアルコキシ基の分子内移動反応¹⁵⁾が起こり、それに伴い連鎖移動反応が進行したと考えられる (Scheme 1 下段). poly(IBVE)-EVEの単独重合を検討した場合、分子内移動反応のみが生じ、生長反応は起こらなかったことから、共重合においてもpoly(IBVE)-EVEがカチオン末端に付加した際に、比較的高い頻度で分子内移動反応が生じたと考えられる. また、マクロモノマーの一部はその副反応のためビニル基が消失し、重合に関与していないことも示された.

一方、poly(IBVE)-BVEの共重合では、 M_n が2万以上のポリマー生成に加え、重合の進行に伴いGPC曲線のピークトップが高分子量側にシフトした [Figure 2(B)]. さらに、この共重合ではpoly(IBVE)-EVEの場合に見られた環状アセタール構造が生成しなかったことが ^1H NMR測定により確認された [Figure 3(B)]. これらの結果の違いは、形成する環状アセタール構造の環員数の違いに基づくと考えられる. すなわち、ブチレンスパーサーをもつpoly(IBVE)-BVEで形成する環状アセタールは七員環であるが、poly(IBVE)-EVEではより形成が容易な五員環¹⁶⁾を形成するため、一般にアセタールが反応しない ZnCl_2 系においても連鎖移動反応が生じてし

Figure 1. MALDI-TOF-MS and ^1H NMR spectra of end-functionalized poly(IBVE)s obtained using HEVE and HBVE as a quencher [(a) $M_n(\text{GPC}) = 7.4 \times 10^3$, $M_w/M_n(\text{GPC}) = 1.07$; (b) and (c) $M_n(\text{GPC}) = 6.3 \times 10^3$, $M_w/M_n(\text{GPC}) = 1.04$; (d) $M_n(\text{GPC}) = 5.5 \times 10^3$, $M_w/M_n(\text{GPC}) = 1.05$; (e) and (f) $M_n(\text{GPC}) = 5.7 \times 10^3$, $M_w/M_n(\text{GPC}) = 1.03$ (polymerization conditions: $[\text{IBVE}]_0 = 0.76 \text{ M}$, $[\text{IBVE-HCl}]_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{ZnCl}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$, $[\text{ethyl acetate}] = 1.0 \text{ M}$, in toluene at 0 or -30°C)] (500 MHz, in CDCl_3 at 30°C ; * CH_2Cl_2 and water).

Figure 2. MWD curves for the copolymerization of IBVE with (A) poly(IBVE)-EVE or (B) poly(IBVE)-BVE: $[\text{IBVE}]_0 = 1.5 \text{ M}$, $[\text{macromonomer}]_0 = 20 \text{ mM}$, $[\text{IBVE-HCl}]_0 = 2.0 \text{ mM}$, $[\text{ZnCl}_2]_0 = 2.5 \text{ mM}$, $[\text{ethyl acetate}] = 1.0 \text{ M}$, in toluene at 0°C . ^a Monomer conversion values of IBVE (upper) and a macromonomer (lower). ^b For main peaks.

まったと考えられる。すなわち、マクロモノマーのビニロキシ基とアセタール部位の間のスペーサー構造が、選択的共重合のために重要であった。また、光散乱検出器付きのGPCを用いて得られたポリマーの絶対分子量を測定すると、その値 ($M_w = 75 \times 10^3$) はポリスチレン換算による相対分子量の値 ($M_w = 37 \times 10^3$) よりも大きいものであり、マクロモノマーの共重合によりグラフトコポリマーを合成したことが支持された。また、この共重合をIBVEよりもカチオン重合性の大きいIPVEや、逆にIBVEよりも反応性の小さいCEVEについて検討すると、IBVEを用いた共重合よりも分子量分布が広がり、重合の制御性が低下した。この結果より、poly(IBVE)-BVEの共重合には、適した反応性のVEを組合せる必要性が示された。このようにして、適した構造のVE型マクロモノマーを選択し最適なルイス酸触媒を用いることで、アセタール部位をもつマクロモノマーの制御型カチオン重合が進行し、grafting-through法によるグラフトコポリマーの合成が達成された。

4 結 論

本研究では、従来困難であったアセタール含有VE型

Figure 3. ^1H NMR spectra of the products of the copolymerizations of IBVE with poly(IBVE)-EVE (A) [$M_n(\text{GPC}) = 14.4 \times 10^3$, $M_w/M_n(\text{GPC}) = 1.29$] and poly(IBVE)-BVE (B) [$M_n(\text{GPC}) = 24.7 \times 10^3$, $M_w/M_n(\text{GPC}) = 1.50$] (500.16 MHz, in CDCl_3 at 30°C ; * water).

