

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ヨウ化サマリウムを基盤とする新規触媒の開発とリビング重合への展開
Title(English)	
著者(和文)	五所亜紀子
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3954号, 授与年月日:1998年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3954号, Conferred date:1998/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ヨウ化サマリウムを基盤とする新規触媒の開発と
リビング重合への展開

東京工業大学大学院
総合理工学研究科 電子化学専攻

五所 亜紀子

目次

目次	1
第1章 緒論	4
はじめに	4
緒言	5
参考文献	10
第2章 アルキルサマリウムによるスチレン誘導体の重合	13
第1節 緒言	13
第2節 結果と考察	15
2.1 アルキルサマリウムによるスチレンの重合	15
2.1.1 アルキルハライドの効果	15
2.1.2 HMPAの添加効果	17
2.2 アルキルサマリウムによるスチレン誘導体の重合	18
2.2.1 アルキルサマリウムによる p 位にエステル基を有するスチレンの重合	18
2.2.2 アルキルサマリウムによる p 位にアミド基を有するスチレンの重合	20
2.2.3 アルキルサマリウムによる p 位にスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合	21
第3節 結論	22
実験の部	23
参考文献	24
第3章 ヨウ化サマリウムによる p 位にアミド基を有するスチレンの重合	25
第1節 緒言	25
第2節 結果と考察	26
2.1 N,N -ジエチル-4-ビニルベンズアミド(2)の重合	26
2.2 種々のアミド基を持つスチレン類の重合	28
2.3 重合のリビング性	29
2.4 開始反応機構	30
第3節 結論	31
実験の部	32
参考文献	33

第4章 ヨウ化サマリウムによる <i>p</i> 位にスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合	34
第1節 緒言	34
第2節 結果と考察	35
2.1 <i>N,N</i> -ジメチルスルホン酸アミド基を有するスチレンの(1)の重合	35
2.2 種々のスルホン酸アミド基を持つスチレンの重合	37
2.3 開始反応機構	38
第3節 結論	40
実験の部	41
参考文献	42
第5章 ヨウ化サマリウムによる <i>p</i> 位にエステル基を有するスチレンの重合	43
第1節 緒言	43
第2節 結果と考察	44
2.1 <i>tert</i> -ブチル-4-ビニールベンゾエート(1)の重合	44
2.1.1 SmI ₂ /HMPA開始剤系による1の重合	44
2.1.2 SmI ₂ /HMPA開始剤系による1の重合におけるのSmI ₃ 添加効果	46
2.2 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系による1の重合のリビング性の検討	48
2.3 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系による重合機構の検討	49
2.4 種々のエステル基を有するスチレンの重合	51
第3節 結論	53
実験の部	54
参考文献	55
第6章 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系による種々のスチレン誘導体の重合および共重合反応	56
第1節 緒言	56
第2節 結果と考察	57
2.1 <i>tert</i> -ブチル-4-ビニールベンゾエート(1)を用いる共重合反応	57
2.1.1 (1)とTBMAとの共重合	57
2.1.2 (1)とスチレンとの共重合	59
2.1.3 1/SmI ₂ /SmI ₃ /HMPAを開始剤系としたスチレンの重合	61
2.2 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系による種々のスチレン誘導体の重合	62
第3節 結論	63
実験の部	64

参考文献	66
第7章 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系によるメタクリル酸エステル類の重合	67
第1節 緒言	67
第2節 結果と考察	69
2.1 メタクリル酸 tert -ブチル(TBMA)の重合	69
2.1.1 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系によるTBMAの重合	69
2.1.2 TBMAとMMAのブロック共重合	71
2.2 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系によるメタクリル酸メチル(MMA)の重合	72
2.2.1 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系によるMMAの重合	72
2.2.2 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系によるMMAの重合のリビング性の検討	74
2.2.3 種々の求電子試薬とpoly(MMA)との反応	75
2.3 SmI ₂ /SmI ₃ /HMPA開始剤系によるメタクリル酸エステル類の開始反応機構	77
第3節 結論	78
実験の部	79
参考文献	81
第8章 統括と展望	82
投稿論文	84
本研究に関する学会発表	85
その他の投稿論文と学会発表	87
謝辞	88

第 1 章 緒 論

はじめに

プラスチック、繊維、ゴム、接着剤などに代表される高分子材料を合成する高分子化学工業は、石油化学工業などとも密接に関連をもちながら、今日最大級の化学工業の一つに成長してきた。

高分子化学工業の技術は、20 世紀初めまでは生物から採取したセルロース、デンプン、タンパク質などのいわゆる天然高分子の加工・化学的処理に留まっていたが、1920年代に、高分子の概念が認識され、様々な合成高分子の展開が始まった。すなわち、合成ゴム、ポリエチレン、ナイロン等の工業化が達成され、さらに、第二次世界大戦後のアメリカを中心としたアセチレン化学工業や石油化学工業の発展を背景として種々のプラスチック、繊維、ゴムなどの大量生産へと著しく展開してきた。

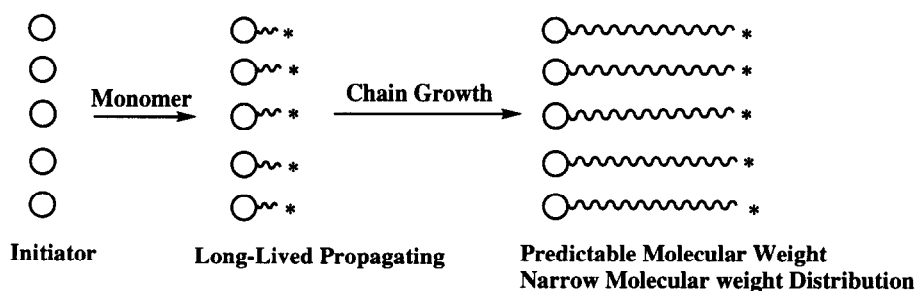
1950 年代のZieglerおよびNattaらのグループを中心としたオレフィン重合触媒の開発^{1,2)}は、繊維やゴム工業に新しい方向を与え、立体制御に基づく結晶性の優れたポリプロピレン繊維やステレオゴム等の開発に貢献した。さらに1950 年以降、数々の機器分析の進歩および物性や構造に関する研究が進歩したことも高分子合成を飛躍的に進展させた一因と考えられる。

1970 年代に入ると、省資源的な意識が高まり、また高分子への高度な機能の付与、すなわち高付加価値の機能性高分子材料(イオン樹脂・感光性樹脂・選択的金属吸着樹脂等)が工業化学的に望まれるようになってきた。現在、高分子の合成研究によって見い出された高分子の種類は、極めて多数にのぼり、そのうち実用化されているのは約40 数種類である。これらの合成高分子材料が様々な用途に実用化され、我々の生活の向上に大きな役割を果たしている一方で、これらの産み出す公害や廃棄物処理等の諸問題が大きくクローズアップされてきたこともまぎれない事実である。リサイクル可能な材料の開発や既存の高分子材料に分解性を付与させるなどの方法が、その解決の糸口として期待され、研究されている。また、高分子の物性・機能は一次構造および高次構造によって大きく影響されるため、これらの構造が規制された高付加価値の機能性高分子の合成法の研究・開発および工業化を達成することも、限りある資源および地球環境への負荷の軽減に大いに寄与すると考えられ、積極的な研究の展開が行われている。例えば、メタロセン触媒による重合法やリビング重合法の研究成果は、汎用モノマーから高付加価値の材料を構築する上で多大なる貢献を与え、さらに今後これらの重合法の研究・開発の展開はより一層期待されている。

リビング重合法

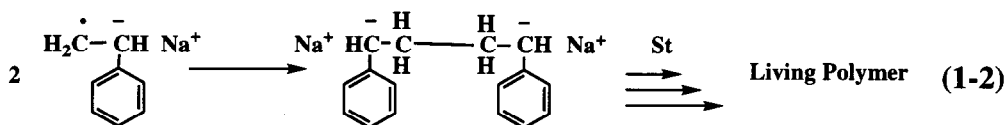
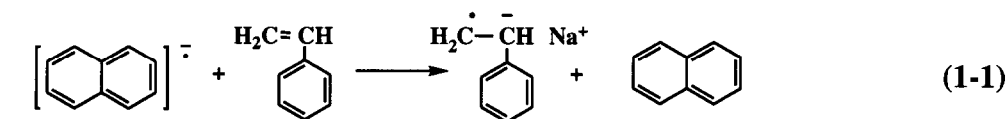
先に述べたように、高分子の物性・機能は一次構造および高次構造によって大きく影響されるため、これらの構造が規制された高付加価値の機能性高分子の合成法の開発および確立が求められている。すなわち分子量、分子量分布、立体規則性等を制御する合成法の確立が必要である。特に、分子量、分子量分布の制御を考えた場合、リビング重合法が理想的な重合方法として適している。なぜなら、リビング重合では、重合の停止及び連鎖移動反応が起こらず、重合活性を保持したポリマー(living polymer)が生成し、また得られるポリマーの分子量がモノマーと開始剤の仕込み比でコントロールでき、そのポリマーの分子量分布は理想的には狭くなる特徴を有しているからである(Scheme 1-I)。これに加えて、ポリマーのリビング生長末端を利用すれば、ブロック及びグラフト共重合体、末端官能基化ポリマー、星形、大環状ポリマー等の様々な高分子設計、合成が可能になる。

Scheme 1-I



リビング重合の最初の報告は、1956年のSzwarcによるスチレンのアニオン重合系においてなされており³⁾、Scheme 1-IIに従って重合が進行することが述べられている。また、1960年代には、1,3-ブタジエンとイソプレンにおいてもアニオン重合が進

Scheme 1-II



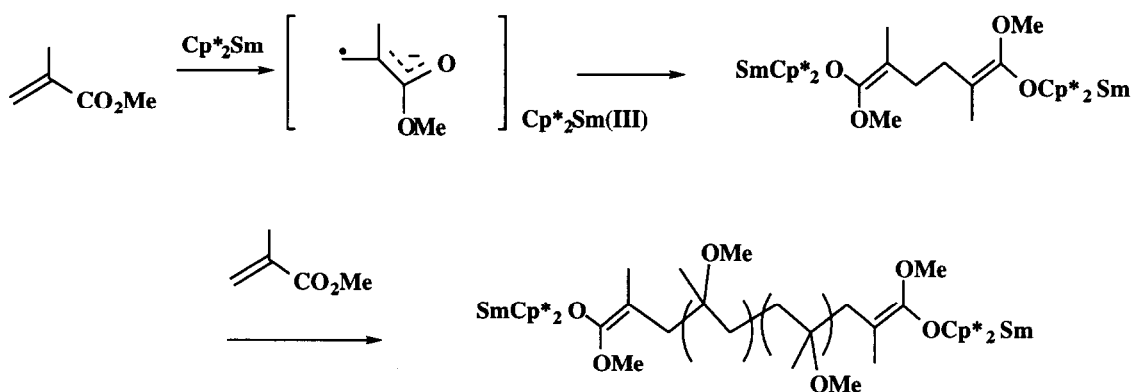
行することが報告され、さらにビニルピリジンやメタクリル酸メチル(MMA)のリビングアニオン重合の可能性も示唆された。1970年代にかけて、これらのモノマーどうしの明確なブロック共重合体の合成が初めて達成された。また、エチレンオキシドやプロピレンスルフィド等の環状モノマーのアニオンリビング開環重合が可能であることが示された。この頃までは、テトラヒドロフランの開環カチオン重合がリビング的に進行する報告以外のほとんどが、アニオン重合系においてのリビング重合の報告であった。しかし、1970年代から現在にかけて、カチオン重合、遷移金属触媒による配位重合、官能基移動重合などにおいてもリビング重合が進行することが、少しずつではあるが見出されてきており、今後益々展開が期待できる研究領域と考えられる。

ランタノイド触媒による重合反応の制御

ランタノイド金属錯体は、強い酸素親和性、強いルイス酸性、高い配位数(8~12)、大きなイオン半径、適度な還元能などの特徴を有し、近年重合開始剤として期待されている。例えば、ランタノイド金属錯体は、オレフィンの第四世代の重合触媒としても期待され、特にサマロセン触媒による重合反応がMarksや安田らにより精力的に研究されている⁹⁾。この触媒は均一系であり、その活性はエチレンの重合の第三世代のKaminsky触媒に匹敵する。しかも得られたポリマーの分子量分布は2以下と極めて狭い。この触媒を用いて100万以上の分子量を持つポリエチレンの生成も可能でありその実用化が期待される。しかし、 α -オレフィン類の重合では、90%のイソタクチシチーが実現しているものの、得られるポリマーの分子量が6万程度と小さく、今後の改善の余地がある。

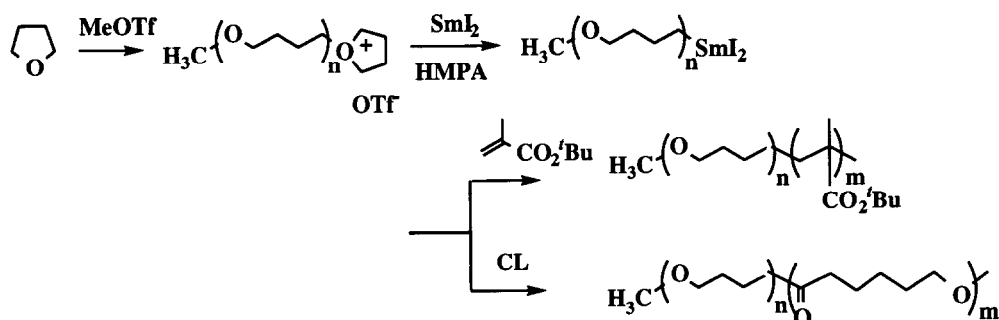
さらに、ランタノイド金属錯体を用いた極性モノマーの重合では、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル、ラクトン類、環状カーボネートのリビング重合が報告され、従来にない分子量分布の狭い高分子量のポリマーが得られるようになった⁹⁾。特に、MMAの重合では、従来成しえなかった理想的なリビング重合が可能であり、分子量50万を越えるポリマーが非常に狭い分子量分布(1.05)で得られ、かつそのポリマーのシンジオタクチシチーは96%をと高いものである⁹⁾。また最近、Novakらにより、ランタノイド金属錯体を用いてBisinitiator(Bisfunctional Initiator)によるMMAの重合が検討され、高い開始効率でリビングポリマーを生成することが報告された⁷⁾(Scheme 1-III)。ランタノイド金属錯体を用いた共重合の研究では、安田らにより、エチレンと極性モノマー(メタクリル酸エステル類、ラクトン類)とのブロック共重合体が定量的に得られている⁹⁾。

Scheme 1-III



当研究室では、有機合成に用いられるランタノイド金属の中でも優れた還元能を示すヨウ化サマリウム⁸⁾の重合開始剤としての応用に関する研究を行ってきた。例えば、ポリ(テトラヒドロフラン)(poly(THF))のカチオン重合生長末端をアニオン種へと定量的に変換できることを見出し、これによりカチオン重合性モノマーであるTHFとアニオン重合性モノマーであるメタクリル酸エステル類やラクトン類とのブロック共重合体の合成に成功した⁹⁾(Scheme 1-IV)。

Scheme 1-IV



これに対し、ランタノイド金属錯体を開始剤とした汎用モノマーの一つであるスチレン類の重合は、これまでに十分な展開がなされていない。例えば、Ziegler-Nattaタイプの触媒として、安田らは $[\text{Sm}(\text{OiPr})_3]/\text{AlR}_3$ や $[\text{Sm}(\text{OiPr})_3]/\text{AlR}_2\text{Cl}$ を用いると分子量30万のポリスチレンが定量的に得られ、また小林らは $[\text{Gd}(\text{OCOR})_3]/i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Et}_2\text{AlCl}$ によりスチレンとブタジエンの共重合体が定量的に得られたことを報告しているが、いずれの重合系においても立体選択性は見られずリビング性は認められていない。また、Shenらによるカチオン重合系(重合触媒; $[\text{La}(\text{CH}_3\text{CN})_9(\text{AlCl}_4)_3(\text{CH}_3\text{CN})]$)では、73%の収率で対応するポリスチレンが得られ、 $[(i\text{BuCp})_2\text{NdCH}_3]_2$ を用いた場合には定量的にポリマーが得られるものの、重合がラジカル機構で進行していることを述べている。また、安田らは、エチレンの重合において高活性を示す触媒($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sm}(\text{THF})_2$)を用いてスチレンの重合を検討しているが、定量的にポリマーは得られるものの、リビング的な重合は認められていない。また、いずれの重合系においても得られたポリマーは、アタックチックな立体構造を有している。以上のように、ランタノイド金属錯体を開始剤としたスチレンの重合に関する研究はその可能性にもかかわらず¹⁰⁾、未だに立体規則性重合およびリビング重合の達成はされておらず、今後更なる研究が必要と考えられる。

本論文の目的

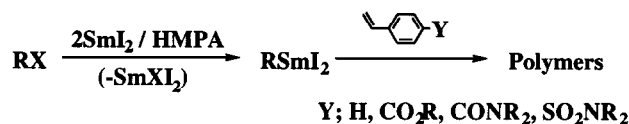
先にも述べたように、ランタノイド金属錯体を開始剤とした汎用モノマーのであるスチレン類の重合の報告例は少なく¹⁰⁾、未だリビング重合が達成されていないのが現状である。そこで本論文では、ランタノイド金属錯体を開始剤としたスチレン類のリビング重合を達成するため、当研究室の研究背景を踏まえ⁹⁾、ヨウ化サマリウムを基盤とする開始剤の開発とモノマーの設計という二つの方向からスチレン類の重合を検討した。すなわち、開始剤としてヨウ化サマリウムから誘導される、有機合成において求核剤として利用されているアルキルサマリウム¹¹⁾を用いた場合、およびヨウ化サマリウムによる電子移動反応により生成したアニオン種を開始種として利用するそれぞれの方法を検討した。また、スチレンの二重結合はヨウ化サマリウムによる還元反応を受けないため、モノマーの設計指針として、スチレンの

位に電子吸引基を導入¹²⁾し、ヨウ化サマリウムによる還元を受けやすくする方法を検討した。

さらに本論文では、スチレン類の重合系で開発した開始剤をメタクリル酸エステル類の重合にも応用し、そのリビング重合実現への可能性を検討した。

第2章では、高い求核能を有するアルキルサマリウムによるスチレン類の重合を検討した(Scheme 1-V)。

Scheme 1-V



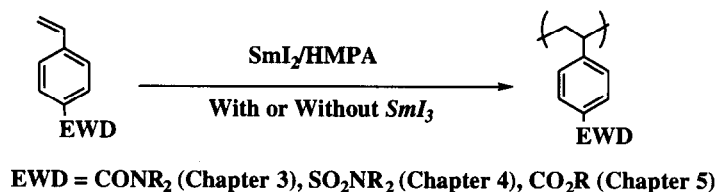
第3および4章では、ヨウ化サマリウムを一電子還元剤として用い、電子吸引基としてアミドおよびスルホン酸アミド基を

位に有するスチレン誘導体の重合とその開始反応機構を検討した(Scheme 1-VI)。

第5章では、ヨウ化サマリウムを一電子還元剤として用い、電子吸引基としてエステル基を

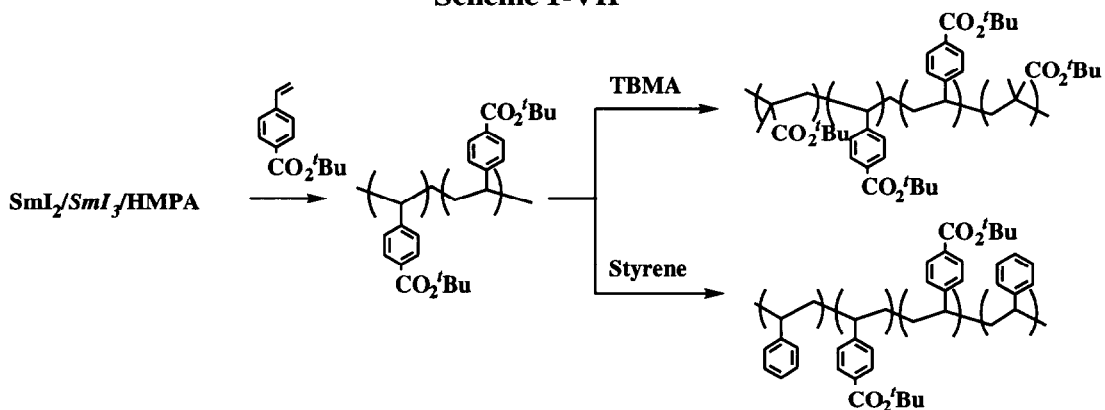
位に有するスチレン誘導体の重合を検討した。さらに、リビング重合を達成するために新たに開始剤の開発を行い、これによる重合挙動とその重合機構を検討した(Scheme 1-VI)。

Scheme 1-VI



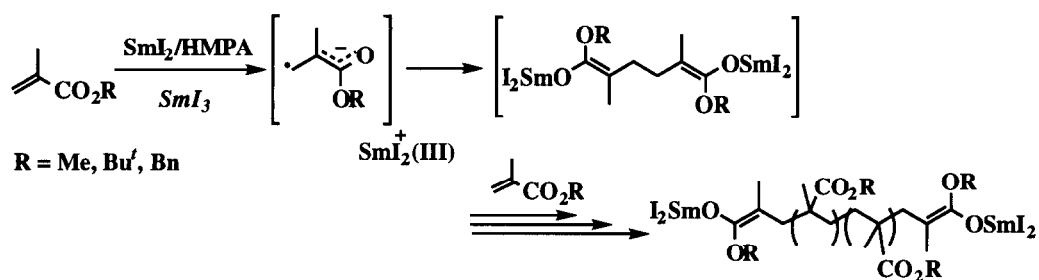
第6章では、第5章で得られたリビングポリマーとTBMAおよびスチレンとの共重合反応を検討した(Scheme 1-VII)。

Scheme 1-VII



第7章では、第5章で開発した開始剤によるメタクリル酸エステル類のリビング重合の可能性とその開始反応機構を検討した(Scheme 1-VIII)。

Scheme 1-VIII



第8章では、本研究の統括および展望について述べた。

参考文献

- 1) K. Ziegler, E. Holtzkampf, H. Breil and H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 543 (1955).
- 2) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso and E. Mantica, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1700 (1955).
- 3) (a) M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1169 (1956). (b) M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956).
- 4) 日本化学会編、化学総説18、"精密重合"、学会出版センター(1993)、p37.
- 5) サマロセン触媒による重合に関する最近の総説; (a) H. Yasuda and E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1745 (1997). (b) H. Yasuda, *Catalysis in Precision Polymerization*; S. Kobayashi, Ed; John Wiley & Sons: Chichester, England, 1997; Vol. 6, Chapter 4, p 189.
- 6) (a) M. Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara and H. Yasuda, *Macromolecules*, **29**, 1798 (1996). (b) E. Ihara, M. Nodono and H. Yasuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1909 (1996). (c) H. Yasuda and E. Ihara, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2417 (1995). (d) L. S. Boffa and B. M. Novak, *Macromolecules*, **27**, 6993 (1994). (e) W. J. Evans and H. Katsumata, *Macromolecules*, **27**, 4011 (1994). (f) W. J. Evans and H. Katsumata, *Macromolecules*, **27**, 2330 (1994). (g) 安田源、井原栄治、有機合成化学協会誌、**51**, 931 (1993). (h) H. Yasuda and H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097 (1993). (i) N. Fukuwatari, H. Sugimoto and S. Inoue, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 1 (1996). (j) Y. Nakayama, T. Shibahara, H. Fukumoto, A. Nakamura and K. Mashima, *Macromolecules*, **29**, 8014 (1996).
- 7) (a) L. S. Boffa and B. M. Novak, *Macromolecules*, **30**, 3494 (1997). (b) L. S. Boffa and B. M. Novak, *Tetrahedron*, **53**, 15367 (1997).
- 8) ランタノイドを用いる有機合成の関する最近の総説; (a) G. A. Molander, *Chem. Rev.*, **96**, 307 (1996). (b) G. A. Molander, *Chem. Rev.*, **92**, 26 (1992). (c) G. A. Molander, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4, B. M. Trost and I. Fleming, Eds., Pergamon Oxford, (1991) p251. (d) J. A. Soderquist, *Aldrichim. Acta*, **24**, 15 (1991). (e) H. B. Kagan, *New J. Chem.*, **14**, 453 (1990). (f) G. A. Molander, in "Chemistry of the Carbon-Metal Bond", Vol. 5, F. R. Hartley and S. Patai, Eds., Wiley, New York (1989), p319. (g) H. B. Kagan, M. Sasaki and J. Collin, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1725 (1988). (h) H. B. Kagan and J. L. Namy, *Tetrahedron*, **42**, 6573 (1986).
- 9) R. Nomura and T. Endo, in "The Polymeric Material Encyclopedia", Vol. 3, CRC Press, Boca Raton FL (1996), p2016.
- 10) (a) E. Kobayashi, S. Kaita, S. Aoshima and J. Fukukawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*

32, 1195 (1994). (b) M. Yang, C. Chan and Z. Shen, *Polym. Chem.*, **22**, 919 (1990). (c) J. Hu and Q. Shen, *Cuihua Xuebao*, **11**, 16 (1993).

11) (a) D. P. Curran and M. J. Tottleben, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6050 (1992). (b) D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse and M. J. Tottleben, *Synlett*, 943 (1992). (c) P. Girard, J. L. Namy and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980). (d) H. B. Kagan and L. Namy, *Tetrahedron*, **42**, 6573 (1986).

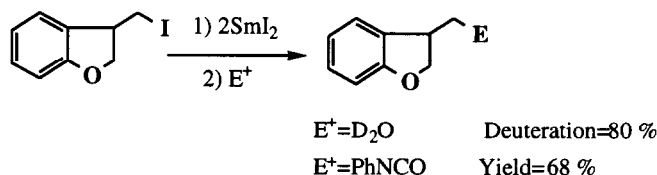
12) (a) S. Nakahama, T. Ishizone and A. Hirao, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **67**, 223 (1993). (b) T. Ishizone, S. Watabayashi, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **24**, 5015 (1991). (c) T. Ishizone, J. Tsuchiya, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **25**, 4840 (1992). (d) T. Ishizone, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **22**, 2895 (1989).

第 2 章 アルキルサマリウムによるスチレン誘導体の重合

第 1 節 緒言

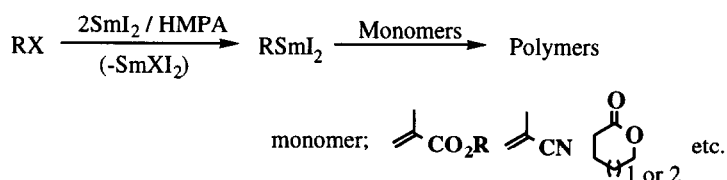
近年、希土類錯体であるヨウ化サマリウムとアルキルハライドから得られるアルキルサマリウムを利用した有機合成が盛んに行われており、アルキルサマリウムはカルボニル炭素に親和性が高いため、従来の方法よりも高収率、高選択的な反応が数多く報告されている¹⁾。アルキルサマリウムは新しいタイプの求核剤として知られ、Scheme 2-Iに示したような求核反応が報告されている¹⁾。

Scheme 2-I



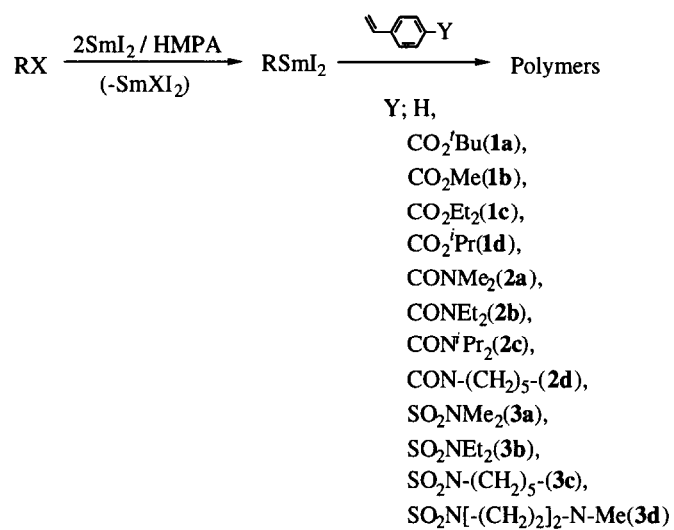
一方、当研究室では上記手法で得られるアルキルサマリウムをアニオン重合開始剤として利用するため、アルキルサマリウムによるメタクリル酸エステル類やラクトン類などのアニオン重合性モノマーの重合の検討を行った²⁾(Scheme 2-II)。特に、メタクリル酸*tert*-ブチルやε-カプロラクトンの重合は、比較的分子量分布の狭いポリマーが得られることを見出している。

Scheme 2-II



これまでに、スチレン及びスチレン誘導体をアルキルサマリウムで重合した例はほとんど検討されていない。本章では、アルキルサマリウムをスチレンの重合開始剤として用い、重合開始剤としての評価を行うことを目的とした。まず、種々のアルキルサマリウムを用いてスチレンの重合挙動を検討し、さらに*p*位に電子吸引基を持つスチレンの重合についても検討したので報告する(Scheme 2-III)。

Scheme 2-III



第2節 結果と考察

2.1 アルキルサマリウムによるスチレンの重合

ヨウ化サマリウムとアルキルハライドから得られるアルキルサマリウムを開始剤としてスチレンの重合を検討した。重合は、ヨウ化サマリウムとHMPAのTHF溶液にスチレンを加え、所定の温度でアルキルハライドを添加し、24時間攪拌することで行った。

2.1.1 アルキルハライドの効果

アルキルハライドの種類を変化させてアルキルサマリウムを合成し、これを開始剤としてスチレンの重合挙動を検討した。これまでに、HMPAの存在がヨウ化サマリウムの還元能を増加させ、ヨウ化サマリウムによるアルキルハライドの還元を迅速に行えることが報告されている³⁾。そこで、ヨウ化サマリウムに対するHMPAの添加量([HMPA]/[SmI₂]=3.0)を一定にして重合を行った。その結果をTable. 2-1に示す。

**Table. 2-1 Polymerization of Styrene Initiated by RSmI₂^{a)}.
(Effect of Alkyl Halide)**

Run	RX	Yield ^{b)} (%)	$M_n(M_w/M_n)^{b,c)}$
1	n-BuI	6	376000(1.30)
2	n-OctI	0	-
3		0	-
4	iso-BuI	18	415000(1.23)
5		100	35500(1.62)
6	sec-BuI	40	2700(1.26)
7 ^{d)}	sec-BuI	100	29000(2.22)
8	tert-BuI	20	4400(1.24)

^{a)} Conditions; monomer (2.9mmol), SmI₂ (0.2mmol), THF 2mL, HMPA 0.1mL. 24h, rt.

^{b)} MeOH-insoluble part. ^{c)} Estimated by GPC. ^{d)} HMPA 0.15mL.

第一級アルキルハライドから調整されるアルキルサマリウムによるスチレンの重合(run 1-4)はほとんど重合が進行しなかった。第三級のアルキルハライドを用いた時(run 8)、低収率(20%)ではあるものの比較的単分散($M_w/M_n=1.24$)のポリスチレンが得られた。さらに、第二級アルキルハライドとして(1-ブロモエチル)ベンゼンを用いたスチレンの重合(run 5)では、定量的に分子量35,500の単峰性のポリスチレンが得られ

た。また、第二級のヨウ化ブチルによるアルキルサマリウムの重合(run 6 and 7)では、ヨウ化サマリウムに対してHMPAの添加量を3等量用いた時(run6)は収率が40 %であるが、run 7のようにHMPAの添加量を4.5等量用いれば定量的にポリスチレンを得ることができた。しかし、run 7で得られたポリマーの分子量分布は、2.22と広がった。

この結果から、アルキルサマリウムによるスチレンの重合は、第二級アルキルハライドとして(1-ブロモエチル)ベンゼンを用いれば定量的にポリスチレンを得られることが分かった。

2.1.2 HMPAの添加効果

前節では、アルキルハライドとして第二級のアルキルハライドを用いれば、定量的にポリスチレンが得られることが分かった。第二級アルキルハライドの(1-ブロモエチル)ベンゼンをヨウ化サマリウムによって還元した場合、生成するアニオン種はベンジルアニオンと考えられる。ベンジルアニオンはスチレンの重合における生長末端のアニオン種と同じ構造であることから、(1-ブロモエチル)ベンゼンとヨウ化サマリウムから生じるアルキルサマリウムがスチレンの重合の開始剤として有効と考えられる。そこで本節では、二級アルキルハライドの(1-ブロモエチル)ベンゼンを用い、HMPAの添加量がどのようにスチレンの重合挙動に影響を与えるかを詳細に検討した(Table 2-2)。

**Table 2-2. Polymerization of Styrene Initiated by RSmI_2 ^{a)}.
(Effect of amount of HMPA)**

run	HMPA(eq) ^{b)}	Yield ^{c)} (%)	$M_n(M_w/M_n)^{c,d)}$
1	0	5	2900(1.20)
2	1.5	8	3100(1.34)
3	3.0	100	35500(1.62)
4 ^{e)}	3.0	100	35800(2.12)
5	3.5	100	23700(1.30)
6	4.5	9	3400(1.46)
7	5.8	7	5200(1.28)

a) Conditions; monomer (2.9mmol), SmI_2 (0.2mmol), THF 2mL, (1-bromoethyl)benzene (0.1mmol). 24h, rt. b) Based on SmI_2 .

c) MeOH-insoluble part. d) Estimated by GPC. e) -30 °C

室温では、ヨウ化サマリウムに対しHMPAを3及び3.5等量添加した場合(run 3 and 5)、定量的に単峰性のポリマーが得られた。さらに、重合温度を-30度としてヨウ化サマリウムに対しHMPAを3等量添加した系(run 4)では、定量的にポリマーは得られ、室温下での重合(run 3)と比べるとそのポリマーの分子量はあまり変わらないが分子量分布は2.12と広がった。これは、反応系が低温であるために重合の開始種の生成速度が重合速度に比べ遅くなり、ポリマーの分子量分布が広がったことを示唆している。また、run 1及び2の反応系ではアルキルサマリウム特有の色(黄色～橙色)がほとんど見られないことからⁱ⁾、無添加及び少量のHMPAの添加ではスチレンの重合に寄与すると考えられる。よって、アルキルサマリウムが生成しないためにスチレンの重合がほとんど進行しない。また、過剰のHMPAの添加(run 6 and 7)は、ヨウ化サマリウムからアルキルサマリウムへの反応は早いものの、HMPAが多いため、モノマーがアルキルサマリウムへ配位できないためと考えられる。

2.2 アルキルサマリウムによるスチレン誘導体の重合

前節では、アルキルサマリウムにより無置換のスチレンの重合を行った結果、アルキルハライドおよびHMPA添加量の選択でポリスチレンが定量的に得られることが分かった。そこで次に、モノマーの反応性を上げるため、*p*位に種々の電子吸引基を有するスチレンを用い、検討を行った。本節では、第二級のヨウ化ブチル(*sec*-BuI)を用いたアルキルサマリウムを重合開始剤として用い、種々の電子吸引基を有するスチレン誘導体の重合を検討した。

2.2.1 アルキルサマリウムによる*p*位にエステル基を有するスチレンの重合

重合条件最適化のために、モノマーに立体障害の大きな*tert*-ブチルエステル基を有するスチレン(**1a**)を用い、HMPAの添加量を変化させて重合を行った。Table 2-3に結果を示す。

Table 2-3. Polymerization of **1a** by $\text{RSmI}_2^{\text{a)}$.

run	HMPA(eq) ^{b)}	yield(%) ^{c)}	$M_n (M_w/M_n)^{\text{c,d)}$
1	0	no polymer	
2	4.5	5	10100(1.19)
3	6	56	10900(1.15)
4	8.5	60	11300(1.14)
5	10	74	11200(1.19)
6 ^{e)}	10 ^{e)}	84	14000(1.31)
7	11.5	5	11700(1.10)

a) Conditions: monomer(2 mmol), SmI_2 (0.2 mmol), THF 2 mL, *sec*-BuI₂(0.1 mmol). rt, 24 h.

b) Equivalent to SmI_2 . c) MeOH-insoluble part.

d) Estimated by GPC(PSt, THF). e) 114h.

ヨウ化サマリウムに対しHMPAの添加量を10 等量とした時(run 5)、比較的高収率で対応するポリマーが得られた($M_n=11200$, $M_w/M_n=1.19$)。この条件で重合時間を114 時間に延長させて重合した結果(run 6)、run 5 で得られたポリマーと比較するとポリマーの収率及び分子量は増加し、分子量分布が1.31 と増加した。よって本重合系では、生長末端がポリマーのエステル基を攻撃するような停止反応が起こりえることが分かった。なお、run 6と同条件で、重合温度を低下させ重合挙動を検討したところ、0 度以下では重合が全く進行しなかった。

よって、**1a**の重合は、重合温度やHMPAの添加量によって大きく重合挙動が変化することが分かった。

さらに、**1a**と同条件(重合温度を室温、[SmI₂]/[HMPA]=1.0/10.0)において、スチレンの*p*位にあるエステル基の立体障害の違いがどのように重合挙動に影響を与えるか検討した(Table 2-4)。

Table 2-4. Polymerization of Vinylbenzoates by RSmI₂^{a)}.

Monomer	yield(%) ^{b)}	$M_n(M_w/M_n)^{b,c)}$
 CO ₂ Me (1b)	5	1500(1.48)
 CO ₂ Et (1c)	10	2300(1.42)
 CO ₂ ⁱ Pr (1d)	45	7500(1.26)

a) Conditions: monomer(2 mmol), SmI₂(0.2 mmol), THF 2 mL, *sec*-BuI(0.1 mmol), HMPA (10.0 eq Equivalent to SmI₂), rt, 24 h.

b) MeOH-insoluble part. c) Estimated by GPC.

エステル基の有するアルキル基の立体障害が大きいほど、ポリマーの収率の増大と分子量分布の減少が見られたことから、本条件下では生長末端がポリマーのエステル基を攻撃するような停止反応が起こりえることが分かった。

2.2.2 アルキルサマリウムによる 位にアミド基を有するスチレンの重合

同一重合条件下(重合温度を室温、[SmI₂]/[HMPA]=1.0/8.5)で、アミド基の立体障害の違いでどのように重合挙動が異なるのかを検討した(Table 2-5)。

Table 2-5. Polymerization of Vinylbenzamides by RSmI₂^{a)}.

Monomer	yield(%) ^{b)}	<i>M_n</i> (<i>M_w</i> / <i>M_n</i>) ^{b,c)}
 -CONMe ₂ (2a)	no polymer	
 -CONEt ₂ (2b)	57	5000(1.12)
 -CON ⁱ Pr ₂ (2c)	78	6700(1.13)
 -CON  (2d)	88	9600(1.16)

a) Conditions: monomer(2 mmol), SmI₂(0.2 mmol), THF 2 mL, *sec*-BuI(0.1 mmol), HMPA (8.5 eq Equivalent to SmI₂), rt, 24 h.

b) MeOH-insoluble part. c) Estimated by GPC.

*p*位にエステル基を有するスチレンと同様に、アミド基を有するスチレンもアミド基上のアルキル基の立体障害が大きいほど、収率よくポリマーが得られることが分かった。

2.2.3 アルキルサマリウムによる 位にスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合

同一重合条件下(重合温度室温、[SmI₂]/[HMPA]=1.0/8.5)で、スルホン酸アミド基の立体障害の違いでどのように重合挙動が異なるのかを検討した(Table 2-6)。

Table 2-6. Polymerization of Vinylbenzensulfonamides by RSmI₂^{a)}.

Monomer	yield(%) ^{b)}	$M_n (M_w/M_n)^{b,c)}$
 -SO ₂ NMe ₂ (3a)		no polymer
 -SO ₂ NEt ₂ (3b)		no polymer
 -SO ₂ N(CH ₂ CH ₂) ₂ (3c)	67	3200(1.05)
 -SO ₂ N(CH ₂ CH ₂) ₃ Me (3d)	97	15000(1.34)

a) Conditions: monomer(2 mmol), SmI₂(0.2 mmol), THF 2 mL, *sec*-BuI(0.1 mmol), HMPA (8.5 eq Equivalent to SmI₂), rt, 24 h.

b) MeOH-insoluble part. c) Estimated by GPC.

スルホン酸アミド基を有するスチレンにおいて、スルホン酸アミド基上の立体障害が大きいほど、収率よくポリマーを得られることが分かった。特に、**3d**の重合では、高収率で対応するポリマーが得られた。

第3節 結論

様々なアルキルハライドから調整されるアルキルサマリウムによるスチレンの重合を検討した。ヨウ化サマリウムに対し3等量のHMPAを添加した場合には、第一級のアルキルハライドを用いた場合、ポリスチレンはほとんど得られないのに対し、第二級のアルキルハライドを用いた場合定量的に対応するポリマーが得られた。

さらに、*p*位に電子吸引基を持つスチレンの重合についても、第二級のアルキルハライドから得られるアルキルサマリウムを用い重合挙動に関する検討を行った。立体障害の大きなアルキル基を有する電子吸引基を持つスチレンの重合は、生長末端の電子吸引基への求核攻撃等の副反応に伴う停止反応が一部起こり得るものの、高収率で対応するポリマーが得られた。

実験の部

試薬

0.1 M ヨウ化サマリウム(II)のTHF溶液は、文献に従って調製した⁵⁾。THFは窒素雰囲気下でナトリウムとベンゾフェノン存在下での蒸留により精製した。HMPAはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。また、用いた全てのモノマーの合成は、文献に従い合成した⁶⁾。使用したすべてのアルキルハライドは、五酸化二リンを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。

測定

得られた高分子の数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、(株)東ソー製GPCシステム(TSK gel G3000、G4000、G5000、カラム温度30 °C、示差屈折率(RI)検出器)を用い、溶離液としてTHFを用い流速 1 mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算より算出した。NMR測定はJEOL JNM-EX-90とJEOL EX-400の核磁気共鳴装置を用いて行った。

重合の例(スチレンの重合の例)

ヨウ化サマリウム(0.2 mmol)のTHF溶液に所定量のHMPAを加え、これにモノマー[(2.9 mmol)]を所定の温度下で加え、さらにアルキルハライド(0.1 mmol)を添加し24時間攪拌した。その後、数滴の3 %の塩酸水溶液を加え重合を停止し、ポリマーはメタノールを沈殿剤として単離し真空乾燥した。

重合の例(スチレン誘導体の重合の例)

ヨウ化サマリウム(0.2 mmol)のTHF溶液に所定量のHMPAを加え、さらにアルキルハライド(0.1 mmol)を添加しこれにモノマー(2.9 mmol)を所定の温度下で加え、24時間攪拌した。その後、数滴の3 %の塩酸水溶液を加え重合を停止し、ポリマーはメタノールを沈殿剤として単離し真空乾燥した。

参考文献

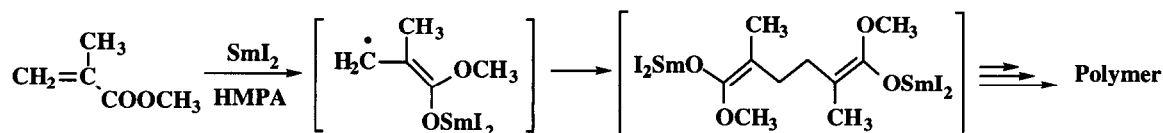
- 1) (a) D. P. Curran and M. J. Tottleben, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6050 (1992). (b) D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse and M. J. Tottleben, *Synlett*, 943 (1992). (c) P. Girard, J. L. Namy and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980). (d) H. B. Kagan and L. Namy, *Tetrahedron*, **42**, 6573 (1986).
- 2) R. Nomura and T. Endo, in *"The Polymeric Material Encyclopedia"*, Vol. 3, CRC Press, Boca Raton FL (1996), p2016.
- 3) G. A. Molander and J. A. McKie, *J. Org. Chem.*, **57**, 3132 (1992).
- 4) L. Namy, M. Colomb and H. B. Kagan, *Tetrahedron lett.*, **35**, 1723 (1994).
- 5) J. L. Namy and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980).
- 6) (a) S. Nakahama, T. Ishizone and A. Hirao, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **67**, 223 (1993). (b) T. Ishizone, S. Watabayashi, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **24**, 5015 (1991). (c) T. Ishizone, J. Tsuchiya, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **25**, 4840 (1992). (d) T. Ishizone, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **22**, 2895 (1989).

第 3 章 ヨウ化サマリウムによる *p* 位にアミド基を有するスチレンの重合

第 1 節 緒言

当研究室では、ランタノイド金属の中でも優れた還元能を示す二価のサマリウム塩を用いる高分子合成を行ってきた¹⁾。例えば、ヨウ化サマリウムによるメタクリル酸エステル類の重合では、条件を適切に選択することによって比較的分子量分布の狭いポリマーが得れることを報告している²⁾。この重合では、ヨウ化サマリウムからメタクリル酸エステルへの電子移動が生じてアニオンラジカルが生じ、このアニオンラジカルが二量化して生成するジアニオンが重合の開始種となって重合が進行する (Scheme 3-I)。通常エチレンやプロピレンなどの孤立二重結合はヨウ化サマリウムによって還元されないが、電子吸引基であるエステル基を持つメタクリレート類では、エステル基が二重結合に結合することによって二重結合部位の電子密度が低下し、このためヨウ化サマリウムによる還元が進行して、重合活性種が生成するものと考えられる。

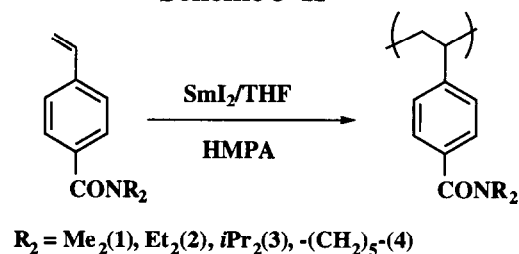
Scheme 3-I



スチレンの二重結合はヨウ化サマリウムによる還元反応を受けないが、*p* 位に電子吸引基を導入することによってその二重結合の電子密度が低下するため、ヨウ化サマリウムによる還元が進行し、生成するアニオン種による重合が可能であることが期待される。

本章では、ヨウ化サマリウムを一電子還元剤として使い、電子吸引基としてアミド基を *p* 位に有するスチレン誘導体の重合を検討した (Scheme 3-II)。なお、アミド基を有するスチレン誘導体のリビング重合が達成されている³⁾。

Scheme 3-II



第2節 結果と考察

2.1 *N,N*-ジエチル-4-ビニルベンズアミド(2)の重合

重合条件の最適化のために*N,N*-ジエチル-4-ビニルベンズアミド(2)をモノマーとして用い、種々の条件下での重合を検討した。重合はヨウ化サマリウムとHMPAのTHF溶液に所定の温度でモノマーのTHF溶液を加え、24時間攪拌することによって行った。その結果をTable 3-1に示す。室温での重合(run 1)ではヨウ化サマリウムによる2の還元が進行することをヨウ化サマリウムの色の変化から確認したが⁴⁾、ポリマーは得られなかった。これは、反応温度が高いため、生成したアニオン活性種がモノマーのカルボニル炭素を攻撃するため重合が進行しないものと考えられる。これに対し-30℃での重合では収率の向上が見られ(run 2)、さらに-50℃での重合では高収率で対応するポリマーが得られた。

Table 3-1. Polymerization of *N,N*-diethyl-4-vinylbenzamide(2)^{a)}.

Run	Temp. (°C)	HMPA(eq) ^{b)}	Yield(%) ^{c)}	M_n ^{c,d)}	M_w/M_n ^{c,d)}
1	rt	5.8	0	-	-
2	-30	5.8	26	8000	1.62
3	-30	8.6	trace	1600	1.13
4	-50	0	0	-	-
5	-50	4.3	0	-	-
6	-50	5.8	93	5300	1.33
7	-50	8.6	72	3000	1.48
8	-50	11.5	0	-	-

^{a)} Monomer (2 mmol), SmI₂ (0.08 mmol), THF (1.6 ml), 24h. ^{b)} Equivalents to SmI₂.

^{c)} Water-insoluble part. ^{d)} Estimated by GPC (THF, PSt Standards).

次に、ヨウ化サマリウムに対するHMPAの添加量の重合に及ぼす効果を検討した(Table 3-1, run 4-8)。HMPAを添加しない場合には二価のヨウ化サマリウムの特徴的な青色が全く消失せずに開始反応が進行しない。また、4.3 当量のHMPAの添加では二価のヨウ化サマリウムの速やかな消費が観察されるものの、重合は進行しなかった。しかし、5.8もしくは8.6 当量のHMPAの添加では、良好な収率でポリマーが得られた。一方、過剰量のHMPA(11.5 当量)の添加ではポリマーは全く得られなかった。こ

れは、ヨウ化サマリウムに対するHMPAの添加は生長末端の求核性を大きくするために必要であるが、過剰量のHMPAの添加はHMPAが強い極性溶媒であるためにサマリウムにHMPAが強く配位し、モノマーの配位を阻害するためと考えられる。これらのことから以下の実験はrun6あるいはrun7の条件で行った。

2.2 種々のアミド基を持つスチレン類の重合

Table 3-2に種々のアミド基を持つスチレン類の重合結果を示す。*N,N*-ジメチル-4-ビニルベンズアミド(**1**)のヨウ化サマリウムによるアニオン重合は-30℃において定量的であり、単分散のポリマーが得られた(run1)。-50℃では収率の低下が見られたが(run2)、重合時間を48時間に延長すると高収率で分子量分布の比較的狭いポリマーが得られた。

同様に、*N,N*-ジイソプロピル-4-ビニルベンズアミド(**3**)は良好な収率で対応するポリマーを与えたが、*N*-(4-ビニルベンゾイル)ピペラジン(**4**)は重合時間を延長した場合でも収率や分子量の増加は観察されなかった。**(4)**の重合についてガスクロマトグラフィーで重合後の反応溶液を調べたところ、ピペラジンの存在が確認されたことから生長末端のモノマーもしくはポリマーのカルボニル炭素への求核攻撃が起こっていると考えられる。中浜らはアルキルリチウムによるアミド置換スチレンの重合を詳細に検討し、アミド上の置換基の差異は重合挙動に大きな影響を与えないことを報告している^{3b)}。これに対し、ヨウ化サマリウムではアミド上の置換基の差異が重合挙動に大きく影響することは興味深い。

Table 3-2. Polymerization of *N,N*-dialkyl-4-vinylbenzamides^{a)}.

Run	Monomer NR ₂	Temp. (°C)	Yield(%) ^{b)}	<i>M</i> _n ^{b,c)}	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^{b,c)}
1	NMe ₂	-30	96	5600	1.04
2		-50	74	2700	1.10
3 ^d		-50	93	4300	1.12
4	NiPr ₂	-50	80	28000	1.19
5		-50	55	2500	1.12

^{a)} Monomer (2 mmol), SmI₂ (0.08 mmol), THF (1.6 ml), HMPA (0.08 ml), 24h.

^{b)} Water-insoluble part. ^{c)} Estimated by GPC (THF, PSt Standards). ^{d)} 48h.

なお、本重合系によって得られたポリマーの立体規則性は、Seimiyaらの手法⁵⁾により検討したところ*p*位のアミド基の構造に関係なく全てアタクチックである。

2.3 重合のリビング性

前述したように、中浜らはアミド置換スチレンの重合のアニオンリビング重合を報告している³⁰⁾。筆者らは本重合系のリビング性に関する知見を得るため、まず**1**とヨウ化サマリウム^(III)の仕込み比を変化させて重合した結果、Fig. 3-1に示すように得られるポリマーの分子量とモノマーとヨウ化サマリウム^(III)の仕込み比の間にほぼ直線関係が観察された。よって、少なくとも連鎖移動反応が起こっていないと考えられる。

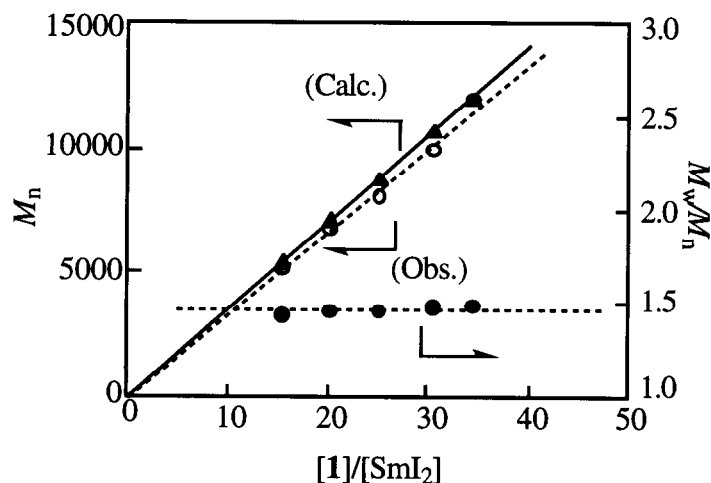


Figure 3-1 M_n vs. $[1]/[SmI_2]$ in the polymerization of **1**.

次に生長末端のリビング性を検討するため、モノマー(**1**)の完全な消費を確認した後、さらにモノマーを添加したところ(Fig. 3-2)、分子量分布は多少増大したもののGPC曲線は高分子量側にシフトすることが観察されたことから、この重合は連鎖移動反応はほとんどなく比較的分子量の狭いポリマーを与えることが可能であり、リビング的な重合が達成できると言える。しかし、モノマーの再添加実験において分子量分布の広がりが観測されることから、モノマーが完全に消費された場合には生長末端の失活が一部起きることが示唆された。

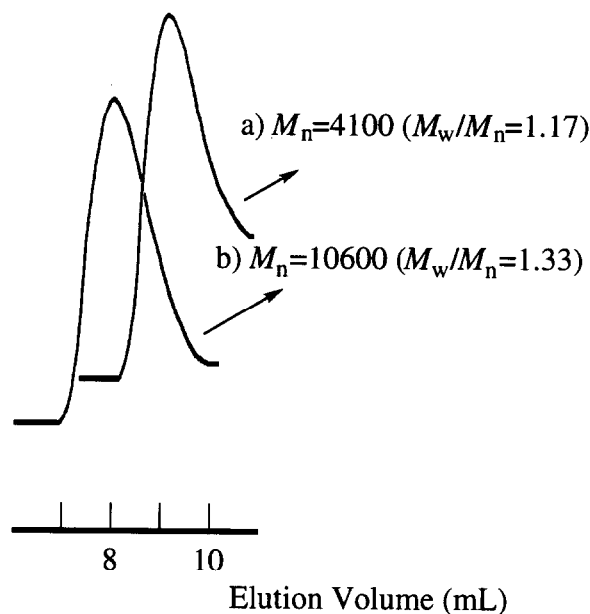
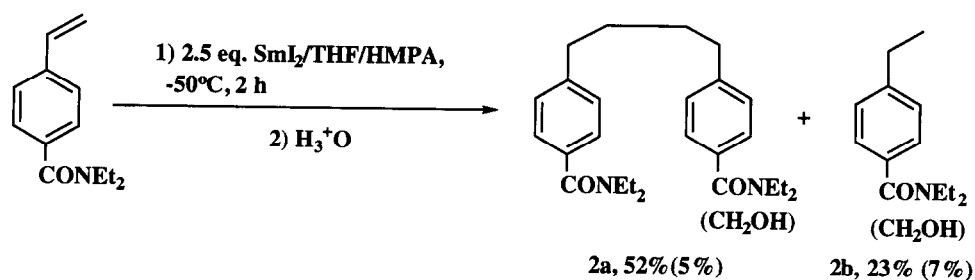


Figure 3-2 Monomer-addition experiments in polymerization of **1**; (a) after the initial charge of **1** was consumed; (b) 240 h after the second charge of **1**.

2.4 開始反応機構

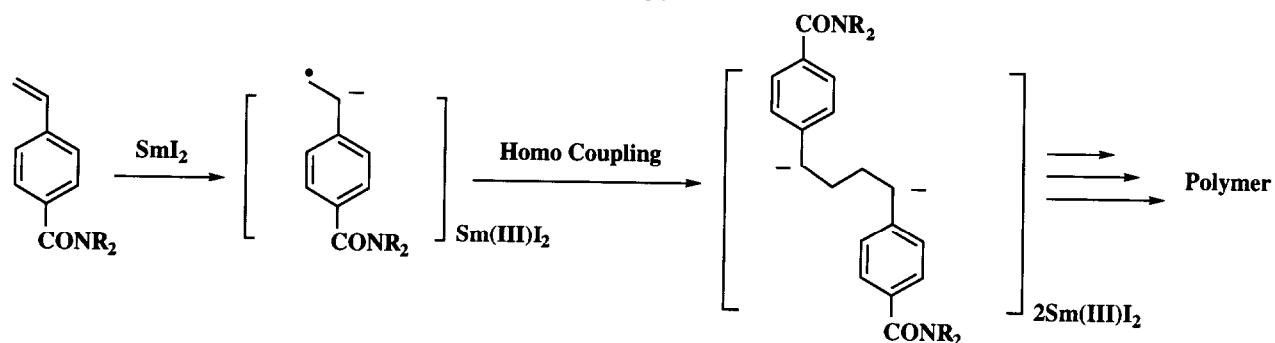
開始反応に関する知見を得るため、**2**と過剰のヨウ化サマリウムとの反応を検討した結果、ホモカップリング生成物(**2a**)と単純還元体(**2b**)が52%と23%の収率で得られた(Scheme 3-III)。なお、モノマーに対し過剰量のヨウ化サマリウムを用いているため得られた生成物中にはアミド基が還元されたアルコールが5~7%生成した。

Scheme 3-III



これらの結果から、開始反応はScheme 3-IVに示すように、まずヨウ化サマリウムによってモノマーが一電子還元されアニオンラジカルを生成し、さらにカップリングによってジアニオンとなりこのジアニオンが開始種となって重合しているものと考えられる。また、Fig.3-1においてジアニオンにより開始したと仮定した計算分子量とGPCより求めた実測の分子量がほぼ一致することからも、ジアニオンが開始種となっていることが示唆される。なお単純還元体の生成は本反応を重合反応に比べて低いモノマー濃度で行っているため、生成したアニオンラジカルがTHFなどから水素ラジカルを引き抜いたためと考えられる。

Scheme 3-IV



第3節 結論

ヨウ化サマリウムによる p 位にアミド基を持つスチレン類の重合は重合温度、HMPAの量、アミドの窒素原子上の置換基によって大きく影響されることを明らかにした。 N,N -ジメチル-4-ビニルベンズアミド(1)の重合は、適切な条件を選ぶことで比較的分子量分布の狭いポリマーが良好な収率で得られ、本重合系はリビング的に進行することが示唆された。本重合の開始段階では、モノマーがヨウ化サマリウムにより一電子還元されアニオンラジカルを生成し、さらにホモカップリングしてジアニオンを生成し、これが開始種として働くことが示唆された。

実験の部

試薬

0.1 M ヨウ化サマリウムのTHF溶液は、文献に従って調製した⁴⁾。THFは窒素雰囲気下でナトリウムとベンゾフェノン存在下での蒸留により精製した。HMPAはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。また、用いた全てのモノマーの合成は、文献に従い合成した^{3b)}。

測定

得られた高分子の数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、(株)東ソー製GPCシステム(TSK gel G3000、カラム温度30℃、示差屈折率(RI)検出器)を用い、溶離液としてTHFを用い流速1 mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算より算出した。NMR測定はJEOL JNM-EX-90とJEOL EX-400の核磁気共鳴装置を用いて行った。IR測定は、Jasco FT/IR-3を用いて行った。ガスクロマトグラフィー分析は、島津製作所(GC-4C)を用いて行った。

重合

ヨウ化サマリウム(0.08 mmol)のTHF溶液(0.8 mL)に所定量のHMPAを加え、これにTHF 0.8 mLに溶かしたモノマー(2 mmol)を所定の温度下で加え、24時間攪拌した。その後、数滴の3%の塩酸水溶液を加え重合を停止し、ポリマーは水に沈殿させることで単離し真空乾燥した。

開始反応の検討

ヨウ化サマリウム(5 mmol)のTHF溶液(50 mL)にHMPA(7.5 mL)を加え攪拌後、**2**(402 mg, 1.99 mmol)を1 mLのTHFに溶かして加え、-50℃で2時間反応を行った。反応を3%の塩酸水溶液を加えて停止させた後、反応混合液をエーテル抽出した。得られた生成物は、シリカゲルを吸着剤とするカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン-酢酸エチル(1:2))を用いて、ホモカップリング生成物(**2a**, 209 mg, Rf=0.75)と単純還元体(**2b**, 92 mg, Rf=0.47)とに分離した。それぞれ得られた生成物は、¹H NMR、¹³C NMR、DEPT(Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)およびIR測定により構造を決定した。

2a: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.03-1.20 (m, 12H), 1.50-1.70 (m, 4H), 2.45-2.68 (m, 4H), 3.20-3.60 (m, 8H), 7.03-7.30 (m, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 12.91, 14.27, 30.76, 35.57, 39.36, 43.29, 126.41, 128.36, 134.71, 143.60, 171.47; IR (KBr) 1626, 1474, 1429, 1364, 1318, 1285, 1094, 858 cm⁻¹.

参考文献

- 1) (a) J. Wang, R. Nomura and T. Endo, *Polym. Bull.*, **38**, 125 (1997). (b) R. Nomura, S. Suko and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem.*, **38**, 715 (1997). (c) R. Nomura, Y. Shibasaki and T. Endo, *Polym. Bull.*, **37**, 597 (1996). (d) R. Nomura, M. Narita and T. Endo, *Macromolecules*, **29**, 3667 (1996).
- 2) R. Nomura and T. Endo, in *"The Polymeric Material Encyclopedia"*, Vol. 3, CRC Press, Boca Raton FL (1996), p2016.
- 3) (a) S. Nakahama, T. Ishizone and A. Hirao, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **67**, 223 (1993). (b) T. Ishizone, S. Watabayashi, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **24**, 5015 (1991).
- 4) J. L. Namy and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980).
- 5) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto and M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2465 (1986).

第 4 章 ヨウ化サマリウムによる 位にスルホン酸アミド基を有する スチレンの重合

第1節 緒言

第3章では、スチレンの

位にアミド基を導入することで二重結合部位の電子密度を低下させヨウ化サマリウムによる還元が進行しアニオンラジカルが生じ、これがホモカップリングすることでジアニオンが生成し、このジアニオンが重合活性種となって重合が進行した¹⁾。特に、立体障害の小さなメチル基を有する*N,N*-ジメチル-4-ビニルベンズアミドの重合では、適切な条件を選ぶことで比較的分子量分布の狭いポリマーが良好な収率で得られ、本重合系はリビング的に進行することが示唆された。

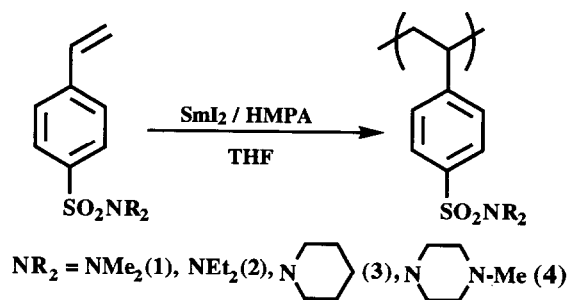
そこで、本章では

位に種々のスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合を検討した。また、開始反応についても検討したので、併せて述べる。なお、種々の

位にスルホン酸アミド基を有するスチレンの低温下での重合は、中浜らによりアルキルリチウムやナフタレンナトリウムを用いリビングで進行することは報告されている²⁾。特に、ナフタレンナトリウムを用いた種々の

位にスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合では、重合活性種を両末端に持つBisinitiatorが重合の開始種となって重合がリビングで進行する²⁾。

Scheme 4-I



第2節 結果と考察

2.1 *N,N*-ジメチルスルホン酸アミド基を有するスチレン(1)の重合

重合条件最適化のために*N,N*-ジメチルスルホン酸アミド基を有するスチレン(1)をモノマーとして用い、種々の条件下での重合を検討した。重合はヨウ化サマリウムとHMPAのTHF溶液に所定の温度でモノマーのTHF溶液を加え、24時間攪拌することによって行った。その結果をTable 4-1に示す。室温での重合(run 1)ではヨウ化サマリウムによる1の還元が進行することをヨウ化サマリウムの色の変化から確認したが²⁾、ポリマーは得られなかった。これは、反応温度が高いため、生成したアニオン種がモノマーのスルホン酸アミド基を攻撃するため重合が進行しないものと考えられる。これに対し-30℃での重合では収率の向上が見られ(run 2)、さらに-50℃での重合では高収率で対応するポリマーが得られた(run 5)。

Table. 6-1 Anionic polymerization of *N,N*-dimethyl 4-vinylbenzenesulfonamide (1) initiated by SmI₂.^a

Run	Temp. (°C)	HMPA ^b (eq)	Yield ^c (%)	$M_n(M_w/M_n)^{c,d}$
1	rt	4.3	0	-
2	-30	4.3	35	2500(1.10)
3	-50	0	trace	660(1.16)
4	-50	2.9	55	3600(1.09)
5	-50	4.3	81	3100(1.09)
6	-50	5.8	51	2600(1.10)
7 ^e	-50	5.8	68	3700(1.11)
8	-50	8.5	30	2000(1.09)

^a Conditions; monomer (2mmol), SmI₂ (0.08mmol), THF 1.6mL.

24h. ^b Equivalent to SmI₂. ^c MeOH-insoluble part.

^d Estimated by GPC. ^e 96h.

次に、ヨウ化サマリウムに対するHMPAの添加量の重合に及ぼす効果を検討した (Table 4-1, run 3-6 and 8)。HMPAを添加しない場合には24時間後の重合系の色が二価のヨウ化サマリウムの特徴的な青色が完全に消失せず³⁾、低分子量($M_n = 660$)のポリマーが少量得られたことから、重合の開始反応が遅いことが分かった。しかし、HMPAを添加することで二価のヨウ化サマリウムの速やかな消費が観察され、重合が進行した。特に、4.3等量のHMPAの添加(run 5)では、良好な収率でポリマーが得られた。またこの時得られたポリマーの分子量は、1.10と単分散であった。一方、過剰量

のHMPA(8.5等量)の添加ではポリマーの収率が低下した。これは、ヨウ化サマリウムに対するHMPAの添加は生長末端の求核性を大きくするために必要であるが、過剰量のHMPAの添加はHMPAが強い極性溶媒であるためにサマリウムにHMPAが強く配位し、モノマーの配位を阻害するためと考えられる。これらのことから以下の実験はrun 5の条件で行った。

さらに、**1**とヨウ化サマリウムの仕込み比を変化させて重合した結果、Fig. 4-1に示すように得られるポリマーの分子量とモノマーとヨウ化サマリウムの仕込み比の間にはほぼ直線関係が観察された。よって、本重合系では連鎖移動反応は起こっていないと考えられる。

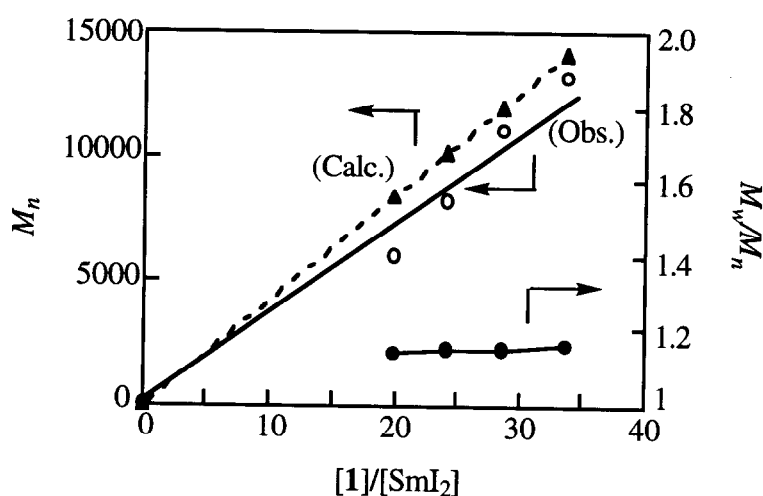
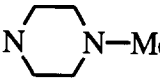


Figure 4-1. M_n vs. $[1]/[SmI_2]$ in the polymerization of **1**.

2.2 種々のスルホン酸アミド基を持つスチレンの重合

Table 4-2に種々のスルホン酸アミド基を持つスチレン類の重合の結果を示す。*N*-[(4-ビニルフェニル)スルフォニル]ピペリジン(3)は、良好な収率で対応するポリマーが得られ、*N*-メチル-*N'*-[(4-ビニルフェニル)スルフォニル]ピペラジン(4)は重合時間を72時間に延長した場合収率(80%)や分子量($M_n = 18500$)の増加が観察された。しかし、*N,N*-ジエチル-4-ビニルベンズスルフォニルアミド(2)の重合は、重合時間を延長しても収率や分子量の向上は見られなかった。(2)の重合で開始反応は起こるが、重合が定量的に進行しない理由として、生長末端の低い反応性が考えられる。これは、スルホン酸アミド基の電子吸引性が弱いためにモノマーの電子密度が、生長末端のカルボアニオンが攻撃するには低くすぎるためと考えられる。

Table. 4-2 Anoinic polymerization of alkyl 4-vinylbenzenesulfonamide initiated by SmI_2 .^a

Monomer NR_2	Yield ^b (%)	$M_n(M_w/M_n)^{b,c}$
NEt_2 (2)	15	9000(1.47)
 (3)	87	15600(1.54)
 (4)	57	14000(1.30)

^a Conditions; monomer (2mmol), SmI_2 (0.08mmol), HMPA (0.34mmol), THF 1.6mL, -50°C , 24 h.

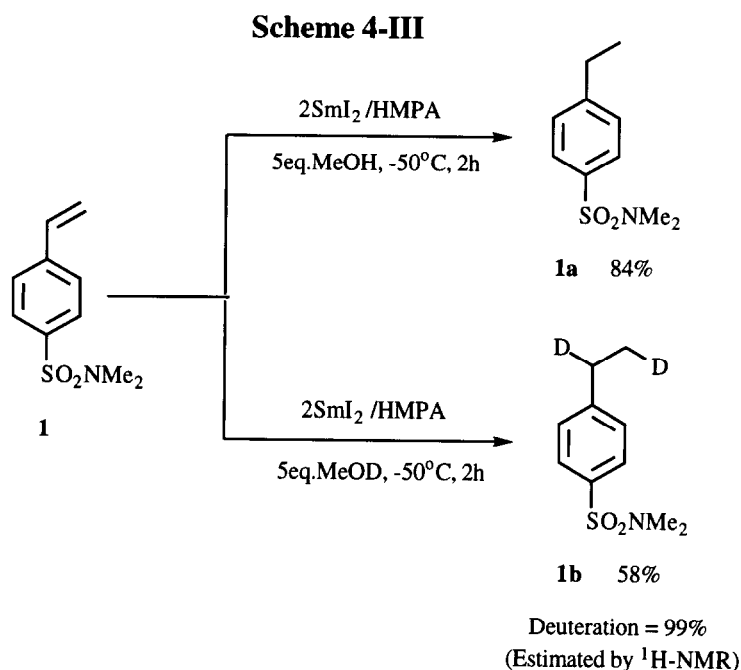
^b MeOH-insoluble part. ^c Estimated by GPC.

また、中浜らは種々のスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合において、窒素上の置換基の差異は重合挙動に大きな影響を与えず、いずれの場合もリビングで重合が進行することを報告している²⁾。これに対し、ヨウ化サマリウムを用いる系では窒素上の置換基の差異が重合挙動に大きく影響することは興味深い。

なお、本重合系によって得られたポリマーの立体規則性は、Seimiya⁴⁾らの手法により検討したところ、*p*-位のスルホン酸アミド基の構造に関係なく全てアタクチックであった。

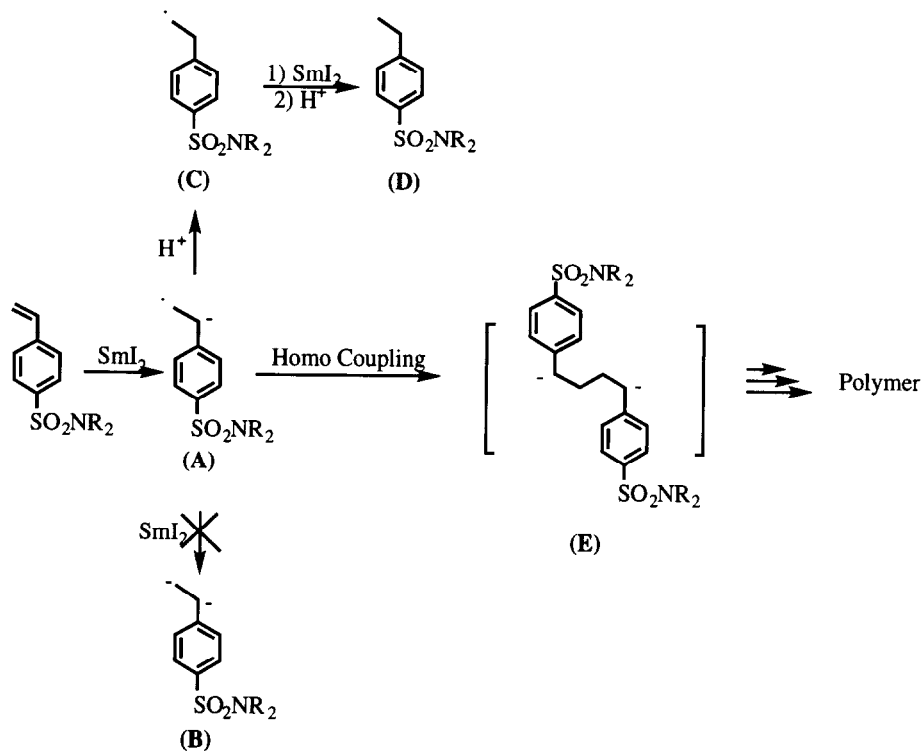
2.3 開始反応機構

開始反応に関する知見を得るため、メタノール存在下**1**と過剰のヨウ化サマリウムとの反応を検討した結果、単純還元体(**1a**)が84%の収率で得られた(Scheme 4-III)。ここで、ジアニオン由来のホモカップリング生成物が得られなかったので、ヨウ化サマリウムによってモノマーが一電子還元を受けアニオンラジカルが生成していることを間接的に証明する実験として、メタノール-*d*(CH₃OD)存在下での開始反応を検討した。その結果、モノマーのビニル基の*a*-および*b*-位共にD化された単純還元体(**1b**)が収率58%で得られた。



これらの結果から、開始反応はScheme 4-IVに示したように、まずヨウ化サマリウムによってモノマーが一電子還元されアニオンラジカル(A)を生成する。この(A)がさらにヨウ化サマリウムによって一電子還元され(B)のようなジアニオンを生成することは、アニオン同士の反発から考え難い。そこで、本節の重合系には存在しないプロトン源(CH₃OH or CH₃OD)が系中に存在するため、(A)のアニオンがプロトン化されて(C)になり、さらにこの(C)のラジカルがヨウ化サマリウムによって一電子還元を受けたのちプロトン化されることで、(D)の単純還元体を得られたものと考えられる。よって、本重合系では、アニオンラジカル(A)がホモカップリングして生じるジアニオン種(E)が重合の開始種となって重合が進行すると考えられる。

Scheme 4-IV



第3節 結論

本章では*p*-位にスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合を検討し、特に立体障害の小さいジメチルスルホン酸アミド基を有するスチレン(**1**)の重合において、単分散のポリマーが高収率で得られた。

また、開始反応についても検討した結果、モノマーがヨウ化サマリウムにより一電子還元されアニオンラジカルを生成し、さらにホモカップリングしてジアニオンを生成し、これが開始種として働くことが示唆された。

実験の部

試薬

0.1 M ヨウ化サマリウムのTHF溶液は、文献に従って調製した³⁾。THFは窒素雰囲気下でナトリウムとベンゾフェノン存在下での蒸留により精製した。HMPAはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。また、用いた全てのモノマーの合成は、文献に従い合成した²⁾。

測定

得られた高分子の数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、(株)東ソー製GPCシステム(TSK gel G3000、カラム温度30 °C、示差屈折率(RI)検出器)を用い、溶離液としてTHFを用い流速1 mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算より算出した。NMR測定はJEOL JNM-EX-90とJEOL EX-400の核磁気共鳴装置を用いて行った。

重合

ヨウ化サマリウム(0.08 mmol)のTHF溶液に所定量のHMPAを加え、これにTHF 0.8 mLに溶かしたモノマー(2 mmol)を所定の温度下で加え、24 時間攪拌した。その後、数滴の3 %の塩酸水溶液を加え重合を停止し、ポリマーはメタノールを沈殿剤として単離し真空乾燥した。

開始反応の検討

ヨウ化サマリウム(5 mmol)のTHF溶液にHMPA(21.5 mmol)を加え攪拌後、**1**(523 mg, 2.48 mmol)を1 mLのTHFに溶かして加え、-50 °Cで2 時間反応を行った。反応を3 %の塩酸水溶液を加えて停止させた後、反応混合液をエーテル抽出した。得られた生成物は、シリカゲルを吸着剤とするカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン-酢酸エチル(10:1))を用いて、単純還元体(**1a**, 528 mg, Rf=0.52)を得た。得られた生成物は、¹H NMR、¹³C NMR、DEPT(Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)およびIR測定により構造を決定した。

参考文献

- 1) A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, *Jpn. J. Polym. Sci. Tech.*, **54**, 885 (1997).
- 2) (a) S. Nakahama, T. Ishizone and A. Hirao, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **67**, 223 (1993). (b) T. Ishizone, J. Tsuchida, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **25**, 4840 (1992).
- 3) J. L. Namy and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980).
- 4) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto and M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2465 (1986).

第 5 章 ヨウ化サマリウムによる 位にエステル基を有するスチレンの重合

第1節 緒言

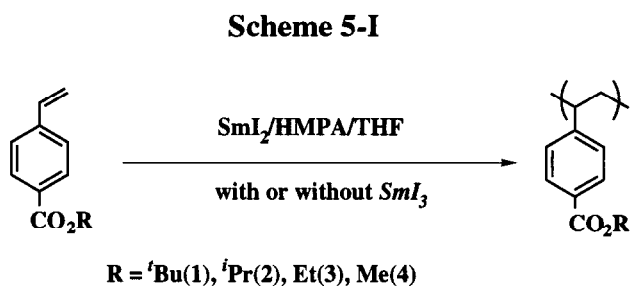
第3章、第4章では、ヨウ化サマリウムを開始剤とし

位に種々のアミド基およびスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合を検討した。特に、*p*位にアミド基を有するスチレンについて、窒素上の置換基を選択することで定量的に単分散のポリマーが得られ、リビング的に重合が進行することが分かった。さらに、*p*位にアミド基を有するスチレンの重合の開始反応を検討し、ジアニオン由来のカップリング生成物が得られたことから、ジアニオンが重合の開始種であることが示唆された¹⁾。

本章では、ヨウ化サマリウムによる

位に種々のエステル基を有するスチレンの重合を検討した(Scheme 5-I)。立体障害の大きな*tert*-ブチルエステル基を有するスチレン(1)について、重合挙動を検討した。また、種々の置換基をエステル基上に持つスチレンの重合についてもヨウ化サマリウムによる重合を検討したので、述べる。なお、中浜らの報告による重合系では、1のリビング重合は達成されているが、立体障害の小さなメチルエステル基(4)やエチルエステル基(3)を持つスチレンの重合は、進行しないと報告されている²⁾。

さらに、本章では、ヨウ化サマリウムによるモノマー(1)のリビング重合を達成するため、開始剤系の開発を行った。近年テュッシュェらによりメタクリル酸メチル(MMA)の重合が、アルキルリチウム開始剤系に共通塩として塩化リチウムを添加することで、重合の開始効率の向上および分子量分布の狭いポリマーが得られ、リビングで進行することが報告されている³⁾。この手法を本重合系に応用し、三価のヨウ化サマリウム(SmI₃)存在下で1の重合を検討した結果、リビング重合が達成できることが分かった。さらに、本重合の重合機構を検討したので、併せて記述する。



第2節 結果と考察

2.1 *tert*-ブチル-4-ビニルベンゾエート(**1**)の重合

SmI₂/HMPA開始剤系による三価のヨウ化サマリウム(SmI₃)存在下・非存在下における**1**の重合を検討した。重合は、ヨウ化サマリウムとHMPAのTHF溶液もしくは、これにSmI₃のTHF懸濁溶液を加えた溶液に、所定の温度でモノマーを加え、24時間攪拌することによって行った。

2.1.1 SmI₂/HMPA開始剤系による**1**の重合

SmI₂非存在下の重合について、重合温度-20℃における**1**の重合(Table 5-1, run 1)では、ヨウ化サマリウムによる**1**の還元が進行することをヨウ化サマリウムの色の变化から確認したが^{a)}、ポリマーは得られなかった。これは、反応温度が高いため、生成したアニオン活性種がモノマーのカルボニル炭素を攻撃するため重合が進行しないものと考えられる。これに対し-40℃では、高収率で対応するポリマーが得られた。これまでに我々は、ヨウ化サマリウムによる種々のメタクリル酸エステル類の重合挙動は、重合系へのHMPAの添加量によって大きく影響され、重合はリビングで進行しないものの、適切なHMPAの量の選択により分子量分布の狭いポリマーが得られることが分かっている⁹⁾。そこで、-40℃における**1**の重合(run 2-5)で、HMPAの添加量を変化させ重合を検討したが、単分散のポリマーは得られずリビング重合は達成できなかった。すなわち、本重合系には、停止反応が存在することが分かった。またrun 3の重合条件において重合時間を100時間に延長した時、ガスクロマトグラフィーの観察によるモノマー転化率は重合開始24時間後のモノマー転化率(70%)と同じ値であった。

Table 5-1. Polymerization of *tert*-butyl-4-vinylbenzoate (**1**)

Run	HMPA(equiv) ^{b)}	Time (h)	Yield (%) ^{c)}	M_n ^{d)}	M_w/M_n ^{d)}
1	0/4.5 ^{e)}	24	0	-	-
2	0/4.5	24	71	36,400	1.48
3	0/6.0	24	70	10,700	1.36
4	0/8.5	24	86	9,700	1.49
5	0/10.0	24	73	17,400	1.51

a) Conditions: [1]/[SmI₂] = 7.9, -40℃. b) Equivalents to SmI₂. c) MeOH-insoluble parts.

d) Estimated by GPC (THF, PSt Standards). e) At -20℃.

また100 時間重合して生成したポリマーの分子量分布は24 時間重合して得られたものと比較して広がる傾向が見られたことから、SmI₂/HMPA開始剤による**1**の重合の停止反応の一つは生長末端がポリマーのエステル基を攻撃することであると示唆された。

2.1.2 SmI₂/HMPA開始剤系による1の重合におけるSmI₃添加効果

SmI₃存在下におけるSmI₂/HMPA開始剤による1の重合を検討した結果をTable 5-2に示す。特に、[SmI₃]/[SmI₂] = 0.11の時(run 2)、1のリビング重合が達成された。

Table 5-2. Polymerization of *tert*-butyl-4-vinylbenzoate (1) by the SmI₂/SmI₃/HMPA syetem.^{a)}

Run	SmI ₃ /HMPA (equiv) ^{b)}	Time (h)	Yield (%) ^{c)}	M_n ^{d)}	M_w/M_n ^{d)}	
1	0/6.0	24	70	10,700	1.36	
2	0.11/6.0	24	100	26,400	1.05	
3	0.25/6.0	24	90	20,500	1.17	
4	0.43/6.0	24	60	19,800	1.31	(bimodal)
5	0.11/6.0	48	100	26,800	1.05	
6	0.25/6.0	48	100	22,300	1.34	(bimodal)

^{a)} Conditions: [1]/[SmI₂] = 7.9, -40 °C. ^{b)} Equivalents to SmI₂. ^{c)} MeOH-insoluble parts.

^{d)} Estimated by GPC (THF, PSt Standards).

まず初めに、リビング重合が達成されていないrun 1と同じ重合条件にヨウ化サマリウムに対し0.11 等量のSmI₃を添加した場合、1.05の分子量分布の狭いポリマーが定量的に得られた。分かり易く比較するため、SmI₃存在下・非存在下での1の重合より得られた各々のポリマーのGPC曲線を用いてFig. 5-1に示す。run 1のポリマーは(a)を、run 2のポリマーは(b)を示す。

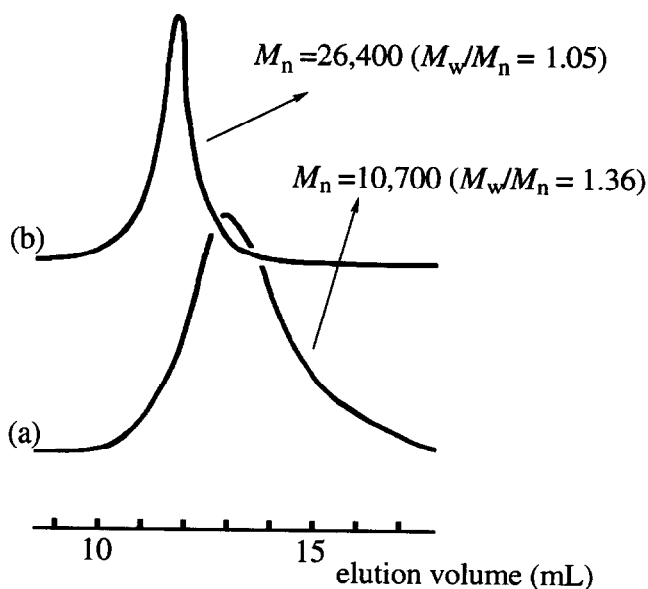


Figure 5-1. GPC chromatograms of poly(1) obtained by the reaction at -40 °C for 24 h. ([1]/[SmI₂]=7.9); (a) without SmI₃ and (b) with SmI₃ ([SmI₃]/[SmI₂]=0.11).

次に、ヨウ化サマリウムに対するSmI₃の添加量を変化させ、run 2-6のポリマーを得た。この時に重合時間を24及び48時間とし、1の重合を行い得られた各々のポリマー(run 2-6)をGPC曲線として、Fig. 5-2に示す。重合時間24時間の場合(a, b and c)、ヨウ化サマリウムに対するSmI₃の添加量を増加するにしたがい、得られるポリマーの分子量分布が広がり、モノマーの転化率は減少した。(a; run 2)及び(b; run 3)では単峰性のポリマーが得られるが、(c; run 4)の場合には得られたポリマーは二峰性でポリマー鎖同士の反応によるGPCのピークが高分子量側に観察された。さらに、重合時間を48時間とした時には、ヨウ化サマリウムに対するSmI₃の添加量が0.11等量の場合(d; run 5)のみ単峰性のポリマーが得られ、重合時間24時間後に得られたの分子量・分子量分布とほとんど変化は見られなかった。また、ヨウ化サマリウムに対するSmI₃の添加量が0.25等量(e; run 6)の時、重合時間を延長させたことで定量的に重合は進行するものの、二峰性のポリマーが得られた。よって、ヨウ化サマリウムに対するSmI₃の適切な添加量の選択で、重合時間48時間後においても副反応が起こらず単分散のポリマーを定量的に得られることが分かった。

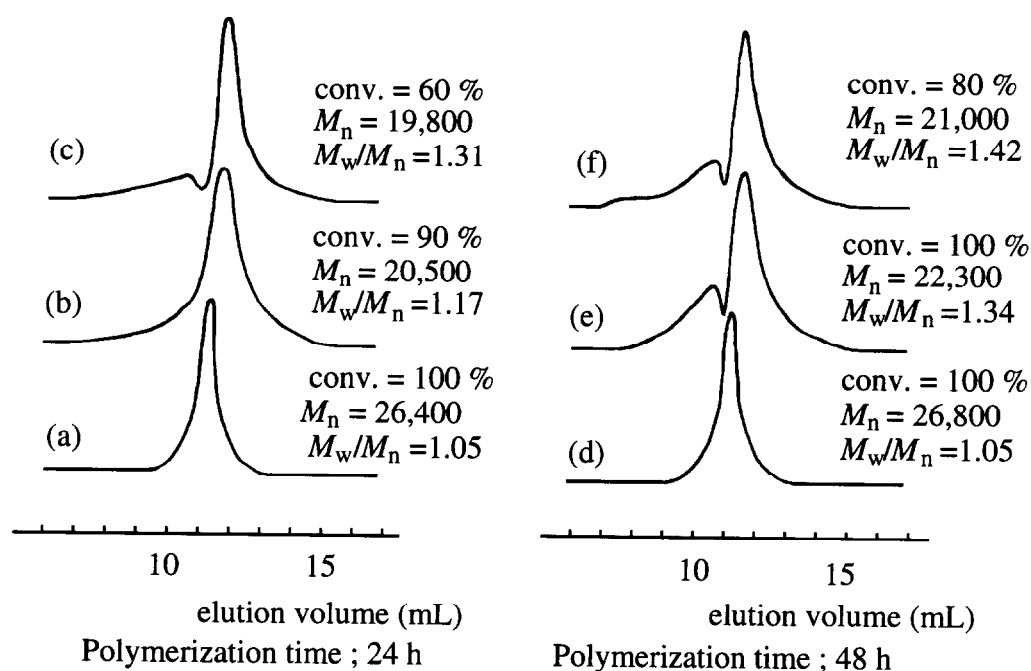


Figure 5-2. GPC chromatograms of poly(1) obtained by the reaction at -40°C for 24 h or 48 h. ($[1]/[\text{SmI}_2] = 7.9$); (a), (d): with SmI₃ ($[\text{SmI}_3]/[\text{SmI}_2] = 0.11$); (b), (e): $[\text{SmI}_3]/[\text{SmI}_2] = 0.25$. (c), (f): $[\text{SmI}_3]/[\text{SmI}_2] = 0.43$.

2.2 SmI₂/SmI₂/HMPA開始剤系による1の重合のリビング性の検討

前節では、1の重合をSmI₂/SmI₂/HMPA開始剤系で検討し、SmI₂の適切な添加量の選択で単分散性のポリマーを定量的に得られることが分かった。

そこで、最適条件下でモノマーと開始剤の仕込み比を変化させてそれぞれ重合を行ったところ、モノマーの濃度の増加にしたがい、得られるポリマーの分子量は直線的に増加した(Fig. 5-3)。また、この時得られたポリマーの分子量分布は常に狭く、15万を越える高分子量のポリマーにおいてもその分子量分布は1.08であった。すなわち、本重合系では連鎖移動は生じていないことが結論づけられる。

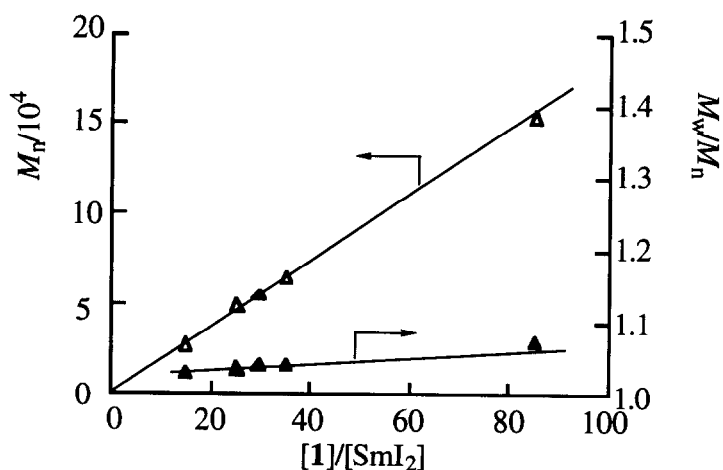


Figure 5-3. Plots of M_n vs. $[1]/[SmI_2]$ ratio for the polymerization of **1** using 6.0 equiv of HMPA to SmI₂ at -40 °C. $[SmI_3]/[SmI_2] = 0.11$.

さらに、重合生長末端の安定性を評価するためにモノマーの再添加実験を行った(Fig. 5-4)。モノマーの完全な消費を確認した後に再びモノマーを添加したところ、GPCのシグナルは単峰性を保ちながら高分子量側に移動したことから、本重合では生長末端の失活は生じないことが分かった。

以上のように、SmI₂/HMPA開始剤系に適量のSmI₂を添加することによって、リビング重合を達成できることが分かった。

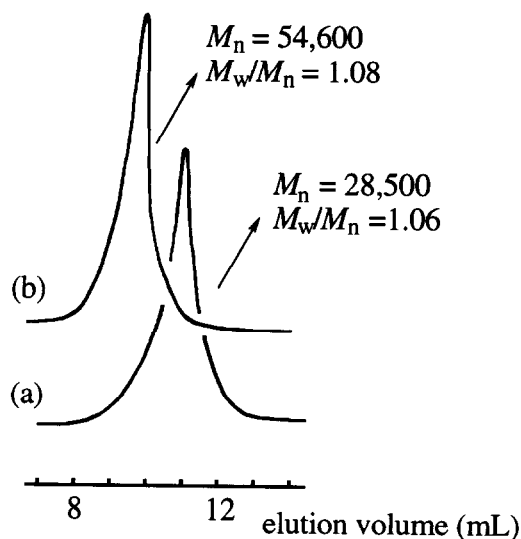
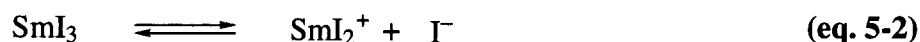
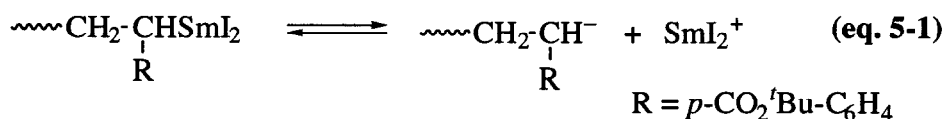


Figure 5-4. Monomer-addition experiments in the polymerization of **1**; (a) just after the first stage polymerization ($[1]_0:[SmI_2]:[SmI_3] = 8.1:1.0:0.11$); (b) 24 h after the consumption of the second charge of **1** (7.0 equiv to SmI₂).

2.3 SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による重合機構の検討

本節は、本重合の重合機構を以下に示す種々の条件で検討した。

Szwarcらにより、イオン重合の重合活性種である生長末端にはフリーイオンとイオン対があり、両者には平衡反応が成り立っていると報告されている⁶⁾。さらに、イオン重合で系内に共通塩を添加することで、共通塩効果のためにイオン対側に平衡が移動し、重合速度は低下するものの連鎖移動や停止反応などの副反応を抑制することができることが報告されている³⁾。我々の行ったSmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による**1**の重合において、SmI₃の添加によりSmI₂⁺のような共通塩が重合系内に存在するため重合のリビング性が向上したと考えた場合、この時の生長末端に起こりうる平衡反応をSzwarcらの研究を参考にして(eq. 5-1)に示した。また一方で、SmI₃は、SmI₂⁺とI⁻に解離すること(eq. 5-2)が考えられる。そこで、I⁻が重合にどのような影響を与えるのか検討



した。まず初めに、Ag⁺によって系中のI⁻を除去した場合においても、I⁻の除去に関係なくSmI₂⁺が共通塩として働くのであれば、その時重合はリビングで進行するはずである。しかし、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系に容易にI⁻を除去するAgBF₄を添加し重合を行った結果、定量的には重合は進行せず(収率 90 %)、得られたポリマーの分子量分布は増加した($M_w/M_n = 1.21$)。よって、この結果から、系内に存在するSmI₂⁺が共通塩として寄与しているとは考え難い。

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系からのI⁻除去の実験結果より、本重合にはSmI₂⁺よりI⁻の存在が重要な役割を果たしていることが示唆された。そこで、SmI₂/HMPA開始剤系に、容易にI⁻を解離するテトラメチルアンモニウム塩(Me₄NI)を添加し、I⁻添加による**1**の重合を行った(Fig. 5-5(b))。SmI₂/HMPA開始

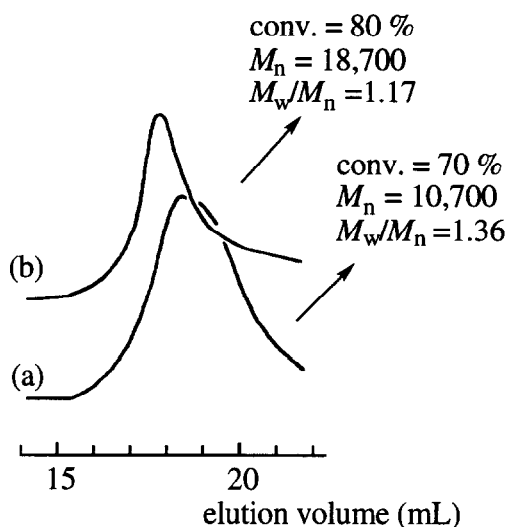


Figure 5-5. GPC chromatograms of poly(**1**) obtained by the reaction at -40 °C for 24 h ([**1**]/ [SmI₂] = 7.9): (a) without Me₄NI; (b) with Me₄NI ([Me₄NI]/ [SmI₂] = 0.11).

剤系に Me_4NI を添加した結果、 Me_4NI を添加しない系((a), conv. = 70%, $M_w/M_n = 1.36$)と比較して、モノマーの転化率(80%)が上昇し、得られたポリマーの分子量分布($M_w/M_n = 1.17$)が狭くなった。次に、 SmI_2/HMPA 開始剤系に AgBF_4 を添加し、重合系内から I^- の除去を行った結果(Fig. 5-6(b))、モノマーの転化率は80%に上昇するものの、明らかに副反応が起こっていると見られるポリマーのGPCシグナルが得られ、そのポリマーの分子量分布は2.88であった。これらの結果から、 SmI_2/HMPA 開始剤系に I^- を添加することで重合の副反応が抑制され、また I^- を除去することで副反応が増加したことから、 I^- の存在が生長末端の重合活性種の安定化に寄与していることが分かった。

ゆえに、本重合の重合機構を種々の条件下で検討した結果、本重合系への SmI_2 の添加が、共通塩として生長末端を安定化するのではなく、生長末端のヨウ素配位子の解離を抑制し、カチオン性生長末端(B)の寄与を少なくする効果として説明できる結果が得られた(eq. 5-3)。すなわち、アルキルサマリウム構造の末端(A)が重合の活性種となって配位重合機構で進行すると考えられる。

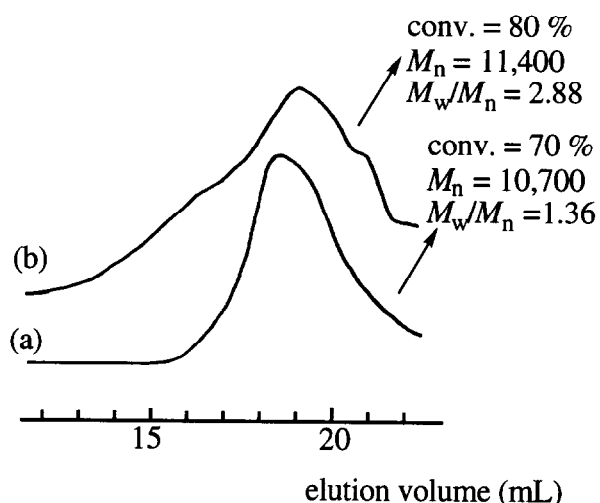
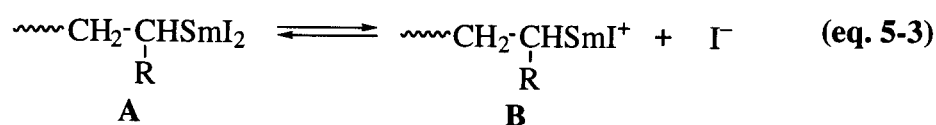


Figure 5-6. GPC chromatograms of poly(1) obtained by the reaction at -40°C for 24 h ($[\text{I}^-]/[\text{SmI}_2] = 7.9$): (a) without AgBF_4 ; (b) with AgBF_4 ($[\text{AgBF}_4]/[\text{SmI}_2] = 0.11$).

2.4 種々のエステル基を有するスチレンの重合

SmI₂/HMPA開始剤系によるSmI₃存在下・非存在下における**2**, **3**及び**4**の重合を検討した。重合は、ヨウ化サマリウムとHMPAのTHF溶液もしくは、これにSmI₃のTHF懸濁溶液を加えた溶液に、所定の温度でモノマーを加え、24時間攪拌することによって行った。その結果をTable 5-3に示す。

中浜らの報告による重合系では、立体障害の小さなメチルエステル基(**4**)やエチルエステル基(**3**)を持つスチレンの重合は、重合活性種のモノマーのエステル基のカルボニル炭素への求核攻撃が起こるため、重合は進行しない²⁾。これに対し、SmI₂/HMPA開始剤系によるSmI₃非存在下における**4**の重合を検討した結果、重合時間48時間の時に36%の収率で対応するポリマーが得られた(run 2)。また、**2**と**3**の重合を検討した結果、分子量分布は広いものの、いずれも80%の収率で対応するポリマーが得られたという点は、注目に値する。

さらに、SmI₂/HMPA開始剤系によるSmI₃存在下における**2**, **3**及び**4**の重合を検討した結果、**4**の重合では、ヨウ化サマリウムによる**4**の還元が進行することをヨウ化サマリウムの色の変化から確認したが³⁾、ポリマーは得られなかった。さらに、**2**と**3**の重合は、SmI₃非存在下における重合と比べると、得られたポリマーの分子量分布は狭くなるものの収率の低下が見られた。

Table 5-3. Polymerization of styrenes with various ester group^{a)}

Run	monomer	SmI ₃ (eq) ^{b)}	Yield (%) ^{c)}	M_n ^{d)}	M_w/M_n ^{d)}
1	4 (R= Me)	0	15	17,400	1.42
2	4 ^{e)}	0	36	21,800	1.48
3	3 (R=Et)	0	81	25,800	1.43
4	2 (R= ⁱ Pr)	0	80	20,900	1.41
5	4	0.11	0	-	-
6	3	0.11	28	1,800	1.31
7	2	0.11	70	8,500	1.29

^{a)}Conditions; monomer (2 mmol), SmI₂ (0.2 mmol), THF (2 mL), HMPA (8.5 equiv to SmI₂) -50 °C, 24 h.

^{b)}Equiv of SmI₃ to SmI₂. ^{c)}MeOH-insoluble part. ^{d)}Estimated by GPC (PSt, THF). ^{e)}48 h.

よって、イソプロピルエステル基(**2**)やエチルエステル基(**3**)を有するスチレンの重合は、SmI₂/HMPA開始剤系により高収率で対応するポリマーを得ることができ、立体

障害の小さいメチルエステル基(4)を有するスチレンの重合も低収率ではあるもののポリマーを得ることができることが分かった。しかし、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による2、3及び4の重合では、1の重合の様なりビング性は得られなかった。

第3節 結論

ヨウ化サマリウムによる p 位に $tert$ -ブチルエステル基を有するスチレン(**1**)の重合を三価のヨウ化サマリウム(SmI₃)存在下で検討した結果、リビング重合が達成できることが分かった。さらに、本重合の重合機構を検討した結果、配位重合機構で進行し、アルキルサマリウム末端のヨウ素配位子の解離がSmI₃の添加によって抑制され、リビング重合が達成できることが分かった。

実験の部

試薬

0.1 M ヨウ化サマリウムのTHF溶液は、文献に従って調製した⁴⁾。0.1 M ヨウ化サマリウムのTHF懸濁液も、文献に従って調製した⁷⁾。THFは窒素雰囲気下でナトリウムとベンゾフェノン存在下での蒸留により精製した。HMPAはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。Me₄Ni及びAgBF₄は、精製せずそのまま使用した。また、用いた全てのモノマーの合成は、文献に従い合成した²⁾。

測定

得られた高分子の数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、(株)東ソー製GPCシステム(TSK gel G2500、G3000、G4000及びG5000 カラム温度30 °C、示差屈折率(RI)検出器)を用い、溶離液としてTHFを用い流速 1 mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算より算出した。NMR測定はJEOL JNM-EX-90とJEOL EX-400の核磁気共鳴装置を用いて行った。ガスクロマトグラフィー分析は、島津製作所(GC-8AP)を使用した。

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による1の重合の例

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(1.08 mmol)および3 価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、これにモノマー1(1.31 mmol)を-40 °Cの温度下で加え、24 時間攪拌した。その後、数滴の3 %の塩酸水溶液を加え重合を停止し、ポリマーはメタノールを沈殿剤として単離後真空乾燥し、90 %の収率で得られた⁸⁾。

SmI₂/HMPA開始剤系によるMe₄Ni存在下での1の重合

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(0.18 mL)を加え攪拌後、Me₄Ni(0.40 mg, 0.02 mmol)を0.5 mLのTHFに溶かして加え、-40 °Cでモノマー1(1.35 mmol)を加えて24 時間反応を行った。反応を3 %の塩酸水溶液を加えて重合を停止させた後、ポリマーはメタノールを沈殿剤として単離後真空乾燥し、80 %の収率で得られた。

SmI₂/HMPA開始剤系によるAgBF₄存在下での1の重合

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(0.18 mL)を加え攪拌後、-40 °Cでこれにモノマー1(1.28 mmol)を加え、すぐにAgBF₄(5.8 mg, 0.03 mmol)を0.5 mLのTHFに溶かして加え、24 時間反応を行った。反応を3 %の塩酸水溶液を加えて重合を停止させた後、ポリマーはメタノールを沈殿剤として単離後真空乾燥し、80 %の収率で得られた。

参考文献

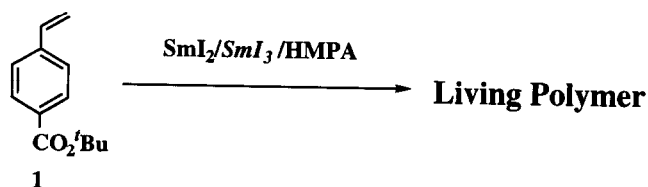
- 1) A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, *Jpn. J. Polym. Sci. Technol.*, **54**, 886 (1997).
- 2) (a) S. Nakahama, T. Ishizone and A. Hirao, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **67**, 223 (1993). (b) T. Ishizone, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **22**, 2895 (1989).
- 3) Remarkable improvements of living nature of (meth)acrylates-polymerization by the addition of common cationic ions have been reported. (a) S. K. Varshney, J. P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme and Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **23**, 2618 (1990). (b) J-S. Wang, R. Jérôme, R. Warin and Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **26**, 5984 (1993). (c) J-S. Wang, R. Jérôme, R. Warin and Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **26**, 6776 (1993). (d) S. K. Varshney, Z. Gao, X. F. Zhong and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 1076 (1994). (e) S. Antoun, J-S. Wang, R. Jérôme and Ph. Teyssié, *Polymer*, **37**, 5755 (1996).
- 4) J. L. Namy and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Sci.*, **102**, 2693 (1980).
- 5) R. Nomura and T. Endo, in *"The Polymeric Material Encyclopedia"*, Vol. 3, CRC Press, Boca Raton FL (1996), p2016
- 6) (a) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid and M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 612 (1965). (b) H. Hostalka, R. V. Figini and G. V. Schulz, *Makromol. Chem.*, **71**, 198 (1964).
- 7) T. Imamoto and M. Ono, *Chem. Lett.*, 501 (1987)
- 8) ¹H NMR analysis indicated that the stereoregularity of the obtained polymer was atactic.

第 6 章 SmI₂/SmI₃/HMPA系開始剤による種々のスチレン誘導体の 重合および共重合反応

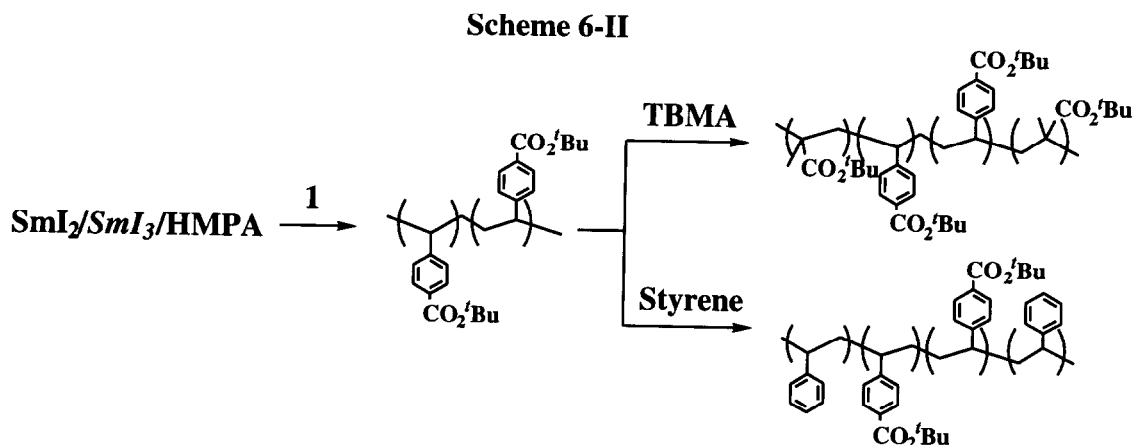
第1節 緒言

第5章では、三価のヨウ化サマリウム(SmI₃)存在下における、*p*-位に*tert*-ブチルエステル基を有するスチレン(**1**)の二価のヨウ化サマリウム(SmI₂)による重合を検討し、重合がリビング機構で進行することを述べた(Scheme 6-I)¹⁾。本章では、このSmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系により得られた**1**のリビングポリマーの生長末端の反応性を利用して汎用モノマーとの共重合

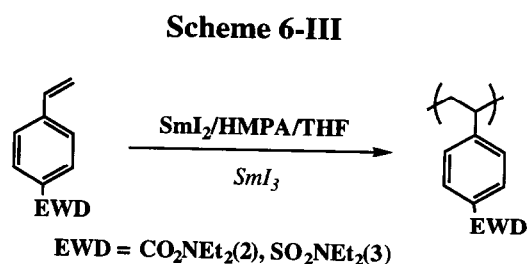
反応を行うこと、および本開始剤系による種々のスチレン誘導体の重合挙動を検討することを目的とする。



本章では、SmI₂/SmI₃/HMPA系による**1**の重合のリビング性の応用として、メタクリル酸*t*-ブチル(TBMA)やスチレンとの共重合を検討したところ(Scheme 6-II)、分子量分布の狭いブロックコポリマーが得られたので、この結果を述べる。また、触媒量の**1**



をSmI₂/SmI₃/HMPA系に添加させスチレンの重合を行った結果、比較的狭い分子量分布のポリマーが定量的に得られた。さらに、同開始剤による*p*-位にアミド基やスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合も検討した結果(Scheme 6-III)、分子量分布の狭いポリマーが得られたので、併せて述べる。



第2節 結果と考察

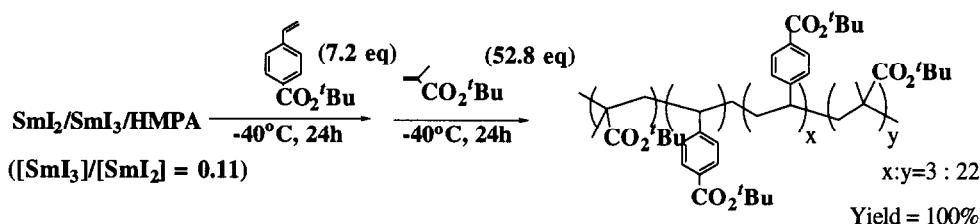
2.1 *tert*-ブチル-4-ビニルベンゾエート(**1**)を用いる共重合反応

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系における**1**の重合で得られたポリマーのリビング性を利用し、メタクリル酸*t*-ブチル(TBMA)やスチレンとの共重合を検討した。

2.1.1 (**1**)とTBMAとの共重合

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系における**1**のリビング重合の応用として、Scheme 6-IVに示すように**1**とメタクリル酸エステルの中でも立体障害の大きな*tert*-ブチル基を有するTBMAとの共重合を検討した。モノマー**1**の完全な転化を確認後、TBMAを添加したところ、poly(**1**)のGPCシグナルは単峰性を保ち高分子量側に移動した(Fig. 6-1)。また、

Scheme 6-IV



得られたブロック共重合体の構造(Fig. 6-2)は¹H-NMRより観察することができ、共重合体中のモノマーユニット比(**1**:TBMA = 3:22)が、共重合体に用いた個々の開始剤に対する仕込み量の割合と一致することが分かった。

この結果から、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によって生成した**1**のリビングポリマーを利用し、TBMAのような極性モノマーとの共重合体を得られ、さらに得られた共重合体は単分散性であることが分かった。中浜らにより、**1**のリビングポリマーを用いて立体障害の小さなメチル基を

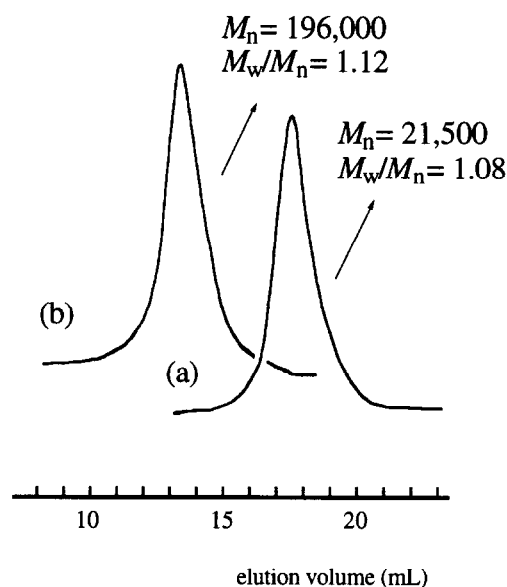


Figure 6-1. GPC chromatograms of (a) poly(**1**) ([**1**]₀/[SmI₂] = 7.2/1.0) and (b) a block copolymer of **1** with TBMA (52.8 equiv to SmI₂).

有するメタクリル酸メチル(MMA)との共重合体を得られることが、報告されている²⁾。しかし、リビングポリマー**1**によるMMAのカルボニル炭素への求核攻撃等の副反応が起こるため、本重合系による**1**とMMAの共重合体は得られなかった。

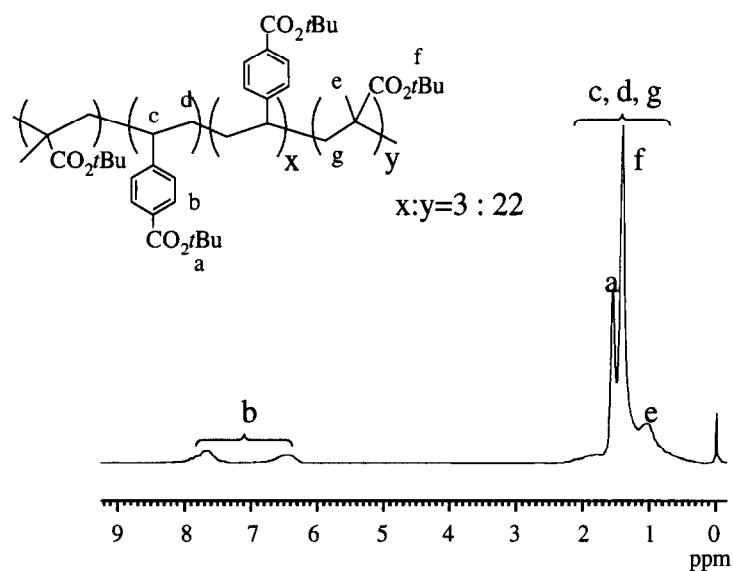
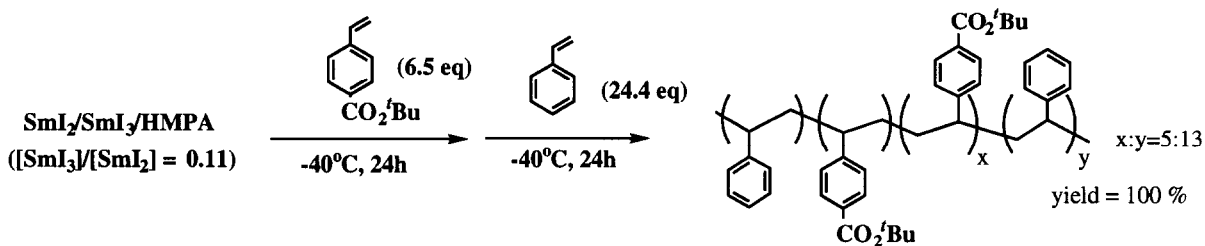


Figure 6-2. ¹H-NMR spectrum of a block copolymer, poly(TBMA-*b*-1-*b*-TBMA).

2.1.2 (1)とスチレンとの共重合

次に、 $\text{SmI}_2/\text{SmI}_3/\text{HMPA}$ 開始剤系における1のリビング重合の応用として、無極性モノマーであるスチレンとの共重合を検討した(Scheme 6-V)。モノマーの完全な転化を

Scheme 6-V



確認後、スチレンを添加したところ、GPCにおいて単峰性を保ちながら高分子量側に流出ピークが移動した(Fig. 6-3)。そのコポリマーの分子量分布($M_w/M_n = 1.14$)はプレポリマーであるpoly(1)よりもやや広がる傾向が見られた。しかし、得られたブロック共重合体の構造(Fig. 6-4)は $^1\text{H-NMR}$ より観察することができ、共重合体中のモノマーユニット比(1:styrene = 5 : 13)が、共重合体に用いた個々の開始剤に対する仕込み量の割合と一致した。この結果から、本開始剤系により生成した1のリビングポリ

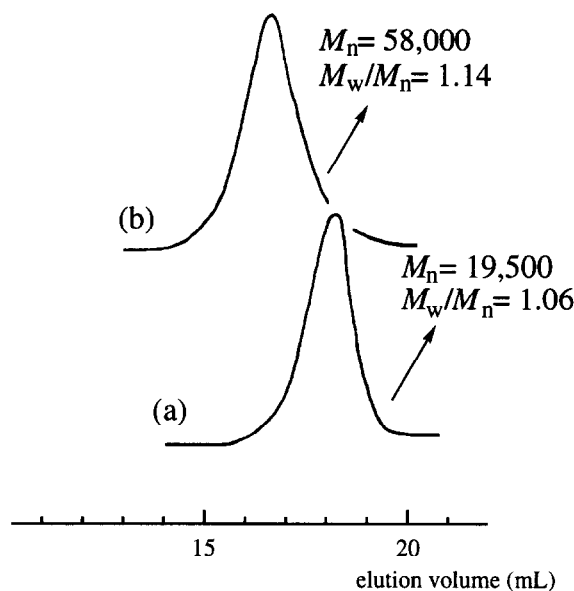


Figure 6-3. GPC chromatograms of (a) poly(1) ($[\text{I}]_0/[\text{SmI}_2] = 6.5/1.0$) and (b) a block copolymer of 1 with styrene (24.2 equiv to SmI_2).

マーを利用し、スチレンのような無極性モノマーとの共重合体が、得られることが分かった。なお、中浜らの重合系では、1と無極性モノマーであるスチレンやイソプレンとの共重合体は、無極性モノマーのリビングポリマーに1を添加する方法であれば共重合体は得られるが、1のリビングポリマーの生長末端を利用した無極性モノマーとの共重合体は得られない²⁾。これは、電子吸引性基(*tert*-ブチルエステル基)を有するために、1のリビングポリマーの生長末端のカルボアニオンの反応性が、無極性のモノマーの重合を開始するには低いため、スチレンやイソプレンの重合を開始できない

からである。しかし、 $\text{SmI}_2/\text{SmI}_3/\text{HMPA}$ 開始剤系によって生成した**1**のリビング末端は、無極性モノマーであるスチレンの重合を可能にしたことから、本重合系はアニオン重合ではなく第5章で示した配位重合機構であることを補える結果であると思われる。

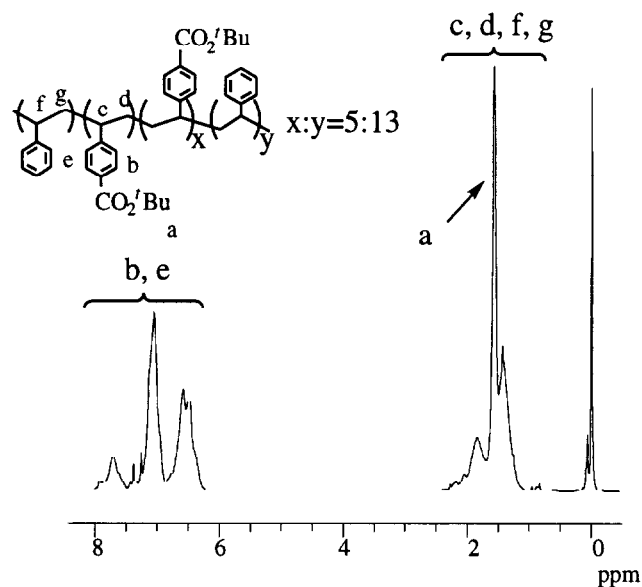
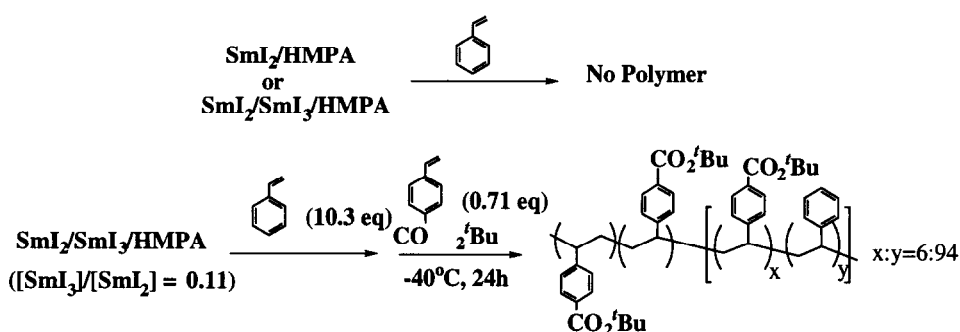


Figure 6-4. ^1H -NMR spectra of a block copolymer, poly(styrene-*b*-1-*b*-styrene).

2.1.3 1/SmI₂/SmI₃/HMPAを開始剤としたスチレンの重合

さらに本節では、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系においてスチレンの重合を触媒量の**1**を添加して行った(Scheme 6-VI)。これまでに筆者は、SmI₂/HMPA開始剤系およびSmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系においてスチレンの単独重合は進行しない結果を得ている。これは、ヨウ化サマリウム還元能がスチレンのビニル基を還元するには小さいため、重合の開始反応が全く起こらない。そこで、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による**1**とスチレンの共重合体が得られたことを応用し、本開始剤系に少量の**1**を存在さ

Scheme 6-VI



せれば、スチレンの重合が可能であると考え、以下のことを検討した。SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系にスチレンを添加した後、触媒量の**1** ([**1**]/[styrene]/[SmI₂] = 0.7/10.7/1)を加え-40℃で24時間重合を行ったところ、分子量分布($M_w/M_n = 1.82$)は広いもののポリスチレンが定量的に得られた。この時得られたポリマーの構造(Fig. 6-5)をNMRによって解析した結果、スチレンと**1**のユニット比(styrene: **1** = 94:6)が、開始剤に対する仕込量の割合と一致することが分かった。

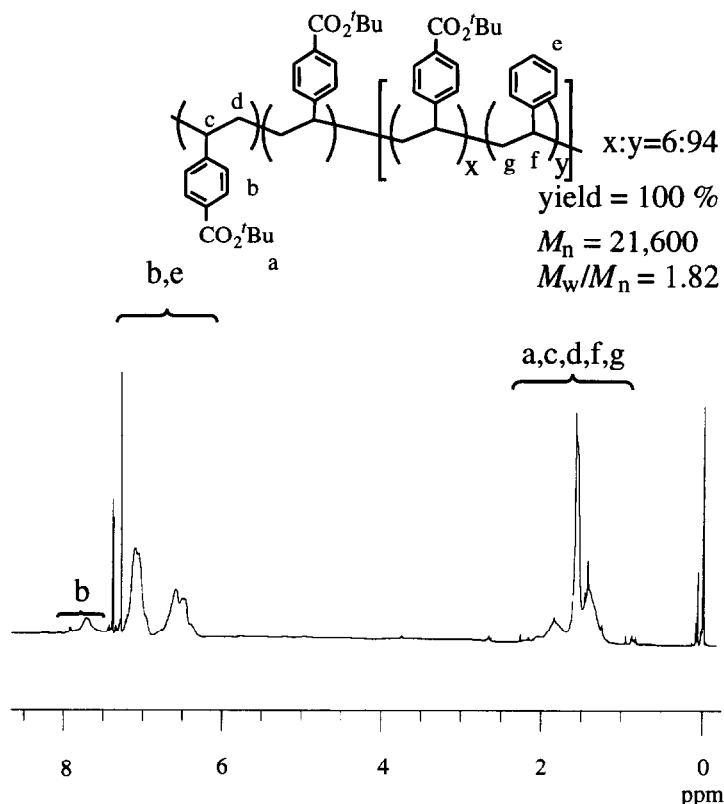
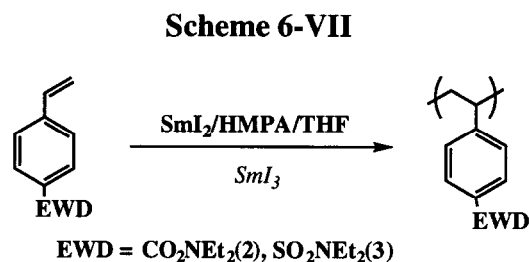


Figure 6-5. ¹H-NMR spectrum of polystyrene.

2.2 SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による種々のスチレン誘導体の重合

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系における**1**の重合はリビングに進行することが分かった。そこで本節では、*p*-位に電子吸引基であるアミド基およびスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合をSmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系を用いて行った(Scheme 6-VII)。



第2章及び第3章で述べたようにジエチルアミド基を有する**2**のSmI₂/HMPA開始剤系による重合は高収率でポリマーを与えるが、分子量分布は1.33と広がった。そこで、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系を用いて重合を行ったところ、ヨウ化サマリウムに対してSmI₃の添加量を増加させるに従い重合の開始効率は低下するが、得られるポリマーの分子量分布は狭くなる傾向が見られ、収率も向上した。次に、ジエチルスルホン酸アミド基を有する**3**の重合を検討した。SmI₂/HMPA開始剤系による重合では、得られたポリマーの収率は15 %と低かった。しかし、SmI₂/HMPA開始剤系にSmI₃を添加することで収率の向上が見られ、[SmI₃]/[SmI₂] = 0.25/1.0の時得られたポリマーの分子量分布は、1.12と狭いものであった。

Table 6-1. Polymerization of Various Styrene Derivatives by SmI₂/SmI₃/HMPA System^a

Monomer	SmI ₃ (eq) ^b	HMPA(eq) ^b	yield(%) ^c	<i>M_n</i> (<i>M_w</i> / <i>M_n</i>) ^{c,d}
2	0	6.0	93	5300(1.33)
	0.11	6.0	90	8500(1.17)
	0.25	6.0	98	12300(1.13)
3	0	4.5	15	9000(1.47)
	0.11	4.5	80	13000(1.26)
	0.25	4.5	95	15600(1.12)

^a Conditions; monomer (2 mmol), SmI₂ (0.18 mmol), THF (2 mL), -50°C, 24 h. ^b Based on SmI₂. ^c MeOH-insoluble part. ^d Estimated by GPC (THF, Polystyrene standards).

よって、*p*-位に電子吸引基であるアミド基およびスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合をSmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系を用いて行った結果、ヨウ化サマリウムに対しSmI₃の添加量を増加させると重合の開始効率は低下するものの、ほぼ定量的に重合が進行し得られたポリマーは単分散性を持つことが分かった。

第3節 結論

SmL₂/SmI₃/HMPA開始剤系によって得られるpoly(**1**)の生長末端のリビング性を利用し、TBMAの様な極性モノマーだけでなく無極性モノマーであるスチレンと単分散の共重合体を得ることが可能であることが分かった。さらに、本開始剤系に触媒量の**1**を添加すれば、ポリマーユニットの97 %のスチレンを含有するポリスチレンの重合が可能である。これらの結果は、第5章で述べた**1**のSmL₂/SmI₃/HMPA開始剤系による重合は配位機構で進行することを補える結果である。

また、*p*-位にアミド基やスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合をSmL₂/SmI₃/HMPA開始剤系を用いて行った結果、ヨウ化サマリウムに対しSmI₃の添加量を増加させるとポリマーの収率は向上し、そのポリマーの分子量分布は狭くなる傾向が見られた。よって、本開始剤系は、種々の電子吸引基を有するスチレンの重合においても有効な開始剤であることが分かった。

実験の部

試薬

0.1 M ヨウ化サマリウムのTHF溶液は、文献に従って調製した³⁾。0.1 M ヨウ化サマリウムのTHF懸濁液も、文献に従って調製した⁴⁾。THFは窒素雰囲気下でナトリウムとベンゾフェノン存在下での蒸留により精製した。HMPAはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。TBMAおよびスチレンはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。また、TBMAおよびスチレン以外のモノマーの合成は、文献に従い合成した^{2,5)}。

測定

得られた高分子の数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、(株)東ソー製GPCシステム(TSK gel G2500、G3000、G4000及びG5000 カラム温度30℃、示差屈折率(RI)検出器)を用い、溶離液としてTHFを用い流速 1 mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算より算出した。NMR測定はJEOL JNM-EX-90とJEOL EX-400の核磁気共鳴装置を用いて行った。

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による1とTBMAの共重合

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(1.08 mmol)および3価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、これにモノマー1(1.30 mmol)を-40℃の温度下で加え、24時間攪拌した。モノマーの転化を確認後TBMA(9.50 mmol)加え、-40℃の温度下24時間攪拌した。重合が終了した後、少量のメタノールで重合を停止し、エーテル抽出によってポリマーを単離、精製し、100%の収率でブロック共重合体を得た。

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による1とスチレンの共重合

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(1.08 mmol)および3価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、これにモノマー1(1.17 mmol)を-40℃の温度下で加え、24時間攪拌した。モノマーの転化を確認後スチレン(4.38 mmol)加え、さらに-40℃の温度下24時間攪拌した。重合が終了した後、少量のメタノールで重合を停止し、エーテル抽出によってポリマーを単離、精製し、100%の収率でブロック共重合体を得た。¹H NMR (δ , CDCl₃) 1.10-2.40 (m, CH₃, CH₂CH, 0.28*9H, 0.28*3H, 0.72*3H), 6.25-8.00 (m, C₆H₄, C₆H₅, 0.28*4H, 0.72*5H); ¹³C NMR (δ , CDCl₃) 28.2(CH₃), 40.0-42.1 (CH₂CH), 80.6 (OCCH₃), 126-131 (Ar, C1, C2 and C3), 149 (Ar, C4), 165.5 (C=O).

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によるスチレンの重合の例

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(1.08 mmol)および3価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、これにスチレン(1.85 mmol)を添加後、モノマー**1**(0.13 mmol)を-40 ℃の温度下で加え、24 時間攪拌した。重合が終了した後、少量のメタノールで重合を停止し、エーテル抽出によってポリマーを単離、精製し、100 %の収率でポリマーを得た。¹H NMR (δ, CDCl₃) 1.00-2.50 (m, CH₃, CH₂CH, 0.06*9H, 0.06*3H, 0.94*3H), 5.80-7.90 (m, C₆H₄, C₆H₅, 0.06*4H, 0.94*5H); ¹³C NMR (δ, CDCl₃) 28.3(CH₃), 40.0-42.3 (CH₂CH), 80.5 (OCCH₃), 126-131 (Ar, C1, C2 and C3), 149 (Ar, C4), 165.5 (C=O).

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によるスチレン誘導体の重合の例

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(1.08 mmol)および3価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、これに1.0 mLのTHF溶液に溶かしたモノマー**2**(1.32 mmol)を-40 ℃の温度下で加え、24 時間攪拌した。重合が終了した後、少量のメタノールで重合を停止し、3 %の塩酸水溶液に再沈殿することによりポリマーを単離、精製し、90 %の収率でポリマーを得た。

参考文献

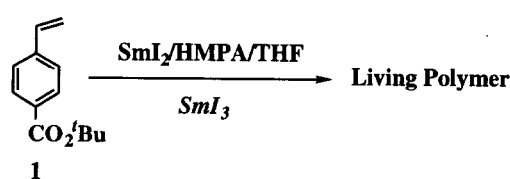
- 1) (a) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Macromolecule*, **31**, 3388 (1998). (b) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Macromolecule* submitted.
- 2) (a) S. Nakahama, T. Ishizone and A. Hirao, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **67**, 223 (1993). (b) T. Ishizone, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **22**, 2895 (1989).
- 3) J. L. Namy and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980).
- 4) T. Imamoto and M. Ono, *Chem. Lett.*, 501 (1987)
- 5) (a) T. Ishizone, S. Wakabayashi, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **24**, 5015 (1991). (b) T. Ishizone, J. Tsuchiya, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **25**, 4840 (1992).

第 7 章 SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によるメタクリル酸エステル類の リビング重合

第1節 緒言

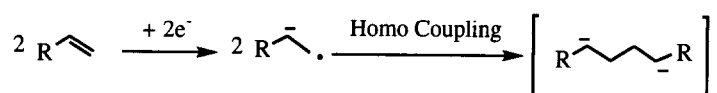
第5章では、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による立体障害の大きな $tert$ -ブチルエステル基を有するスチレン(**1**)の重合は、リビングで進行することが分かった¹⁾(Scheme 7-I)。さらに、第6章では、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系により得られたポリマー(**1**)の生長末端のリビング性を応用し、メタクリル酸 $tert$ -ブチル(TBMA)およびスチレンとの共重合を検討し、単分散のブロックコポリマーが定量的に得られた¹⁾。そこで本章は、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系のメタクリル酸エステル類の重合への応用を目的とする。

Scheme 7-I



2つの生長活性種を持つBisinitiator(Bisfunctional Initiator)を発生させる方法の一つは、適当な還元剤を用いてモノマーを一電子還元し、生成するアニオンラジカルホモカップリングである(Scheme 7-II)。この手法は比較的古くから研究されており、典型的な例としてはアルカリ金属を用いるアニオン重合が挙げられ、スチレンやブタジ

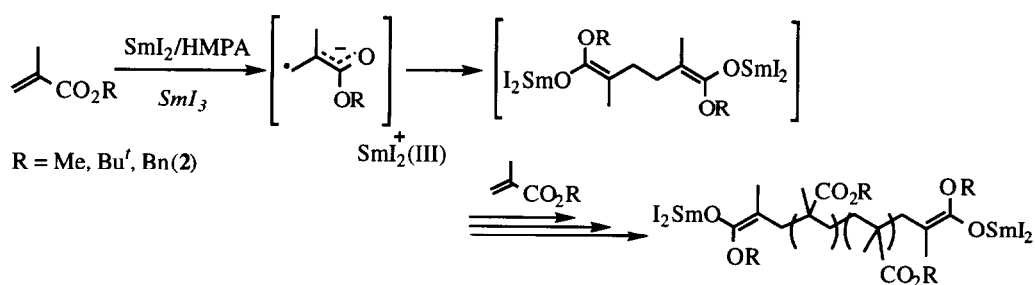
Scheme 7-II



エンのような無極性モノマーの重合に有効である²⁾。しかし、この手法はメタクリル酸エステル類などの極性モノマーへ応用した重合例は少ない³⁾。これは、開始反応において多くの副反応が起こるため、重合が制御できないためである。例えば、立体障害の小さなメチル基を有するメタクリル酸メチル(MMA)の重合では、生成した活性種がモノマーのエステル基のカルボニル炭素を攻撃するなどの副反応が生じるため、重合が進行しない³⁾。一方、最近Novakらにより、ランタノイド金属を用いてBisinitiatorによるMMAの重合が検討され、Cp^{*}2Sm(THF)₂によってMMAが一電子還元され生じたアニオンラジカルがホモカップリングし、このジアニオン種が重合の開始種となり、高い開始効率でリビングポリマーを生成すると報告された^{3c, 4)}。しかし、この重合系では開始剤として機能するジアニオンを単離できないことや、このジアニオンは酸素や水に対して極めて敏感であるため、重合時にわずかな水や空気が混入すると、開始

反応が大きく低下する。また、当研究室では、ヨウ化サマリウムを開始剤とするメタクリル酸類の重合を検討し、特に、立体障害の小さなメチル基を有するMMAの重合において、重合温度、HMPAの添加量の選択により良好な収率でポリマーが得られることを報告している⁴⁾。しかしながら、開始効率が低く副反応の存在が示唆されリビング的な重合は達成されていない⁴⁾。

Scheme 7-III



また一方で、近年テッシュェらによりMMAの重合が、アルキルリチウム開始剤系に共通塩として塩化リチウムを添加することで、重合の開始効率の向上および分子量分布の狭いポリマーが得られ、リビングで進行することが報告されている⁹⁾。そこで本章では、この手法を応用し、三価のヨウ化サマリウム(SmI_3)存在下で SmI_2 によるメタクリル酸エステル類の重合を検討した結果、本開始剤系がモノマーを還元して生成したジアニオン種がBisinitiatorとしては働き、リビング重合が達成できることが分かった(Scheme 7-III)。さらに、種々の求電子試薬によってリビングpoly(MMA)の活性種である生長末端を修飾することが可能であるのかを検討した。また、本重合系の開始反応機構を検討したので、併せて記述する。

第2節 結果と考察

2.1 メタクリル酸 $tert$ -ブチル(TBMA)の重合

SmI₂/HMPA開始剤系による三価のヨウ化サマリウム(SmI₃)存在下におけるTBMAの重合を検討した。

2.1.1 SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によるTBMAの重合

これまでに我々は、ヨウ化サマリウムによる種々のメタクリル酸エステル類の重合挙動が重合系へのHMPAの添加量によって大きく影響され、重合がリビングで進行しないものの適切なHMPAの量の選択により分子量分布の狭いポリマーを得られることが、分かっている⁴⁾。今回、SmI₃存在下におけるSmI₂/HMPA開始剤によるTBMAの重合を検討した結果をTable 7-1に示す。但し、HMPAの添加量をSmI₂に対し4等量添加し

Table 7-1. Polymerization of TBMA by the SmI₂/SmI₃/HMPA syetem.^{a)}

Run	SmI ₃ /HMPA (equiv) ^{b)}	Temp (°C)	Yield (%) ^{c)}	M_n ^{d)}	M_w/M_n ^{d)}
1	0/4.0	rt	70	3,700	1.23
2	0.11/4.0	rt	100	2,900	1.11
3	0.11/4.0	0	100	3,200	1.13
4	0.11/4.0	-30	80	3,600	1.12

^{a)} Conditions: [1]/[SmI₂] = 8.8, 10 min. ^{b)} Equivalents to SmI₂. ^{c)} MeOH-insoluble parts.

^{d)} Estimated by GPC (THF, PSt Standards).

て重合を検討した。まず、重合温度を室温にし、SmI₃存在下および非存在下でのTBMAの重合を検討した。SmI₃を添加した系(run 2)では単分散のポリマー($M_w/M_n=1.11$)が定量的に得られたのに対し、SmI₃を添加しない場合(run 1)には定量的にはポリマーが得られずその分子量分布も1.23と広がった。次に、[SmI₃]/[SmI₂] = 0.11として、重合温度の重合挙動に及ぼす効果を検討した(run 2-4)。重合温度を低下させるとポリマーの分子量分布はあまり広がらないものの、分子量の増大と収率の低下が見られた。

そこで、最適条件下([SmI₃]/[HMPA]/[SmI₂] = 0.11/4.0/1.0、重合温度；室温)でモノマーと開始剤の仕込み比を変化させてそれぞれ重合を行ったところ、モノマーの濃度の増加にしたがい、得られるポリマーの分子量は直線的に増加した(Fig. 7-1)。また、

この時得られたポリマーの分子量分布は常に狭く、1万を越える高分子量のポリマーにおいてもその分子量分布は1.12であった。すなわち、本重合では連鎖移動は生じていないことが結論づけられる。

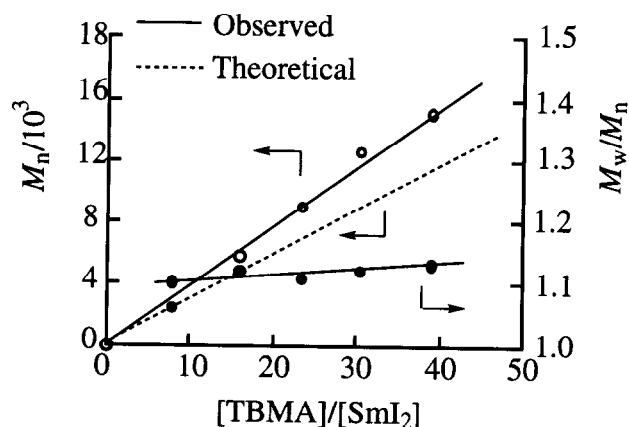


Figure 7-1. Plots of M_n vs. $[TBMA]/[SmI_2]$ for the polymerization of TBMA using 4.0 equiv of HMPA to SmI_2 at rt. ($[SmI_3]/[SmI_2] = 0.11$.)

さらに、重合生長末端の安定性を評価するためにモノマーの再添加実験を行った(Fig. 7-2)。モノマーの完全な消費を確認した後に再びモノマーを添加したところ、GPCのシグナルは単峰性を保ちながら高分子量側に移動したことから、本重合では生長末端の失活は生じないことが分かった。

以上のように、 SmI_2 /HMPA開始剤系に適量の SmI_3 を添加することによって、TBMAのリビング重合を達成できることが分かった。

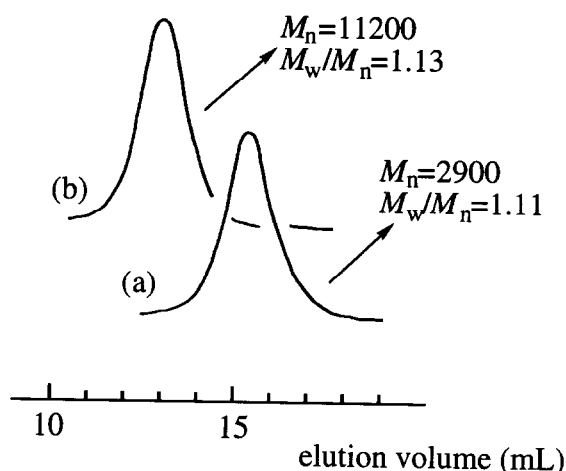
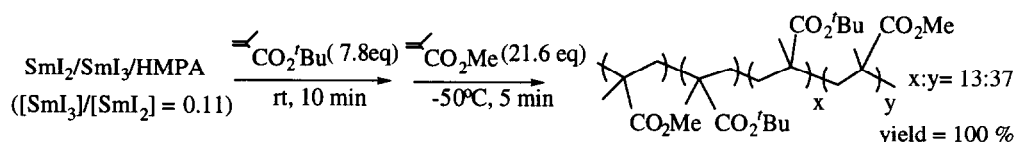


Figure 7-2. Monomer-addition experiments in the polymerization of TBMA; (a) just after the first stage polymerization ($[TBMA]_0:[SmI_2]:[SmI_3] = 8.8:1.0:0.11$); (b) 10 min after the consumption of the second charge of **1** (27.7 equiv to SmI_2).

2.1.2 TBMAとMMAのブロック共重合

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系により得られたTBMAのリビングポリマーの生長末端の反応性を利用して、メタクリル酸エステル類の中で立体障害の小さなメチル基を有するMMAとのブロック共重合を検討した(Scheme 7-IV)。モノマーの完全な転化を確認し

Scheme 7-IV



た後、MMAを添加したところ、GPCにおいて単峰性を保ちながら高分子量側に流出ピークが移動した(Fig. 7-3)。そのコポリマーの分子量分布($M_w/M_n=1.13$)は、プレポリマーであるpoly(TBMA)のそれと比較してあまり大きく広がらないことが分かった。得られたブロック共重合体の構造(Fig. 7-4)は、¹H-NMRより確認することができ、共重合体中のモノマーユニット比(TBMA:MMA=13:37)が、共重合体に用いた個々のモノマーの仕込み比と一致した。この結果から、本開始剤系により生成したTBMAのリビングポリマーを利用し、MMAとのブロック共重合体が得られることが分かった。

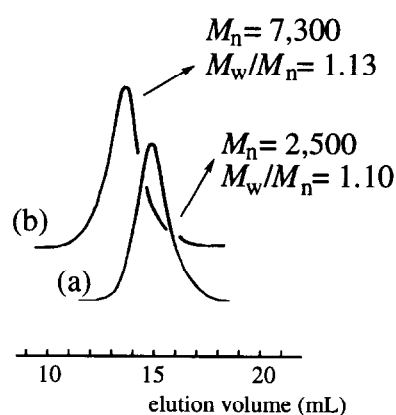


Figure 7-3. GPC chromatograms of (a) poly(TBMA) ($[\text{TBMA}]/[\text{SmI}_2] = 7.8/1.0$) and (b) a block copolymer of TBMA with MMA ($[\text{MMA}]/[\text{SmI}_2] = 21.6/1.0$).

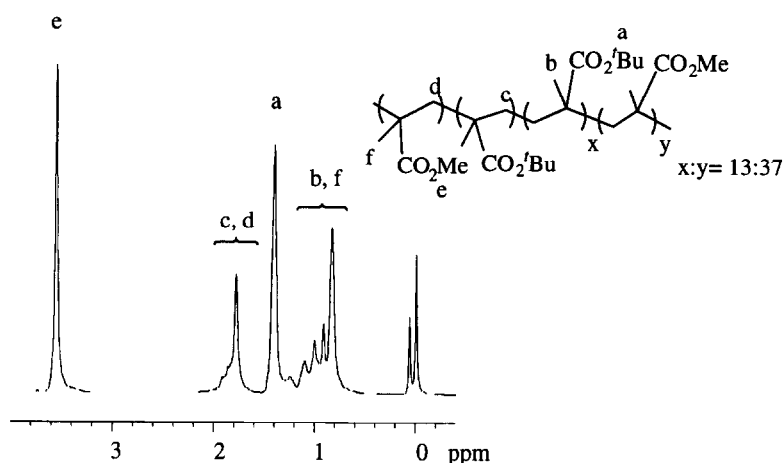


Figure 7-4. ¹H-NMR spectrum of a block copolymer, poly(MMA-*b*-TBMA-*b*-MMA).

2.2 SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によるメタクリル酸メチル(MMA)の重合

前節では、SmI₂/HMPA開始剤系によるSmI₃存在下におけるTBMAの重合を検討した。本節では、本開始剤によるメタクリル酸エステル類の中でも立体障害の小さいメチル基を有するMMAのリビング重合の達成を目的とし、実験を行った。

2.2.1 SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によるMMAの重合

重合条件最適化のため、SmI₃存在下・非存在下におけるSmI₂/HMPA開始剤によるMMAの重合を検討した結果を、Table 7-2に示す。重合は、ヨウ化サマリウムとHMPAのTHF溶液にSmI₃のTHF懸濁溶液を加え、所定の温度でモノマーを添加し5分間攪拌することによって行った。

Table 7-2. Polymerization of MMA.

run	SmI ₃ (eq) ^b	HMPA(eq) ^b	yield(%)	$M_n(M_w/M_n)^c$
1	0	4	76	2400(1.58)
2	0.05	4	7	750(2.75)
3	0.11	4	100	2160(1.09)
4	0.25	4	50	1790(2.54)
5	0.11	0	0	no polymer
6	0.11	2	88	6000(1.23)
7	0.11	3	100	2600(1.82)
8	0.11	5	20	1200(1.64)
9 ^d	0	4	70	1800(1.18)
10 ^d	0.11	4	80	2810(1.38)
11 ^e	0	4	0	no polymer
12 ^e	0.11	4	100	3150(1.36)

^a Conditions; MMA (2 mmol), SmI₂ (0.18 mmol), THF (2 mL), -50 °C, 5 min.

^b Based on SmI₃. ^c Estimated by GPC (THF, Poly(MMA) standards)

^d -40 °C. ^e -60 °C.

重合温度を-50度とし、SmI₃存在下および非存在下でのMMAの重合を検討した(run 1-8)。まず、HMPAの添加量を一定([HMPA]/[SmI₂] = 4.0)にしSmI₃の添加量を変化させた場合(run 1-4)、適切なSmI₃の添加量([SmI₃]/[SmI₂] = 0.11)を選択すれば、run 3のように単分散のポリマー($M_w/M_n=1.09$)が定量的に得られた。次に、SmI₃の添加量を一定([SmI₃]/[SmI₂] = 0.11)にしHMPAの添加量を変化させた場合(run 3 and 5-8)、HMPAを添加しない場合(run 5)には全くポリマーが得られず、逆に過剰なHMPAの添加量を選択した時(run 8)にポリマー収率の低下と分子量分布の増大が見られた。これは、ヨウ化サマリウムの還元能を上げるためにはある程度のHMPAが必要であることを示している。しかし、過剰なHMPAの添加はサマリウムの強い酸素親和性のためにHMPAがサ

マリウムに配位し、サマリウムのモノマーへの配位を妨げて、ポリマーの収率が低下したと考えられる。

次に、 SmI_2 存在下および非存在下での重合温度の変化がどのようにMMAの重合に影響を及ぼすを検討した(run 1, 3 and 9-12)。 SmI_2 非存在下での重合では、-40及び-50度の時(run 1 and 10)に比較的高収率でポリマーを得られたが、-60度(run 12)では全くポリマーを得ることができなかった。しかし、 SmI_2 存在下の重合(run 3, 10 and 12)では高収率でポリマーが得られ、-60度の重合(run 11)であっても定量的に重合が進行した。しかしこの時、得られたポリマーの分子量分布が比較的広いこと、ポリマーの分子量($M_n = 3150$)が理論分子量($M_n = 2200$)よりも大きいこと、さらにrun3の時のように速やかなヨウ化サマリウムの色の変化が起こらないことから⁹⁾、-50度の重合(run3)よりも低温の重合は開始反応が遅くなることが分かった。

これらから、MMAの重合は適切な SmI_2 、HMPAの添加量及び温度を選択することでほぼ定量的な開始効率で進行し、単分散のポリマーを得られることが分かった。

2.2.2 SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によるMMAの重合のリビング性の検討

次に、本開始剤系におけるMMAの重合のリビング性を検討した。最適条件下 ($[\text{SmI}_3]/[\text{HMPA}]/[\text{SmI}_2] = 0.11/4.0/1.0$) でモノマーと開始剤の仕込み比を変化させてそれぞれ重合を行ったところ、モノマーの濃度の増加にしたがい、得られるポリマーの分子量は直線的に増加した(Fig. 7-5)。また、この時得られたポリマーの分子量分布は常に狭く、1万を越える高分子量のポリマーにおいてもその分子量分布は1.11であった。すなわち、本重合では連鎖移動は生じていないことが結論づけられる。

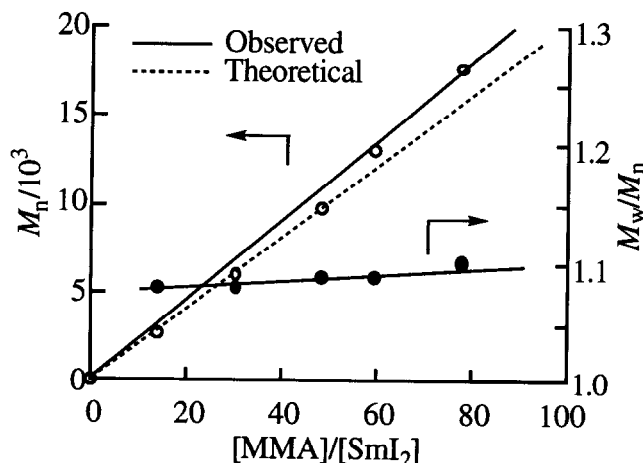


Figure 7-5. Plots of M_n vs. $[\text{MMA}]/[\text{SmI}_2]$ ratio for the polymerization of MMA using 4.0 equiv of HMPA to SmI_2 at rt. $[\text{SmI}_3]/[\text{SmI}_2] = 0.11$.

さらに、重合生長末端の安定性を評価するためにモノマーの再添加実験を行った(Fig. 7-6)。モノマーの完全な消費を確認した後に再びモノマーを添加したところ、GPCのシグナルは単峰性を保ちながら高分子量側に移動したことから、本重合では生長末端の失活は生じないことが分かった。

以上のように、 SmI_2 /HMPA開始剤系に適量の SmI_3 を添加することによって、高い開始効率でMMAのリビング重合を達成できることが分かった。

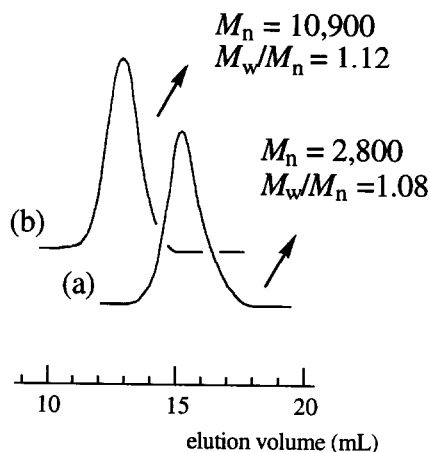
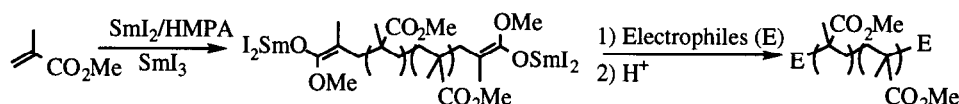


Figure 7-6. Monomer-addition experiments in the polymerization of MMA; (a) just after the first stage polymerization ($[\text{MMA}]_0:[\text{SmI}_2]:[\text{SmI}_3] = 14.0:1.0:0.11$); (b) 5 min after the consumption of the second charge of MMA (34.5 equiv to SmI_2).

2.2.3 種々の求電子試薬とpoly(MMA)との反応

SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系により得られたMMAのリビングポリマーの生長末端の反応性を利用して、種々の求電子試薬との反応を行った(Scheme 7-V)。本節では、求電子試薬を用いてポリマー末端を定量的に修飾された化合物を得ることを目的とし実験を行った。Table 7-3 に結果を示す。

Scheme 7-V



まず、求電子試薬としてベンズアルデヒド(**3**)を用いて、poly(MMA)と反応を行った(run 1)。得られたポリマー(**3a**)の¹H NMR及び¹³C NMRチャートを、Fig. 7-7とFig. 7-8にそれぞれ示す。¹H NMRから、poly(MMA)の構造及びポリマー末端と**3**が反応し得られた芳香環のプロトン(7.16-7.29 ppm)とメチレンプロトン(**3a-d**, 4.70 ppm)が観察され、**3a**の構造を確認した。さらに、ポリマー末端がほぼ定量的(94 %)に求電子試薬によって修飾されていることが分かった。また、¹³C NMRからも**3a**の構造を確認した。よって、得られた**3a**の分子量分布は1.18と狭く、構造も¹H NMR及び¹³C NMRから確認できたことから、**3**によってリビングポリマー末端をほぼ定量的に修飾された化合物(**3a**)を得ることができた。

さらに、種々の求電子試薬(アルデヒド・ケトン・イソシアネート・アルキルハライド)を用いてリビングポリマーの末端修飾を行い、いずれの場合にも高い割合で末端修飾可能であることが分かった。

ゆえに、本開始剤を用いて得られたpoly(MMA)を種々の求電子試薬と反応させ、ほぼ定量的にポリマー末端が修飾されたポリマーが得られることが分かった。

Table 7-3. Reaction of poly(MMA) with various electrophiles^{a)}.

run	Electrophiles	$M_n(M_w/M_n)^b$	Functionality ^{c)}
1	PhCHO	2200(1.18)	0.94
2	PhCOCH ₃	2300(1.19)	0.92
3	PhCH ₂ CH ₂ CHO	2200(1.15)	0.99
4	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NCO	2600(1.28)	1.11
5	PhCH(CH ₃)Br	2600(1.20)	0.97

^{a)} Conditions; After the polymerization of MMA (2 mmol) by SmI₂ (0.18 mmol)/SmI₃ (0.02 mmol) in THF at -50°C for 5min, electrophiles were added at -50°C and the reaction mixture was stirred for 5min. ^{b)} Estimated by GPC (THF, Poly(MMA) standards). ^{c)} Calculated by ¹H-NMR.

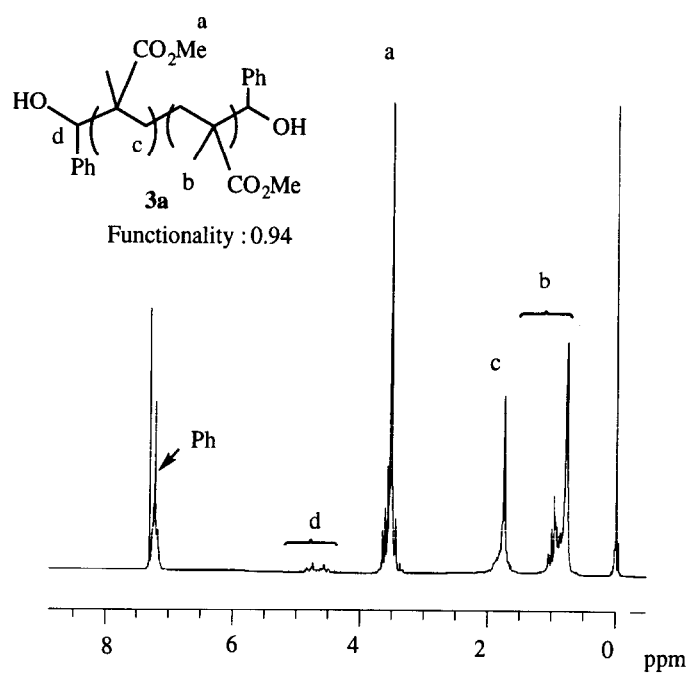


Figure 7-7. ¹H-NMR of 3a.

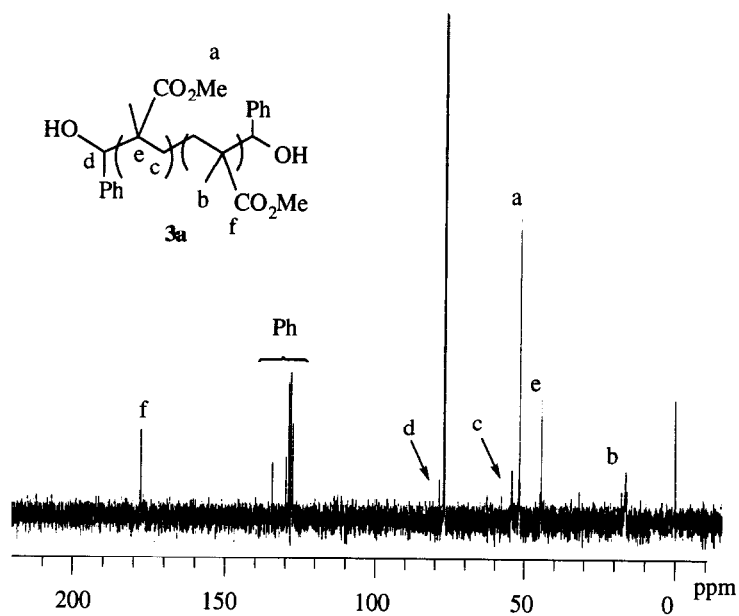
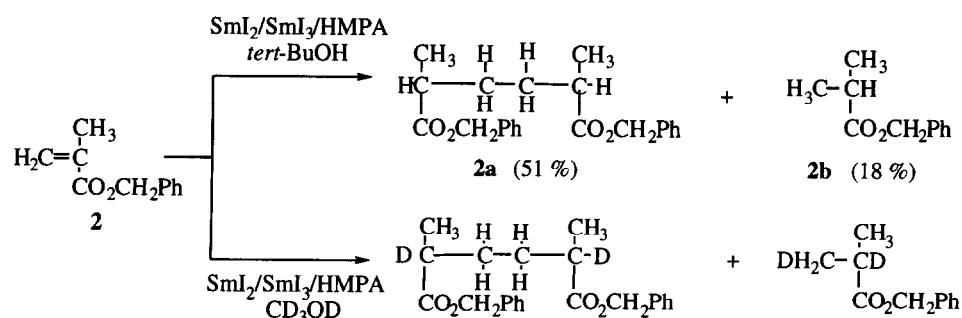


Figure 7-8. ¹³C NMR of 3a.

2.3 SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系によるメタクリル酸エステル類の開始反応機構

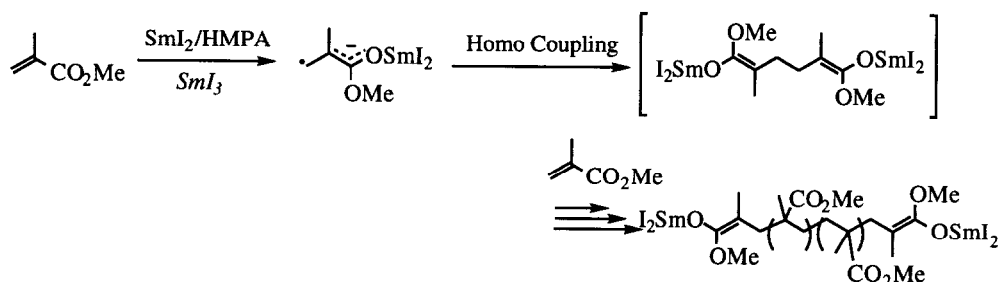
開始反応に関する知見を得るため、アルコール存在下ベンジル基を持つメタクリル酸エステル(2)と過剰のヨウ化サマリウムとの反応を検討した結果、ホモカップリング生成物(2a)と単純還元体(2b)が51%と18%の収率で得られた(Scheme 7-VI)。

Scheme 7-VI



これらの結果から、開始反応はScheme 7-VIIに示したように、まずヨウ化サマリウムによってモノマーが一電子還元されアニオンラジカルを生成し、さらにカップリングによってジアニオンとなりこのジアニオンが開始種となって重合しているものと考えられる。また、Fig. 7-5においてジアニオンにより開始したと仮定した計算分子量とGPC(polyMMA換算)より求めた分子量がほぼ一致することからも、ジアニオンが開始種となっていることが示唆される。なお単純還元体の生成は本反応が重合反応に比べて低いモノマー濃度で行っているため、生成したアニオンラジカルがTHFなどから水素ラジカルを引き抜いたためと考えられる。

Scheme 7-VII



第3節 結論

SmL/HMPA系に共通塩として適量の三価のヨウ化サマリウムを添加することで、TBMAおよびMMAのリビング重合を達成することができた。特に、MMAの重合では、開始効率がほぼ定量的で分子量分布の狭いポリマーを得ることができた。さらに、poly(MMA)のリビング末端とアルデヒドやケトンといった求電子試薬との反応を行った場合、ほぼ定量的にポリマー末端が求電子試薬により修飾された化合物を得ることができた。本重合系の開始段階でモノマーがヨウ化サマリウムのより一電子還元されアニオンラジカルを生成し、さらにホモカップリングしてジアニオンを生成してこれが開始種(Bisinitiator)として働くことが示唆された。

実験の部

試薬

0.1 M ヨウ化サマリウムのTHF溶液は、文献に従って調製した⁶⁾。0.1 M ヨウ化サマリウムのTHF懸濁液も、文献に従って調製した⁷⁾。THFは窒素雰囲気下でナトリウムとベンゾフェノン存在下での蒸留により精製した。HMPAはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。MMAはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、常圧にて蒸留を行った。TBMAはカルシウムヒドリドを用いて乾燥後、減圧蒸留を行った。ベンジルアルデヒドなどの使用したすべての求電子試薬は、すべて蒸留にて精製した。

測定

得られた高分子の数平均分子量(M_n)および分子量分布(M_w/M_n)は、(株)東ソー製GPCシステム(TSK gel G2500、G3000、G4000及びG5000 カラム温度30℃、示差屈折率(RI)検出器)を用い、溶離液としてTHFを用い流速 1 mL/minで測定し、標準ポリスチレン換算より算出した。NMR測定はJEOL JNM-EX-90とJEOL EX-400の核磁気共鳴装置を用いて行った。ガスクロマトグラフィー分析は、島津製作所(GC-8AP)を使用した。

SmI₂/SmI₂/HMPA開始剤系によるTBMAの重合の例

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(0.72 mmol)および3価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、これにTBMA(1.58 mmol)を室温下で加え、10分間攪拌した。その後、メタノールを加え重合を停止し、3%の塩酸水溶液で処理しエーテル抽出を行ってポリマーを単離精製した。

SmI₂/SmI₂/HMPA開始剤系によるTBMAとMMAの共重合

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(0.72 mmol)および3価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、これにTBMA(1.40 mmol)を室温下で加え、10分間攪拌した。その後、反応溶液を-50度に保ちMMA(3.89 mmol)を加え5分後にメタノールを加え重合を停止し、3%の塩酸水溶液で処理しエーテル抽出を行ってポリマーを単離精製した。

¹H NMR (δ , CDCl₃) 0.85, 0.93 and 1.02 (both br s), 1.43 (s), 1.81 (br s), 3.60 (s); ¹³C NMR (δ , CDCl₃) 16.7, 18.7, 27.8, 31.4, 44.6, 54.2, 177.8.

SmI₂/SmI₂/HMPA開始剤系によるMMAの重合の例

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(0.72 mmol)および3価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、-50度下でMMA(0.36 mmol)を加え、5分間攪拌し

た。その後、メタノールを加え重合を停止し、3 %の塩酸水溶液で処理しエーテル抽出を行ってポリマーを単離精製した。

Poly(MMA)末端と求電子試薬との反応の例

ヨウ化サマリウム(0.18 mmol)のTHF溶液にHMPA(0.72 mmol)および3 価のヨウ化サマリウム(0.02 mmol)の懸濁液を加え、-50度下でMMA(1.97 mmol)加え、5 分間攪拌した。その後、ベンズアルデヒド(0.36 mmol)加えさらに5 分間反応させた。反応後は、3 %の塩酸水溶液で処理しエーテル抽出を行って化合物(**3a**, 1.96 mmol)を単離し、HPLCにて化合物(**3a**)を精製した。

3a: ^1H NMR (δ , CDCl_3) 0.77, 0.97 and 1.16 (s), 1.74 (s), 3.45-3.61(m), 3.55(s), 4.50-4.70 (m), 7.16-7.29 (m); ^{13}C NMR (δ , CDCl_3) 16.3, 44.2, 51.8, 54.3, 78.4, 127.3, 128.3, 134.5, 177.9.

開始反応の検討

ヨウ化サマリウム(3 mmol)のTHF溶液にHMPA(2 mL)および3 価のヨウ化サマリウム(0.33 mmol)の懸濁液を加え攪拌後*tert*-ブタノール(1 mL)を添加し、-50 $^{\circ}\text{C}$ で**2**(313 mg, 1.78 mmol)を加え、5 分間反応を行った。反応を3 %の塩酸水溶液を加えて停止させた後、反応混合液をエーテル抽出した。得られた生成物は、シリカゲルを吸着剤とするカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン-酢酸エチル(9:1))を用いて、ホモカップリング生成物(**2a**, 199 mg, $R_f=0.27$)と単純還元体(**2b**, 71.9 mg, $R_f=0.48$)とに分離した。それぞれ得られた生成物は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、DEPT(Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)およびIR測定により構造を決定した。

参考文献

- 1) (a) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Macromolecules*, **31**, 3388 (1998). (b) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Macromolecules* submitted.
- 2) (a) M. Szwarc and M. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956). (b) M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
- 3) (a) J. M. Catala and M. Clauss, *J. Makromol. Chem.*, **193**, 2199 (1992). (b) A. Roig, J. E. Figueruelo and E. Llano, *J. Polym. Sci. 'Part C*, **16**, 4141 (1968). (c) L. S. Boffa and B. M. Novak, *Macromolecules*, **27**, 6993 (1994). (d) L. S. Boffa and B. M. Novak, *Polymer*, **53**, 15367 (1997).
- 4) R. Nomura and T. Endo, in *"The Polymeric Material Encyclopedia"*, Vol. 3, CRC Press, Boca Raton FL (1996), p2016
- 5) Remarkable improvements of living nature of (meth)acrylates-polymerization by the addition of common cationic ions have been reported. (a) S. K. Varshney, J. P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme and Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **23**, 2618 (1990). (b) J-S. Wang, R. Jérôme, R. . Warin and Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **26**, 5984 (1993). (c) J-S. Wang, R. Jérôme, R. Warin and Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **26**, 6776 (1993). (d) S. K. Varshney, Z. Gao, X. F. Zhong and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 1076 (1994). (e) S. Antoun, J-S. Wang, R. Jérôme and Ph. Teyssié, *Polymer*, **37**, 5755 (1996).
- 6) J. L. Namy and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980).
- 7) T. Imamoto and M. Ono, *Chem. Lett.*, 501 (1987)

第 8 章 統 括 と 展 望

これまでに、ランタノイド金属を用いた高分子合成が数多く報告されているが、これを用いたスチレン類の重合例は少なくリビング重合の例はなかった。そこで、本論文は、ランタノイド金属錯体を開始剤としたスチレン類のリビング重合を達成するため、開始剤の開発とモノマーの設計の二方向からスチレン類の重合を検討したものである。その結果、スチレン誘導体の選択、開始剤の選択で、配位機構でリビング重合が可能であることが明らかになった。さらに、開発した開始剤をメタクリル酸エステル類の重合に応用し検討した結果、リビング重合が達成された。

第2章では、様々なアルキルサマリウムによるスチレンの重合を検討した結果、第二級のアルキルハライドを用いた場合に分子量が比較的小さいポリスチレンが定量的に得られた。さらに、*p*位に電子吸引基を持つスチレンの重合についても、第二級のアルキルハライドから得られるアルキルサマリウムによる重合を検討した結果、立体障害の大きな電子吸引基を持つスチレンの重合は、生長末端の電子吸引基への求核攻撃等の副反応に伴う停止反応が起き難く、高収率で対応するポリマーが得られた。

第3章では、ヨウ化サマリウムによる*p*位にアミド基を持つスチレン類の重合は重合温度、ヘキサメチルホスホアミド(HMPA)の量、アミドの窒素原子上の置換基によって大きく影響されることを明らかにした。*N,N*-ジメチル-4-ビニルベンズアミドの重合は、適切な条件を選ぶことで比較的分子量分布の狭いポリマーが良好な収率で得られ、本重合系はリビング的に進行することが示唆された。また、本重合の開始はモノマーがヨウ化サマリウムにより一電子還元されアニオンラジカルを生成し、さらにこれがホモカップリングして生じるジアニオンが開始種であることが示唆された。

第4章では、*p*-位にスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合を検討し、特に立体障害の小さいジメチルスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合において、単分散のポリマーが高収率で得られたが、リビング機構で重合は進行しなかった。

第5章では、ヨウ化サマリウムによる*p*位に*tert*-ブチルエステル基を有するスチレン(*tert*-butyl 4-vinylbenzoate, **1**)の重合を三価のヨウ化サマリウム(SmI₃)存在下で検討した結果、リビング重合が達成できることが分かった。さらに、本重合の重合機構を検討した結果、アルキルサマリウム構造の末端が重合の活性種となって配位重合機構で進行すると示唆された。

第6章では、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による**1**の重合によって得られた生長末端のリビング性を利用し、メタクリル酸*tert*-ブチル(TBMA)の様な極性モノマーだけでなく無極性モノマーであるスチレンと単分散の共重合体を得ることが可能であることが分

かった。この結果は、第5章で述べた1のSmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系による重合は、配位機構で進行することを補える結果である。さらに、本開始剤系に触媒量の1を用いることで、ヨウ化サマリウムによるスチレンの重合も可能である。

さらに、種々の電子吸引基を有するスチレンの重合をSmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系を用いて行った結果、ヨウ化サマリウムに対しSmI₃の添加量を増加させるとポリマーの収率は向上し、そのポリマーの分子量分布は狭くなる傾向が見られた。よって、本開始剤系は、*p*-位にアミド基やスルホン酸アミド基を有するスチレンの重合においても、有効な開始剤であることが分かった。

第7章では、第5章で開発したSmI₂/SmI₃/HMPA開始剤系を、スチレン誘導体以外の汎用モノマーであるメタクリル酸エステル類の重合に応用した。SmI₂/HMPA系に共通塩として適量の三価のヨウ化サマリウムを添加することで、TBMAおよびメタクリル酸メチル(MMA)のリビング重合を達成することができた。特に、MMAの重合では、開始効率がほぼ定量的で分子量分布の狭いポリマーを得ることができた。さらに、poly(MMA)のリビング末端をほぼ定量的に求電子試薬により修飾することができた。本重合系の開始反応を検討した結果、重合の開始段階でモノマーがヨウ化サマリウムのより一電子還元されアニオンラジカルを生成し、さらにホモカップリングしてジアニオンを生成してこれが開始種(Bisinitiator)として働くことが示唆された。

以上のように、これまで成し得ていないランタノイド金属錯体によるスチレン類のリビング重合を、スチレンモノマーの置換基を選択することで、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤により配位機構でリビング重合が可能になった。また、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤は、MMAなどのメタクリル酸エステル類のリビング重合にも有効で、これまで極性モノマーの重合で報告例の少ないBisinitiatorとして働くことが分かった。SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤によるスチレン類、メタクリル酸エステル類の重合は、重合条件(重合時間、重合温度)やHMPA及びSmI₃の添加量で重合挙動がかなり変化することが分かった。しかし、これらの適切な組み合わせを選択すれば、リビングポリマーが得られ、さらにその生長活性種の反応性を利用して共重合や求電子試薬による末端修飾を可能にする。よって今後は、SmI₂/SmI₃/HMPA開始剤を、メタクリル酸アシドなどの極性ビニールモノマーの重合、ラクトン類の開環重合、またジエン類の重合等に応用させていきたい。

投稿論文

第 2 章

A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *J. Polym. Syn.*, in preparation.

第 3 章

A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, *Jpn. J. Polym. Sci. Technol.*, **54**, 886-890 (1997).

"Anionic polymerization of styrene derivatives having amide groups with samarium iodide."

第 5 章、第 6 章

A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Macromolecule*, **31**, 3388-3390 (1998).

"Living polymerization of *tert*-butyl 4-vinylbenzoate by the SmI₂/SmI₃ system."

A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Macromolecule* submitted.

"SmI₂/SmI₃ as a new initiator for living polymerization of *tert*-butyl 4-vinylbenzoate."

A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Macromolecule* in preparation.

第 7 章

A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Macromolecule* in preparation.

学会発表

1) A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, The 70th Annual Meeting of Chem. Soc. Jpn. Abstr., 766 (1996).

"Anionic Polymerization of *p*-Substituted Styrene with Ester Groups by Samarium Iodide(II)."

2) A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, The 72th Annual Meeting of Chem. Soc. Jpn. Abstr., 725 (1997).

"Anionic Polymerization of Styrene Derivatives Having Sulfonamide Groups by Samarium Iodide."

3) A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, The 74th Annual Meeting of Chem. Soc. Jpn. Abstr., 1179 (1998).

"Living Anionic Polymerization of Styrene Derivatives with Ester Groups by Samarium Iodide (II). -Effect of the Addition of Samarium Iodide(III)-"

4) A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, **45**, 165 (1996).

"Anionic Polymerization of Styrene Derivatives with Amide Groups by Samarium Iodide(II)."

5) A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, **45**, 1307 (1996).

"Anionic Polymerization of Styrene Derivatives Having Electron Withdrawing Group by Samarium Iodide(II)."

6) A. Gosho, R. Nomura and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, **46**, 171 (1997).

"Anionic Polymerization of Styrene by Alkylsamarium."

7) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, **46**, 1233 (1997).

"Anionic Polymerization of Styrene Derivatives by Alkylsamarium."

8) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, **46**, 1235 (1997).

"Anionic Polymerization of Styrene Derivatives Having Sulfonamide Groups by Samarium Iodide."

9) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, **47**, 182 (1998).

"Living Polymerization of Methyl Methacrylate by Samarium Iodide(II). -Effect of Samarium Iodide(III)-."

10) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, **47**, 182 (1998).

"Anionic Polymerization of Styrene Derivatives by Samarium Iodide(II). -Effect of Samarium Iodide(III)-."

11) A. Gosho, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, in press.

"Living Polymerization of Styrene Derivatives with Ester Groups by Samarium Iodide(II).

-Effect of the Addition of Samarium Iodide(III)-"

12) A. Goshō, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, in press.

"Polymerization and Copolymerization of Styrene Derivatives by SmI₂/SmI₃/HMPA System."

13) A. Goshō, R. Nomura, I. Tomita and T. Endo, *Polym. Prep., Jpn.*, in press.

"Living Polymerization of Methyl Methacrylate by Samarium Iodide(II). -Effect of Samarium Iodide(III)-"

その他の投稿論文

1) K. Akagi, K. Sakamaki, A. Gosho, T.-S. Liang, H. Shirakawa and M. Kyotani, *Synthetic Metal*, **84**, 419-420 (1997).

"Mutable Morphologies of Polyacetylene Films."

その他の学会発表

1) A. Gosho, K. Akagi, H. Shirakawa, *Polym. Prep. Jpn.*, **43**, 2165 (1995).

"Effect of Aging Temperature of Catalyst on Morphology and Electrical Conductivity of Polyacetylene Films."

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を戴きました東京工業大学資源化学研究所所長・教授、遠藤 剛先生に深謝の意を示します。

本研究を進めるにあたり、有益なる討論とご助言を戴き、種々の便宜を戴きました東京工業大学総合理工学研究科講師、富田育義先生に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、有益なる討論とご助言を戴き、また実験に関しまして終始親切なご指導を戴きました京都大学工学研究科助手、野村亮二先生に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、有益なる討論とご助言を戴きました、東京工業大学工学部助教授、鈴木将人先生、東京工業大学資源化学研究所助教授 三田文雄先生に感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、数々のご協力を頂きました東京工業大学資源化学研究所助手、大塚英幸博士、須藤 篤博士、ならびに技官 竹内大介氏に感謝いたします。

NMR測定に関しまして親切なご指導を承りました東京工業大学資源化学研究所助手、中村義之博士に感謝いたします。

研究を進めるにあたり数々のご助言、ご協力を頂きました遠藤・三田・富田研究室の卒業生・在校生のみなさまに御礼申し上げます。