マクロモノマーのカチオン重合によるグラフトコポリマーの合成を達成した。カチオン重合性を有するVE型マクロモノマーの精密な合成には、適切な条件下でのビニロキシ基含有一級アルコールによるリビングカチオン重合のキャッピング反応が有効であった。このようにし

て得たマクロモノマーのカチオン共重合によるグラフトコポリマー合成では、マクロモノマーのビニロキシ基とアセタール部位の間のスペーサー構造の選択が、アルコキシ基の移動による環化反応の抑制と効率的な共重合のために重要であった。

文献

- 1) S. Aoshima and S. Kanaoka, *Chem. Rev.*, **109**, 5245 (2009).
- 2) E. J. Goethals, N. H. Haucourt, A. M. Verheyen, and J. Habimana, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 623 (1990).
- 3) V. Percec, M. Lee, and D. Tomazos, *Polym. Bull.*, **28**, 9 (1992).
- 4) M. Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **18**, 123 (1985).
- 5) M. Sawamoto, T. Enoki, and T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **16**, 117 (1986).
- 6) M. Sawamoto, T. Enoki, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **20**, 1 (1987).
- 7) A. Verma, A. Nielsen, J. E. McGrath, and J. S. Riffle, *Polym. Bull.*, **23**, 563 (1990).
- 8) M. Sawamoto and T. Higashimura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **32**, 131 (1990).
- 9) N. Yokoyama, H. Yoshida, A. Kanazawa, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *Polym. Chem.*, **6**, 6316 (2015).
- 10) E. J. Goethals, W. Reyntjens, and S. Lievens, *Macromol. Symp.*, **132**, 57 (1998).
- 11) W. Reyntjens, L. Jonckheere, E. Goethals, and F. E. Du Prez, *Macromol. Symp.*, **164**, 293 (2001).
- 12) H. Shimomoto, H. Yoshida, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 3703 (2012).
- 13) M. Kamigaito, Y. Maeda, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **26**, 1643 (1993).
- 14) J. Sandri and J. Viala, *Synthesis*, 271 (1995).
- 15) A. Kanazawa, S. Kanda, S. Kanaoka, and S. Aoshima, *Macromolecules*, **47**, 8531 (2014).
- 16) H. S. Hill and H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 3124 (1923).

[Notes]

Precision Synthesis of Macromonomers by End-Capping During Living Cationic Polymerization and Their Subsequent Selective Cationic Copolymerization

Norifumi YOKOYAMA^{*1}, Arihiro KANAZAWA^{*1}, and Sadahito AOSHIMA^{*1}

^{*1}Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University (1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka 560-0043, Japan)

Graft copolymers were synthesized via grafting-through method by the quantitative synthesis of macromonomers via living cationic polymerization using vinyloxy group-containing alcohols as quenchers and subsequent cationic copolymerization of these macromonomers and an alkyl vinyl ether. The quenching of living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether (IBVE) using methanol, ethanol, 2-propanol, and *tert*-butyl alcohol indicate that the primary alcohols are suitable for end functionalization due to the stability of the acetal ω -ends. Thus, macromonomers were prepared by the end-capping method using vinyloxy-containing primary alcohols as quenchers for the living cationic polymerization of IBVE under appropriate conditions. The spacer structure adjacent to the vinyloxy group of the macromonomer is highly important for the efficient cationic copolymerization that proceeded without side reactions. A macromonomer prepared from 1,4-butanediol monovinyl ether was successfully copolymerized with IBVE using an appropriate catalyst, yielding graft copolymers in high yields.

KEY WORDS Living Cationic Polymerization / Graft Copolymer / Macromonomer / Vinyl Ether / Acetal /

(Received March 15, 2017; Accepted April 10, 2017; Advance Publication May 18, 2017)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 360–364 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan