

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	バイオマス由来難重合性 β 置換アクリレートの超強酸性有機分子触媒によるグルーフトランスファー重合に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	今田基祐
Author(English)	Motosuke Imada
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12124号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:柘植 丈治,森川 淳子,曾根 正人,田中 克典,林 智広,阿部 英喜
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12124号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

東京工業大学大学院博士課程

物質理工学院博士論文

博士（工学）

バイオマス由来難重合性 β 置換アクリレートの
超強酸性有機分子触媒によるグループトランスファー重合
に関する研究

今田 基祐

材料系・ライフエンジニアリングコース

博士論文題目

バイオマス由来難重合性 β 置換アクリレートの超強酸性有機分子触媒によるグループトランスファー重合に関する研究

第1章 序論

1.1 背景	2
1.2 バイオベースポリマー	3
1.3 バイオマス由来難重合性 β 置換アクリレート	5
1.4 β 置換アクリレートの重合に関する過去の報告例	7
1.5 グループトランスファー重合(GTP)	10
1.6 β 置換アクリレートへのGTP適用例	12
1.7 本研究の目的	14
1.8 参考文献	16

第2章 クロトン酸モノマーの超強酸性有機分子触媒によるGTPにおける重合メカニズム解明

2.1 緒言	19
2.2 結果と考察	20
2.3 結論	47
2.4 参考文献	48

第3章 超強酸性有機分子触媒によるGTPで合成したクロトン酸ポリマーにおけるジシンジオタクティシティと熱的特性

3.1 緒言	51
3.2 結果と考察	52
3.3 結論	62
3.4 参考文献	63

第4章 ケイ皮酸モノマーの超強酸性有機分子触媒によるGTP、ポリマーの構造解析、及び熱的特性

4.1 緒言	66
4.2 結果と考察	68
4.3 結論	82
4.4 参考文献	83

第5章 超強酸性有機分子触媒によるGTP技術を用いた β 置換アクリ レート共重合	
5.1 緒言	87
5.2 結果と考察	88
5.3 結論	101
5.4 参考文献	102
 第6章 総括	 103
 実験項	 106
本研究に関する論文	122
本研究に関する国際学会発表	123
 謝辞	

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 背景

現在、私たちが生活するうえで身の周りには多くのプラスチック製品があふれている。プラスチックは大量生産が始まって70年程度しか経っていないものの、生活消費材、自動車部品、住宅・建材に至るまで幅広く利用されており、現代社会には必要不可欠なものとなっているが、その多くは石油を原料として生産されたものである¹。例えば、世の中に幅広く普及している石油由来の汎用プラスチックとして、アクリル樹脂が知られている。Poly(methyl methacrylate) (PMMA)に代表されるアクリル樹脂は、透明性、耐候性、接着性、優れた弾性、および多くの薬剤に対する耐性が重宝されるため、工業的に製造され、幅広い分野で用いられ、原料としては、メチル、エチル、*n*-ブチル、2-エチルヘキシルエステルなどの(メタ)アクリレートが商業的に利用されている²。

一方で石油は枯渇性資源であるため、石油を原料とするエネルギー生産やプラスチック製品などの製造をこのままの形態で継続していくと、将来的には資源が消失してしまうことになってしまい、私たちの豊かな生活が持続できなくなることが大きく懸念される。また、枯渇性資源を原料とするエネルギー生産、あるいはプラスチック製品の燃焼に伴って排出される二酸化炭素は、現在深刻化している地球温暖化の主な原因ともなっているため、持続可能な社会の実現を目指すうえでは、枯渇性資源への依存からの脱却が求められている。

2015年には、国連サミットにおいてSDGs (Sustainable Development Goals)が採択された。SDGsでは、持続可能な世界を実現することを目指し、2030年を達成期限とする17個のゴール、169個のターゲットが設定されている。その中には、「つくる責任、つかう責任」という項目において、持続可能な消費と生産のパターンを確保するという目標が定められており、社会的命題として周知されている。このように、世界的に脱石油に向けた再生可能エネルギーの利用拡大やカーボンニュートラル社会の実現への関心が急激に高まってきている(Figure 1-1)。



Figure 1-1. One of the social images to aim for

1.2 バイオベースポリマー

カーボンニュートラル社会の実現へ向けたアプローチの1つとして、「バイオベースポリマーの普及」が挙げられる。バイオベースポリマーは、バイオマス由来の原料から合成される高分子の総称であり、それらの燃焼によって排出される二酸化炭素は原料となるバイオマスが行う光合成によって炭素固定される。その結果、炭素は循環することとなるため、バイオベースポリマーは、カーボンニュートラルな樹脂素材として大きな期待が寄せられている。

バイオベースポリマーとしては、サトウキビなどから得られる糖を発酵させてバイオエタノールとし、それを脱水することで生成するバイオエチレンを原料としたバイオベースポリエチレン(PE)やバイオベースポリ塩化ビニル(PVC)、さらにバイオブロピレンまで変換してから高分子量化したバイオベースポリプロピレン(PP)などが挙げられる(Figure 1-2)³。しかしながら、これらのバイオベースポリマーは、これまでの石油由来ポリマーの原料をバイオマス由来へと変換したものであり、工業的に製造するにあたっては、石油原料を用いて製造される石油由来プラスチックに比較して、しばしば生産コストが高くなる点で見劣りしてしまい、世の中に幅広く普及するには、まだまだ多くの障壁も存在する。

一方で、トウモロコシやサトウキビなどから得られる糖に乳酸菌を作用させ、発酵によって得られる乳酸を原料として、化学プロセスで変換、重合して製造される poly(lactic acid) (PLA) や、糖、植物油を原料として、微生物を利用したバイオ生産で作られる poly(hydroxybutyrate-co-hexanoate) (PHBH) などのバイオベースポリマーは、環境中の微生物によって分解される特性「生分解性」という付

加価値を有している(**Figure 1-3**)^{4,5}。このような生分解性バイオベースポリマーは、環境に負荷を与えず、またゴミ問題解決に大きく貢献しうる点で注目を集めており、これらを利用したプラスチック製品は世の中に徐々に普及し始めている。しかしながら、これらのバイオベースポリマーに関しても、現在多岐にわたる用途で活躍する石油由来ポリマーが提供している物性、機能を十分に追従できているとは言い難い。

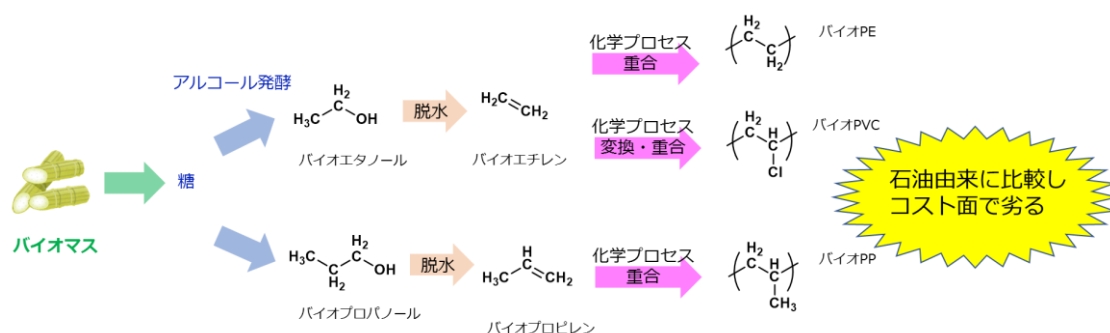


Figure 1-2. Production route of bio-based poly(ethylene), poly(vinyl chloride), and poly(propylene)

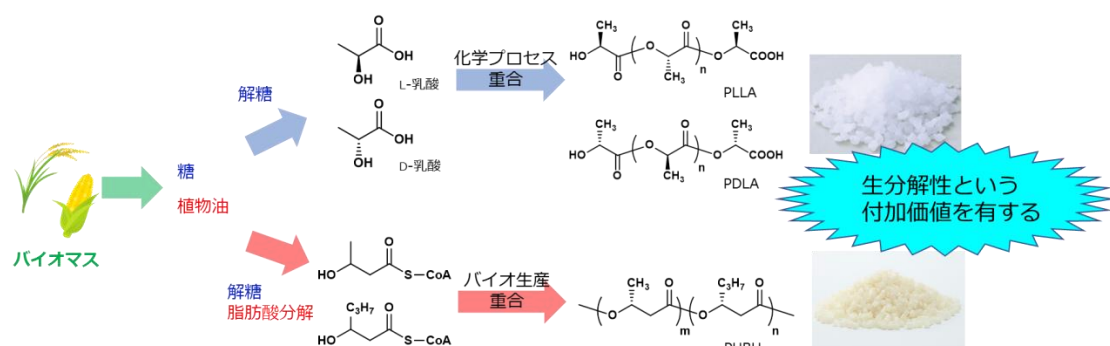


Figure 1-3. Production route of bio-based PLA and PHBH

1.3 バイオマス由来難重合性 β 置換アクリレート

バイオマス資源からは、不飽和炭素－炭素二重結合を有する脂肪族化合物や芳香族化合物が数多く得られる。

例えば、非可食バイオマスであり有効活用が期待されるリグニンは、植物の植物体細胞壁を構成する主要成分であり、多数の芳香族化合物が複雑に結合した高分子量化合物であるが、このリグニンの分解生成物として知られるリグニン誘導体には、ケイ皮酸(cinnamic acid)の他、パラクマル酸(*p*-cumaric acid)、カフェ酸(cafferic acid)、フェルラ酸(ferulic acid)、シナピン酸(sinapinic acid)などのフェノール誘導体が数多く含まれる⁶⁻⁸。また、cinnamic acid については、*Citrus bigaradia* の葉および皮からの精油や *Populus balsamifera* からの抽出油、カシア油の成分として特定の植物から抽出することができる化合物でもある⁹。これらのケイ皮酸モノマー(cinnamic monomer)化合物の共通の特徴としては、 α,β -不飽和カルボン酸の β 位に芳香族置換基を有することが挙げられる(Figure 1-4)。

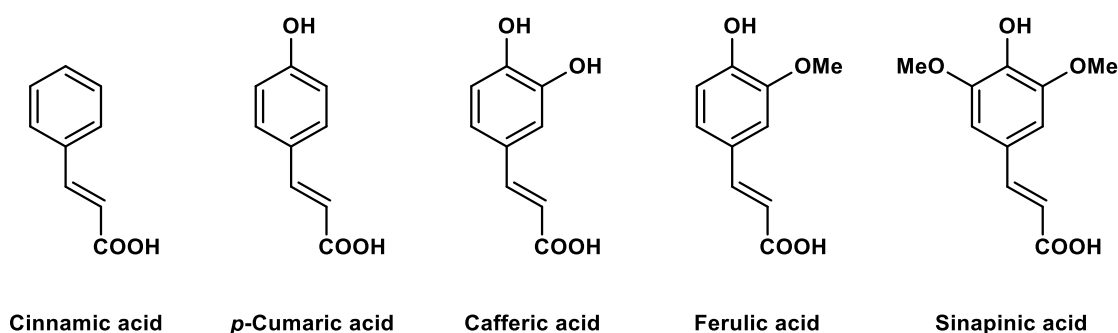


Figure 1-4. Chemical structure of cinnamic monomers

また、クロトン酸モノマー(crotonic monomer)は、 α,β -不飽和カルボン酸の β 位にメチル基を有する化合物である。Crotonic monomer は、*Croton tiglium* の種子から調製されるハズ油の主成分である他、微生物のバイオ生産によって得られるモノマーである 3-hydroxybutanoic acid (3HB)の脱水反応やバイオベースポリマーに分類される PHBH や poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB)の熱分解生成物として入手することが可能な化合物であるため、バイオマス由来原料として捉えることができる(Figure 1-5)¹⁰⁻¹⁵。

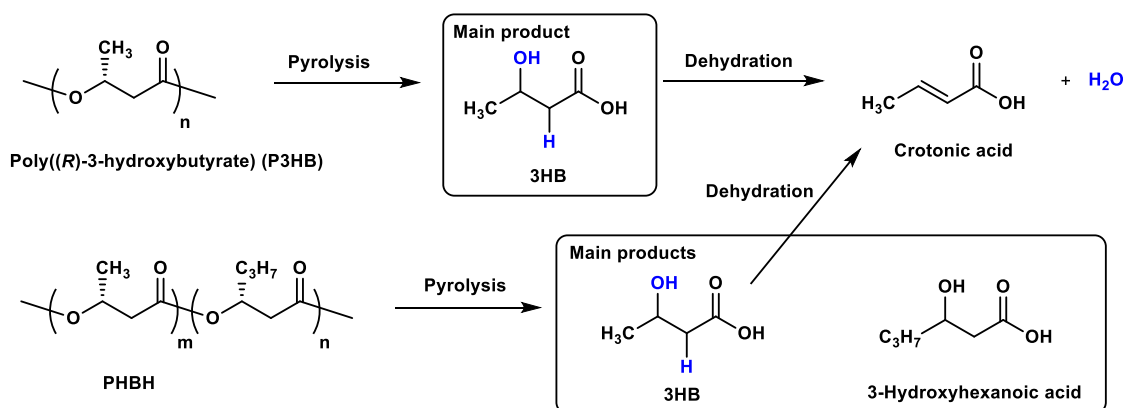
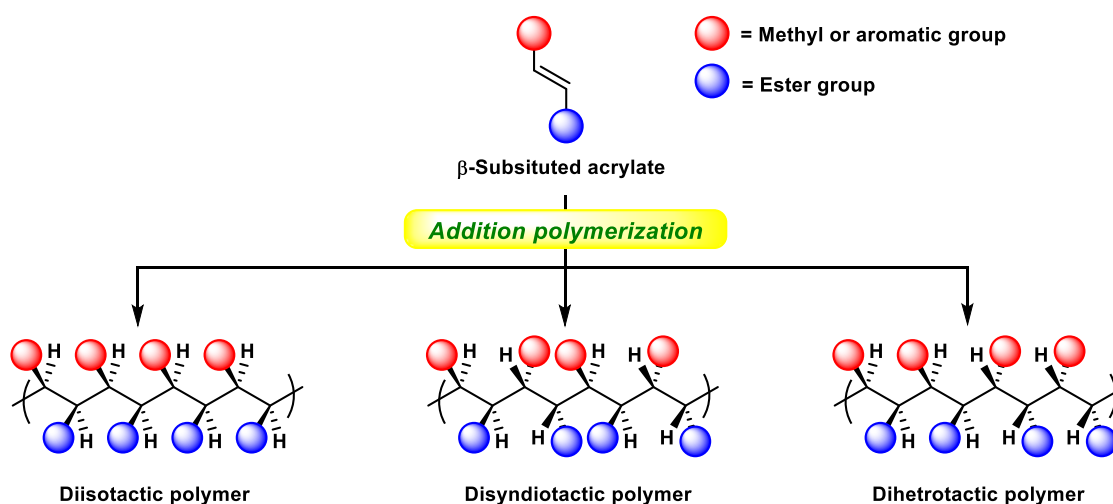


Figure 1-5. Synthesis routes of crotonic monomer

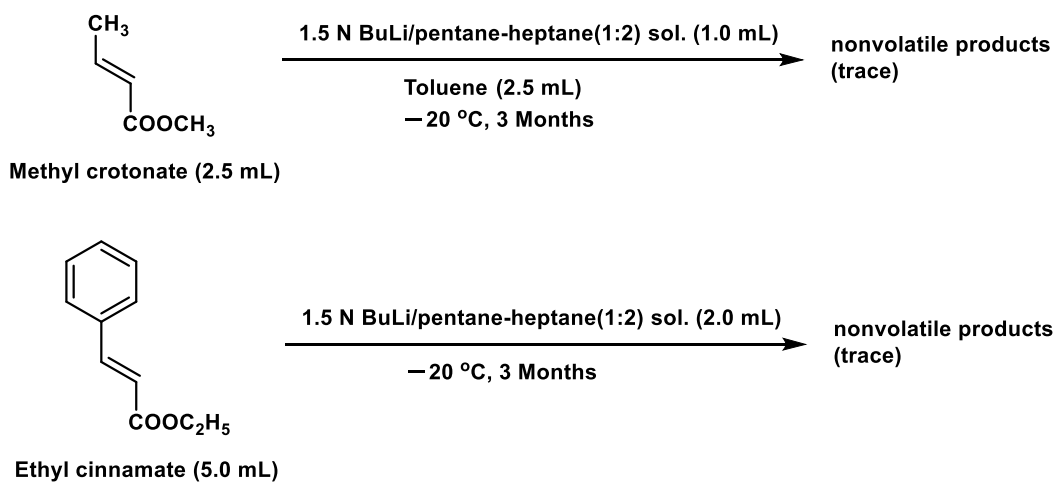
これらの cinnamic monomer や crotonic monomer は、 β 位に置換基を有する α,β -不飽和カルボン酸化合物(β 置換アクリレート)に分類することができ、そのビニル基部分を付加重合して得られるポリマーはモノマー単位当たり 2 つの光学中心を有することとなる(**Figure 1-6**)。したがって、高度に立体規則性を制御しつつ、かつ効率的にこれらのモノマーを高分子量化できる製造技術を開発することで、アクリル樹脂が本来有する高い透明性や耐候性などの特長に加えて、立体規則性に付随して発現する高性能・高機能な付加価値を有し、さらにコスト面を補うことができる新規アクリル樹脂素材の創出が期待される。

Figure 1-6. Structural examples of highly stereo-controlled poly(β -substituted acrylate)

1.4 β 置換アクリレートの重合に関する過去の報告例

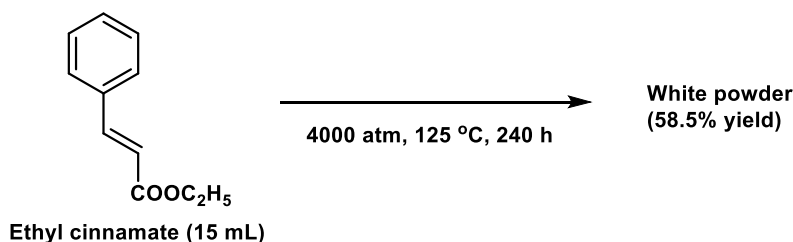
しかしながら、 β 置換アクリレートは、 β 位に位置する置換基の立体的、あるいは電子的影響で通常のラジカル重合法やイオン重合法では高分子量化が困難な難重合性モノマーの1つとして知られている。実際、 β 置換アクリレートは、その構造上、1,2置換エチレンモノマーに分類されるが、1,2置換エチレンモノマーは、一般に重合活性が低く、通常のラジカル重合やアニオン重合では、高重合度のポリマーを生成しにくいと考えられている。以下、数少ない β 置換アクリレートに関する重合例について記述する。

Bockmanらは、methyl crotonateをモノマー基質に用いて、トルエン中で*n*-ブチリチウムを開始剤としてモノマーに対して加えて、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で3ヵ月間のアニオン重合を試みたが、トレース量の不揮発成分しか得られなかったことを報告している(Scheme 1-1)¹⁶。また、ethyl cinnamateをモノマー基質に用いた場合も、同様にトレース量の不揮発成分しか得られなかったことを報告している。アルキルリチウムを用いたアニオン重合法は、methyl crotonateやethyl cinnamateなどの β 置換アクリレート基質の高分子量化には適していないことが説明されている。



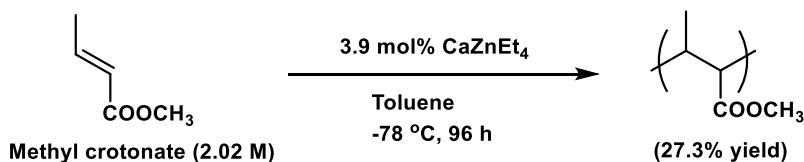
Scheme 1-1. Polymerizations of methyl crotonate and ethyl cinnamate reported by Bockman O. C. et al

Sapiroらは、ethyl cinnamateをモノマー基質に用いて、4,000 atm、125 °Cの条件下で、240時間の重合を試みたところ、58.5%収率で白色粉末としてポリマーを得たことを報告している(Scheme 1-2)¹⁷。しかしながら、取得したポリマーの分子量や分子構造に関する情報はなく、さらに付加重合が進行している証拠もなかった。また、重合反応は高温高压の過酷な条件下で実施されており、工業的にも実現が難しい技術であることは言うまでもない。



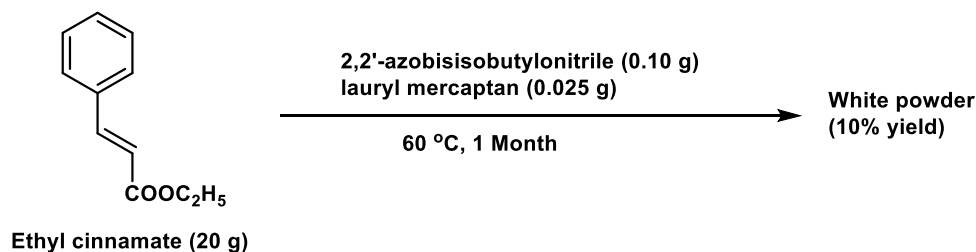
Scheme 1-2. Polymerization of ethyl cinnamate reported by Sapiro R. H. et al

Makimotoらは、lithium aluminium hydrideを用いて、ジエチルエーテル中-70 °Cの極低温条件において、methyl crotonate、sec-butyl crotonateのアニオン重合をそれぞれ100時間、40時間試みたところ、methyl crotonateについてはポリマーが得られなかったが、sec-butyl crotonateについては44.6%収率でポリマーが得られた。他方、methyl crotonateをモノマー基質に用いて、トルエン中でCaZnEt₄化合物を触媒としてモノマーに対して3.9 mol%加え、-78 °Cの極低温条件で96時間のアニオン重合を試みたところ、27.3%収率でポリマーを得たことを報告しているものの(Scheme 1-3)¹⁸、収率は良好であるとは言い難いものであった。これらの報告では、エステル置換基が直鎖に対して分岐鎖である方が伸長反応は比較的進行しやすいことが述べられている。



Scheme 1-3. Polymerization of methyl crotonate reported by Makimoto T. et al

Marvelらは、2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)、及びlauryl mercaptanを開始剤として用いて、ethyl cinnamateをモノマー基質に60 °C条件で1か月のラジカル重合を試みた(Scheme 1-4)¹⁹。結果、生成物として白色粉末を10%収率で得たものの、収率は低く、ポリマー分子量、及び分子構造に関する情報はまったく開示されていない。



Scheme 1-4. Polymerization of ethyl cinnamate reported by Marvel C. S. et al

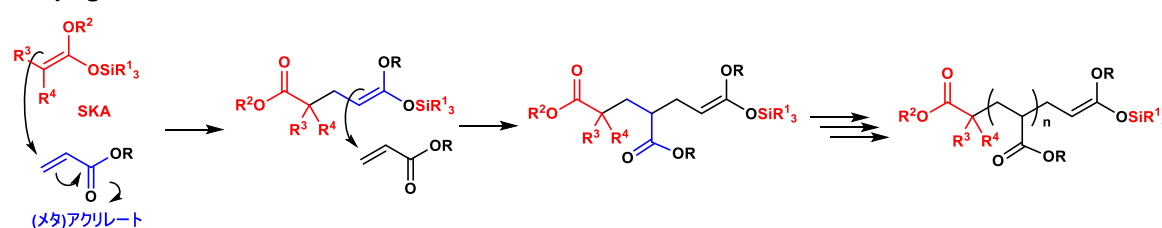
上記のように、これまでにβ置換アクリレートをターゲットとするラジカル重合、およびアニオン重合の検討例はあるものの、いずれの重合においてもポリマー収率は十分と言えるものではなく、また、重合の結果得られた生成物についての物性調査も充実しているとは言い難い。特に、alkyl cinnamateについては、生成物に関する分子構造や物性情報を明らかにした例はなく、その点についても検討の余地が多く残る。さらに、重合検討例の多くは工業的には実現困難な反応条件を必要とするなど、工業生産を見据えた場合においても課題は多い。

1.5 グループトランスファー重合(GTP)

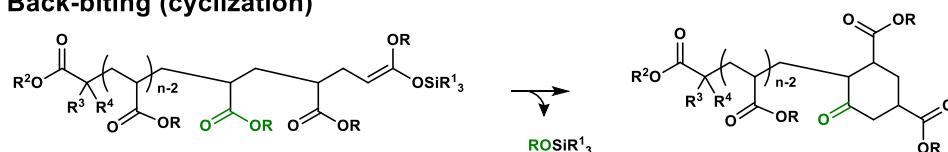
グループトランスファー重合(GTP)は、(メタ)アクリレート類の精密重合技術として、1980年代にWebsterらによって開発されたリビング重合法の一種である²⁰。GTPでは、酸、あるいは塩基がしばしば触媒として用いられ、それと同時にシリルケテンアセタール(SKA)が開始剤として使用されることが特徴的な重合法である。典型的なGTPでは、SKAが(メタ)アクリレートモノマーに対してアルドール型マイケル付加反応することで、開始剤SKAと同様な構造を末端に有するリビング種が生成する。その後、さらにそのリビング種が(メタ)アクリレートモノマーに対してマイケル付加反応を繰り返すことで、伸長反応が連続的に起こり、リビングポリマーの鎖長が伸びていくメカニズムで重合が進行する(Scheme 1-5)。また、GTPでは伸長反応の他、リビング末端が関与して起こるback-biting、いわゆる環化反応が主な停止反応として知られている。

一般的に用いられる触媒としては、tris(dimethylamino)sulfonium bifluorideなどのbifluorideイオンや、 $\text{Me}_3\text{SiF}_2^-$ 、 CN^- 、 N_3^- などの求核性イオンなどが挙げられる。また、GTPは比較的穏やかな反応条件で進行するリビング重合法であるため、得られるポリマーの分子量は良く揃ったものとなり、その分子量分布は比較的狭いものとなる。さらに、このようなGTPのリビング特性を利用して、GTPはブロックポリマー、末端修飾ポリマー、スター型ポリマー、デンドリマー型ポリマーなどの合成方法としても活用されている。

Propagation

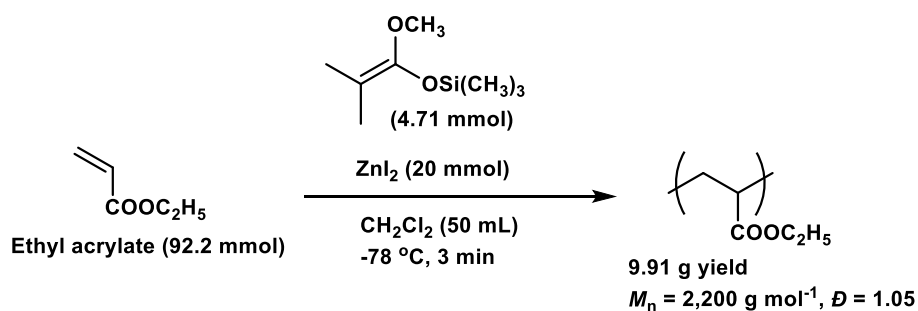


Back-biting (cyclization)

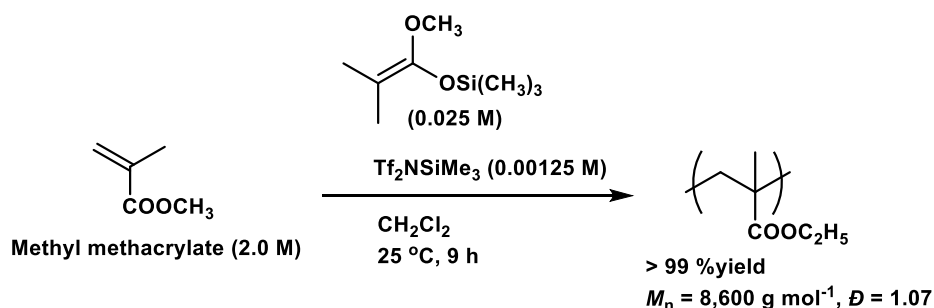


Scheme 1-5. General mechanism of GTP

その後、GTPはリビング重合特性の向上、基質適用範囲を拡大するために、様々な改良がなされてきた。例えば、Hertlerらはハロゲン化亜鉛や有機アルミニウム化合物などをルイス酸触媒として用いることで、アクリレートのGTPの反応性をコントロールし、分子量分布の狭いポリマーの合成に成功した(Scheme 1-6)^{21,22}。また、Kakuchiらは、*N*-(trimethylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂NSiMe₃)のようなシリコンルイス酸(silicon LA)を用いる超強酸性有機分子触媒によるGTP技術を開発するなど、環境に配慮した有機触媒系で効率的に重合が促進されるGTPシステムも報告されている(Figure 1-7)^{23,24}。



Scheme 1-6. Lewis acid GTP technique by Hertler et al

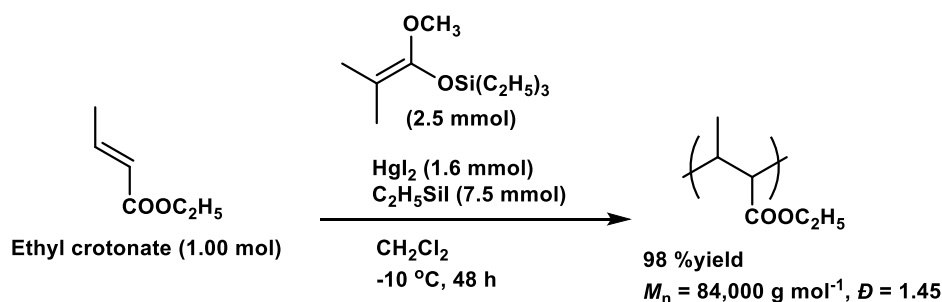


Scheme 1-7. Organo-catalyzed GTP technique by Kakuchi et al

そして、近年では上記のようなルイス酸触媒を用いたGTP技術が難重合性モノマーであるβ置換アクリレートの高分子量化に対して有効な重合法の1つであることが示されている。次項では、β置換アクリレートをターゲットとしたGTP重合技術に関して説明する。

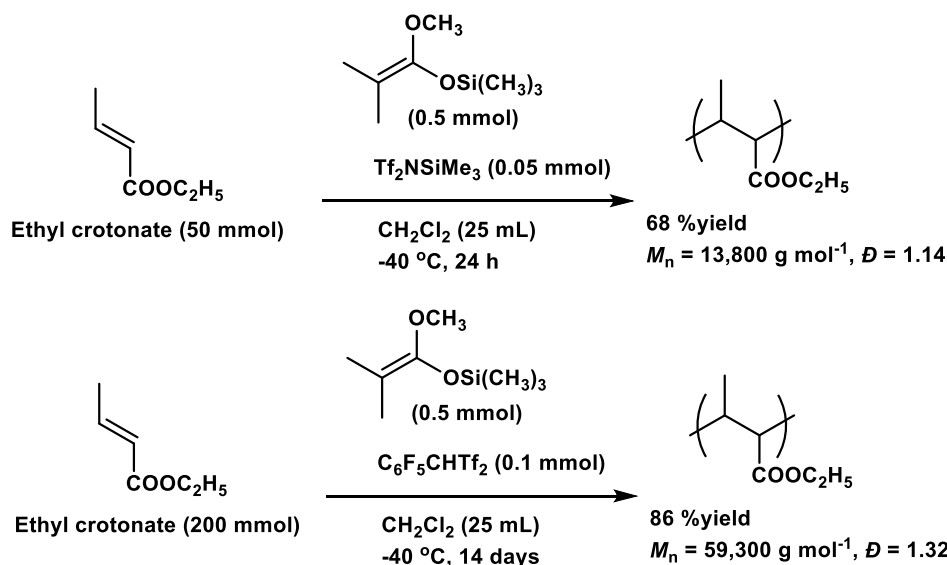
1.6 β 置換アクリレートへのGTP適用例

最近、Uteらは、 HgI_2 、 CdI_2 などの金属ルイス酸触媒を用い、SKA開始剤、さらに助触媒としてヨウ化トリアルキルシラン化合物を用いたGTPにおいて、各種 alkyl crotonate の高分子量化に成功した(Scheme 1-8)^{25,26}。この時、 -10°C という低温条件下で、数平均分子量(M_n)が $80,000\text{ g mol}^{-1}$ を超えるpoly(ethyl crotonate)が得られ、そのポリマーの立体規則性はジシンジオタクティックリッチであることが述べられた。しかしながら、UteらのGTPシステムは有害な金属触媒を用いている点で、環境に適した技術とは言い難い。



Scheme 1-8. GTP of alkyl crotonate using HgI_2 or CdI_2 by Ute et al

一方、Takenakaらは上記Kakuchiらの環境に適した超強酸性有機分子触媒によるGTP技術を種々 alkyl crotonate の重合に適用した²⁷。Takenakaらの alkyl crotonate をターゲットとする超強酸性有機分子触媒によるGTPでは、SKA開始剤と $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ 、または $\text{C}_6\text{F}_5\text{CHTf}_2$ と SKA との反応から生成する silicon LA 触媒を用いており、 -40°C という極低温条件下で、数平均分子量(M_n)が $50,000\text{ g mol}^{-1}$ を超えるpoly(ethyl crotonate)が得られている。



Scheme 1-9. Organo-catalyzed GTP of alkyl crotonate by Takenaka et al

上記GTP重合法の中でも、Takenakaらのalkyl crotonateをターゲットとする超強酸性有機分子触媒によるGTP技術は、環境への負荷も小さく、サステナビリティを考慮した場合、多くの優位性が見られる。しかしながら、効率的な重合を行うためには、停止反応を抑制するために、反応温度を工業的には実施が難しい極低温条件で実施しなければならない点や、アクリル樹脂として十分な物性を発現させるために、より高分子量化できる条件を見出さなければならないなど、技術改良において多くの検討の余地があった。さらに、いずれの報告においても、 β 置換アクリレートとしては、crotonic monomerのみをターゲットとしており、基質適用範囲についても未開拓の部分が多い。したがって、crotonic monomer以外の β 置換アクリレートモノマーとして、例えばcinnamic monomerへも基質適用範囲を拡大させ、より一般的な重合技術へと拡張を図ることは、重合技術分野の発展に寄与する意味でも意義深い。

1.7 本研究の目的

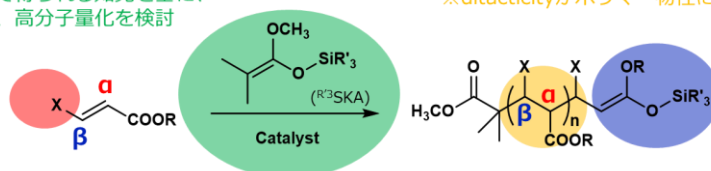
本研究では、バイオマス由来の難重合性モノマーである β 置換アクリレートに対して、環境に配慮した超強酸性有機分子触媒による GTP 技術を応用し、高効率な重合技術の開発、及び高機能バイオベースポリマーとしての付加価値を見出すことを目的とする。具体的には、**Figure 1-7** に示すように、工業的には実現が難しい極低温条件での重合条件の緩和による高効率な重合技術開発や、 β 置換アクリレートポリマーに特有のジタクティシティック立体規則性がポリマー物性に与える影響調査、さらに、これまであまり検討されてこなかった β 置換アクリレートである cinnamic monomer への基質適用範囲の拡大、そして GTP のリビング重合特性を生かした β 置換アクリレートの共重合システム開発を目標とする。

[第2章]重合メカニズム解明・重合実施条件の緩和

※メカニズム解明で得られる知見を基に、
重合条件の緩和、高分子量化を検討

[第3章]ポリマーの立体規則性とポリマー物性の相関調査

※ditacticityがポリマー物性に及ぼす影響を検討



[第4章]超強酸性有機分子触媒GTPをケイ皮酸モノマーへ拡張

※ケイ酸モノマーの付加重合例は少ない

[第5章]GTPのリビング特性を活かした共重合システム開発

※コモノマー適用範囲、共重合処方を検討

Figure 1-7. Contents of this study

本論文は主に 4 つの要素で構成されている。第 2 章「クロトン酸モノマーの超強酸性有機分子触媒による GTP における重合メカニズム解明」では、重合の素反応について反応速度モデルを構築し、メカニズム解明に取り組んだ。そして、得られた知見から、silicon LA 触媒、及び SKA 開始剤のシリル置換基の立体効果を活用することで、停止反応を抑制し重合温度を室温付近まで緩和させることに成功した。さらに重合条件の最適化によって分子量が 10 万を超える高分子量体得られる重合条件を明らかにした。

第 3 章「超強酸性有機分子触媒による GTP で合成したクロトン酸ポリマーにおけるジシンジオタクティシティと熱的特性」では、重合条件と生成するポリマーのジシンジオタクティシティの相関性を明らかにした。さらに、 β 置換アクリレートポリマーのジシンジオタクティシティが熱的特性に大きく影響することを明らかにした。

第 4 章「ケイ皮酸モノマーの超強酸性有機分子触媒による GTP、ポリマーの構造解析、及び熱的特性」では、超強酸性有機分子触媒による GTP 重合系を、alkyl crotonate と同様に β 置換アクリレートの 1 種である cinnamic monomer へ展開し、高分子量のポリマーを得ることに成功した。得られたポリマーについて、NMR、MALDI-TOF-MS 分析、X 線結晶構造解析を駆使して、分子構造を詳細に調査したところ、不飽和炭素－炭素二重結合部位で付加重合が進行し、ジシンジオタクティック立体規則性が優先して重合が進行していることを明らかにした。また、ポリマーの熱的特性を調査し、エンジニアリングプラスチックとして知られる poly(carbonate) と同等、あるいはそれ以上の高い耐熱性を有するポリマーであることを明らかにした。

第 5 章「超強酸性有機分子触媒による GTP 技術を用いた β 置換アクリレートの共重合」では、共重合可能なコモノマー範囲、及び適した共重合処方について調査し、 β 置換アクリレートが導入されたコポリマーが合成できることを実証した。さらに得られたコポリマーに関しては、用いるコモノマーを選択することで、比較的高い温度領域においてそのガラス転移温度が調整可能であることを明らかにした。

第 6 章「総括」では、各章の研究成果を総括するとともに、今後の研究課題について論じる。

1.8 参考文献

- [1] Geyer, R., Jambeck, J. R., and Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782 (2017).
- [2] Neher, H. T. Arylic resins. *Ind. Eng. Chem.* 28, 267–271 (1936).
- [3] 広がるバイオベースプラスチック, 旭リサーチセンター (2010).
- [4] Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., and Randall, J. *Polylactic acid technology*. in *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton (2005).
- [5] Breulmann, M., Künkel, A., Philipp, S., Reimer, V., Siegenthaler, K. O., Skupin, G., and Yamamoto, M. *Polymers, Biodegradable*. in *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim (2012).
- [6] Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., Kim, F. L. H., Schatz, P. F., Marita, J. M., Hatfield, R. D., Ralph, S. A., Christensen, J. H., and Boerjan, W. Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl propanoids. *Phytochem. Rev.* 3, 29–60 (2004).
- [7] Vanholme, R., Morreel, K., Ralph, J., and Boerjan, W. Lignin engineering. *Curr. Opin. Plant Biol.* 11, 278–285 (2008).
- [8] Clifford, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. *J. Sci. Food Agric.* 80, 1033–1043 (2000).
- [9] Haarmann, D. G., and Holzminden, R. G. *Cinnamic acid*. in *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim (2015).
- [10] Blumenstein, J., Albert, J., Schulz, R. P., and Kohlpaintner, C. *Crotonaldehyde and Crotonic Acid*. in *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim (2015).
- [11] Mamat, M. R. Z., Ariffin, H., Hassan, M. A., and Zahari, M. A. K. M. Bio-based production of crotonic acid by pyrolysis of poly(3-hydroxybutyrate) inclusions. *J. Clean. Prod.* 83, 463–472 (2014).
- [12] Somleva, M. N., Peoples, O. P., and Snell, K. D. PHA Bioplastics, Biochemicals, and Energy from Crops. *Plant Biotechnol. J.* 11, 233–252 (2013).
- [13] Ariffin, H., Nishida, H., Shirai, Y., and Hassan, M. A. Highly selective transformation of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] into trans-crotonic acid by catalytic thermal degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1375–1381 (2010).
- [14] Ariffin, H., Nishida, H., Shirai, Y., and Hassan, M. A. Determination of multiple thermal degradation mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate). *Polym.*

- Degrad. Stab.* 93, 1433–1439 (2008).
- [15] Safety assessment of the substance poly((*R*)-3-hydroxybutyrate-co-(*R*)-3-hydroxyhexanoate) for use in food contact materials. *EFSA Journal* 14, 4464 (2016).
- [16] Bockman, O. C., and Schuerch, C. Anionic polymerizations via the Michael reaction. *Polym. Lett.* 1, 145–151 (1963).
- [17] Sapiro, R. H., Linstead, R. P. and Newitt, D. M. Liquid-phase reactions at high pressures. Part II. The polymerisation of olefins. *J. Chem. Soc.* 1784–1790 (1937).
- [18] Makimoto, T., Tanabe, K., and Tsuruta, T. Anionic polymerization of methyl crotonate. *Makromol. Chem.* 99, 279–281 (1966).
- [19] Marvel, C. S., and McCain, G. H. Polymerization of esters of cinnamic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3272–3273 (1953).
- [20] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, W. B., and RajanBabu, T. V. Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5708–5709 (1983).
- [21] Sogah, D. Y., Hertler, W. R., Webster, O. W., and Cohen, G. M. Group transfer polymerization. Polymerization of acrylic monomers. *Macromolecules* 20, 1473–1488 (1987).
- [22] Hertler, W. R., Sogah, D. Y., and Webster, O. W. Group-transfer polymerization. 3. Lewis acid catalysis. *Macromolecules* 17, 1415–1417 (1984).
- [23] Chen, Y., Takada, K., Fuchise, K., Satoh, T., and Kakuchi, T. Synthesis of syndiotactic-rich star-shaped poly(methyl methacrylate) by core-first group transfer polymerization using *N*-(trimethylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl) imide. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 50, 3277–3285 (2012).
- [24] Fuchise, K., Chen, Y., Satoh, T., and Kakuchi, T. Recent progress in organocatalytic group transfer polymerization. *Polym. Chem.* 4, 4278–4291 (2013).
- [25] Ute, K., Tarao, T., Nakao, S., and Kitayama, T. Preparation and properties of disyndiotactic poly(alkyl crotonate)s. *Polymer* 44, 7869–7874 (2003).
- [26] Ute, K., Tarao, T., and Kitayama, T. Enhanced stereocontrol in disyndiotactic specific group transfer Ppolymerization of methyl crotonate – Stereochemical evidence of group transfer. *Polym. J.* 37, 578–583 (2005).
- [27] Takenaka, Y., and Abe, H. Group-transfer polymerization of various crotonates using organic acid catalysts. *Macromolecules* 52, 4052–4058 (2019).

第 2 章

クロトン酸モノマーの超強酸性有機分子触媒による GTP における
重合メカニズム解明

第2章

2.1 緒言

クロトン酸モノマー(crotonic monomer)、及びそのエステル体を含む誘導体は、メタクリル酸及びその誘導体と同位体の関係にあるが、 α, β -不飽和カルボン酸の β 位にメチル基を有しており、その β 位置換基の立体的、あるいは電子的要因によって、2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)や過酸化ベンゾイルなどを用いる通常のラジカル重合法や、アルキルリチウム、Grignard試薬を使用する典型的なアニオン重合法では、高分子量化が困難な化合物としてよく知られている¹⁻⁷。

Takenakaらの報告によって、*N*-(trimethylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂NSiMe₃)などのシリコンルイス酸 (silicon LA)を超強酸性有機分子触媒として用い、1-trimethylsiloxy-1-methoxy-2-methyl-1-propene (^{Me}SKA)を開始剤として使用するGTPが様々なalkyl crotonateの重合に有効であることが見出された^{8,9}。この超強酸性有機分子触媒によるGTPは、有害な金属触媒を用いない点で環境にも配慮した重合法であり、工業利用という観点でも意義深い^{10,11}。

しかしながら、Takenakaらの報告における重合条件は、GTPリビング末端が関与するback-biting反応、いわゆる環化反応を主とする停止反応を抑制するために、低温条件下(好ましくは-40 °C以下)で実施されている¹²⁻¹⁵。このような低温条件を必要とする重合は、工業的な生産プロセスを考慮した場合、様々な制限をもたらすことが多い^{16,17}。さらに、GTPの有するリビング特性にも関わらず、いくつかのケースでは重合が途中で停止してしまい、反応系中に多くの未消費モノマーが残ってしまうといった課題が見受けられる。結果として、得られるポリマーは高機能を発現するために十分な分子量を有しているとは言い難い。

反応速度モデルを構築することは、しばしば効率的かつ工業的にフィージブルな重合システムを開発するうえで、有効な方策となり得る。すなわち、反応速度モデルは、重合系における素反応を定量的に説明し、反応メカニズムに関する知見は重合システムの最適化に関する有用な情報を与えてくれる。

本章では、種々トリアルキルシリル基を有するsilicon LA (Tf₂NSiR¹R²R³)を超強酸性有機分子触媒、及びケテンシリルアセタール(^{R¹R²R³}SKA)を開始剤として用いたGTPにおいて、モノマー活性化、伸長反応、および停止反応を考慮した反応速度モデルの構築を検討した。また、各種シリル置換基の立体効果の影響を調査し、重合システムの最適化に取り組んだ。

2.2 結果と考察

2.2.1 Silicon LA を用いた crotonate の GTP

Figure 2-1 に、silicon LA を有機分子触媒として用いた crotonate の GTP において、Takenaka らによって提唱された重合メカニズムを示す⁸。Takenaka らによると、第1段階として、モノマーが silicon LA 触媒に配位することで、モノマーが活性化され active species (activated monomer) が生成する。続いて、生成した active species が開始剤、あるいは開始剤と同様な構造を末端に有するリビングポリマーと反応することで、伸長反応が起こり、これと同時に silicon LA 触媒はリリースされる。このプロセスを繰り返すことで、リビングポリマーは伸びていく。本研究における反応速度モデルは、Takenaka らによって提唱されたこの重合メカニズムを基に構築する一方、silicon LA 触媒とモノマー間の会合に関する新しい概念、及び重合中に起こる停止反応を素反応として追加して検討した。

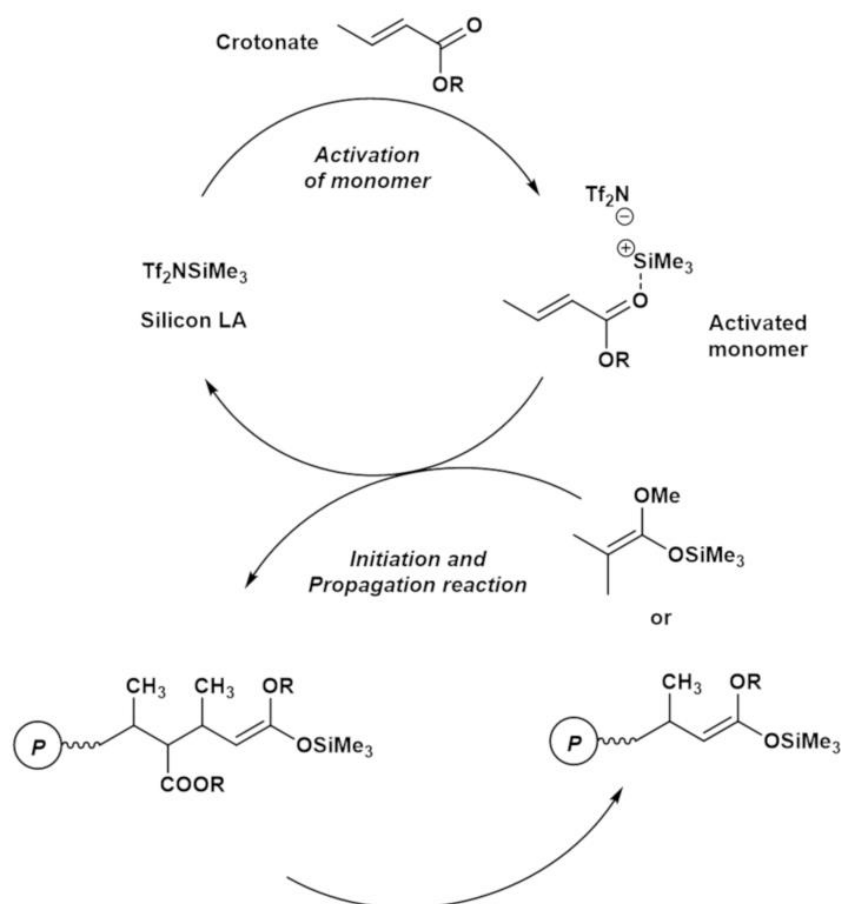


Figure 2-1. Plausible propagation pathway for the GTP of a crotonate using a silicon LA. (Reproduced from Takenaka and Abe⁸)

2.2.2 反応次数の決定

silicon LA 触媒として $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ 、開始剤として Me^3SKA を用い、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下、ethyl crotonate (EC) の重合を行った。この際、モノマー、開始剤、silicon LA 触媒の濃度影響を調査するため、各成分濃度を種々検討した。重合条件とともにモノマー転化率と重合初期の見掛けのモノマー消費速度(v_{app})を **Table 2-1** に示す。

Table 2-1. GTP of EC using $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}^3\text{SKA}$ at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ^a

Entry	$[\text{EC}]_0$ M	$[\text{Me}^3\text{SKA}]_0$ M	$[\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3]_0$ M	Time h	Conv. ^b %	M_n^c g mol ⁻¹	$\bar{D}^c$ M_w/M_n	v_{app}^d mol L ⁻¹ h ⁻¹
1	2.0	0.0050	0.0050	8	11.0	10,000	1.17	0.0275
2				24	27.2	28,300	1.14	
3				72	53.5	52,800	1.29	
4				168	54.8	58,300	1.32	
5	2.0	0.0100	0.0050	8	18.1	12,000	1.16	0.0453
6				24	47.5	33,300	1.14	
7				72	83.2	58,200	1.27	
8				168	83.5	59,000	1.26	
9	2.0	0.0200	0.0050	3	17.9	4,100	1.20	0.1195
10				7	40.6	11,100	1.17	
11				16	89.1	27,300	1.17	
12				24	100.0	31,500	1.14	
13				48	99.9	31,400	1.14	
14				72	100.0	30,700	1.16	
15	1.5	0.0050	0.0050	8	17.0	11,600	1.16	0.0319
16				24	39.9	37,400	1.11	
17				72	65.1	65,000	1.25	
18				168	64.6	60,400	1.28	
19	1.0	0.0050	0.0050	4	15.9	6,800	1.21	0.0398
20				8	26.7	15,300	1.18	
21				24	63.2	40,100	1.18	
22				72	75.6	52,300	1.26	
23	1.0	0.0025	0.0025	24	23.2	24,800	1.16	0.0097
24				72	44.3	46,900	1.28	
25				168	46.5	48,800	1.34	
26	1.0	0.0025	0.0100	6	18.5	20,400	1.17	0.0308
27				12	30.9	34,500	1.18	
28				24	43.3	47,400	1.31	
29				72	46.3	52,300	1.36	
30				168	46.3	53,700	1.34	
31	1.0	0.0025	0.0400	3	24.6	28,600	1.19	0.0820
32				6	38.2	47,200	1.19	
33				24	46.6	57,000	1.33	
34				72	52.3	58,300	1.41	
35				168	47.6	57,100	1.31	

^aPerformed on an aluminum block in an argon atmosphere. CH_2Cl_2 was used as the reaction solvent.

^bMonomer conversion was calculated from the sum of the weights of the hexane-insoluble and hexane-soluble parts.

^cNumber-averaged molecular weight (M_n) and dispersity ($\bar{D}$) were determined using conventional GPC against PSt standards in CHCl_3 .

^dApparent rate of monomer consumption during an initial period (v_{app}) was calculated using the first data point for each condition.

開始剤、モノマー、silicon LA 触媒の濃度に関する反応次数を調査するため、それぞれの成分についての初期濃度 $[\text{Me}^3\text{SKA}]_0$ 、 $[\text{EC}]_0$ 、 $[\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3]_0$ に対する v_{app} の double-logarithmic plot を行い、1 次曲線近似を実施した。**Figure 2-2** に解析結果を示す。開始剤 Me^3SKA に関しては、3 点の実験データ ($[\text{Me}^3\text{SKA}]_0 = 0.0050 \text{ M}$; $[\text{EC}]_0 = 2.0, 1.5, \text{ and } 1.0 \text{ M}$; $[\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3]_0 = 0.0050 \text{ M}$) (entries 1, 15, and 19, **Table 2-1**) を用いて導出した近似曲線の傾きは 1.04 ($R^2 = 0.97$) であった。また、EC モノマーに関しては、3 点の実験データ ($[\text{Me}^3\text{SKA}]_0 = 0.0050 \text{ M}$; $[\text{EC}]_0 = 2.0, 1.5, \text{ and } 1.0 \text{ M}$; $[\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3]_0 = 0.0050 \text{ M}$) (entries 1, 15, and 19, **Table 2-1**) を用いて導出した近似曲線の傾きは -0.53 ($R^2 = 1.00$) であった。さらに、silicon LA 触媒に関しては、3 点の実験データ ($[\text{Me}^3\text{SKA}]_0 = 0.0025 \text{ M}$; $[\text{EC}]_0 = 1.0 \text{ M}$; $[\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3]_0 = 0.0025, 0.010, \text{ and } 0.040 \text{ M}$) (entries 23, 26, and 31, **Table 2-1**) を用いて導出した近似曲線の傾きは 0.77 ($R^2 = 1.00$) であった。この時、これら傾きの値が各成分についての反応次数に相当する。

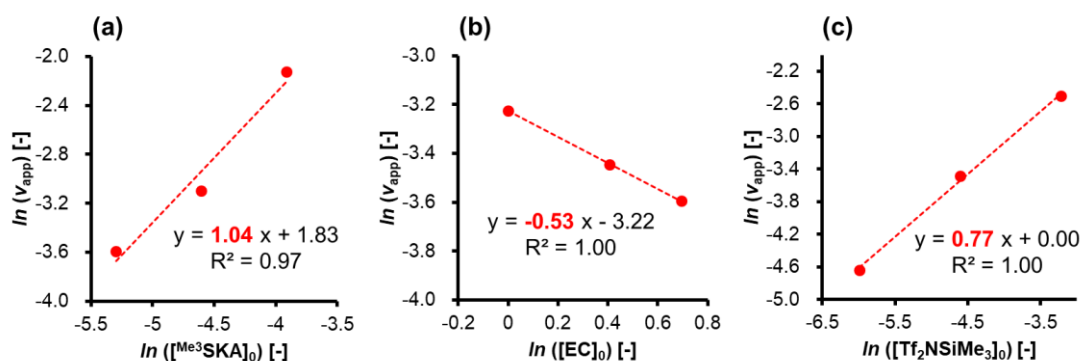
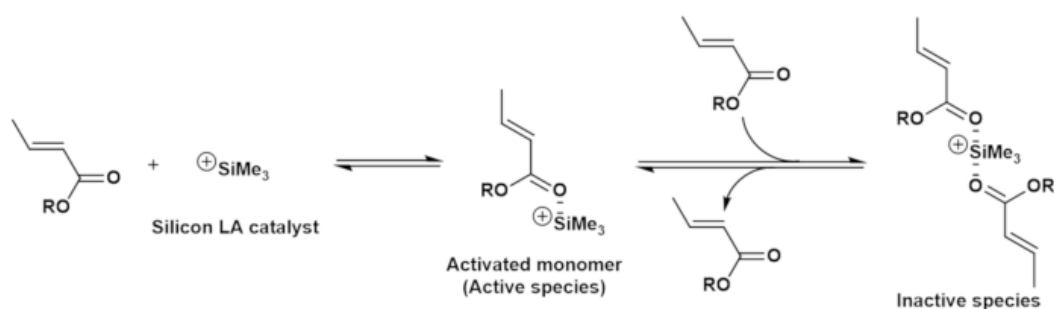


Figure 2-2. Double-logarithmic plots of apparent rates of monomer consumption during an initial period (v_{app}) as a function of (a) initiator, (b) monomer, and (c) silicon LA

開始剤に関する傾きが 1.04 であることは、重合速度が開始剤濃度についてはほぼ 1 次であることを示唆している。これは、**Figure 2-1** に示されるように、開始剤、あるいはリビングポリマー末端が、モノマーが silicon LA 触媒に配位して生成する active species に対して 1 次で反応していることを意味するものである。

一方、モノマー1分子と silicon LA 触媒 1 分子との反応から active species が生成することを考慮すると、モノマー、及び silicon LA 触媒に関しても、重合速度はそれらの成分濃度に対して 1 次となるはずであるが、本重合システムに特徴的な点として、モノマーに関する反応次数は負の値(傾き = -0.53)となっており、さらに silicon LA 触媒に関しても 1 次よりもわずかに小さい結果(傾き = 0.77)となっていることが挙げられる。

これらモノマーと silicon LA 触媒に関する奇妙な反応次数の解析結果は、モノマーが重合速度を減速させ、かつ silicon LA 触媒も幾分か関与していることを示唆していると考えられた。本研究では、このような現象を説明するために、**Scheme 2-1** に示すような、モノマー1 分子と silicon LA 触媒 1 分子の会合で生成する active species に対して、さらにモノマー1 分子が配位し不活性種(inactive species)が生成しているのではないかと考え、その妥当性を検証した。



Scheme 2-1. Proposed equilibrium between monomer and silicon LA

2.2.3 モノマー/silicon LA (2/1)会合体形成のエビデンス

Inactive species として、モノマー2 分子と silicon LA 触媒 1 分子の会合体の生成を検証するべく、理論計算によるアプローチを実施した。**Figure 2-3(a)**、及び **Figure 2-3(b)**に、DFT 計算(B3LYP/6-31G*)によって構造最適化を行ったアダクト A (active species, $EC^+/SiMe_3 = 1/1$)、およびアダクト B (inactive species, $EC^+/SiMe_3 = 2/1$)をそれぞれ示す。**Figure 2-3(a)**にみられるように、silicon LA のケイ素原子 Si (1a)とモノマーのカルボニル酸素 O(1a)との結合距離は 1.805 Å であったのに対して、**Figure 2-3(b)**では、それに相当する結合距離 Si(1b)–O(1b)、および Si(1b)–O(2b)は、それぞれ 2.037 Å、2.078 Å であった。

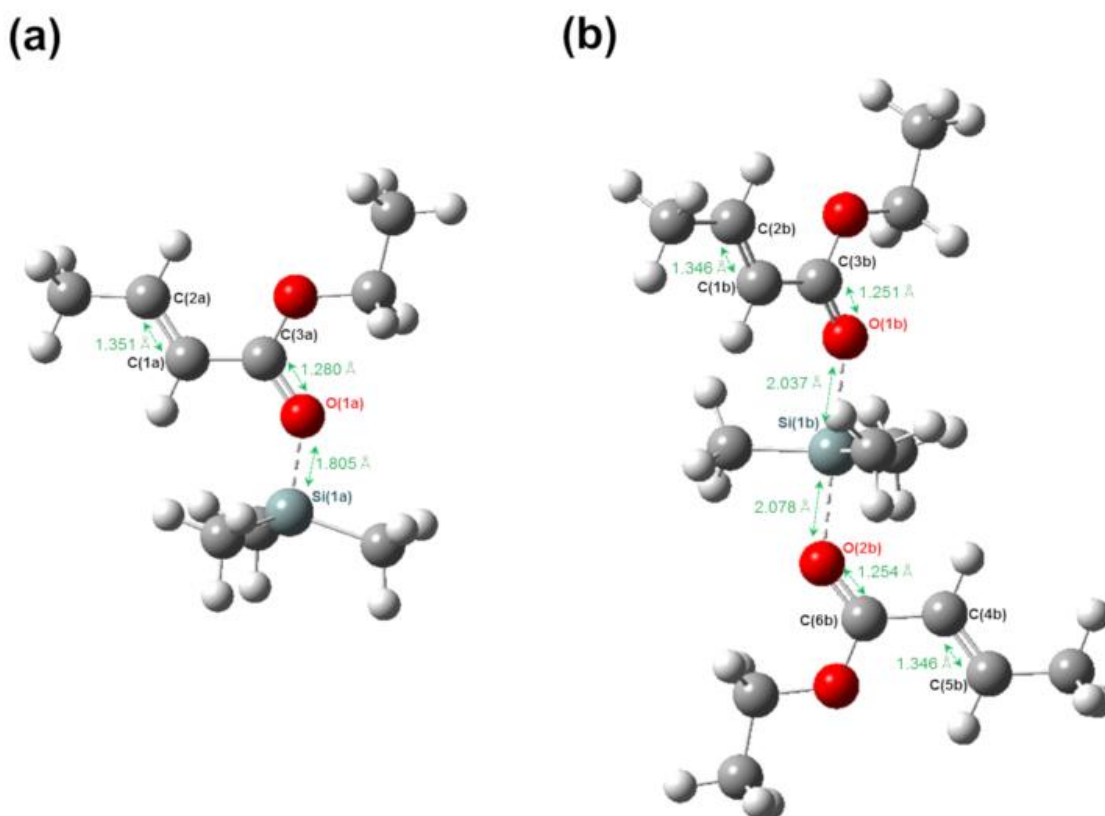


Figure 2-3. Computed structures of (a) adduct A ($EC^+/SiMe_3 = 1/1$) and (b) adduct B ($EC^+/SiMe_3 = 2/1$) at the B3LYP/6-31G* level

この結果は、アダクト A およびアダクト B の両方において、モノマーのカルボニル酸素原子と silicon LA のケイ素原子は酸素原子上のロンペアを介して相互作用できるほど十分に近い距離にあることを示している^{18,19}。したがって、アダクト A 同様、アダクト B の存在も DFT 計算から支持された。さらに、アダクト B におけるケイ素－酸素間の距離がアダクト A におけるケイ素－酸素間の距離よりも長いことから、アダクト B におけるモノマー活性化の度合いは、アダクト A よりも小さいと考えられた。

また、アダクト B におけるモノマーのビニル結合の長さ C(1b)=C(2b)、C(4b)=C(5b)は 1.346 Å であり、アダクト A におけるモノマーのビニル結合の長さ C(1a)=C(2a) 1.351 Å よりも短く、silicon LA に配位していないフリーの EC モノマー(1.339 Å)よりもわずかに長かった。加えて、アダクト B におけるカルボニル基の炭素=酸素結合長 C(3b)=O(1b)、及び C(6b)=O(2b)は、それぞれ 1.251 Å、1.254 Å であり、これらはアダクト A における C(3a)=O(1a) (1.280 Å)よりも短く、フリーの EC モノマー(1.217 Å)よりもわずかに長かった。これらの結合長に関する結果から、モノマー活性化の度合いが、アダクト A よりもアダクト B において弱いことが示唆された。

2.2.4 Silicon LA 触媒を用いた GTP における停止反応

Table 2-1 に示すように、開始剤に対するモノマーの仕込み比率が小さい条件 (entries 9–14, Table 2-1) を除いて、モノマー消費が途中で停止し未消費モノマーが残った状態で重合が止まってしまうケースが多かった。また、alkyl crotonate の GTP についての過去の報告例にあるように、未消費モノマーの存在下で重合が停止してしまった時点での MALDI-TOF-MS 分析では、GTP でよく知られる環化反応によって末端に環構造を有するポリマーの他に、リビングポリマー末端の酸処理によって生成するリニアな形態のポリマーも同時に確認されている⁸。この結果から、重合系中でプロトン性化合物が生成し、それが要因でリビングポリマーがプロトン化され失活していることが考えられる。

本研究では、methyl crotonate (MC) の GTP で取得した反応液の MALDI-TOF-MS 分析を駆使し、停止反応のメカニズムについて詳細に調査した。重合実験は、生成物および中間体の観測を容易にするため、開始剤に対するモノマーの仕込み比率を減らし、また停止反応が頻発するように比較的高温条件の 20 °C で実施した。Figure 2-4(a) に取得した反応混合物の MALDI-TOF-MS 分析結果を示す。MALDI-TOF-MS スペクトルでは、シリーズ A~E の 5 つのマスイオンのピークセットを観測することができ、いずれピークセットにおいてもマスイオンの間隔は MC の分子量に相当する $m/z = 100$ であることから、MC の重合物であることが確認された。そして詳細な解析の結果、シリーズ A は $(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})]\text{C}-(\text{MC})_{n-1}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{HC}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OSiMe}_3)$ に相当する構造式を有するポリマーであることが分かった。また、シリーズ B のポリマーは構造式 $(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})]\text{C}-(\text{MC})_n-\text{H}$ を有していた。すなわち、シリーズ A は、シリルケテンアセタール構造を末端に有するリニアなリビングポリマーであり、シリーズ B はシリーズ A のリビング末端がプロトン化されて失活したリニアなポリマーであると考えられた。一方、メジャー成分として確認されたのはシリーズ E のポリマーであり、Figure 2-4(b) に示すように末端に環構造を有していた。すなわち、シリーズ E はリニアなリビングポリマー(シリーズ A)において環化反応が進行することで形成されたと考えられた。そして、その中間体としてシリーズ C やシリーズ D のポリマーを観測することもできた。

これらの結果から、環化反応はプロトン性化合物の MeOH や Me_3SiOH のようなアルコールの生成を伴って進行し、系中で生成したこれらアルコールが即座にリニアなリビングポリマー末端と反応することで、リビングポリマーは失活したと考えられた。つまり、このアルコール生成がリニアなポリマーが存在するにも関わらず、未消費モノマーが残った状態で重合が停止してしまう要因であると考えられた。

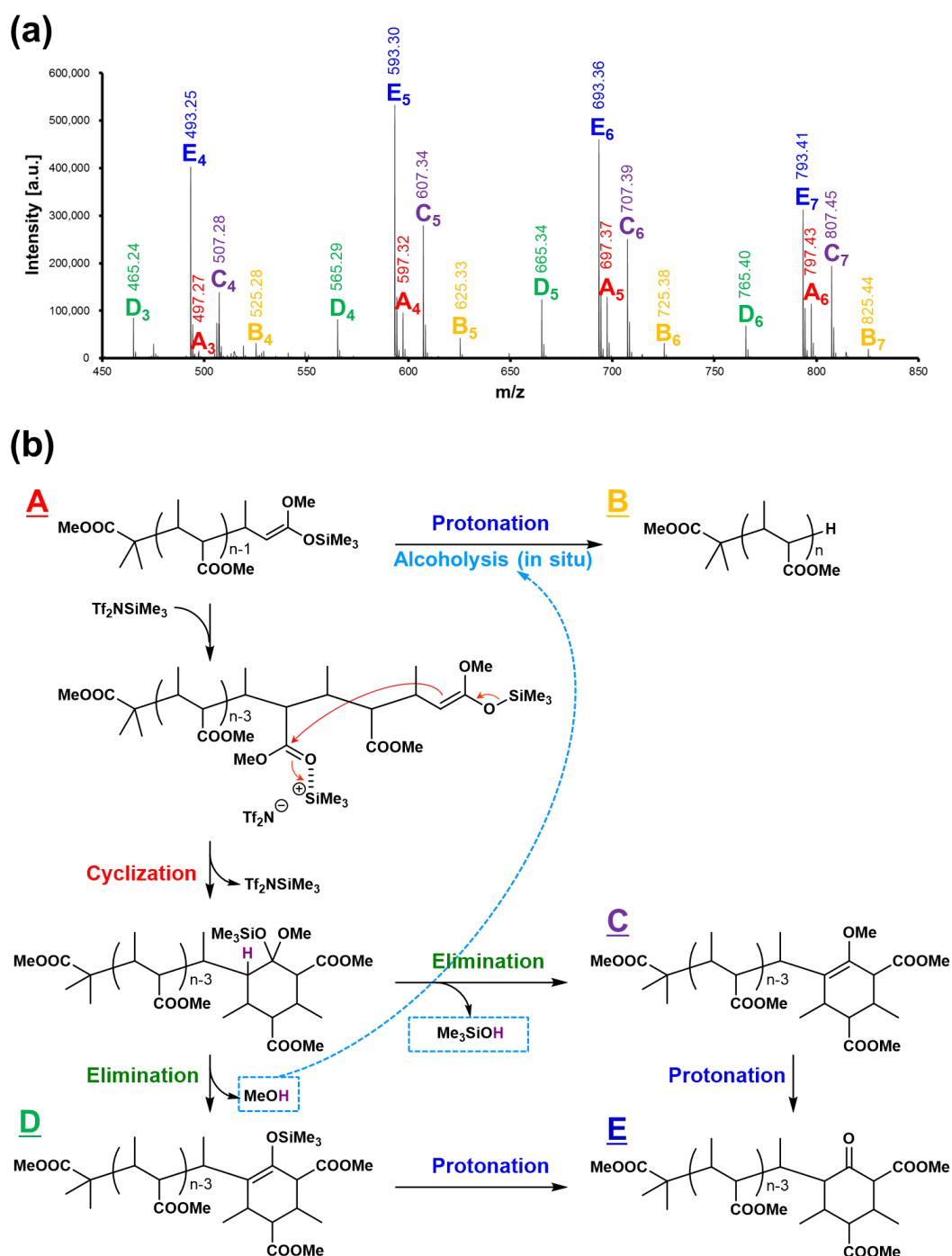


Figure 2-4. MALDI-TOF-MS analysis of the reaction mixture in the GTP of MC.

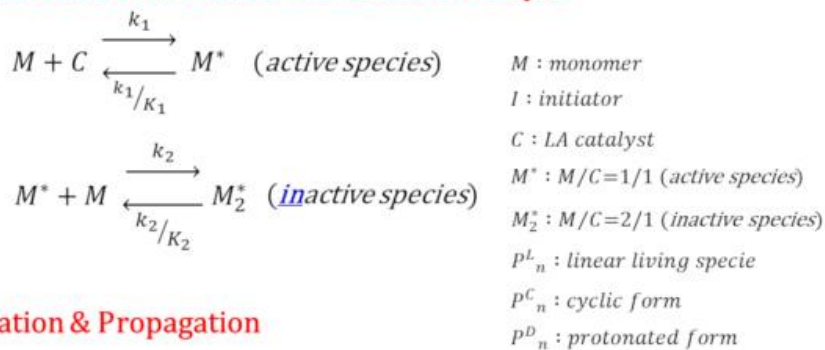
(a) MALDI-TOF-MS spectrum measured using dithranol as the matrix and CF_3COONa as the ionizing agent. The polymerization was performed at a feed ratio of $[\text{MC}]_0/[\text{Me}^3\text{SKA}]_0/[\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3]_0 = 3/1/0.03$ ($[\text{MC}]_0 = 1.7 \text{ M}$), in CH_2Cl_2 at 20°C for 24 h.

(b) Proposed scheme of termination reactions predicted from the products and intermediates observed in the MALDI-TOF-MS spectrum.

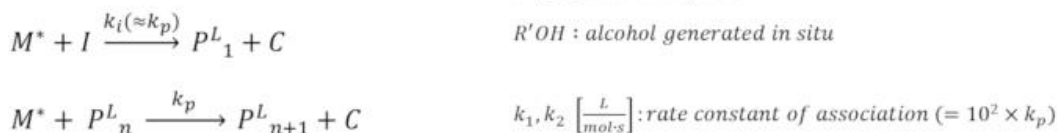
2.2.5 Kinetic modeling

これまでの検討結果を基に、silicon LA を用いた alkyl crotonate の GTP に関する素反応を **Scheme 2-2** に提唱する。

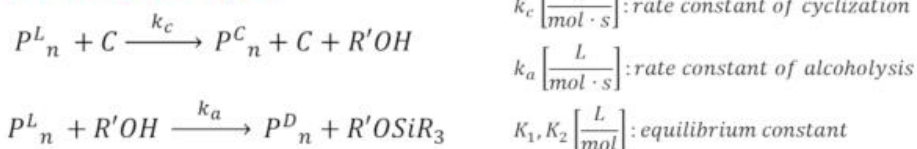
Equilibrium between monomer and LA catalyst



Initiation & Propagation



Cyclization & Alcoholysis



Scheme 2-2. Elementary reactions in the GTP system of an alkyl crotonate using a silicon LA.

The definition of the rate constants k_1 and k_2 for the equilibrium between the monomer and silicon LA catalyst, the rate constant k_i for initiation, the rate constant k_p for propagation, the rate constant k_c for cyclization, the rate constant k_a for alcoholysis, and the equilibrium constants K_1 and K_2 for the equilibrium between the monomer and silicon LA catalyst are shown.

Scheme 2-2 では、モノマー(M)と silicon LA 触媒(C)の間の平衡に関しては、モノマー(M)は反応速度定数 k_1 で silicon LA 触媒(C)に配位し active species (M^*)が生成する。この時の逆反応の反応速度定数は、平衡定数 K_1 を用いて k_1/K_1 で表した。本研究では、特徴的な点として、active species (M^*)にさらに 1 分子のモノマー(M)が配位することで、活性化度合いの低下した inactive species (M_2^*)が生成する 2 段階目の平衡を導入した。そして 2 段階目の平衡に関しては、正反応の反応速度定数、および平衡定数をそれぞれ k_2 、 K_2 と表した。

開始反応、あるいは伸長反応は active species (M^*)が開始剤(I)、もしくはリニアナリビングポリマー(P_n^L)と反応することで進行する。この時、開始剤(I)とリニアナリビングポリマー(P_n^L)の末端は構造が類似しており同等の反応性を有すると考えられるため、両反応における反応速度定数は k_p で表し簡略化した。

Silicon LA 触媒(C)の存在下での停止反応に関しては、リニアナリビングポリマー(P_n^L)がアルコール($R'OH$)の生成を伴って環化反応を起こし、末端に環構造を有するポリマー(P_n^C)が形成される。この時の環化反応の反応速度定数を k_c と表した。さらに、生成したアルコール($R'OH$)は、リニアナリビングポリマー(P_n^L)と即座に反応することで不活性化されたポリマー(P_n^D)へと変換される。この時の反応速度定数を k_a と表した。なお本研究では、 k_1 、 k_2 については、重合反応よりも十分に早いと仮定し、 $k^1 = k_2 = 10^2 \times k_p$ と定義した。

Scheme 2-2 をもとに、各成分についての反応速度式を、反応時間(t (s))を用いて、以下式(Eq. (1)–(7))のように表現した。

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_1[M][C] + \frac{k_1}{K_1}[M^*] - k_2[M][M^*] + \frac{k_2}{K_2}[M_2^*], \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M^*]}{dt} = & -k_p[M^*][P_n^L] - \left(-k_1[M][C] + \frac{k_1}{K_1}[M^*]\right) + \left(-k_2[M][M^*] + \frac{k_2}{K_2}[M_2^*]\right) - \\ & \alpha k_p[M^*][P_n^C], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{d[M_2^*]}{dt} = k_2[M][M^*] - \frac{k_2}{K_2}[M_2^*], \quad (3)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_1[M][C] + \frac{k_1}{K_1}[M^*] + k_p[M^*][P_n^L], \quad (4)$$

$$\frac{d[P_n^L]}{dt} = -k_c[P_n^L][C] - k_a[P_n^L][R'OH] + \alpha k_p[M^*][P_n^C], \quad (5)$$

$$\frac{d[P_n^C]}{dt} = k_c[P_n^L][C] - \alpha k_p[M^*][P_n^C], \quad (6)$$

$$\frac{d[R'OH]}{dt} = k_c[P_n^L][C] - k_a[P_n^L][R'OH]. \quad (7)$$

ここで α は、リニアなりビングポリマー(P_n^L)にの伸長反応に対する環化したポリマー(P_n^C)の伸長反応の反応速度定数の相対値を表すが、本研究では、 $\alpha = 0$ と仮定した。以上のように構成される 7 つの常微分方程式を数値解析的に解くことで導出される、時間 t (s)の時の $[M]$ 、 $[M^*]$ 、 $[M_2^*]$ を用いることで、以下式(Eq. (8))のように、時間 t (s)の時のポリマーへと変換されたモノマー転化率(x (%))を計算することができる。

$$x(\%) = 100 \left(1 - \frac{[M] + [M^*] + 2[M_2^*]}{[M]_0} \right) \quad (8)$$

次に、Mathcad ソフトウェアを用いて、AdamsBDF curve-fitting 解析を実施した。解析では、Table 2-1 に要約したモノマー転化率の実験データとシミュレーションによるモノマー転化率の計算値がうまく合致するように、Scheme 2-2 に示した速度パラメータ(k_p , k_c , k_a , K_1 , および K_2)を最適化した。Figure 2-5 に、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下で silicon LA 触媒として $\text{Ti}_2\text{NSiMe}_3$ を、開始剤として Me_3SKA を用いて実施した EC の GTP における実験値と計算値のフィッティング結果を示す。

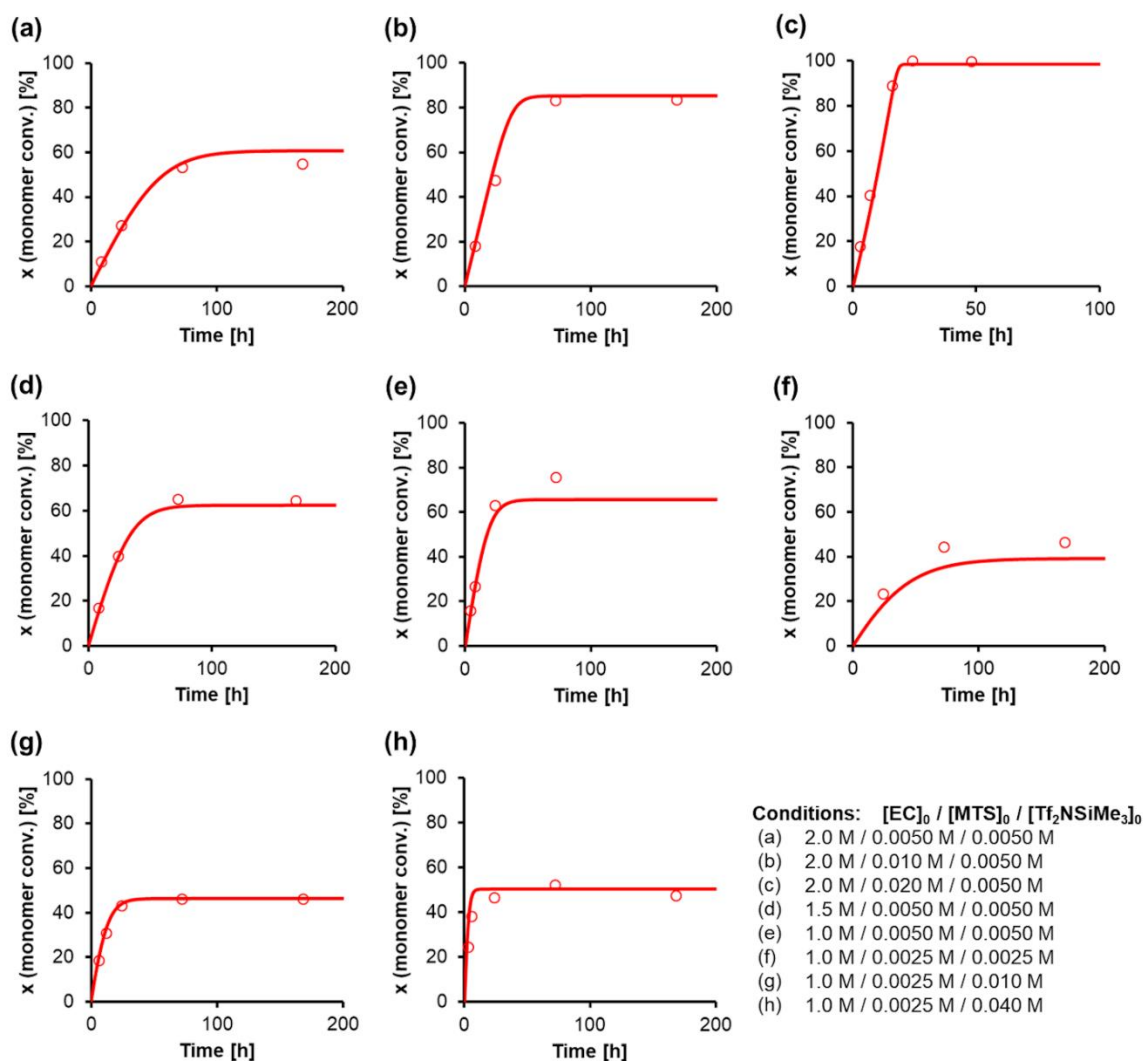


Figure 2-5. Curve-fitting calculations for the GTP of EC using Me_3SKA as the initiator and $\text{Ti}_2\text{NSiMe}_3$ as the catalyst in CH_2Cl_2 at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The symbols represent the experimental data, and the lines represent the simulation results. The experimental data correspond to (a) entries 1–4, (b) entries 5–8, (c) entries 9–14, (d) entries 15–18, (e) entries 19–22, (f) entries 23–25, (g) entries 26–30, and (h) entries 31–35 in Table 2-1.

Figure 2-5 にみられるように、本研究において構築した反応速度モデルは、実験結果をうまく再現するものであり、未消費のモノマーが残存しているにも関わらず、重合が停止することをうまく説明できるものであった。**Table 2-2** に、最適化した速度パラメータをまとめた。代表的な結果は、伸長反応に関する反応速度定数(k_p)が $0.94 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、環化反応に関する反応速度定数(k_c)が $1.70 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

Table 2-2. Estimated kinetic parameters (k_p , k_c , k_a , K_1 , and K_2) of the GTP of EC using $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}_3\text{SKA}$ at -40°C

kinetic parameter		unit	value
propagation	k_p	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.94
cyclization	k_c	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.70
alcoholysis	k_a	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.01
1st equilibrium	K_1	L mol^{-1}	630
2nd equilibrium	K_2	L mol^{-1}	1.4

2.2.6 温度効果

次に、伸長反応、環化反応、アルコールシスにおける活性化エネルギー(E_p 、 E_c 、および E_a)と M^* 、および M_2^* 形成平衡における標準エンタルピー変化(ΔH_1 、および ΔH_2)の推算を検討した。これらの速度パラメータを確認するために、 $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ と $^{\text{Me}^3}\text{SKA}$ を用いた EC の GTP 重合実験を様々な温度条件($-10\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 、および $-30\text{ }^\circ\text{C}$)にて実施した。**Table 2-3** に様々な温度条件下でのモノマー転化率を要約する。**Table 2-3** に示されるように、重合温度が高くなるにつれて、より低いモノマー最終転化率で重合は停止した。例えば、 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ でのモノマー最終転化率は 26% と非常に低く (entry 14, **Table 2-3**)、この結果は、重合温度が高くなるほど伸長反応よりも環化反応がより加速することを示唆している。

Table 2-3. Results of EC polymerization using $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/^{\text{Me}^3}\text{SKA}$ at various temperatures^a

Entry	Temperature	Time	Conv. ^b	M_n^c	$\bar{D}^c$
	$^\circ\text{C}$	h	%	g mol^{-1}	M_w/M_n
1	-30	8	17.8	20,100	1.16
2		24	36.6	45,300	1.18
3		48	41.3	51,400	1.24
4		72	41.3	51,400	1.24
5	-20	2.5	10.9	11,900	1.17
6		5	18.4	21,200	1.18
7		10	27.7	33,200	1.23
8		24	32.6	38,900	1.32
9	-10	72	32.3	39,100	1.31
10		2.5	14.7	17,500	1.21
11		5	22.3	27,100	1.26
12		10	24.9	30,700	1.32
13		24	25.7	31,100	1.33
14		72	25.6	31,600	1.32

^aPerformed on an aluminum block in an argon atmosphere. CH_2Cl_2 was used as the reaction solvent.

The conditions were as follows: $[\text{EC}]_0 = 2.0\text{ M}$, $[^{\text{Me}^3}\text{SKA}]_0 = 0.0050\text{ M}$, and $[\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3]_0 = 0.0050\text{ M}$.

^bMonomer conversion was calculated from the sum of the weights of the hexane-insoluble and hexane-soluble parts.

^cNumber-averaged molecular weight (M_n) and dispersity ($\bar{D}$) were determined using conventional GPC against PSt standards in CHCl_3 .

次に、Mathcad ソフトウェアを用い、Table 2-2 で要約した $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ における速度パラメータを使って AdamsBDF curve-fitting 解析を実施した。なお、温度 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の時の反応速度定数(k_{-40})を用いることで、Arrhenius 式に則って、温度 T の時の反応速度定数(k_T)は、温度 T の時の活性化エネルギー(E_T)と気体定数(R)を使って、 $k_T = k_{-40}\exp[(E_T/R)\{(1/-40\text{ }^{\circ}\text{C})-(1/T)\}]$ と表すことができる。また、温度 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の時の平衡定数(K_{-40})を用いることで、van't Hoff 式に則って、温度 T の時の平衡定数(K_T)は、 $K_T = \exp[(\Delta H/R)\{(1/-40\text{ }^{\circ}\text{C})-(1/T)\} + \ln(K_{-40})]$ と表すことができる。この時 ΔH はその平衡における標準エンタルピー変化を表す。

したがって、解析では、Table 2-3 に要約したモノマー転化率の実験データとシミュレーションによるモノマー転化率の計算値がうまく合致するように、速度パラメータとして各反応の活性化エネルギー(E_p 、 E_c 、および E_a)と各平衡の標準エンタルピー変化(ΔH_1 、および ΔH_2)を最適化した。Figure 2-6 に、様々な温度条件下で silicon LA 触媒として $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ を、開始剤として Me^3SKA を用いて実施した EC の GTP における実験値と計算値のフィッティング結果を示す。

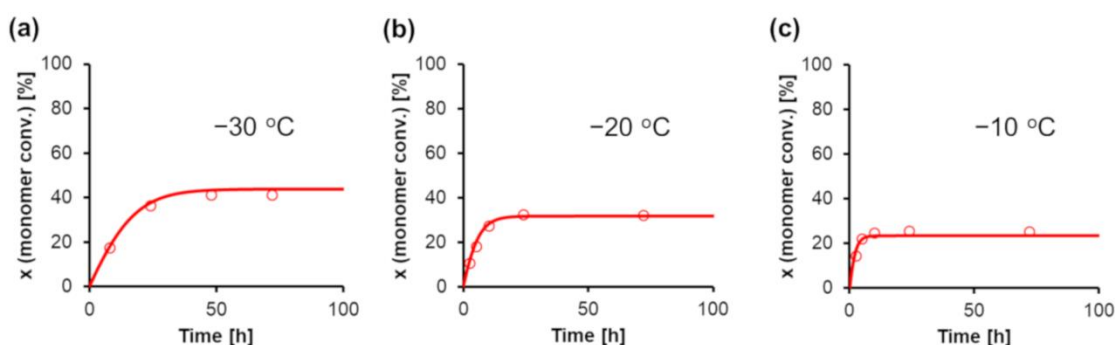


Figure 2-6. Curve-fitting calculations for the GTP of EC using Me^3SKA as the initiator and $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ as the catalyst in CH_2Cl_2 at various temperatures (a: $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, b: $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, c: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$).

The conditions are as follows: $[\text{EC}]_0 = 2.0\text{ M}$, $[\text{Me}^3\text{SKA}]_0 = 0.0050\text{ M}$, and $[\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3]_0 = 0.0050\text{ M}$. The symbols represent experimental data, and the lines represent simulation results. The experimental data correspond to (a) entries 1–4, (b) entries 5–9, and (c) entries 10–14 in Table 2-3.

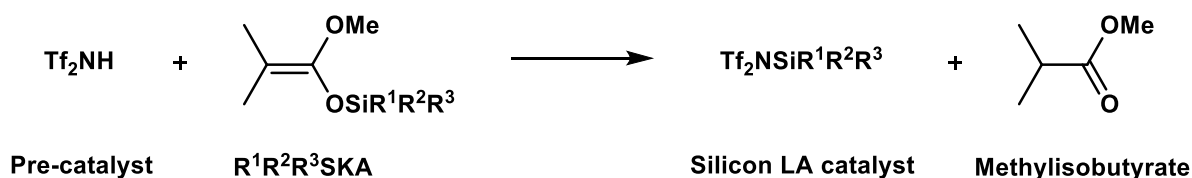
Table 2-4 に、最適化した速度パラメータをまとめた。代表的な結果は、伸長反応に関する活性化エネルギー(E_p)が 28.6 kJ mol^{-1} 、環化反応に関する活性化エネルギー(E_c)が 37.8 kJ mol^{-1} であった。この結果は、重合温度が高くなるにつれて伸長反応に対する環化反応の反応速度定数の相対比率が大きくなることを示唆している。このように、本研究で構築した速度モデルは、実際の重合挙動について説得力をもって説明することができるものであった。

Table 2-4. Estimated kinetic parameters (E_p , E_c , E_a , ΔH_1 , and ΔH_2) for the GTP of EC using $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}_3\text{SKA}$

kinetic parameter		unit	value
propagation	E_p	kJ mol^{-1}	28.6
cyclization	E_c	kJ mol^{-1}	37.8
alcoholysis	E_a	kJ mol^{-1}	29.8
1st equilibrium	ΔH_1	kJ mol^{-1}	-14.2
2nd equilibrium	ΔH_2	kJ mol^{-1}	-12.2

2.2.7 シリル置換基効果

Silicon LA 触媒、および開始剤のシリル置換基の効果を調査するため、様々な silicon LA 触媒($\text{Ti}_2\text{NSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$)、および対応する開始剤($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SKA}$)を用いて EC の GTP を実施した。本研究では、silicon LA 触媒と開始剤の組み合わせとして、 $\text{Ti}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$ 、 $\text{Ti}_2\text{NSi}^i\text{BuMe}_2/^i\text{BuMe}_2\text{SKA}$ 、および $\text{Ti}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/^i\text{Pr}_3\text{SKA}$ を選択し、各重合システムにおいて速度パラメータを調べた。本検討においては、**Scheme 2-3** に示すように、プレ触媒として Ti_2NH を $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SKA}$ と反応させることで、系中で対応する silicon LA 触媒($\text{Ti}_2\text{NSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$)を発生させて触媒として使用したこと、また $\text{Ti}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/^i\text{Pr}_3\text{SKA}$ 重合系においてこれまで主に用いていた反応溶媒の CH_2Cl_2 (b.p. = 39.8 °C)よりも沸点が高い 1,2-dichloroethane (b.p. = 83.5 °C)を反応溶媒として使用した以外は、上述の $\text{Ti}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}^3\text{SKA}$ 重合システムに関して速度パラメータを導出した手順と同様に検討を進めた。**Table 2-5** に、各種条件で実施した EC の GTP のモノマー転化率を要約する。



Scheme 2-3. Generation of a silicon LA catalyst in situ

Table 2-5. Summarized data on the GTP of EC using silicon LA catalysts and SKAs having various trialkylsilyl moieties^a

Entry	^{R1R2R3} SKA	Tf ₂ NSiR ¹ R ² R ³	Temperature	[EC] ₀	[^{R1R2R3} SKA] ₀	[Tf ₂ NSiR ¹ R ² R ³] ₀	Time	Conv. ^b	<i>M</i> _n ^c	<i>D</i> ^e
			°C	M	M	M	h	%	g mol ⁻¹	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n
1	^{Et3} SKA	Tf ₂ NSiEt ₃	10	2.0	0.0050	0.0050	2	25.6	25,300	1.12
2							4	46.8	46,000	1.09
3							8	72.7	66,500	1.18
4							16	72.6	67,600	1.18
5				1.5	0.0050	0.0050	2	36.8	30,000	1.09
6							4	63.6	50,800	1.10
7							8	76.4	60,900	1.18
8							16	78.0	61,300	1.25
9				2.0	0.0050	0.0025	4	27.0	25,200	1.12
10							8	47.6	45,900	1.10
11							24	72.5	65,400	1.18
12							48	71.5	66,000	1.18
13				1.0	0.0025	0.0025	2	16.1	17,100	1.18
14							4	27.4	32,700	1.10
15							12	47.8	54,200	1.20
16							24	47.9	53,500	1.19
17			-40	2.0	0.0050	0.0050	8	7.8	6,800	1.31
18							24	20.0	20,400	1.20
19							72	53.0	56,300	1.13
20							168	100.0	99,800	1.23
21			-30	2.0	0.0050	0.0050	8	14.1	12,900	1.23
22							24	37.5	39,300	1.10
23							72	96.7	90,500	1.19
24							168	100.0	91,100	1.20
25			-20	2.0	0.0050	0.0050	8	23.8	23,600	1.14
26							24	68.6	64,800	1.10
27							48	100.0	94,200	1.19
28							72	100.0	93,800	1.20
29			-10	2.0	0.0050	0.0050	4	20.8	20,500	1.16
30							8	41.2	40,800	1.08
31							24	99.4	87,800	1.18
32							48	100.0	87,200	1.17
33			30	2.0	0.0050	0.0050	1	24.0	25,200	1.13
34							2	38.3	42,600	1.12
35							4	47.1	50,300	1.18
36							8	46.2	50,300	1.19

37	$t\text{BuMe}_2\text{SKA}$	$\text{TeNSi}^i\text{BuMe}_2$	30	2.0	0.0050	0.0050	1	23.0	22,300	1.15
38							2	41.8	39,800	1.17
39							4	70.9	66,100	1.16
40							8	88.6	79,500	1.25
41							16	89.3	79,800	1.23
42							24	88.9	84,700	1.23
43				1.5	0.0050	0.0050	1	34.0	26,000	1.11
44							2	63.4	46,800	1.10
45							4	95.9	57,500	1.21
46							8	96.1	60,800	1.18
47				2.0	0.0050	0.0025	2	23.9	21,800	1.21
48							4	44.7	39,400	1.12
49							8	73.5	62,700	1.17
50							16	86.0	71,600	1.24
51				1.0	0.0025	0.0025	4	47.8	50,900	1.09
52							8	65.2	69,800	1.15
53							16	67.2	62,500	1.24
54							24	65.0	60,800	1.25
55			0	2.0	0.0050	0.0050	8	39.3	40,000	1.20
56							16	69.0	70,600	1.23
57							24	100.0	72,700	1.39
58							48	100.0	82,500	1.39
59			15	2.0	0.0050	0.0050	3	36.1	35,500	1.13
60							6	67.3	61,800	1.15
61							12	100.0	85,700	1.23
62							24	100.0	78,400	1.23
63			37.5	2.0	0.0050	0.0050	1	27.8	22,700	1.35
64							2	48.4	47,400	1.13
65							4	70.7	66,900	1.20
66							8	72.0	64,700	1.22
67	$t\text{Pr}^2\text{SKA}$	$\text{TeNSi}^i\text{Pr}_3$	40	2.0	0.0050	0.0050	2	15.0	13,200	1.25
68							4	26.1	23,300	1.21
69							8	43.9	37,800	1.20
70							16	72.6	57,200	1.20
71							24	86.2	63,800	1.24
72							48	97.6	67,500	1.29
73							96	100.0	69,900	1.24
74				1.5	0.0050	0.0050	4	42.8	29,400	1.15
75							8	78.2	50,800	1.13
76							24	100.0	59,800	1.15
77							48	100.0	59,200	1.16

78		2.0	0.0050	0.0025	8	25.8	22,800	1.21
79					24	52.8	45,700	1.14
80					48	69.1	53,700	1.18
81					96	85.2	60,300	1.21
82		1.0	0.0025	0.0025	8	34.6	31,700	1.17
83					24	71.2	57,100	1.19
84					48	87.7	64,500	1.25
85					72	83.8	61,300	1.26
86	30	2.0	0.0050	0.0050	4	19.3	18,300	1.23
87					8	34.7	34,400	1.16
88					24	97.9	78,700	1.20
89					48	100.0	80,800	1.21
90					72	100.0	81,400	1.19
91					120	100.0	80,600	1.21
92	50	2.0	0.0050	0.0050	2	17.5	15,100	1.26
93					4	27.0	22,600	1.26
94					8	36.7	28,500	1.29
95					16	41.4	30,400	1.31
96					24	43.1	30,400	1.35
97					48	44.4	31,700	1.32
98	60	2.0	0.0050	0.0050	1	11.3	9,100	1.25
99					2	14.8	12,000	1.29
100					4	17.7	12,800	1.37
101					8	17.6	13,500	1.36
102					16	17.8	12,800	1.35

^aPerformed on an aluminum block in an argon atmosphere. The silicon LA catalyst was generated via the reaction of $R^{1R2R3}SKA$ and Tf_2NTH in situ. CH_2Cl_2 was used as the reaction solvent for entries 1–66; 1,2-dichloroethane was used as the reaction solvent for entries 67–102.

^bMonomer conversion was calculated from the sum of weights of hexane-insoluble and hexane-soluble parts.

^cNumber-averaged molecular weight (M_n) and dispersity (D) were determined using conventional GPC against PSt standards in $CHCl_3$. Small high-molecular-weight peaks (>106 g/mol), attributable to polymer aggregation, were present in the case of entries 39–42, 45, 46, 48–50, 53, 54, and 88–91 ($<5\%$); in the case of entries 60–62 ($<20\%$); and in the case of entries 55–58 ($<30\%$).

本研究における反応速度モデルは伸長反応と停止反応の両方を考慮しているため、モノマー転化率が重合途中で頭打ちになる条件で取得したデータを速度解析で使用することが望ましい。そこでまず、それぞれの silicon LA 触媒/開始剤の重合システムにおいて、モノマー転化率が 100%に到達しない適当な温度を基準温度(T_r)と設定し、 T_r での速度パラメータ(k_p 、 k_c 、 k_a 、 K_1 、および K_2)を推算した。なお、この時の各重合システムで設定した T_r は、 $\text{Ti}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$ 重合システムの場合 $T_r = 10^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ti}_2\text{NSi}^i\text{BuMe}_2/\text{BuMe}_2\text{SKA}$ 重合システムの場合 $T_r = 30^\circ\text{C}$ 、そして $\text{Ti}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/\text{Pr}^3\text{SKA}$ 重合システムの場合 $T_r = 40^\circ\text{C}$ であった。

AdamsBDF curve-fitting 解析では、Table 2-5 に要約した T_r 温度条件でのモノマー転化率の実験データとシミュレーションによるモノマー転化率の計算値がうまく合致するように、速度パラメータ(k_p 、 k_c 、 k_a 、 K_1 、および K_2)を最適化した。Figure 2-7、Figure 2-8、および Figure 2-9 に示したフィッティング結果のとおり、いずれの重合システムにおいても実験結果を良く再現することができた。また、最適化した速度パラメータを Table 2-6 に示す。

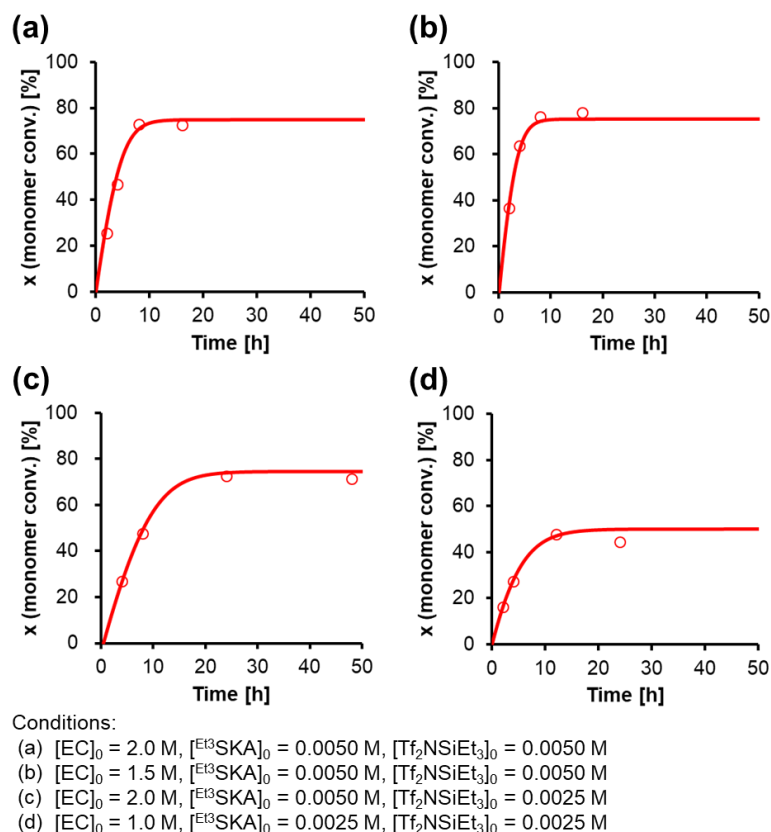


Figure 2-7. Curve fittings for the GTP of EC using $\text{Ti}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$ at T_r (10°C).

The symbols represent the experimental data, and the lines represent the simulation results. The experimental data correspond to (a) entries 1–4, (b) entries 5–8, (c) entries 9–12, and (d) entries 13–16 in Table 2-5.

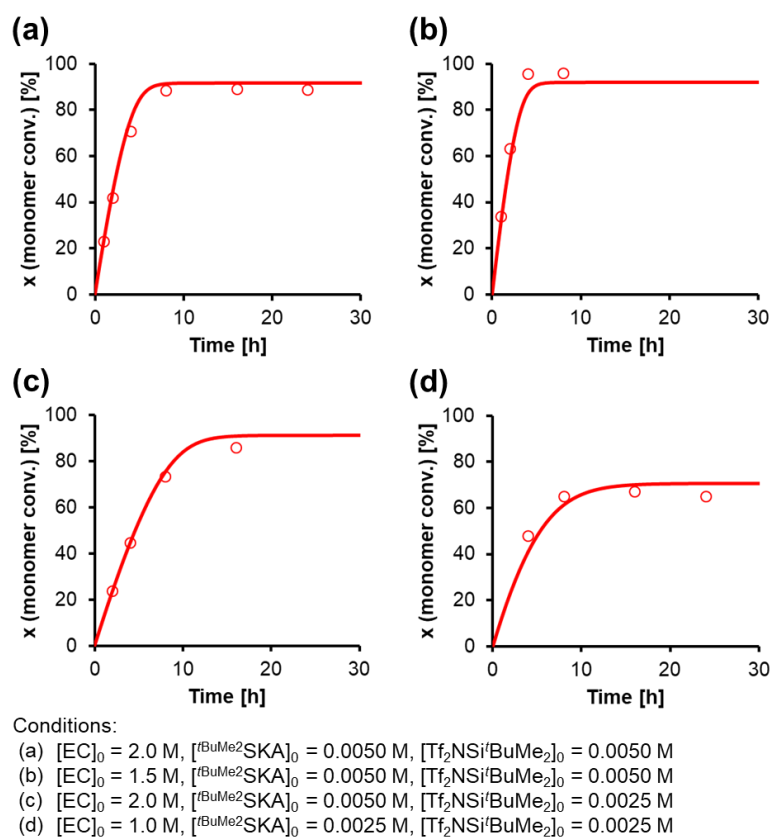


Figure 2-8. Curve fittings for the GTP of EC using $Tf_2NSi^t\text{BuMe}_2/t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ at T_r (30 °C).

The symbols represent the experimental data, and the lines represent the simulation results. The experimental data correspond to (a) entries 37–42, (b) entries 43–46, (c) entries 47–50, and (d) entries 51–54 in **Table 2-5**.

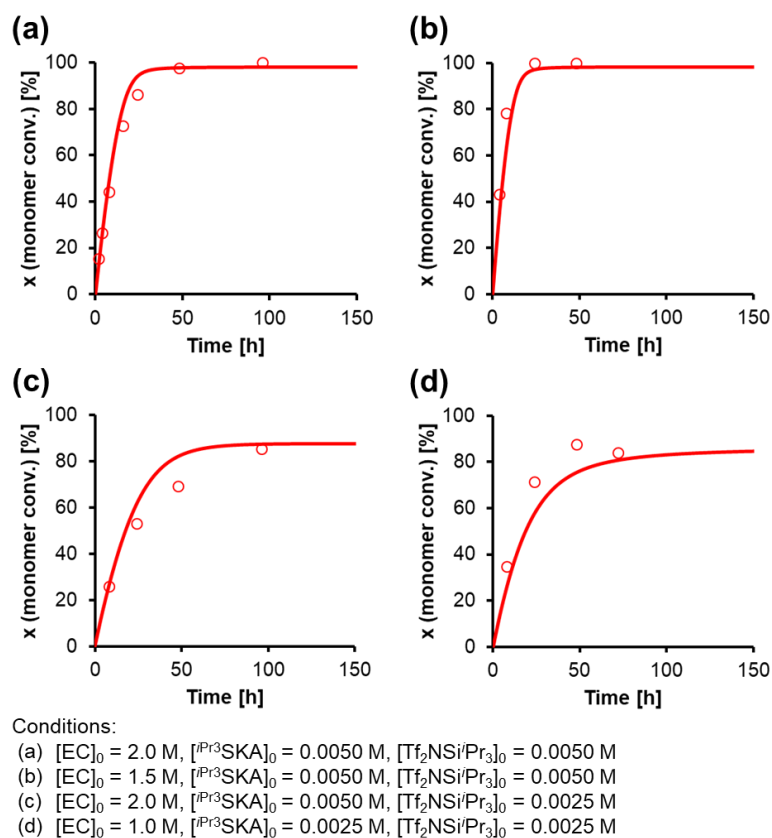


Figure 2-9. Curve fittings for the GTP of EC using Tf_2NSiPr_3/iPr_3SKA at T_r (40 °C). The symbols represent the experimental data, and the lines represent the simulation results. The experimental data correspond to (a) entries 67–73, (b) entries 74–77, (c) entries 78–81, and (d) entries 82–85 in Table 2-5.

Table 2-6. Estimated kinetic parameters (k_p , k_c , k_a , K_1 , and K_2) for the GTP of EC using silicon LA catalysts and SKAs having various trialkylsilyl moieties at T_r

			Tf_2NSiEt_3/Et_3SKA	$Tf_2NSi^tBuMe_2/tBuMe_2SKA$	$Tf_2NSi^iPr_3/iPr_3SKA^a$
			($T_r = 10 \text{ } ^\circ\text{C}$)	($T_r = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$)	($T_r = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$)
propagation	k_p	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4.49	6.20	1.80
cyclization	k_c	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1.08	0.53	0.16
alcoholysis	k_a	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.45	0.45	0.10
1st equilibrium	K_1	L mol^{-1}	130	81	71
2nd equilibrium	K_2	L mol^{-1}	0.11	0.07	0.07

^aThe parameter α was set to 0.1 in the case of $Tf_2NSi^iPr_3/iPr_3SKA$.

次に、各重合システムに関して、伸長反応、環化反応、アルコールシスの活性化エネルギー(E_p 、 E_c 、および E_a)と M^* 、 M_2^* 形成平衡における標準エンタルピー変化(ΔH_1 、 ΔH_2)の推算を検討した。上記パラメータの推算は、 T_r 温度条件において最適化した速度定数、及び平衡定数、さらに各温度条件で取得したモノマー転化率データ(entries 1–4 and 17–36 in **Table 2-5** for $\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$, entries 37–42 and 55–66 in **Table 2-5** as for $\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{BuMe}_2/\text{tBuMe}_2\text{SKA}$, and entries 67–73 and 86–102 in **Table 2-5** as for $\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/\text{iPr}^3\text{SKA}$)を使用して、上述と同様のアプローチで実施した。**Figure 2-10**、**Figure 2-11**、および **Figure 2-12** に示したフィッティング結果のとおり、いずれの重合システムにおいても実験結果を良く再現することができた。また、最適化した速度パラメータは **Table 2-7** に示す。

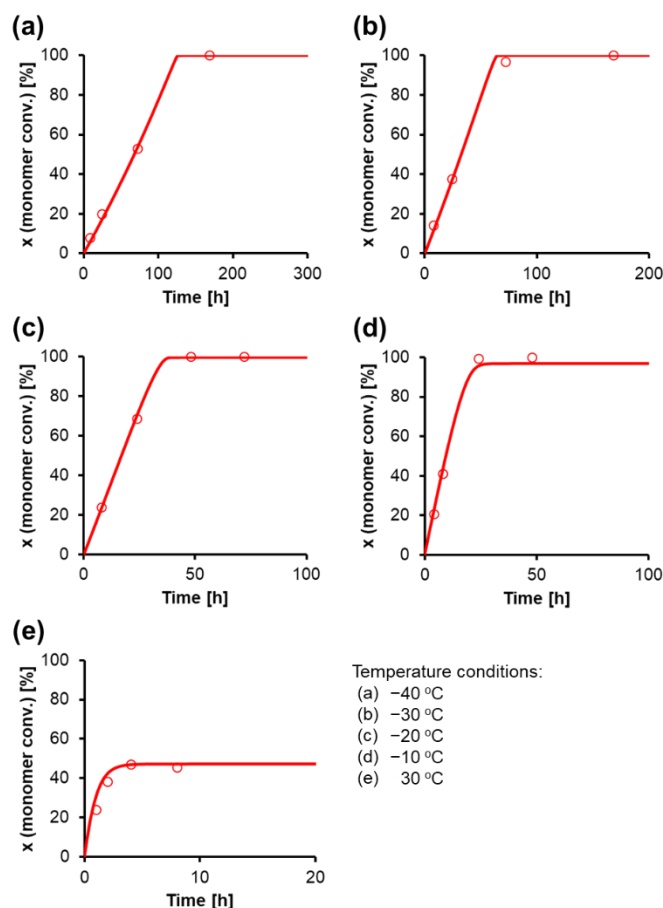


Figure 2-10. Curve fittings for the GTP of EC using $\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$ at various temperatures.

The conditions are as follows: $[\text{EC}]_0 = 2.0\text{ M}$, $[\text{Et}^3\text{SKA}]_0 = 0.0050\text{ M}$, and $[\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3]_0 = 0.0050\text{ M}$. The symbols represent the experimental data, and the lines represent the simulations. The experimental data correspond to (a) entries 17–20, (b) entries 21–24, (c) entries 25–28, (d) entries 29–32, and (e) entries 33–36 in **Table 2-5**.

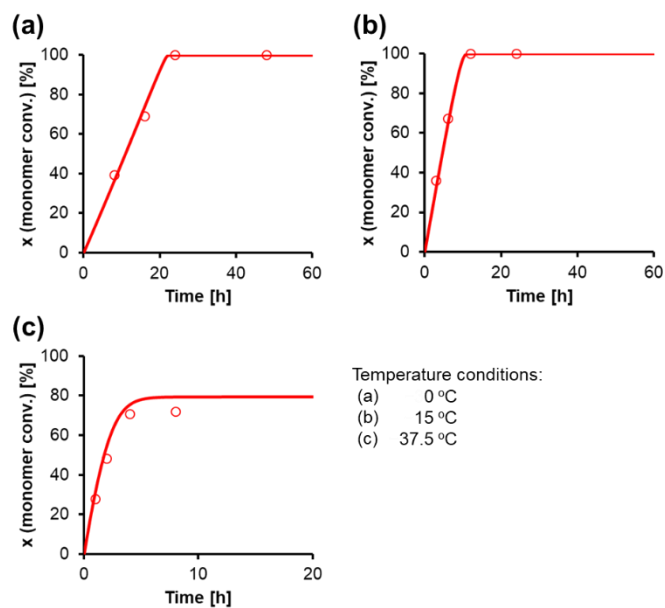


Figure 2-11. Curve fittings for the GTP of EC using $\text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2/t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ at various temperatures.

The conditions are as follows: $[\text{EC}]_0 = 2.0 \text{ M}$, $[t\text{BuMe}_2\text{SKA}]_0 = 0.0050 \text{ M}$, and $[\text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2]_0 = 0.0050 \text{ M}$. The symbols represent the experimental data, and the lines represent the simulation results. The experimental data correspond to (a) entries 55–58, (b) entries 59–62, and (c) entries 63–66 in **Table 2-5**.

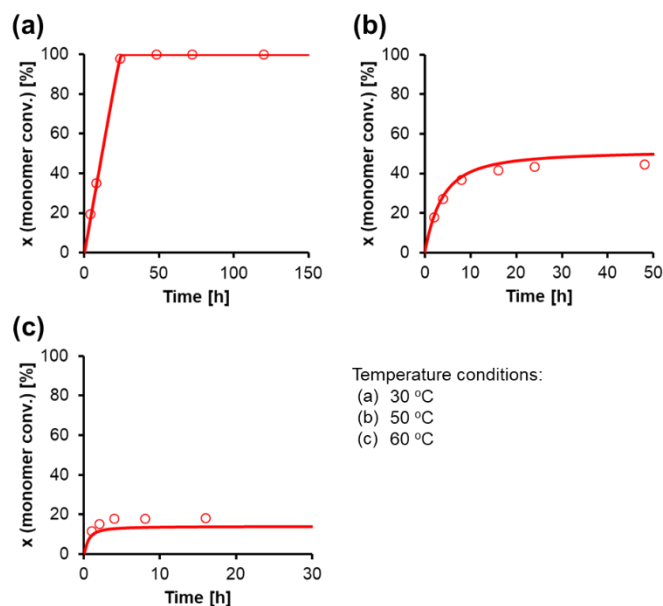


Figure 2-12. Curve fittings for the GTP of EC using $\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/\text{SKA}$ at various temperatures.

The conditions are as follows: $[\text{EC}]_0 = 2.0\text{M}$, $[\text{SKA}]_0 = 0.0050\text{M}$, and $[\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3]_0 = 0.0050\text{M}$. The symbols represent the experimental data, and the lines represent the simulation results. The experimental data correspond to (a) entries 86–91, (b) entries 92–97, and (c) entries 98–102 in Table 2-5.

Table 2-7. Estimated kinetic parameters (E_p , E_c , E_a , ΔH_1 , and ΔH_2) for the GTP of EC using silicon LA catalysts and SKAs having various trialkylsilyl moieties

			$\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3$	$\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{BuMe}_2$	$\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3$
			$/\text{Et}_3\text{SKA}$	$/i\text{BuMe}_2\text{SKA}$	$/i\text{Pr}_3\text{SKA}^a$
propagation	E_p	kJ mol^{-1}	31.7	37.4	40.0
cyclization	E_c	kJ mol^{-1}	45.7	69.7	168.7
alcoholysis	E_a	kJ mol^{-1}	29.2	30.5	34.8
1st equilibrium	ΔH_1	kJ mol^{-1}	−13.6	−14.0	−14.7
2nd equilibrium	ΔH_2	kJ mol^{-1}	−12.2	−11.6	−9.6

^aThe parameter α was set to 0.1 in the case of $\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/\text{SKA}$.

Figure 2-13 には、 $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}^3\text{SKA}$ 重合システムで推算した E_p 、 E_c の値に対する $\text{Tf}_2\text{NSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3/\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SKA}$ 重合システムの E_p 、 E_c の値の相対比較を行ったグラフを示す。**Figure 2-13** から明らかなように、いずれの重合システムにおいても環化反応の活性化エネルギーは伸長反応の活性化エネルギーよりも大きく、重合温度が高くなるにつれて環化反応が伸長反応よりも加速することを示している。さらに、これら両方の活性化エネルギーは、 $\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/\text{Pr}^3\text{SKA} > \text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2/\text{BuMe}_2\text{SKA} > \text{Tf}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA} > \text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}^3\text{SKA}$ の序列で大きくなることが確認された。過去に、トリアルキルシリル基の立体障害は、 $i\text{Pr}_3\text{Si} > t\text{BuMe}_2\text{Si} > \text{Et}_3\text{Si} > \text{Me}_3\text{Si}$ の序列で大きくなることが報告されていることから、この結果は、silicon LA 触媒および開始剤のトリアルキルシリル基の立体障害が伸長反応と停止反応の両方に影響を与えることが示唆された^{20,21}。特筆すべきは、**Figure 2-13** にみられるように、このようなトリアルキルシリル基の立体効果が伸長反応よりも環化反応に対して強く影響している点であり、トリアルキルシリル基を変化させることが、任意の温度範囲で環化停止反応よりも伸長反応を優先させる効果的な方策と考えられた。実際、初期の仕込み濃度を $[\text{EC}]_0 = 2.0 \text{ M}$ 、 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SKA}]_0 = 0.0050 \text{ M}$ 、および $[\text{Tf}_2\text{NSiR}^1\text{R}^2\text{R}^3]_0 = 0.0050 \text{ M}$ に固定した場合、 $\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$ 重合システムではモノマーをフルコンバートさせるのに -10°C の低温条件が必要であるのに対して (entry 32, **Table 2-5**)、 $\text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2/\text{BuMe}_2\text{SKA}$ 重合システムでは 15°C (entries 61 and 62, **Table 2-5**)、 $\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/\text{Pr}^3\text{SKA}$ 重合システムでは 40°C (entry 73, **Table 2-5**) と、より高温でフルコンバートさせることができる。一方、立体効果が小さい $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}^3\text{SKA}$ 重合システムでは、 -40°C の低温条件下でもモノマーをフルコンバートさせることができなかった (entry 4, **Table 2-5**)。

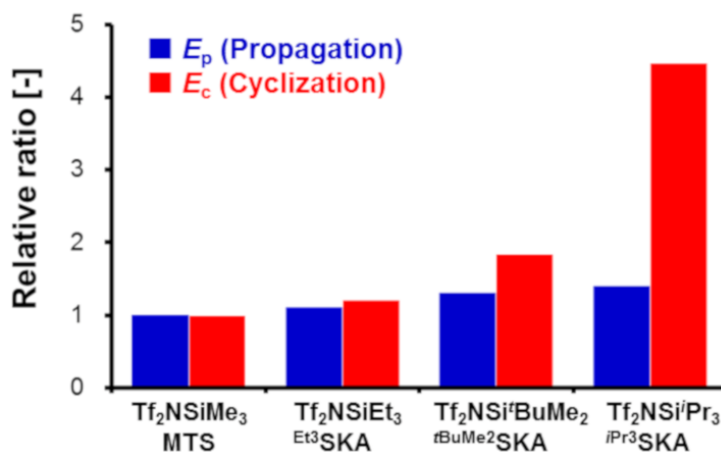


Figure 2-13. Comparison of E_p and E_c for each trialkylsilyl moiety system with those for $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}^3\text{SKA}$ system.

The blue bars show the relative values of E_p , and the red bars show the relative values of E_c versus the case of $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}^3\text{SKA}$.

2.3 結論

本章では、alkyl crotonat の GTP において、伸長反応と停止反応の両方を考慮した反応速度モデルの構築に初めて成功した。構築した反応速度モデルでは、モノマーと silicon LA 触媒の間の平衡に関して新しいコンセプトを導入し、silicon LA 触媒 1 分子に対して、2 分子のモノマーが配位することで、inactive species を形成することを提唱した。さらに、反応混合物の MALDI-TOF-MS 分析から、停止反応はリビング末端が関与する環化反応に加えて、その際に生成するアルコールの作用によっても系中でリビングポリマーの失活が起こっていることを明らかにした。

構築した反応速度モデルは、重合の挙動を良く再現するものであり、高い精度を有するものであった。加えて、silicon LA 触媒、および開始剤のトリアルキルシリル基の立体効果は、特に伸長反応、環化反応に強く影響を与えるとともに、両反応の速度のバランスを調整するのに有効な方策であることを明らかにした。すなわち、silicon LA 触媒、および開始剤のトリアルキルシリル基の立体障害によって、環化停止反応を抑制し、伸長反応を優先させることができ、温和な条件下で効率的に高分子量化できる手法を見出すことができた。

2.4 参考文献

- [1] Weissermel, K., and Arpe, H. J. *Industrial Organic Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim (2003).
- [2] Blumenstein, J., Albert, J., Schulz, R. P., and Kohlpaintner, C. *Crotonaldehyde and Crotonic Acid*. in *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim (2015).
- [3] Miller, M. L., and Skogman, J. Polymerization of *tert*-butyl crotonate. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* 2, 4551–4558 (1964).
- [4] Makimoto, T., Tanabe, K., and Tsuruta, T. Anionic polymerization of methyl crotonate *Makromol. Chem.* 99, 279–281 (1966).
- [5] Tsuruta, T., Makimoto, T., and Miyazako, T. Reaction modes and polymerization of crotonic esters with lithium aluminum hydride. *Makromol. Chem.* 103, 128–139 (1967).
- [6] Graham, R. K., Moore, J. E., and Powell, J. A. Preparation and properties of polymers of secondary alkyl crotonates and related monomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 1797–1805 (1967).
- [7] Tsuruta, T., Makimoto, T., and Tanabe, K. Anionic polymerization of β -substituted acrylic esters. *Makromol. Chem.* 114, 182–200 (1968).
- [8] Takenaka, Y., and Abe, H. Group-transfer polymerization of various crotonates using organic acid catalysts. *Macromolecules* 52, 4052–4058 (2019).
- [9] Takenaka, Y., and Abe, H. JP Patent 6,342,699 (2018).
- [10] Matyjaszewski, K., and Tsarevsky, N. V. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 6513–6533, (2014).
- [11] Treat, N. J., Sprafke, H., Kramer, J. W., Clark, P. G., Barton, B. E., Alaniz, J. R., Fors, B. P., and Hawker, C. J. Metal-free atom transfer radical polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 16096–16101 (2014).
- [12] Brittain, W. J., and Dicker, I. B. Termination in group transfer polymerization. *Macromolecules* 22, 1054–1057 (1989).
- [13] Brittain, W. J., and Dicker, I. B. Termination processes in group transfer polymerization. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67, 373–386 (1993).
- [14] Takata, K., Fuchise, K., Chen, Y., Satoh, T., and Kakuchi, T. Controlled polymerization of methyl acrylate for high-molecular-weight polymers by pentafluorophenylbis(triflyl)methane-promoted group transfer polymerization using triisopropylsilyl ketene acetal. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 50, 3560–3566 (2012).
- [15] Ute, K., Tarao, T., Nakao, S., and Kitayama, T. Preparation and properties of

- disyndiotactic poly(alkyl crotonate)s. *Polymer* 44, 7869–7874 (2003)..
- [16] Zheng, A., Su, L., Li, Z., Zou, G., Xu, X., and Guan, Y. Synthesis of poly(*n*-hexyl methacrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate) via anionic polymerization with *t*-BuOK as the initiator at ambient temperature. *RSC Adv.* 7, 53996–54001 (2017).
- [17] Li, Z., Chen, J., Zou, G., Zhang, T., Wei, D., Xu, X., Guan, Y., and Zheng, A. Anionic living polymerization of alkyl methacrylate at ambient temperature and its mechanism research. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 57, 1130–1139 (2019).
- [18] Chuit, C., Corriu, R. J. P., Reye, C., and Young, J. C. Reactivity of penta- and hexacoordinate silicon compounds and their role as reaction intermediates. *Chem. Rev.* 93, 1371–1448 (1993).
- [19] Voronkov, M. G., Zel'bst, E. A., Katkevich, Y. V., Kashaev, A. A., Fundamenskii, V. S., Bolgova, Y. I., Trofimova, O. M., Chernov, N. F., Albanov, A. I., Baukov, Y. I., and Pestunovich, V. A. Stereoelectronic structure and alternating intramolecular coordination $O \rightarrow Si$ in *N*-(trifluorosilylmethyl)succinimide. *Dokl. Chem.* 402, 77–80 (2005).
- [20] Shimizu, N., Takesue, N., Yasuhara, S., and Inazu, T. Prediction of structural effects of trialkylsilyl groups on reactivity toward nucleophilic displacement at silicon. *Chem. Lett.* 22, 1807–1810 (1993).
- [21] Shimizu, N., Takesue, N., Yamamoto, A., Tsutsumi, T., Yasuhara, S., and Tsuno, Y. A. A quantitative scale for the structural effect on reactivity toward nucleophilic displacement at silicon. *Chem. Lett.* 21, 1263–1266 (1992).

第3章

超強酸性有機分子触媒による GTP で合成したクロトン酸ポリマーにおける
ジシンジオタクティシティと熱的特性

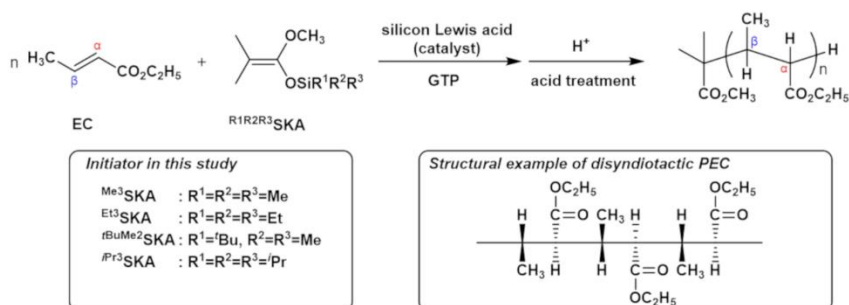
第3章

3.1 緒言

第1章で述べたように、crotonic monomerは β 置換アクリレート化合物であり1,2置換エチレンモノマーに分類されるため、このような化合物を付加重合して得られるポリマーは、主鎖骨格においてモノマー単位当たり2つの不斉炭素中心を有するジタクティック構造をとる。したがって、crotonic monomerから合成されるポリマーのジタクティック構造を高度に制御することができれば、その立体化学特性を活用した高機能高分子材料として様々な分野に展開できる可能性がある¹⁻⁵。しかしながら、crotonic monomerは β 位メチル基の影響で高分子量化すら困難なモノマーとしてよく知られている⁶⁻¹⁰。

最近になって、Chenらは*N*-heterocyclic carbeneやhydrosilaneをルイス塩基とし、アルミニウムあるいはホウ素化合物をルイス酸として用いるルイスペア触媒によるmethyl crotonateの効率的な重合技術を開発した^{11,12}。また、Uteらは、HgI₂、CdI₂などの金属触媒を用いたGTP技術によって、種々のalkyl crotonateの重合を報告した¹³⁻¹⁶。Uteらの報告では、poly(alkyl crotonate)の立体規則性に焦点を当てたものもあり、シリルケテンアセタール(SKA)のシリル置換基の種類が、ジシンジオタクティック立体規則性の制御に影響を与えることが説明されている。

一方、本研究では第2章で述べたように、alkyl crotonateの超強酸性有機分子触媒GTPシステムにおいて、各種の*N*-(trialkylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂NSiR¹R²R³)をsilicon LA触媒として用い、開始剤として様々なシリルケテンアセタール(R¹R²R³SKA)を検討し、そのシリル置換基の立体効果が重合の素反応に大きく影響していることを明らかにした^{17,18}。本章では、それらシリル置換基が生成するpoly(alkyl crotonate)の立体規則性に与える影響を調査し、立体規則性とポリマー物性との相関を明らかにすることに取り組んだ。



Scheme 3-1. GTP of EC using silicon Lewis acid catalyst and SKA initiator.

3.2 結果と考察

3.2.1 Ethyl crotonate の GTP

まず、様々なトリアルキルシリル基を有する silicon LA 触媒($\text{Tf}_2\text{NSiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$)、及び開始剤($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SKA}$)を用いて ethyl crotonate (EC) の GTP を実施した。本研究において検討したトリアルキルシリル基は、トリメチルシリル基($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$)、トリエチルシリル基($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Et}$)、*tert*-ブチルジメチルシリル基($\text{R}_1 = \text{tBu}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$)、およびトリイソプロピルシリル基($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{iPr}$)である。重合結果を **Table 3-1** に要約するが、いずれのケースでも十分な分子量($M_n > 50,000 \text{ g mol}^{-1}$)を有する poly(ethyl crotonate) (PEC) が得られた。

Table 3-1. Summarized data on the GTP of EC using silicon Lewis acid catalysts and SKAs having various trialkylsilyl moieties, and the properties of the obtained polymers^a

Entry	Initiator	Catalyst	Temperature	Time ^b	Conv.	M_n ^c	D ^c	f ^d	Disyndiotacticity ^e	T_g ^f	T_{d5} ^g	T_{d50} ^g
			°C	h	%	g mol^{-1}	M_w/M_n	-	%	°C	°C	°C
1	Me ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}_6\text{F}_5$	-40	336	86	59,300	1.32	0.83	53	82	330	392
2	Me ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$	-40	168	55	58,300	1.32	0.43	61	103	327	390
3	Et ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$	-40	168	100	97,300	1.19	0.47	75	143	321	392
4	Et ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3$	-40	168	100	99,800	1.23	0.46	85	175	349	394
5	Et ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3$	-30	168	100	91,100	1.20	0.50	80	173	338	392
6	Et ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3$	-20	72	100	93,800	1.20	0.49	78	166	346	394
7	Et ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3$	-10	48	100	87,200	1.17	0.52	75	161	340	392
8	Et ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3$	10	16	73	67,600	1.18	0.49	69	141	334	393
9	Et ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3$	30	8	46	50,300	1.19	0.42	68	127	324	393
10	tBuMe ₂ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2$	0	48	100	82,500	1.39	0.55	92	201	348	395
11	tBuMe ₂ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2$	30	24	89	84,700	1.23	0.48	76	151	338	394
12	iPr ₃ SKA	$\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3$	30	120	100	80,600	1.21	0.57	72	143	354	395

^aPerformed on an aluminum block in an argon atmosphere. The polymerization conditions are as follows: $[\text{EC}]_0 = 2.0 \text{ M}$, $[\text{Initiator}]_0 = 0.005 \text{ M}$, $[\text{Catalyst}]_0 = 0.005 \text{ M}$, except for the case of entry 1 ($[\text{EC}]_0 = 4.0 \text{ M}$, $[\text{Initiator}]_0 = 0.008 \text{ M}$, $[\text{Catalyst}]_0 = 0.002 \text{ M}$). The silicon Lewis acid catalysts were generated via the reaction of $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SKA}$ and $\text{Tf}_2\text{CHC}_6\text{F}_5$ or Tf_2NTH in situ for entries 1 and 4–12. CH_2Cl_2 was used as the reaction solvent.

^bFor entries 1, 2, 8, 9, and 11, the polymerization times were set around the shortest time at which the polymerization stopped by a termination reaction such as cyclization.

^cNumber averaged molecular weight (M_n) and dispersity (D) were determined using conventional GPC against PSt standards in CHCl_3 .

^dInitiator efficiency: $f = [\text{molecular weight of polymer calculated by a feed ratio and conversion of monomer}]/[\text{number-average molecular weight of polymers determined by SEC}]$.

^eCalculated by ^1H NMR spectroscopy (β -methyl proton resonance peaks at $\sim 0.85 \text{ ppm}$ corresponding to disyndiotactic regularity were approximated using a Voigt function).

^f T_g is defined as the temperature corresponding to the maximum $\tan \delta$ value in the DMA measurement.

^g T_{d5} and T_{d50} are defined as the temperatures at which the weight loss reached 5% and 50%, respectively, of the initial weight in a nitrogen atmosphere.

得られたポリマーの立体規則性を調査するために、 ^1H NMR (CDCl_3 , rt)分析を実施した。**Figure 3-1** に、PEC (entry 1, **Table 3-1**)の ^1H NMR スペクトル、及び Ute らの文献に従って帰属した結果を示す^{14,15}。**Figure 3-1** では、0.5~1.1 ppm に現れる β 位メチル基のプロトン由来の共鳴ピークが割れており、そのうち 0.85 ppm の共鳴ピークが、トレオ付加トランス開裂メカニズムの重合で生成するエリトロ-トレオ-エリトロ-トレオ(*etet*)が連鎖したジシンジオタクティック構造に相当する^{14,15}。本研究では、 α 位エステル側鎖と β 位メチル側鎖に関して *rr* トリアドに相当するジシンジオタクティック成分比率(ジシンジオタクティシティ)は、 β 位メチル基プロトンの共鳴領域において、Voigt 関数を用いてフィッティングすることで 0.85 ppm のピークを分離し、その積分比率から算出した。計算したジシンジオタクティシティは **Table 3-1** に記載してあるが、取得した PEC は、いずれも 50%以上のジシンジオタクティシティを有していたことから、検討した有機酸触媒 GTP では、EC のトレオ付加トランス開裂メカニズムがある程度優先して重合が進行することが示唆された。

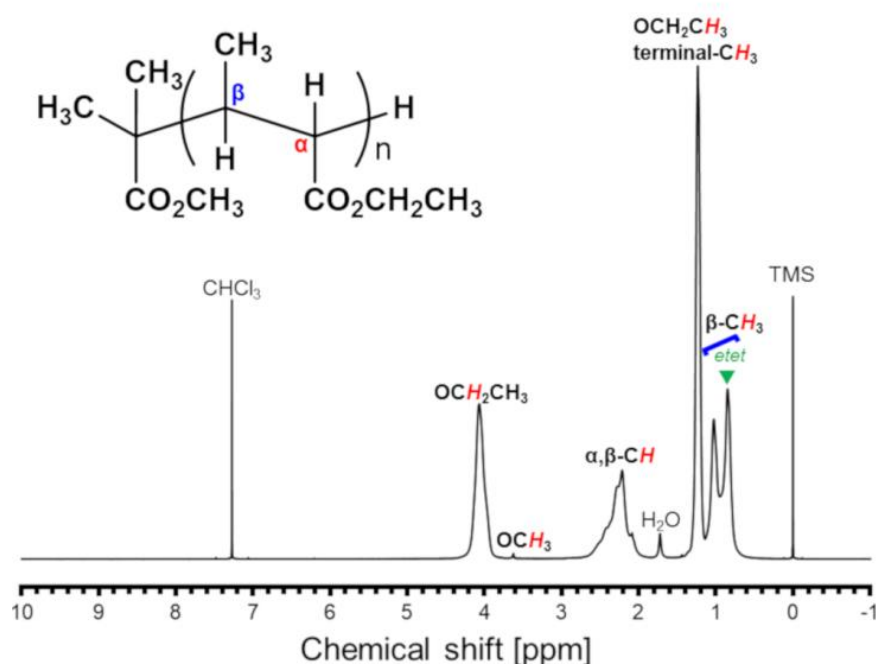


Figure 3-1. ^1H NMR spectrum (CDCl_3 , 500 MHz) of PEC (entry 1 in Table 3-1) at room temperature.

All the peaks were assigned according to a previous report^{14,15}.

次に重合温度が生成するポリマーのジシンジオタクティシティに与える影響を調査するために、 $\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$ 重合システムにおいて、各種重合温度条件下で合成した PEC(entries 4–9, Table 3-1)のジシンジオタクティシティについて解析を行った。Figure 3-2 に重合温度とジシンジオタクティシティの相関結果を示す。Figure 3-2 から明らかなように、重合温度が低くなるにつれて、ジシンジオタクティシティは高くなることが確認された。この結果は、より低い重合温度は、*et* ジシンジオタクティック連鎖の重合を優先させ、その他の連鎖を誘発する副反応を抑制したことを示唆した。

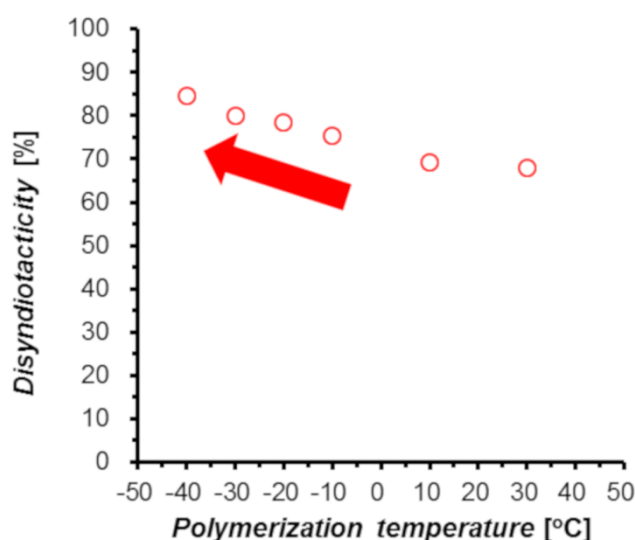


Figure 3-2. Correlation between disyndiotacticity of PEC and polymerization temperature.

The PECs plotted here were synthesized by GTP using Et^3SKA as the initiator and $\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3$ as the silicon Lewis acid catalyst at various temperatures (–40 to 30 °C). The data correspond to entries 4–9 in Table 3-1.

さらに、silicon LA 触媒、および SKA 開始剤を用いる有機分子触媒 GTP において、そのシリル置換基の立体効果がジシンジオタクティシティに及ぼす影響を調査した。 -40°C 温度条件で GTP を実施した **Table 3-1** の entries 2–4 についてみると、得られたポリマーのジシンジオタクティシティは、entry 2 (61%) < entry 3 (75%) < entry 4 (85%) の序列で高くなる傾向が確認された。この傾向は、各重合システムで用いたシリル置換基のかさ高さの序列、すなわち、entry 2 ($\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}^3\text{SKA}$) < entry 3 ($\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$) < entry 4 ($\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$) と合致した。

加えて、 30°C 温度条件で重合を実施した entry 9 ($\text{Tf}_2\text{NSiEt}_3/\text{Et}^3\text{SKA}$) の重合に対して、entry 11 ($\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{BuMe}_2/\text{tBuMe}_2\text{SKA}$) や entry 12 ($\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{Pr}_3/\text{tPr}_3\text{SKA}$) のようなよりかさ高いシリル置換基を用いた重合システムでは、さらにジシンジオタクティシティが高くなることが確認された。これらの結果から、リビングポリマーの末端におけるシリル置換基が、伸長反応の遷移状態において、主鎖の立体規則性を決定するのに強く影響していることが示唆された。すなわち、以下 **Figure 3-3** に示すように、silicon LA 触媒、および開始剤のシリル置換基の立体効果によって、2つの水素原子は同じ側に、プロキラルなエノラートは β 位メチルと反対側に面するのが好ましいと考えられた。

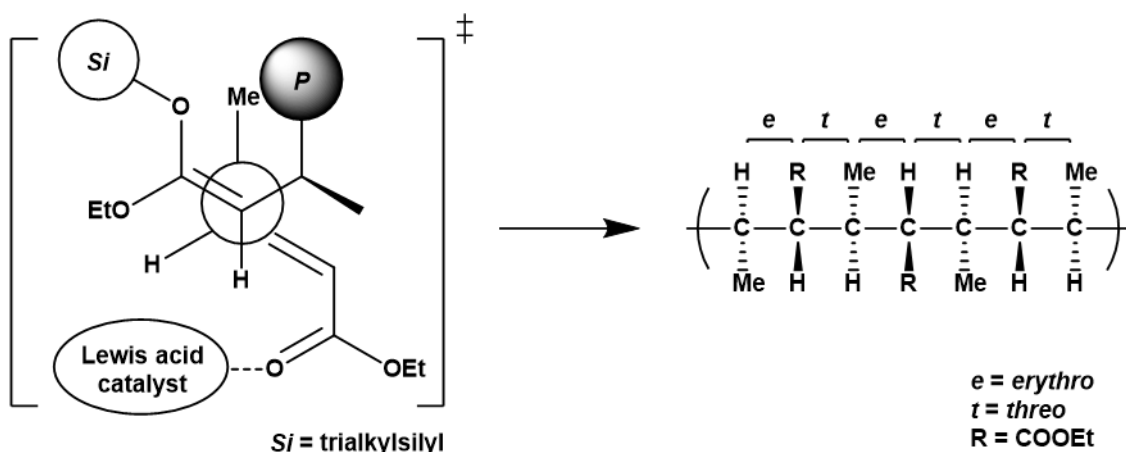


Figure 3-3. Newman projection of the preferred intermediate structure in the GTP of EC using silicon Lewis acid catalyst

3.2.2 様々なジシンジオタクティシティを有する PEC の熱的特性

得られた PEC の DMA、及び TGA 測定を行って、熱的特性として、ガラス転移温度(T_g)、および熱分解温度(T_{d5} 、 T_{d50})を調査した。 T_g 、 T_{d5} 、 T_{d50} 測定結果は、**Table 3-1** に載せた。なお、本研究においては、示差走査熱量測定(DSC)においてガラス転移による明確な熱流シフトが確認されなかったため、 T_g は DMA 測定での $\tan \delta$ が最大となるときの温度として扱った。**Table 3-1** にみられるように、いずれの PEC も T_g は 80 °C を超える値を示し、同じエステル側鎖を持つ α 置換アクリレートポリマーである poly(ethyl methacrylate)の T_g (64 °C)よりも高い値であった¹⁹。このような結果は、PEC が α 位と β 位の両方にそれぞれエステル置換基、メチル基を有しており、主鎖の剛直性が高くなったことに起因していると考えられた。

次に、PEC のジシンジオタクティシティと T_g の関係性を調査した。**Figure 3-4** に、得られたジシンジオタクティックリッチな PEC (entries 1–12, **Table 3-1**)のジシンジオタクティシティに対して、 T_g の値をプロットした結果を示す。

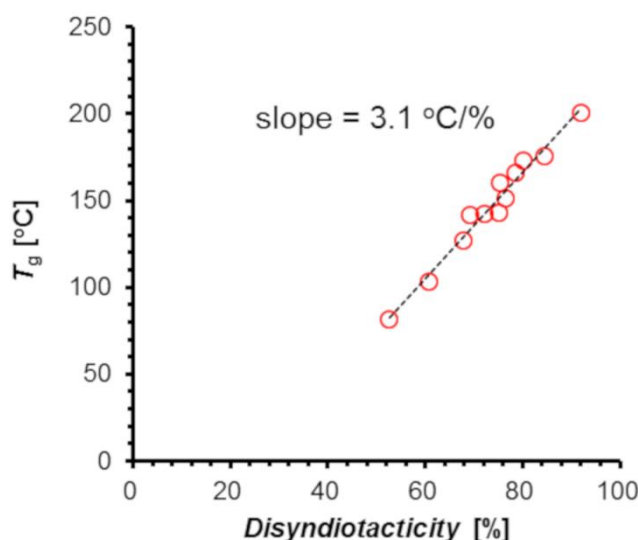


Figure 3-4. Correlation between T_g and disyndiotacticity in PEC.

The data correspond to entries 1–12 in **Table 3-1**. The dotted line is the fit of the data using a linear approximation.

Figure 3-4 から明らかなように、ジシンジオタクティシティが高くなるにつれて、 T_g が高くなる傾向が確認され、PEC の熱的特性はジシンジオタクティシティに大きく影響を受けることが示唆された。**Figure 3-4** において、プロットデータに対して1次の近似曲線を掃引したところ、その傾きは $3.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\%$ であり、これは PEC のジシンジオタクティック成分と T_g 向上の関係性を示す値である。PMMA に関する過去の報告では、そのシンジオタクティック成分(*rr* トリアド)と T_g の関係性が記載されており、シンジオタクティック成分当たりの T_g 向上は $0.9\text{ }^{\circ}\text{C}/\%$ と PEC に比較し小さいものであった²⁰。この違いは、立体化学的差異に起因するものと考えられた。すなわち、PEC のような β 置換アクリレートポリマーはその主鎖骨格においてモノマーユニット当たり2つの不斉炭素中心を有していることから、PMMA のような α 置換アクリレートポリマーよりも緻密にポリマーの立体化学を制御できるものと考えられた。そのような緻密な構造制御は、結果として、ポリマー鎖の規則的な配列を促してポリマー鎖間での相互作用を生み、大きな T_g 向上につながったのではないかと考えられた。

一方、PEC の T_{d5} 、 T_{d50} の値は、それぞれ $321\sim 354\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $390\sim 395\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、ジシンジオタクティシティによる影響こそあまり無かったが、GTP で同様に合成した PMMA の T_{d5} 、 T_{d50} ($304\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $385\text{ }^{\circ}\text{C}$) よりも高い値を示した²¹。

3.2.3 PEC フィルムの偏光顕微鏡観察

比較的高いジシンジオタクティシティを有する PEC において、ポリマー鎖の規則的な配列の有無を調査するため、様々なジシンジオタクティシティを有する PEC (entries 1, 2, 5, and 10, **Table 3-1**)を用いて熱プレスフィルムを作成し偏光顕微鏡観察を実施した。なお、熱プレスは 220 °C 温度条件下で、20 MPa の圧力を 1 分間かけることで実施した。**Table 3-2** に作成した熱プレスフィルムの厚みと光学特性として、全光線透過率(T_t)、およびヘイズ($Haze$)の値を示す。**Table 3-2** において、全てのサンプルは 90%以上の全光線透過率を有し、4%以下の比較的低いヘイズ値を示しており、これらは PMMA と同等の透明性を有することが確認できた²²。

Table 3-2. Prepared hot-pressed films for polarizing optical micrograph^a

Entry	Disyndiotacticity	Thickness	T_t ^b	Haze ^b
	%	μm	%	%
1	53	120	93.0	2.1
2	61	150	93.1	3.5
5	80	200	92.5	2.7
10	92	200	92.6	1.9

^aPEC film samples were prepared with a hot-press method at 220 °C and 20 MPa for 1 min.

^bMeasured with a Shimadzu UV-3600 UV-vis spectrometer equipped with a Shimadzu MPC-3100 haze measurement unit at room temperature in air.

Figure 3-5 に様々なジシンジオタクティシティを有する PEC ホットプレスフィルム の偏光顕微鏡観察結果を示す。**Figure 3-5(a)**、および **Figure 3-5(b)**は、ジシンジオタクティシティが比較的低い PEC (entry 1 in **Table 3-1**: 53% and entry 2 in **Table 3-1**: 61%)で作成したサンプルであるが、干渉色などはほとんど確認されなかった。一方、ジシンジオタクティシティが比較的高い PEC (entry 5 in **Table 3-1**: 80% and entry 10 in **Table 3-1**: 92%)で作成したサンプルの観察結果(**Figure 3-5(c)**、**Figure 3-5(d)**)では、複屈折に由来する干渉色が明確に観測された。この結果は、PEC において高いジシンジオタクティシティは規則的なポリマー鎖の配列を促進することを支持する結果であると考えられた。

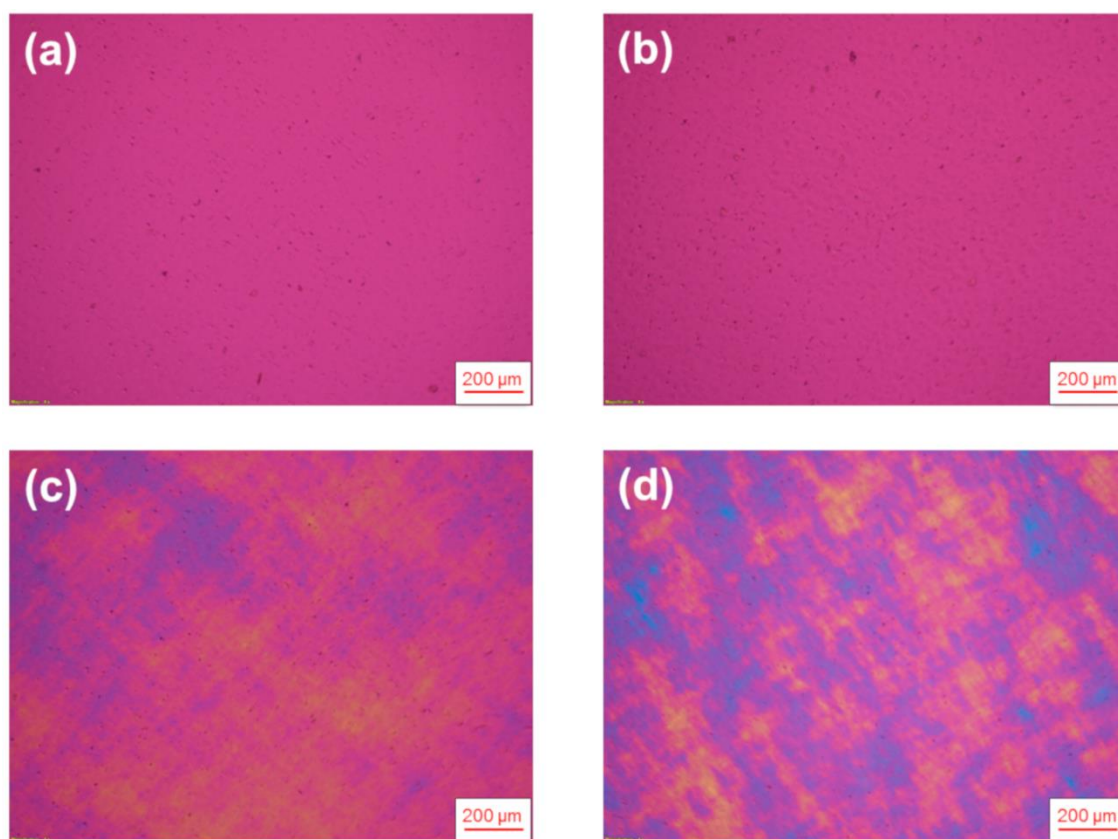


Figure 3-5. Polarizing optical micrographs of PEC film samples prepared by a hot-press method at 220 °C and 20 MPa for 1 min; (a) entry 1, (b) entry 2, (c) entry 5, and (d) entry 10 in Table 3-1.

The observations were conducted with a crossed polarizer and a sensitive color plate (530 nm phase difference) at room temperature.

3.2.4 PEC フィルムの X 線回折実験

さらに、PEC のポリマー鎖の規則的配列に関する情報を取得するため、PEC の溶媒キャストフィルムを用いて、X 線回折実験($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$)を実施した。X 線回折では、様々なジシンジオタクティシティを有する PEC (entries 1, 2, 5, and 10 in **Table 3-1**)を室温で溶媒キャストしたもの、さらにそれを 220°C 条件で 1 時間、および 5 時間のアニーリング処理を施したものをサンプルとして供した。**Figure 3-6** に、評価した PEC の X 線回折パターンを示す。

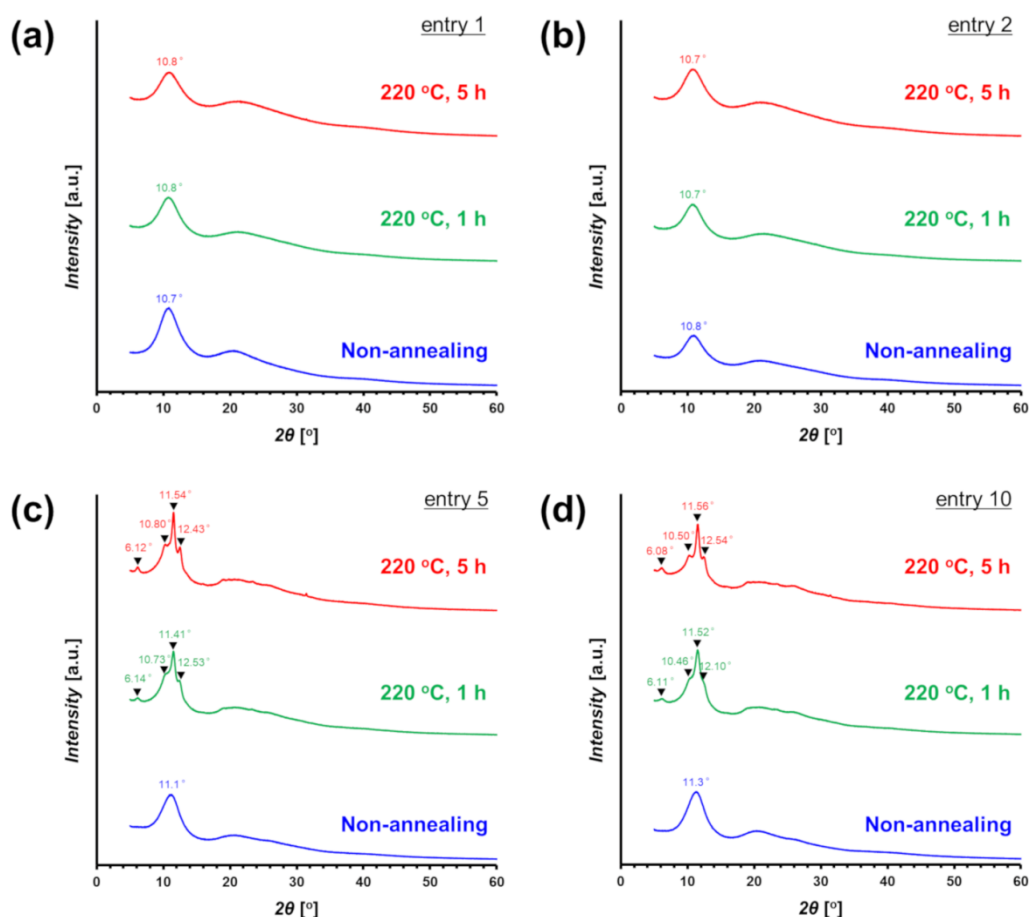


Figure 3-6. X-ray diffraction patterns of the cast films of PECs with various disyndiotacticities; (a) entry 1, (b) entry 2, (c) entry 5, and (d) entry 10 in **Table 3-1**. The cast films were prepared by dissolving the obtained polymer (0.1 g) in $\text{CHCl}_3/(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (5:2 vol/vol, 0.5 mL). The solvent was allowed to evaporate at room temperature for 1 week to yield a film, which was finally dried under vacuum for several days at room temperature. The blue lines indicate the X-ray diffraction patterns of non-annealed films, and green and red lines indicate the X-ray diffraction patterns of annealed films at 220°C for 1 h and 5 h, respectively. The data were recorded at room temperature using nickel-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 45 kV, 300 mA) in the 2θ range $5\text{--}60^\circ$ at a scanning speed of $5.0^\circ \text{ min}^{-1}$.

Figures 3-6 にみられるように、いずれのケースでもアニーリング未処理のサンプルは $2\theta = 10 \sim 12^\circ$ および 20° 付近にアモルファス相由来のハローな回折パターンを示すのみであったが、 220°C アニーリング処理を施すことでサンプル間での違いが生じた。 220°C で5時間アニーリング処理を施した比較的高いジシンジオタクティシティを有する PEC (entry 5 in **Table 3-1**: 80% and entry 10 in **Table 3-1**: 92%) では、 $2\theta = 11.5 \sim 11.6^\circ$ に優勢なピークを有すると同時に、 $2\theta = 6.0 \sim 6.2^\circ$ 、 $10.5 \sim 10.8^\circ$ 、 $12.4 \sim 12.6^\circ$ に新たなピークが出現した。 $2\theta = 11.5 \sim 11.6^\circ$ 、 $6.0 \sim 6.2^\circ$ 、 $10.5 \sim 10.8^\circ$ 、および $12.4 \sim 12.6^\circ$ は、それぞれ $7.6 \sim 7.7 \text{ \AA}$ 、 $14.5 \text{ \AA}$ 、 $8.2 \sim 8.4 \text{ \AA}$ 、 $7.1 \text{ \AA}$ の d -spacing に相当する回折である。一方、ジシンジオタクティシティが比較的低い PEC (entry 1 in **Table 3-1**: 53% and entry 2 in **Table 3-1**: 61%) は、 220°C で5時間アニーリング処理を施しても、 $2\theta = 10.7^\circ$ および 20° のハローピークしか確認されなかった。これらの結果は、上述した偏光顕微鏡観察結果と同様に、高いジシンジオタクティシティが実現したときに、PEC ポリマー鎖が規則的に配列しうることを示唆していると考えられた。

結晶化イソタクティック PMMA の X 線回折パターンが過去に報告されおり、 $10.5 \text{ \AA}$ 、 $6.2 \text{ \AA}$ 、 $5.3 \text{ \AA}$ の d -spacing に相当する $2\theta = 8.4^\circ$ 、 14.2° 、 16.8° に比較的鋭い回折ピークが現れ、このようなイソタクティック PMMA は自己集積することでステレオコンプレックスを形成することが説明されている²³⁻²⁶。本研究における高いジシンジオタクティシティを有する PEC の X 線回折パターンは、結晶化イソタクティック PMMA と回折位置こそわずかに異なるものの、同様な回折挙動を示すことから、ジシンジオタクティック PEC も自己集積しステレオコンプレックスを形成することでポリマー鎖の相互作用を強めていることが示唆された。

このように、偏光顕微鏡観察、及び X 線回折パターンの結果はいずれもジシンジオタクティック PEC ポリマー鎖の規則的な配列を支持した。さらに、ジシンジオタクティシティが高くなるにつれて規則的な配列が向上すること、また、このような規則的な配列は、熱処理によって促進されることが示唆された。

3.3 結論

本章では、EC の有機酸触媒 GTP において、開始剤および silicon LA 触媒のシリル置換基や重合条件を変化させることで、様々なジシンジオタクティシティを有するポリマーが得られることを見出した。また、PEC のジシンジオタクティシティはポリマーの熱的特性であるガラス転移温度に強く影響を与えており、その効果は α 置換アクリレートポリマーよりも大きいものであることを明らかにした。特に、92%という高いジシンジオタクティシティを有する PEC については、201 °C の高いガラス転移温度を有するポリマーであることを見出した。そして、 β 置換アクリレートポリマーである PEC において、このようなタクティシティと T_g の強い相関は、ジシンジオタクティシティの向上が規則的なポリマー鎖の配列を促進した結果であることを、偏光顕微鏡観察や X 線回折実験を駆使することで明確にした。

すなわち、 β 置換アクリレートが有する特異な構造に起因したポリマー骨格が、高分子材料としての高機能化につながる可能性を見出した。

3.4 参考文献

- [1] Jenkins, A. D. Stereochemical definitions and notations relating to polymers. *Pure Appl. Chem.* 53, 733–752 (1981).
- [2] Natta, G., Peraldo, M., Farina, M., and Bressan, G. Di-isotactic polymers of cis- and trans- β -chloro-vinyl ethers and factors determining their steric configurations. *Makromol. Chem.* 55, 139–149 (1962).
- [3] Ohsumi, Y., Higashimura, T., Okamura, S., Chujo, R., and Kuroda, T. Di-isotacticity of poly(methyl propenyl ether) and double-bond opening of methyl propenyl ether in cationic polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 5, 3009–3016 (1967).
- [4] Ute, K., Asada, T., Nabeshima, Y., and Hatada, K. Highly threodiisotactic polymerization of triphenylmethyl crotonate. *Macromolecules* 26, 7086–7088 (1993).
- [5] Ute, K., Asada, T., and Hatada, K. Highly “diheterotactic” polymerization of *tert*-butyl crotonate. *Macromolecules* 29, 1904–1909 (1996).
- [6] Miller, M. L., and Skogman, J. Polymerization of *tert*-butyl crotonate. *J. Polym. Sci. Part A: Gen. Pap.* 2, 4551–4558 (1964).
- [7] Makimoto, T., Tanabe, K., and Tsuruta, T. Anionic polymerization of methyl crotonate. *Makromol. Chem.* 99, 279–281 (1966).
- [8] Tsuruta, T., Makimoto, T., and Miyazako, T. Reaction Modes and Polymerization of crotonic esters with lithium aluminum hydride. *Makromol. Chem.* 103, 128–139 (1967).
- [9] Graham, R. K., Moore, J. E., and Powell, J. A. Preparation and properties of polymers of secondary alkyl crotonates and related monomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 1797–1805 (1967).
- [10] Tsuruta, T., Makimoto, T., and Tanabe, K. Anionic polymerization of β -substituted acrylic esters. *Makromol. Chem.* 114, 182–200 (1968).
- [11] McGraw, M., and Chen, E. Y.-X. Catalytic Lewis pair polymerization of renewable methyl crotonate to high-molecular-weight polymers. *ACS Catal.* 8, 9877–9887 (2018).
- [12] McGraw, M. L., and Chen, E. Y.-X. Borane/silane frustrated Lewis pairs for polymerization of β -substituted Michael acceptors. *Tetrahedron* 75, 1475–1480 (2019).
- [13] Ute, K., Tarao, T., and Hatada, K. Group transfer polymerization of methyl crotonate. *Polym. J.* 29, 957–958 (1997).
- [14] Ute, K., Tarao, T., Hongo, S., Ohnuma, H., and Hatada, K.; Kitayama, T.

- Preparation of disyndiotactic poly(methyl crotonate) by stereospecific group transfer polymerization. *Polym. J.* 31, 177–183 (1999).
- [15] Ute, K., Tarao, T., Nakao, S., and Kitayama, T. Preparation and properties of disyndiotactic poly(alkyl crotonate)s. *Polymer* 44, 7869–7874 (2003).
- [16] Ute, K., Tarao, T., and Kitayama, T. Enhanced stereocontrol in disyndiotactic-specific group transfer polymerization of methyl crotonate – Stereochemical evidence of group transfer. *Polym. J.* 37, 578–583 (2005).
- [17] Imada, M., Takenaka, Y., Tsuge, T., and Abe, H. Kinetic modeling study of the group-transfer polymerization of alkyl crotonates using a silicon Lewis acid catalyst. *Polym. Chem.* 11, 5981–5991 (2020).
- [18] Imada, M., Takenaka, Y., Hatanaka, H., Tsuge, T., and Abe, H. Unique acrylic resins with aromatic side chains by homopolymerization of cinnamic monomers. *Commun. Chem.* 2, 109 (2019).
- [19] Haldon, R. A., and Simha, R. Multiple transitions in polyalkyl methacrylates. *J. Appl. Phys.* 39, 1890–1899 (1968).
- [20] Denny, L. R., Boyer, R. F., and Elias, H-G. Dependence of T_g and T_{II} on tacticity of PMMA by differential scanning calorimetry. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 25, 227–265 (1986).
- [21] Takenaka, Y., and Abe, H. Group-transfer polymerization of various crotonates using organic acid catalysts. *Macromolecules* 52, 4052–4058 (2019).
- [22] Wypych, G. *Handbook of Polymers*. (ChemTec Publishing, Toronto, 2012).
- [23] Kusanagi, H., Tadokoro, H., and Chatani, Y. Double strand helix of isotactic poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* 9, 531–532 (1976).
- [24] Kitayama, T., Fujimoto, N., Terawaki, Y., and Hatada, K. Stereocomplex formation between isotactic PMMA and syndiotactic polymethacrylates in bulk and in solution. *Polym. Bull.* 23, 279–286 (1990).
- [25] Hatada, K. Stereoregular uniform polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37, 245–260 (1999).
- [26] Christofferson, A. J., Yiapanis, G., Ren, J. M., Qiao, G. G., Satoh, K., Kamigaito, M., and Yarovsky, I. Molecular mapping of poly(methyl methacrylate) super-helix stereocomplexes. *Chem. Sci.* 6, 1370–1378 (2015).

第 4 章

ケイ皮酸モノマーの超強酸性有機分子触媒による GTP、
ポリマーの構造解析、及び熱的特性

第4章

4.1 緒言

ケイ皮酸モノマー (cinnamic monomer)は、*Citrus bigaradia*の葉および皮からの精油や*Populus balsamifera*からの抽出油、カシア油の成分として特定の植物から抽出することができる化合物であり、木質植物の繊維細胞壁を含む複雑なフェノール性高分子であるリグニンの熱分解によっても誘導される化合物である¹⁻³。これらの化合物に特徴的な点として、 α,β -不飽和カルボニル基の β 位に芳香族置換基を有することがあげられる。このため、炭素-炭素二重結合部分のみでの付加重合を実現することができれば、ポリマー主鎖として飽和炭素-炭素骨格を持ち、側鎖として芳香環とカルボキシレート基、あるいはエステル基が交互に並んで構成されるポリマーが生成することとなる。このようなポリマー構造は、ポリスチレン(PSt)とアクリル樹脂の両方の長を兼ね備えた高性能、かつ多機能なバイオベースポリマーとしての応用が期待できる。さらに、これらのポリマーは、 α 位、および β 位の側鎖置換基に由来するジタクティシティの影響で、高耐熱や高剛性といった付加価値を有すると考えられる。

しかしながら、 β 位に位置する芳香族置換基の立体障害、および不飽和 π 結合を介した分子全体に広がる電子の非局在化のために、cinnamic monomerの効率的な付加重合に関する報告例はこれまでにほとんどない⁴⁻¹²。Sapiroらは、125 °C, 4,000 atmという過酷な高温高压条件下でのethyl cinnamateの重合を報告しているが、白色の粉末状生成物が58.5%収率で得られたのみであり、生成物の分子量や分子構造に関する情報は提供されていない。また、Marvelらは、alkyl cinnamateを基質に、2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)をラジカル重合開始剤として用いて、1か月という長期間の重合を行った結果、白色粉末の生成物が10%という低い収率で得られたことを報告している。これらの重合方法は非効率的であり、炭素-炭素二重結合部分のみで重合が進行していることに関しても実証されていなかった。加えて、cinnamic monomerから合成されるポリマーについて、その物性評価も検討の余地が残る。

最近、Terao らが、上記重合方法の代替として、金属触媒によるリビングラジカル重合、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合、ニトロキシド媒介重合(NMP)などの精密重合法による cinnamic monomer とアクリル酸メチルやスチレンなどのビニルモノマーとの共重合例を報告した¹³。しかしながら、共重合体への cinnamic monomer ユニットの導入率は、15~40 mol%の範囲であったため、得られる高分子材料はケイ皮酸ホモポリマーに期待され

るような物性を示す可能性は低いと考えられる。したがって、cinnamic monomer の高効率な単独重合システムの開発が強く求められる。

Cinnamic monomer と同様に、crotonic monomer は、 β 位にメチル基を持つ α,β -不飽和カルボニル化合物であるため、AIBN や過酸化ベンゾイルを用いる古典的なラジカル重合法や、アルキルリチウムや Grignard 試薬を使用する典型的なアニオン重合法では高分子量化が困難なモノマーとしてよく知られているが、最近になって、グルーフトランスファー重合(GTP)やルイス酸・塩基ペアを用いる重合法を適用した報告がいくつかなされている¹¹⁻¹⁶。Ute らは、 HgI_2 や CdI_2 などの金属ルイス酸化合物を触媒とし、ヨードトリアルキルシランを助触媒として用いて、様々な alkyl crotonate をターゲットとした GTP 重合例を報告した¹⁷⁻²¹。Chen らは、ルイス塩基として *N*-heterocyclic carbene を使用し、ルイス酸としてアルミニウムあるいはホウ素化合物を用いた methyl crotonate の重合システムについて報告した^{22,23}。さらに、Takenaka らは、Kakuchi らが開発した *N*-(trimethylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$) を触媒とする有機酸触媒 GTP システムが種々の alkyl crotonate の重合に適した重合法であることを実証した²⁴⁻²⁸。この Takenaka らの成功例を応用し、crotonic monomer と同じく難重合性モノマーである cinnamic monomer に対して、有害な金属を一切用いず環境にも適応した有機酸触媒 GTP の適用可能性を探ることは意義深い。

本章では、有機酸触媒 GTP システムを alkyl cinnamate、およびその誘導体に適用し、数平均分子量(M_n)が約 $18,100 \text{ g mol}^{-1}$ のホモポリマーを合成することに成功した。得られたポリマーについては、NMR 分析、およびマトリックス支援レーザー脱離/イオン化飛行時間型質量分析(MALDI-TOF-MS)を実施、さらにオリゴマー単結晶を取得して単結晶 X 線構造解析を行うことで、分子構造、および立体規則性を明らかにすることを検討した。加えて、熱重量分析(TGA)、動的機械分析(DMA)を検討し、ポリマーの熱的特性の調査を検討した。

4.2 結果と考察

4.2.1 強酸性有機分子 GTP による alkyl cinnamate およびその誘導体の重合

まず、alkyl cinnamate、およびそれらの誘導体の GTP を様々な強酸性有機分子触媒の存在下で 1-trimethylsiloxy-1-methoxy-2-methyl-1-propene (^{Me}3SKA)を開始剤として実施した。Table 4-1 に結果を要約する。

Table 4-1. GTP of cinnamates and their derivatives with ^{Me}3SKA in the presence of various organic acid catalysts^a

Entry	Monomer	Initiator (mmol)	Catalyst (mmol)		CH ₂ Cl ₂ (mL)	Temp (°C)	Time (day)	Polymer yield (%)	M _n ^b (g mol ⁻¹)	D ^b (M _w /M _n)
1	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	rt	7	23	7,300	1.60
2	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	0	7	34	12,000	1.81
3	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	−20	7	46	12,200	1.84
4	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	−35	7	43	13,000	1.47
5	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	−35	14	69	15,000	1.69
6	Methyl cinnamate	0.33	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	−35	14	84	14,400	1.37
7	Methyl cinnamate	0.37	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	−35	14	89	12,200	1.41
8	Methyl cinnamate	0.43	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	−35	14	88	9,500	1.48
9	Methyl cinnamate	0.52	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	−35	14	85	7,500	1.49
10	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	7.5	−35	28	81	18,100	1.90
11	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	1.30	7.5	−35	7	75	17,800	1.73
12	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.05	12.5	−35	7	22	4,200	1.27
13	Methyl cinnamate	0.26	C ₆ F ₅ CHTf ₂	0.05	12.5	−35	7	9	4,600	1.30
14	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NH	0.05	12.5	−35	7	14	4,500	1.27
15	Methyl cinnamate	0.26	Ph ₃ C[B(C ₆ F ₅) ₄]	0.05	12.5	−35	7	8	4,200	1.28
16	Methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	12.5	−35	7	35	7,300	1.27
17	Ethyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	12.5	−35	7	6	3,800	1.10
18	Isopropyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	12.5	−35	7	trace	800	1.06
19	Methyl 4-methyl cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	12.5	−35	7	35	8,300	1.16
20	Methyl 4-methoxy cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	12.5	−35	7	66	3,000	1.48
21	Methyl 3,4-dimethoxy cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	12.5	−35	7	none ^c	-	-
22	Methyl 3,4,5-trimethoxy cinnamate	0.26	Tf ₂ NSiMe ₃	0.26	12.5	−35	7	none ^c	-	-

^aMonomer, 13 mmol. All experiments were performed in a dry argon atmosphere.

^bNumber-average molecular weight (*M_n*) and dispersity (*D*) were determined using conventional GPC against PSt standards in CHCl₃.

^cPolymer was not obtained.

4.2.1.1 重合温度検討

Tf₂NSiMe₃ 触媒の存在下、室温から -35 °C の温度範囲で、モノマー基質として methyl cinnamate を用いて 7 日間の GTP を実施したところ、対応する poly(methyl cinnamate) が、収率 23%~46%、数平均分子量(M_n)が 7,300~13,000 g mol⁻¹、分散度(D)が 1.47~1.84 で得られた(entries 1-4, Table 4-1)。特に、-35 °C で 7 日間重合を進行させると、分子量が比較的高く (M_n = 13,000 g mol⁻¹)、 D が 1.47 と狭い poly(methyl cinnamate) が得られた(entry 4, Table 4-1)。一方、室温で実施した GTP では、 M_n = 7,300 g mol⁻¹ の比較的低い分子量しか達成できなかった(entry 1, Table 4-1)。この結果は、メタクリレートの GTP で提唱されているような、ポリマー鎖のリビング末端が関与して起こる環化反応や末端シリル基の異性化反応などの分子内停止反応が、-35 °C という低温条件下において抑制され、伸長反応が優先して進行したことを示唆した(Figure 4-1)²⁹⁻³¹。

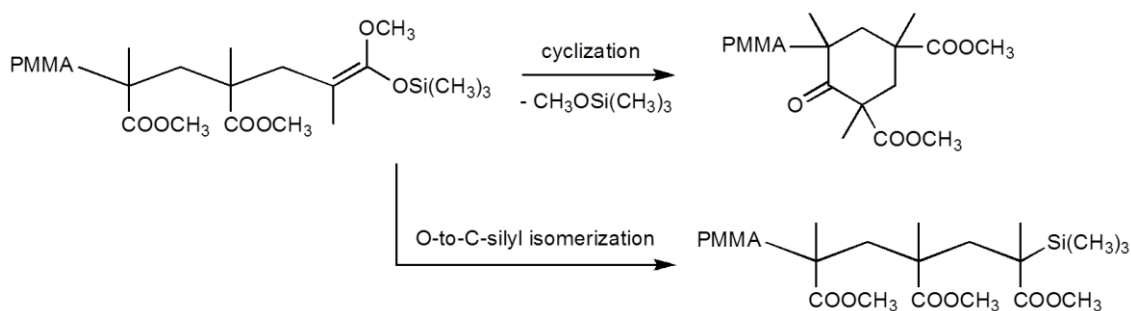


Figure 4-1. Proposed termination reactions in the GTP system of methacrylate

しかしながら、これ以上の低温、例えば -80 °C の極低温領域では、溶解度の問題でモノマーや生成ポリマーが沈殿してしまったため、うまく重合を行うことができなかった。

次に温度条件として適していると考えられる -35 °C において、様々な反応条件で GTP を実施した。methyl cinnamate と Me³SKA の供給比率(mol/mol)を 50 から 25 の範囲で変化させたところ(entries 5-9, Table 4-1)、得られたポリマーの M_n をポリマー収率で除した値は、モノマー/開始剤の供給比率に対して一次で比例した(Figure 4-2)。この結果は、methyl cinnamate の重合が一般的な GTP メカニズムを介して進行していることを示唆するものである。

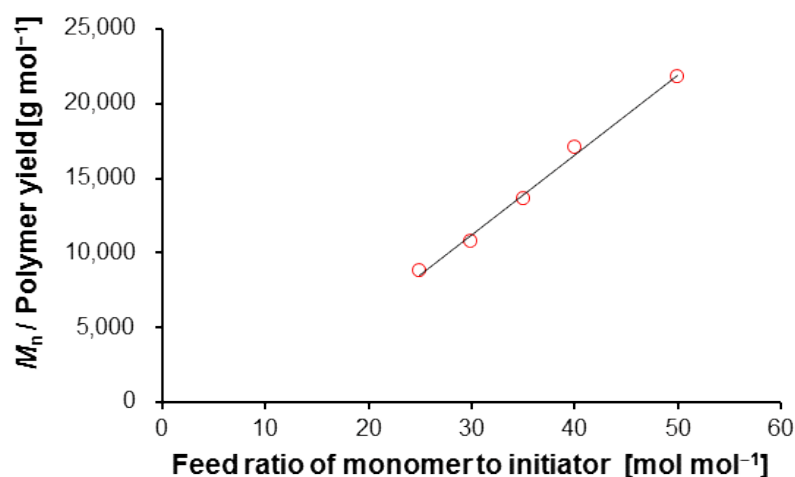


Figure 4-2. The plot of the value of the molecular weight divided by the yield of the obtained polymer to the feed ratio of monomer to initiator. (entries 5–9, Table 4-1)

4.2.1.2 重合時間検討

Table 4-1 の entry 4 における重合時間を 28 日間まで延ばしたところ (entries 10, Table 4-1)、ポリマー収率は 43% から 81% に増加し、 M_n も $13,000 \text{ g mol}^{-1}$ から $18,100 \text{ g mol}^{-1}$ まで大きくなった。この結果は、過去の報告例と比較し、温和な条件下で効率的に cinnamic monomer の単独重合を高分子量まで進めた例として、特筆すべきものである⁴⁻¹²。

4.2.1.3 重合触媒検討

次に、本 GTP システムの触媒効果を調査するために、様々な強酸性有機分子触媒を検討した (entries 12–15, Table 4-1)。検討した強酸性有機分子触媒は、1-[bis(trifluoromethanesulfonyl)methyl]-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene ($\text{C}_6\text{F}_5\text{CHTf}_2$)、bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf_2NH)、triphenylmethylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate ($\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$)であり、いずれの場合でも対応する poly(methyl cinnamate) が得られた。しかしながら、これらの触媒は、methyl cinnamate の GTP に関しては、 $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ よりも触媒活性が低かった。

4.2.1.4 基質検討

上記の検討結果から、最も高活性な $\text{Ti}_2\text{NSiMe}_3$ を有機酸触媒として用いて、種々の cinnamic monomer の GTP を実施した(entries 16–22, **Table 4-1**)。まず、エステル置換基の影響を調査するため、ethyl cinnamate、isopropyl cinnamate の重合を比較したところ、エステル置換基がかさ高くなるにつれて(isopropyl cinnamate > ethyl cinnamate > methyl cinnamate)、ポリマー収率は低下した。この結果は、エステル置換基の立体障害が重合を阻害したことによるものと考えられた。一方で、分散度については、エステル置換基がかさ高くなるにつれて、狭くなり、poly(methyl cinnamate)では $D = 1.27$ であったのに対して、poly(isopropyl cinnamate)では $D = 1.06$ であった。このように、エステル置換基をかさ高くすることは、ポリマー主鎖骨格の制御において有用な方策であることが示唆された。

次に、芳香環上の置換基と重合活性の相関を調査するために、methyl cinnamate 誘導体として、methyl 4-methyl cinnamate、methyl 4-methoxy cinnamate、methyl 3,4-dimethoxy cinnamate、および methyl 3,4,5-trimethoxy cinnamate を基質に GTP を実施した。結果、methyl 4-methyl cinnamate は、ポリマー収率が methyl cinnamate と同等であるにも関わらず、ポリマー分子量は $M_n = 8,300 \text{ g mol}^{-1}$ であり、poly(methyl cinnamate)の $M_n = 7,300 \text{ g mol}^{-1}$ よりも大きくなった(entries 16 and 19, **Table 4-1**)。一方、methyl 4-methoxy cinnamate の場合、比較的小さい分子量($M_n = 3,000 \text{ g mol}^{-1}$)のポリマーであったが、ポリマー収率は 66%と methyl cinnamate の場合(35%)よりも高い値であった(entries 16 and 20, **Table 4-1**)。なお、methyl 3,4-dimethoxy cinnamate、および methyl 3,4,5-trimethoxy cinnamate を基質に用いた場合、重合は進行せず、ポリマーを得ることができなかった。このように、芳香環上の置換基の立体的、あるいは電子的寄与は重合挙動に大きく影響することが示唆された。

4.2.2 poly(methyl cinnamate)の構造解析

4.2.2.1 ポリマーの NMR 分析

得られたポリマーの構造を明らかにするために、poly(methyl cinnamate)について ^1H NMR、および ^{13}C NMR 分析を実施した。Figure 4-3 には、Table 4-1 の entry 5 で取得した poly(methyl cinnamate)、および methyl cinnamate モノマーの ^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトルを示す。Figure 4-3(a) で確認されていたモノマーの α -アルケンプロトン(H_f , $\delta = 6.43$ ppm)と β -アルケンプロトン(H_e , $\delta = 7.69$ ppm)は、ポリマーのスペクトル(Figure 4-3(b))で完全に消失していることが確認された。また、ポリマーの ^{13}C NMR スペクトル(Figure 4-3(d))において、メチレン骨格の炭素に由来するシグナル(C_E , C_F)が 40~60 ppm の範囲に新たに出現した³²。この結果から、モノマーの炭素-炭素二重結合が開裂し、伸長反応が進行したことが示唆された。

さらに、ポリマーの ^1H NMR スペクトルでは、開始剤由来の開始末端に帰属されるメチルプロトン(H_L , H_M)の共鳴ピークが 0.5 ppm、および 1.0 ppm 付近に、側鎖および開始末端のメトキシ基のプロトン(H_H , H_I)と主鎖のメチンプロトン(H_E , H_F)、さらに終末端のメチレンプロトン(H_N)の共鳴ピークが 1.7~4.0 ppm の範囲に確認された。加えて、側鎖のフェニル基上のプロトン(H_A , H_B , H_C)に由来するピークは 5.5~7.5 ppm の範囲に確認された^{13,17}。しかしながら、これらのピークはいずれもブロードなものとして観測された。この観測結果から、得られたポリマーの立体規則性はそれほど高くないものと考えられた。

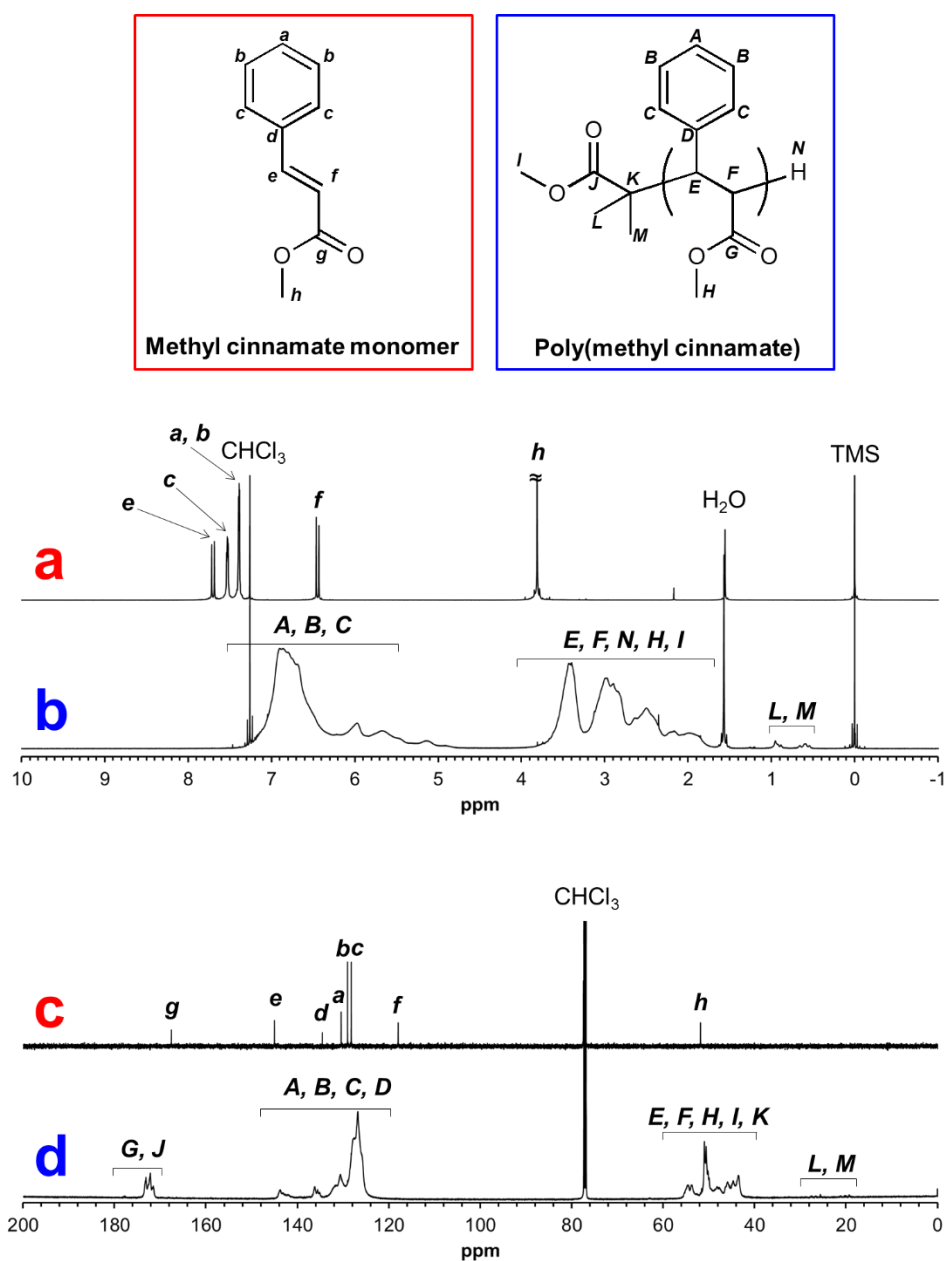


Figure 4-3. ¹H and ¹³C NMR spectra of methyl cinnamate monomer and poly(methyl cinnamate). ¹H NMR spectra of (a) methyl cinnamate monomer and (b) poly(methyl cinnamate) (entry 5, Table 4-1) measured in CDCl₃ at room temperature and 500 MHz. ¹³C NMR spectra of (c) methyl cinnamate monomer and (d) poly(methyl cinnamate) (entry 5, Table 4-1) measured in CDCl₃ at room temperature and 125 MHz.

4.2.2.2 ポリマーの MALDI-TOF-MS 分析

さらにポリマーの分子構造を詳細に調査するため、Table 4-1 の entry 12 で取得した poly(methyl cinnamate)の MALDI-TOF-MS 分析を実施した(Figure 4-4)。

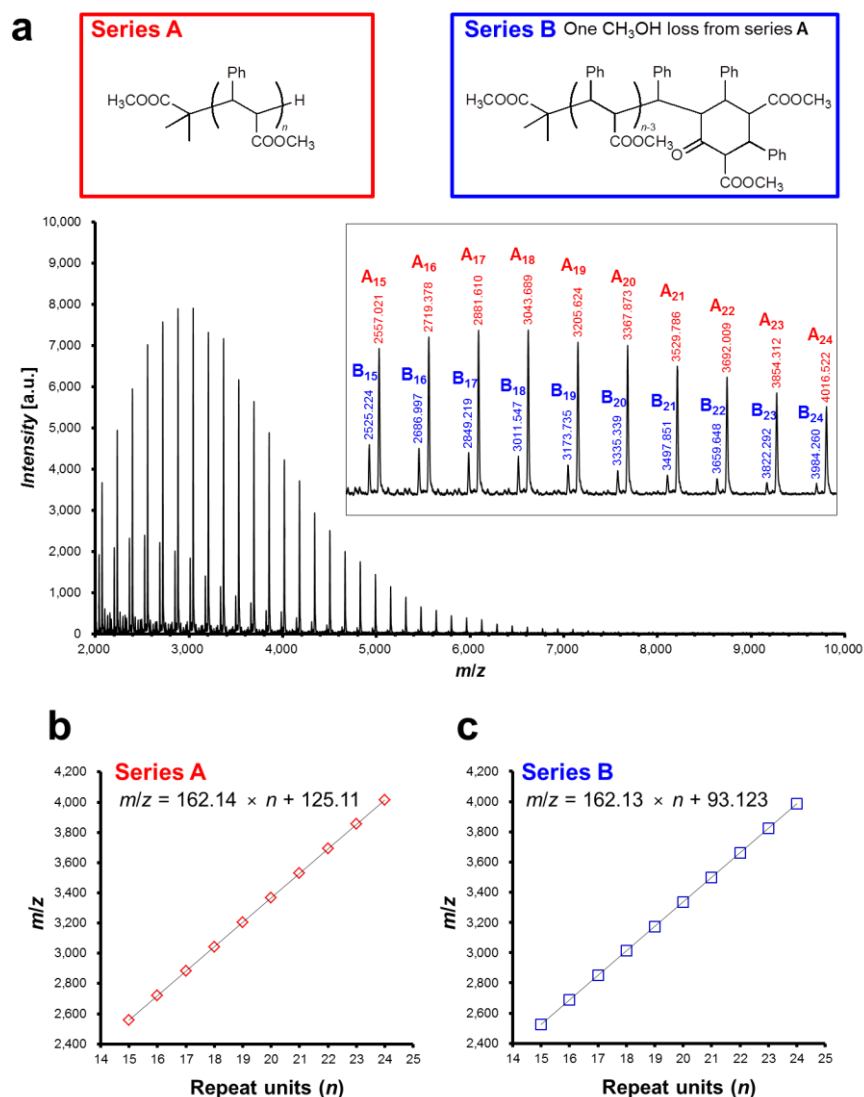


Figure 4-4. MALDI-TOF-MS spectrum of poly(methyl cinnamate).

- (a) MALDI-TOF-MS spectrum of poly(methyl cinnamate) (entry 12, Table 4-1), measured using dithranol as a matrix and CF_3COONa as an ionizing agent.
- (b) Plot of m/z values of major series A vs the number of methyl cinnamate repeat units (n).
- (c) Plot of m/z values of minor series B vs the number of methyl cinnamate repeat units (n).

Figure 4-4(a)に示すように、得られたマスペクトルは、主にメジャーシリーズAとマイナーシリーズBから構成されていた。メジャーシリーズAにおいて、methyl cinnamate モノマーの繰り返しユニット数(n)に対して m/z をプロットした際の1次近似曲線の傾きは、162であり、切片は125であることが確認された(**Figure 4-4(b)**)。この時の傾き162はmethyl cinnamateの分子量に相当し、切片125は $C_5H_{10}O_2$ の組成式を有するポリマー両末端とMALDI-TOF-MS測定時にイオン化剤として加えた CF_3COONa に由来するナトリウムイオンの質量の合計に合致した。この結果から、メジャーシリーズAが、構造式 $(CH_3)_2[CH_3OC(=O)]C-(\text{methyl cinnamate})_n-H$ を有するポリマーであることが明らかになった。ここで、開始末端 $(CH_3)_2[CH_3OC(=O)]C$ は開始剤として用いた Me^3SKA に由来ものであり、終末端のメチレン基はリビング末端のシリルエーテル基の酸処理によって生じたものである。

一方、マイナーシリーズBに相当するポリマーは、繰り返し単位として $m/z = 162$ を有するものの、メジャーシリーズAとは異なるポリマーであった。詳細な解析の結果、マイナーシリーズBはメジャーシリーズAからメタノールが1分子脱離したポリマーに相当することが明らかになった。つまり、リビング末端を発端として起こるGTPでよく知られた末端環化反応によって、マイナーシリーズBは生成していることが示唆された。このように、有機酸触媒GTP法で合成したpoly(methyl cinnamate)は、主成分としてリニアなポリマーから構成されるが、一部末端環化したポリマーが含まれていることが明らかとなった。

4.2.3 methyl cinnamate オリゴマーの構造解析

得られた poly(methyl cinnamate) の立体規則性を明らかにするために、低分子同族体の詳細な構造解析を検討した。Figure 4-5(a)–(d) に、合成した methyl cinnamate オリゴマーの混合物とそれを SEC 分取して重合度ごとに分離したサンプルの SEC チャートを示す。

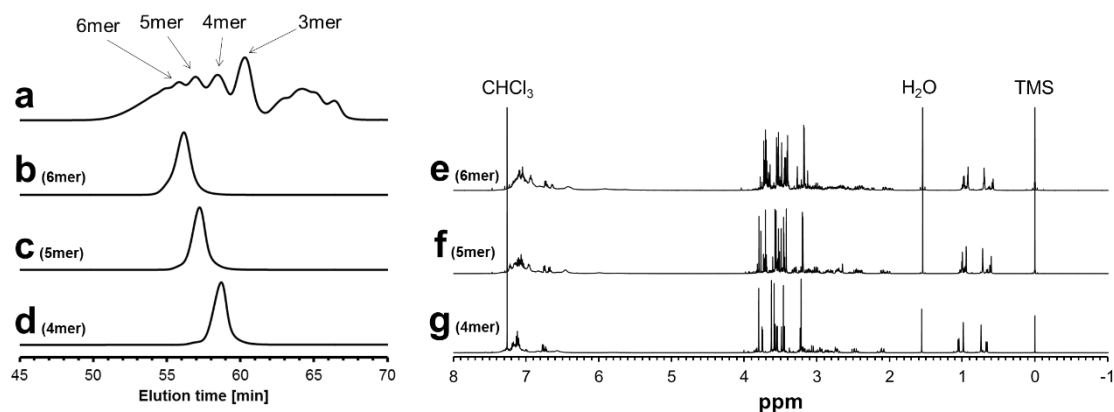


Figure 4-5. Fractionation of low-molecular-weight homologues of poly(methyl cinnamate).

Size-exclusion chromatographs of the mixtures of low-molecular-weight homologues of poly(methyl cinnamate) synthesized by GTP in the presence of Me_3SKA and $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ (a) and of the hexamer (b), pentamer (c), and tetramer (d) separated from the mixture by SEC fractionation.

^1H NMR spectra of the hexamer (e), pentamer (f), and tetramer (g) separated from the mixture of low-molecular-weight homologues of poly(methyl cinnamate) by SEC fractionation, measured in CDCl_3 at room temperature and 500 MHz.

Figure 4-5(e)–(g) は、四量体から六量体において分離したリニアなオリゴマーの ^1H NMR スペクトルを示すが、これらのプロトン共鳴ピーク位置は poly(methyl cinnamate) の場合 (Figure 4-3(b)) とよく合致した。リニアなオリゴマーにおける重合度が N の時、分子内には $(N+1)$ 個のメチルエステル基を有することとなるが、メチルエステル基プロトン由来の共鳴ピークが現れる範囲 (3~4 ppm) に注目すると、 $(N+1)$ 個のピークを 1 組とするピークセットが複数確認されていることから、各オリゴマーには複数種のジアステレオマーが存在することが示唆された。そこで、 ^1H NMR においてメジャー成分として観測されている代表的な異性体を取得するため、順相 HPLC 分取を駆使し、ジアステレオマーの分離を実施した。取得した代表的な異性体は単結晶 X 線構造解析に供することができるレベルに結晶化させ、主鎖構造や立体規則性に関する詳細な構造情報を得た。

Figure 4-6 に、各オリゴマーにおける代表的な異性体の ORTEP 図を示す。ORTEP 図の分子構造から明らかなように、各オリゴマーはリニアな飽和炭素-炭素骨格を主鎖とし、ヘッドからテイルの方向に側鎖としてフェニル基とメチルエステル基を交互に有する構造であることが確認された。さらに、主鎖における不斉炭素原子の相対配置は、ヘッドからテイルの方向にエリトロ(*e*)、トレオ(*t*)が連鎖する(*et*)_{*nee*} シーケンスで構成されていることが明らかとなった。このような配置は、ジシンジオタクティック構造に相当するものである。また、**Figure 4-5(e)-(g)**において、末端メチル基由来のプロトン共鳴ピークの積分比率から算出した各オリゴマーのジシンジオタクティック成分は、四量体が 45%、五量体が 30%、六量体が 22%であった。以前、Ute らが *alkyl crotonate* の GTP において、トレオ付加トランス開裂メカニズムで重合が進行した際にジシンジオタクティック構造が優先されることを提唱していることから、有機酸触媒を用いた *cinnamic monomer* の GTP においても、同様にトレオ付加トランス開裂メカニズムがある程度優先して重合が進行しているものと考えられた(**Scheme 4-1**)^{17,18}。

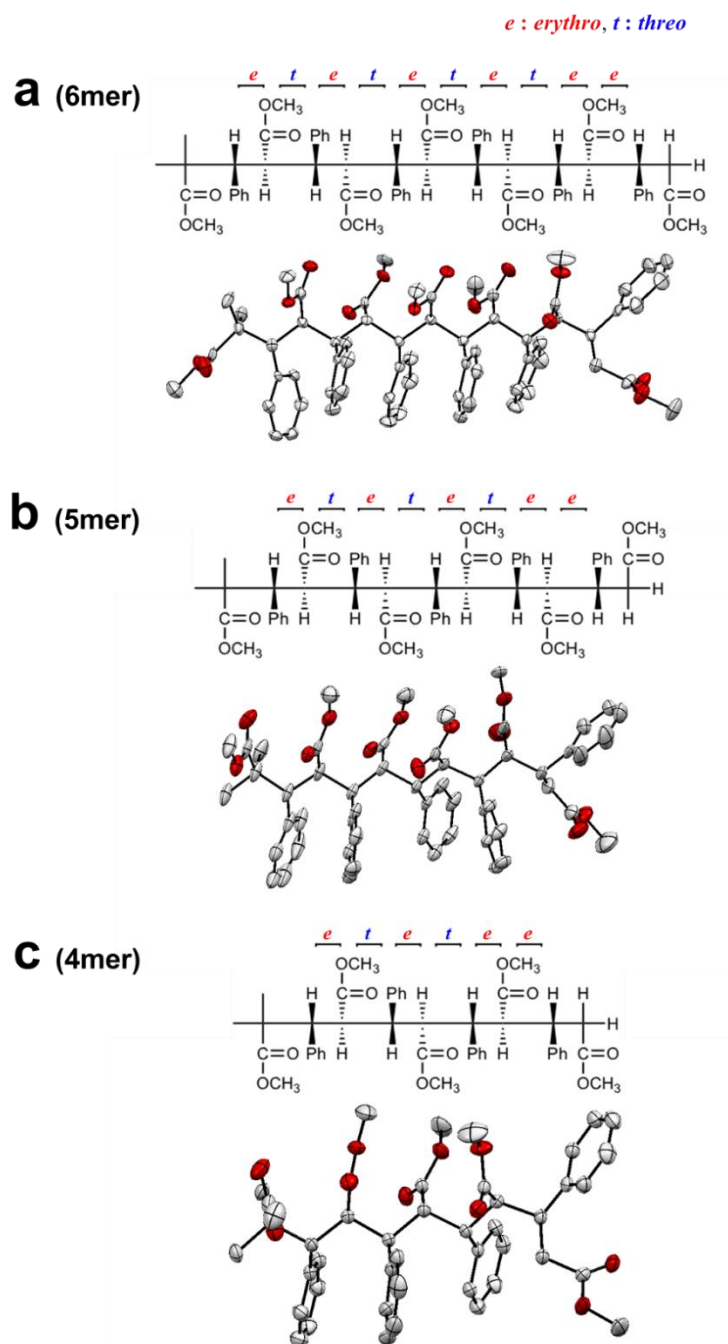


Figure 4-6. ORTEP drawing of the X-ray crystal structure of disyndiotactic oligomers.

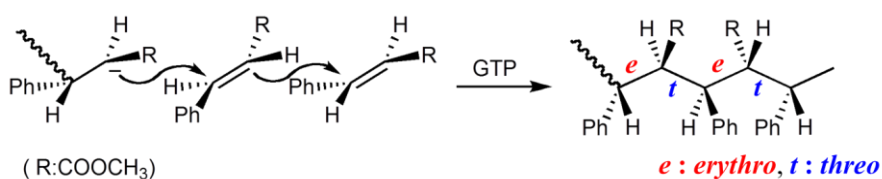
Single crystals of methyl cinnamate oligomers suitable for X-ray crystallography were grown in a mixed solvent of CHCl_3/n -hexane: **(a)** hexamer, **(b)** pentamer, and **(c)** tetramer of methyl cinnamate. All hydrogen atoms are omitted for clarity. Carbon atoms are shown in white and oxygen atoms are shown in red (thermal ellipsoids at the 50% probability level).

Table 4-2. Crystallographic data for disyndiotactic hexamer, pentamer, and tetramer of methyl cinnamate

	hexamer	pentamer	tetramer
Formula	C ₆₅ H ₇₀ O ₁₄	C ₅₅ H ₆₀ O ₁₂	C ₄₅ H ₅₀ O ₁₀
Fw (g mol ⁻¹)	1075.21	913.03	750.85
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> (-1) (#2)	<i>P</i> (-1) (#2)	<i>P</i> 2 ₁ (#4)
<i>a</i> (Å)	13.0598(8)	9.8921(8)	11.8558(9)
<i>b</i> (Å)	14.1324(8)	14.9406(12)	10.0627(6)
<i>c</i> (Å)	16.3875(9)	17.3722(13)	17.4569(12)
α (deg)	91.238(5)	99.460(6)	90
β (deg)	97.708(5)	94.287(6)	102.757(8)
γ (deg)	107.696(5)	107.007(7)	90
<i>V</i> (Å ³)	2849.2(3)	2401.2(3)	2031.2(2)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.253	1.263	1.228
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	0.087	0.088	0.086
2 θ _{max} (deg)	50.1	50.1	50.1
Reflections	Total: 37670	Total: 26076	Total: 13104
No. of Observation	9978	8404	6102
No. of Variables	721	647	503
<i>R</i> 1 ^a	0.0759	0.0703	0.0525
<i>wR</i> 2 ^b	0.2642	0.2328	0.1463
GOF ^c	0.975	0.988	1.05

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ($I > 2\sigma(I)$). ^b $wR_2 = [(\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \Sigma w|F_o|^2)]^{1/2}$ (all reflections).

^cGOF = $[\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$ (where N_o = number of observations, N_v = number of variables).

**Scheme 4-1. Proposed mechanism for *threo* addition and *transe* opening process**

4.2.4 poly(alkyl cinnamate)およびその誘導体の熱的特性

取得したポリマーの熱的特性として、5%、50%熱分解温度(T_{d5} , T_{d50})とガラス転移温度(T_g)をそれぞれ TGA、DMA 分析で調査した。結果を **Table 4-3** に要約する。

Table 4-3. Thermal properties (T_{d5} , T_{d50} , and T_g) of the polymers synthesized from various cinnamates and their derivatives

Polymer	M_n (g mol ⁻¹)	$\bar{D}$ (M_w/M_n)	T_{d5}^a (°C)	T_{d50}^a (°C)	T_g^b (°C)
Poly(methyl cinnamate)	15,000	1.69	340	377	165
Poly(methyl cinnamate)	4,600	1.30	341	374	163
Poly(ethyl cinnamate)	3,800	1.10	327	361	122
Poly(methyl 4-methyl cinnamate)	8,300	1.16	339	362	194
Poly(methyl 4-methoxycinnamate)	3,000	1.48	358	407	145

^a T_{d5} and T_{d50} are defined as the temperatures at which the weight loss reached 5% and 50%, respectively, of the total weight in a nitrogen atmosphere.

^b T_g is defined as the temperature corresponding to the maximum $\tan \delta$ value in the DMA measurement.

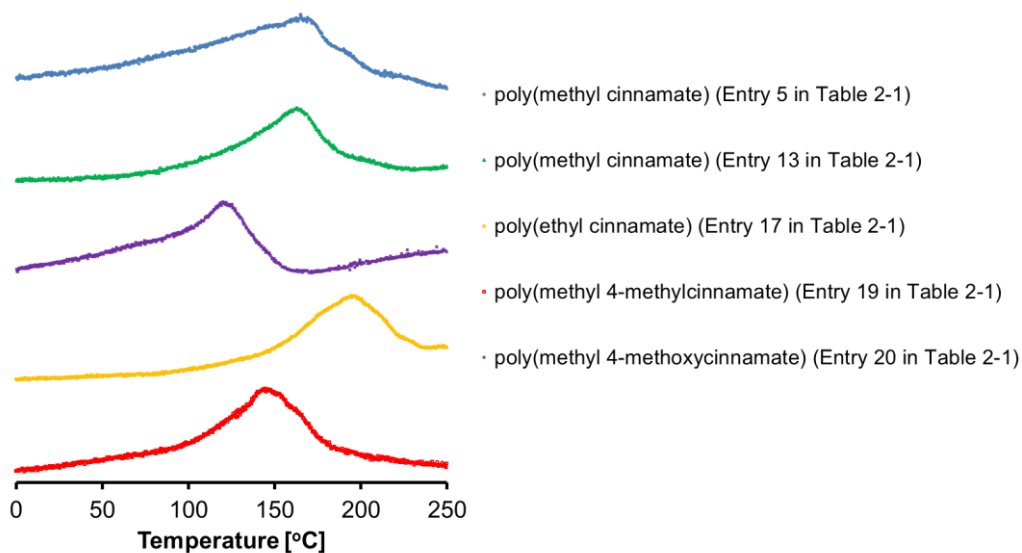


Figure 4-7. Temperature dependence of $\tan \delta$ of poly(alkyl cinnamate)s and their derivatives, measured by DMA at 1 Hz and a heating rate of 5 °C min⁻¹

4.2.4.1 熱分解温度

代表的な poly(methyl cinnamate) (entry 5, **Table 4-1**, $M_n = 15,000 \text{ g mol}^{-1}$; entry 13, **Table 4-1**, $M_n = 4,600 \text{ g mol}^{-1}$) に関しては、ポリマー分子量に大きな差異があるにも関わらず、 T_{d5} (340 °C, 341 °C)、 T_{d50} (377 °C and 374 °C) の値に大きな違いは見られなかった。このように、本研究の分子量範囲においては、ポリマー分子量は poly(methyl cinnamate) の熱分解温度に大きな影響を及ぼさないものと考えられた。Poly(methyl cinnamate) よりもかさ高いエステル基を側鎖として有する poly(ethyl cinnamate) (entry 17, **Table 4-1**) については、熱分解温度は poly(methyl cinnamate) よりも低く、他方 poly(methyl 4-methoxy cinnamate) (Entry 20, **Table 4-1**) の T_{d5} 、 T_{d50} は、それぞれ 358 °C、407 °C であり最も高い値を示した。

4.2.4.2 ガラス転移温度

分子量の異なる poly(methyl cinnamate) (entry 5, **Table 4-1**, $M_n = 15,000 \text{ g mol}^{-1}$; entry 13, **Table 4-1**, $M_n = 4,600 \text{ g mol}^{-1}$) に関する T_g は、それぞれ 165 °C、163 °C であり、類似の値を示した。また、poly(ethyl cinnamate) の T_g は、122 °C と poly(methyl cinnamate) よりも低く、これらは熱分解温度と同様の挙動であった。 T_g に関しては、poly(methyl 4-methyl cinnamate) (entry 19, **Table 4-1**) が 194 °C と最も高い値を示した。過去に、アタクティック PMMA の T_g が 105~122 °C、シンジオタクティック PMMA の T_g が 105~120 °C、イソタクティック PMMA の T_g が 51~107 °C、また PSt の T_g は 85~107 °C であることが報告されている³³。これらの値と比較すると明らかなように、GTP システムで合成した poly(alkyl cinnamate) およびその誘導体は、非常に高い耐熱性を有するポリマーであることが示された。特に poly(methyl cinnamate) や poly(methyl 4-methyl cinnamate) については、エンジニアリングプラスチックとしてよく知られる poly(carbonate) の $T_g = 137\sim 154 \text{ °C}$ に匹敵、あるいは凌駕するほどに高耐熱であることが明らかとなった³³。

このような高耐熱が発現した要因としては、先述のポリマー構造解析から明らかなように、poly(methyl cinnamate) は主鎖の α 位、 β 位の両方に置換基を有しているため主鎖の剛直性が高いこと、さらにジシンジオタクティック立体規則性がある程度優先していることから、ポリマー鎖間の相互作用による効果が作用したものと考えられた。

4.3 結論

本章では、難重合性モノマーとして知られる **cinnamic monomer** をターゲットとして有機酸触媒 **GTP** を適用することで、これまでの報告例と比較してより温和な条件下で単独重合が円滑に進行し、高分子量化できることが明らかとなった。重合制御という観点では、重合温度を低温化することで、停止反応を抑制し、伸長反応を優先させることができ、モノマーのエステル置換基のかさ高さはポリマー骨格のコントロールに有効な方策であることが確認された。さらに、**cinnamic monomer** の芳香族置換基も重合挙動に大きく影響を与えることがわかった。

さらに、ポリマー、およびオリゴマーについて、NMR、MALDI-TOF-MS、X線結晶構造解析などを駆使し、詳細な構造解析を実施することで、これまで明らかにされてこなかった **poly(methyl cinnamate)** の分子構造について多くの情報を得た。具体的には、**cinnamic monomer** の **GTP** では炭素-炭素二重結合の付加重合が進行していること、その重合の最中には、一部リビング末端が関与し環化反応を主とする停止反応が進行すること、さらに伸長反応においてはジシンジオタクティック立体構造がある程度優先して生成することを明らかにした。

加えて、本研究で得られた一連のポリマーの熱分解温度、およびガラス転移温度はいずれも高い値を示し、高耐熱性を有するポリマーであることが確認された。特に **poly(methyl cinnamate)** や **poly(methyl 4-methyl cinnamate)** のガラス転移温度はエンジニアリングプラスチックである **PC** に匹敵、あるいは凌駕するものであり、 β 置換アクリレートを原料として合成したポリマーならではの特徴を見出した。

4.4 参考文献

- [1] Guoruoluo, Y. et al. Chemical constituents from the immature buds of *Cinnamomum cassia* (Lauraceae) *Biochem. Syst. Ecol.* 78, 102–105 (2018).
- [2] Belgacem, M. N., and Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- [3] Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerius, A. L., and Weckhuysen, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* 110, 3552–3599 (2010).
- [4] Sapiro, R. H., Linstead, R. P., and Newitt, D. M. Liquid-phase reactions at high pressures. Part II. The polymerisation of olefins. *J. Chem. Soc.* 1784–1790 (1937).
- [5] Marvel, C. S., and McCain, G. H. Polymerization of esters of cinnamic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3272–3273 (1953).
- [6] Matsumoto, A., Horie, A., and Otsu, T. Synthesis of substituted polymethylenes from alkyl cinnamates bearing bulky alkyl ester groups. *Eur. Polym. J.* 28, 213–217 (1992).
- [7] Holmes-Walker, W. A., and Weale, K. E. Liquid-phase reactions at high pressure. Part IX. The polymerisation of some 1:2-disubstituted ethylenes. *J. Chem. Soc.* 2295–2301 (1955).
- [8] Hemmings, R. L., and Weale, K. E. Rates of polymerization of diethyl fumarate and trans-ethyl cinnamate at high pressures. *Polymer* 27, 1819–1822 (1986).
- [9] Weale, K. E. Hindered initiation, primary-radical termination and effects of pressure on polymerization rates. *Polymer* 28, 2151–2156 (1987).
- [10] Natta, G., Peraldo, M., and Farina, M. U.S. Patent 3,259,612 (1966).
- [11] Tsuruta, T., Makimoto, T., and Tanabe, K. Anionic polymerization of β -substituted acrylic esters. *Makromol. Chem.* 114, 182–200 (1968).
- [12] Graham, R. K., Moore, J. E., and Powell, J. A. Preparation and properties of polymers of secondary alkyl crotonates and related monomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 1797–1805 (1967).
- [13] Terao, Y., Satoh, K., and Kamigaito, M. Controlled radical copolymerization of cinnamic derivatives as renewable vinyl monomers with both acrylic and styrenic substituents: Reactivity, regioselectivity, properties, and functions. *Biomacromolecules* 20, 192–203 (2019).
- [14] Miller, M. L., and Skogman, J. Polymerization of tert-butyl crotonate. *J. Polym. Sci., Part A* 2, 4551–4558 (1964).
- [15] Makimoto, T., Tanabe, K., and Tsuruta, T. Anionic polymerization of methyl

- crotonate *Makromol. Chem.* **99**, 279–281 (1966).
- [16] Tsuruta, T., Makimoto, T., and Miyazako, T. Reaction modes and polymerization of crotonic esters with lithium aluminum hydride. *Makromol. Chem.* **103**, 128–139 (1967).
- [17] Ute, K. et al. Preparation of disyndiotactic poly(methyl crotonate) by stereospecific group transfer polymerization. *Polym. J.* **31**, 177–183 (1999).
- [18] Ute, K., Asada, T., and Hatada, K. Highly “diheterotactic” polymerization of *tert*-butyl crotonate. *Macromolecules* **29**, 1904–1909 (1996).
- [19] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, W. B., and RajanBabu, T. V. Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5706–5708 (1983).
- [20] Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Webster, O. W., and Trost, B. M. Group-transfer polymerization. 3. Lewis acid catalysis. *Macromolecules* **17**, 1415–1417 (1984).
- [21] Sogah, D. Y., Hertler, W. R., Webster, O. W., and Cohen, G. M. Group transfer polymerization. Polymerization of acrylic monomers. *Macromolecules* **20**, 1473–1488 (1987).
- [22] McGraw, M., and Chen, E. Y.-X. Catalytic Lewis pair polymerization of renewable methyl crotonate to high-molecular-weight polymers. *ACS Catal.* **8**, 9877–9887 (2018).
- [23] McGraw, M. L., and Chen, E. Y.-X. Borane/silane frustrated Lewis pairs for polymerization of β -substituted Michael acceptors. *Tetrahedron* **75**, 1475–1480 (2019).
- [24] Zhang, Y., and Chen, E. Y.-X. Controlled polymerization of methacrylates to high molecular weight polymers using oxidatively activated group transfer polymerization initiators. *Macromolecules* **41**, 36–42 (2008).
- [25] Kakuchi, R. et al. Strong Brønsted acid as a highly efficient promoter for group transfer polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules* **42**, 8747–8750 (2009).
- [26] Hong, M., Chen, J., and Chen, E. Y.-X. Polymerization of polar monomers mediated by main-group Lewis acid–base pairs. *Chem. Rev.* **118**, 10551–10616 (2018).
- [27] Takenaka, Y., and Abe, H. Group-transfer polymerization of various crotonates using organic acid catalysts. *Macromolecules* **52**, 4052–4058 (2019).
- [28] Takenaka, Y., and Abe, H. JP Patent 6,342,699 (2018).
- [29] Brittain, W. J. and Dicker, I. B. Isomerization of silyl ketene acetals: models for the propagating chain end in group transfer polymerization. *Polym. Int.* **30**, 101–107 (1993).

- [30] Brittain, W. J., and Dicker, I. B. Termination processes in group transfer polymerization. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67, 373–386 (1993).
- [31] Brittain, W. J., and Dicker, I. B. Termination in group transfer polymerization. *Macromolecules* 22, 1054–1057 (1989).
- [32] Neppel, A., and Butler, I. S. ¹³C NMR spectra of poly(methyl methacrylate) and poly(ethyl methacrylate). *J. Mol. Struct.* 117, 109–115 (1984).
- [33] Wypych, G. *Handbook of Polymers* (ChemTec Publishing, Toronto, 2012).

第 5 章

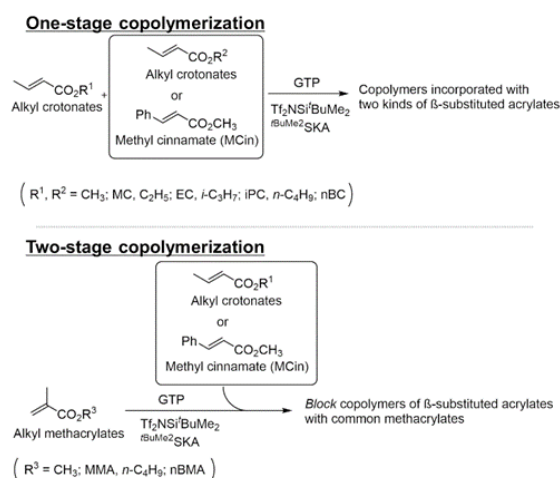
超強酸性有機分子触媒による GTP 技術を用いた β 置換アクリレートの共重合

第5章

5.1 緒言

これまで述べてきたように、ルイス酸触媒を用いたGTPは難重合性モノマーである β 置換アクリレートの高分子量化技術として有効である。中でもsilicon LAのみを触媒とする超強酸性有機分子触媒によるGTPは、環境にも適した重合技術であり、本研究において、cinnamic monomerやcrotonic monomerの効率的な単独重合を進めることができる技術であること、また得られるホモポリマーは高機能な高分子材料として応用することができる特徴的な物性を有することを見出してきた。一方で、共重合は現在達成可能なポリマー特性の範囲を大幅に改善、及び調整する方策として有用な技術である¹⁻⁴。したがって、 β 置換アクリレートの超強酸性有機分子触媒によるGTPにおいて、共重合性や適用可能なコモノマー範囲を調査することは、潜在的なポリマー用途範囲を拡大する意味で意義深い。しかしながら、GTPではリビング末端を発端とする停止反応が頻繁に起こりうるため、超強酸性有機分子触媒によるGTPにおいて共重合が実現できる保証はなかった⁵⁻⁸。

本論文の第2章では、 $\text{TiF}_2\text{NSiMe}_3/\text{Me}_3\text{SKA}$ 重合システムよりもかさ高いトリアルキルシリル基を有する $\text{TiF}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2/t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ 重合システムを適用することは、停止反応を抑制する方策として有効であることを見出している⁹。そこで、本章では、 $\text{TiF}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2/t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ 重合システムにおいて、これまでにあまり例のないcinnamic monomerやcrotonic monomerなどの β 置換アクリレートの共重合を検討した¹⁰⁻¹²。Scheme 5-1に示すように、本研究では、2種類のモノマーを同時に仕込むランダム共重合、および2段階で2種類のモノマーを仕込むブロック共重合を試み、得られたコポリマーの熱的特性の調査に取り組んだ。



Scheme 5-1. Copolymerization strategies toward β -substituted acrylates via GTP

5.2 結果と考察

5.2.1 超強酸性有機分子触媒 GTP による 2 種類の β 置換アクリレートの共重合

まず、 $\text{Ti}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2/t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ 重合システムにおいて、methyl crotonate (MC)、ethyl crotonate (EC)、isopropyl crotonate (iPC)、*n*-butyl crotonate (nBC)、および methyl cinnamate (MCin) を基質に、2 種類の β 置換アクリレート (M^1 、 M^2) の共重合を検討した。この時、 M^1 、 M^2 はモル比 1:1 で仕込んだ。Table 5-1 に、重合条件、および重合結果を要約し、Figure 5-1 に得られたポリマーの GPC 曲線を示す。

Table 5-1. Summarized data for the copolymerization of two kinds of β -substituted acrylates^a

entry	M^1	M^2	initiator	catalyst	solvent	$[M^1]_0$	$[M^2]_0$	time	x^1 ^c	x^2 ^c	yield ^d	M_n ^e	D ^e	f ^f
			mmol	mmol	mL	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	h	%	%	%	g mol ⁻¹	M_w/M_n	%
1	MC	EC	0.025	0.025	8.9	0.50	0.50	48	100	100	100	84 500	1.18	51
2	MC	iPC	0.025	0.025	8.8	0.50	0.50	96	61	87	59	76 600	1.14	45
3	MC	nBC	0.025	0.025	8.7	0.50	0.50	48	100	100	100	107 600	1.18	45
4	MC	MCin	0.10	0.10	6.5	0.64	0.64	168	100	84	95	24 900	1.26	48
5	EC	MCin	0.10	0.10	6.4	0.64	0.64	168	100	85	94	25 200	1.25	50
6	iPC	MCin	0.10	0.10	6.3	0.64	0.64	168	100	41	62	16 300	1.23	60
7	nBC	MCin	0.10	0.10	6.3	0.64	0.64	168	100	79	83	27 800	1.19	49
8 ^b	MC	nBC	0.025	0.025	8.7	0.69	-	24 + 24	100	20	44	53 100	1.10	48
9 ^b	nBC	MC	0.025	0.025	8.7	0.69	-	24 + 24	100	10	59	63 900	1.09	48

^aPerformed on an aluminum block at 0 °C in an argon atmosphere. The polymerization conditions were as follows; M^1 feed and M^2 feed = 5.0 mmol, initiator = $t\text{BuMe}_2\text{SKA}$, catalyst = $\text{Ti}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2$ (generated via the in situ reaction between $t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ and Ti_2NH), solvent = CH_2Cl_2 . M^1 and M^2 were fed simultaneously into the polymerization system (one-stage polymerization).

^bTwo-stage polymerization was conducted. M^1 was homopolymerized for 24 h in the first stage, then a second feed of M^2 was added to the system. The second stage of polymerization was carried out for an additional 24 h.

^cMonomer conversions ($x^1 = M^1$ conv., and $x^2 = M^2$ conv.) were calculated directly by ^1H NMR measurements (500 MHz, rt, CDCl_3) of the reaction mixture.

^dThe polymer yield was calculated based on the total weight of the feed monomers.

^eThe number-averaged molecular weight (M_n) and dispersity (D) were determined using conventional GPC against PSt standards in CHCl_3 .

^fInitiator efficiency: $f = [\text{molecular weight of polymer calculated by a feed ratio}] / [\text{number-average molecular weight of polymers determined by GPC}]$.

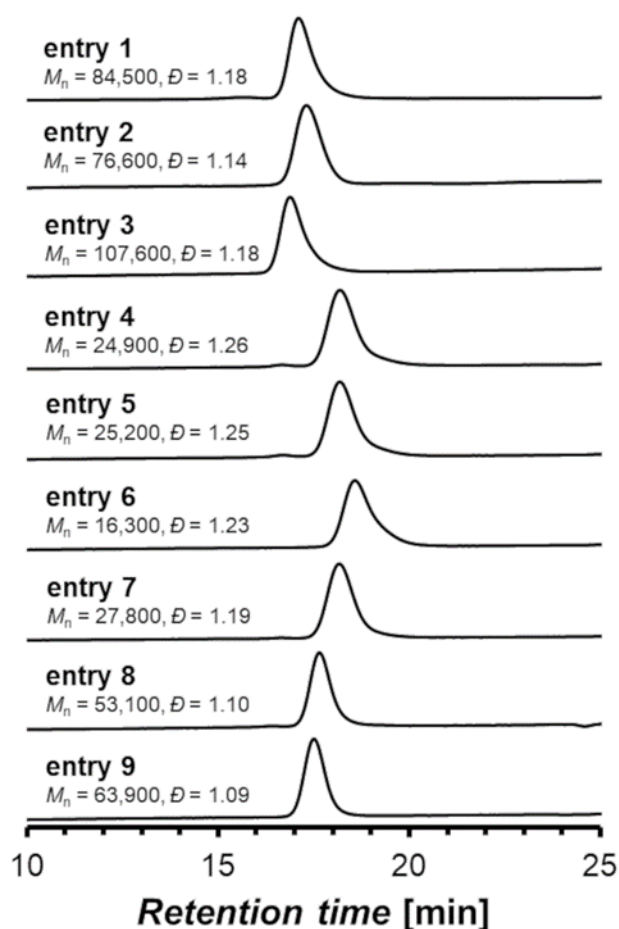


Figure 5-1. GPC curves of the obtained polymers for the reaction presented in entries 1–9 (Table 5-1).

Table 5-1 の entries 1–7 では、2 種類の β 置換アクリレート (M^1 , M^2) を同時に仕込んで共重合を実施した。その結果、両方のモノマーは十分に消費されることが確認できた。Entries 1–3 では、 M^1 として MC を用い、 M^2 として EC、iPC、あるいは nBC を用い、開始剤に対するモノマーの供給モル比率を 400 条件で共重合を行うことで、 M_n が $74,000 \text{ g mol}^{-1}$ を超える高分子量体が比較的狭い分散度 ($\bar{D} < 1.2$) で得られた。特に、MC と nBC を用いた entry 3 のポリマーは、 M_n が $100,000 \text{ g mol}^{-1}$ を超えるほどであった。また、 M^1 として種々の alkyl crotonates (MC, EC, iPC, or nBC)、 M^2 として cinnamic monomer である MCin を用い、開始剤に対するモノマーの供給モル比率を 100 条件で共重合を行った entries 4–7 に関しては、エルテル置換基のかさ高さが影響することで反応性が低いと考えられる iPC を用いた entry 6 を除いては、 M_n が $24,000 \text{ g mol}^{-1}$ を超える比較的高分子のポリマーが比較的狭い分散度 ($\bar{D} < 1.3$) で得られた。

一方、Table 5-1 の entry 8 および entry 9 では、第 1 モノマーとして M^1 を 24 時間単独重合させた後に、第 2 モノマーとして M^2 を追加しさらに 24 時間重合を継続する 2 段階の重合を行ったが、第 2 モノマー M^2 については、ほとんど消費されなかった。この時得られたポリマーの分子量はそれぞれ、 $M_n = 53,100 \text{ g mol}^{-1}$ (entry 8, Table 5-1)、 $63,900 \text{ g mol}^{-1}$ (entry 9, Table 5-1)であり、entry 8 および entry 9 と同じ種類のモノマーを同時に仕込んで重合を行った entry 3 のポリマーの分子量($M_n = 107,600 \text{ g mol}^{-1}$)よりも明らかに小さかった。この結果は、entry 8 および entry 9 のように 2 段階共重合においては、第 2 モノマーを追加する時点で第 1 モノマー M^1 由来のリビングポリマーがほとんど失活していたことを示唆している。つまり、GTP 重合システムでよく知られる環化停止反応などが起こり、第 2 モノマー追加時にはすでにリビング末端がほとんど存在していなかったと考えられた^{7,8}。

5.2.2 ポリマー構造解析

得られたポリマーの構造を確認するため、 ^1H NMR 分析を実施した。Figure 5-2(a)に、 M^1 としてMC、 M^2 としてECを用いて取得したポリマー(entry 1, Table 5-1)の ^1H NMR スペクトルと、比較のために同様なGTP手法で合成したpoly(MC)、およびpoly(EC)の ^1H NMR スペクトルを並べて示す。また、Figure 5-2(b)には、 M^1 としてEC、 M^2 としてMCinを用いて取得したポリマー(entry 5, Table 5-1)の ^1H NMR スペクトルと、同様なGTP手法で合成したpoly(EC)、およびpoly(MCin)の ^1H NMR スペクトルを並べて示す

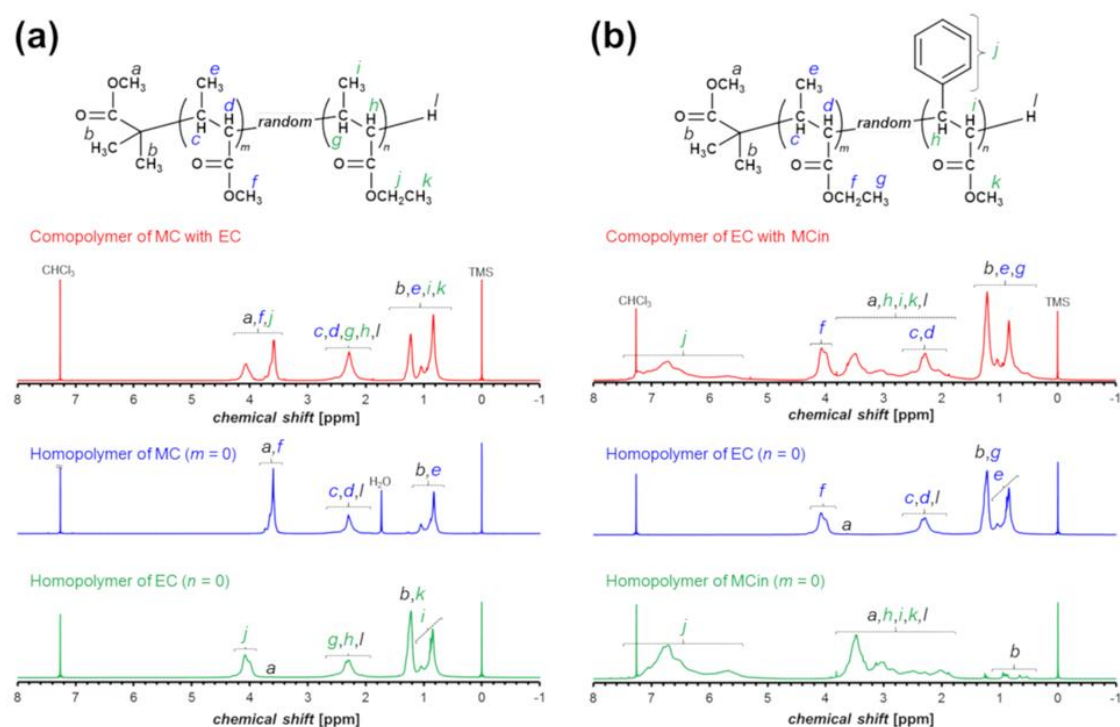


Figure 5-2. ^1H NMR spectra (red lines) of the polymers synthesized from (a) MC as M^1 and EC as M^2 (entry 1, Table 5-1), (b) EC as M^1 and MCin as M^2 (entry 5, Table 5-1), measured at 500 MHz in CDCl_3 at room temperature.

The blue and green lines represent the ^1H NMR spectra of the homopolymers synthesized from M^1 and M^2 , respectively.

Figure 5-2(a)から明らかなように、entry 1 の ^1H NMR スペクトルは、poly(MC)と poly(EC)のスペクトルを重ね合わせたものによく合致した。同様に、Figure 5-2(b)においても、entry 5 の ^1H NMR スペクトルは、poly(EC)と poly(MCin)のスペクトルをオーバーラップさせたものと良い一致を示した。この結果は、消費された両モノマー(M^1 、 M^2)がポリマー骨格にうまく取り込まれたことを示唆した。

次に、MALDI-TOF-MS 分析を実施し、より詳細にポリマー構造について調査した。**Figure 5-3(a)**には、 M^1 としてMC、 M^2 としてiPCを用いて取得したポリマー(entry 2, **Table 5-1**)、**Figure 5-3(b)**には、 M^1 としてEC、 M^2 としてMCinを用いて取得したポリマー(entry 5, **Table 5-1**)のマススペクトルをそれぞれ示す。

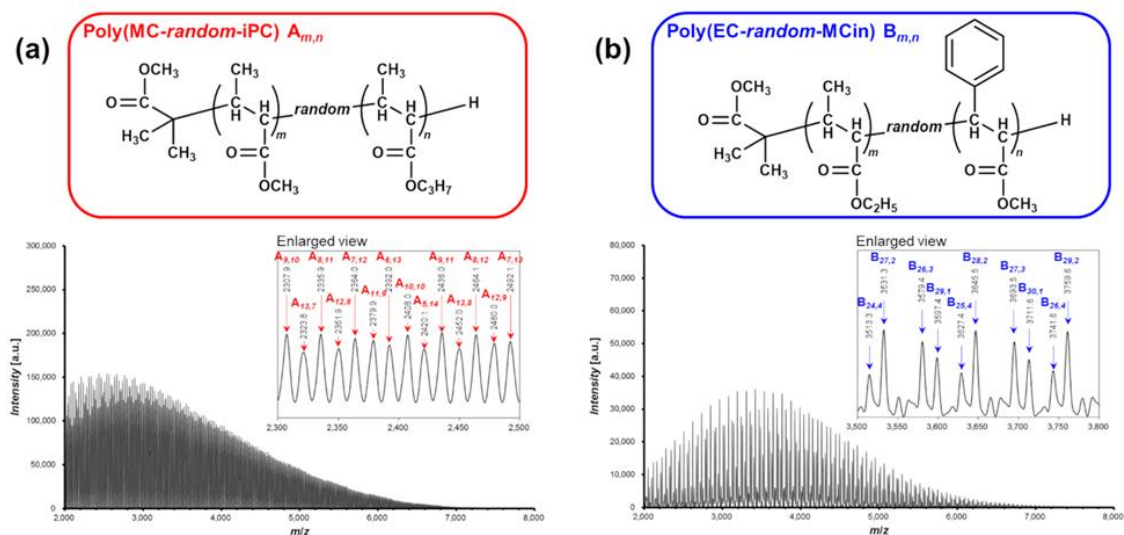


Figure 5-3. MALDI-TOF-MS spectra of the polymers synthesized from (a) MC as M^1 and iPC as M^2 (entry 2, Table 5-1), and (b) EC as M^1 and MCin as M^2 (entry 5, Table 5-1), measured using dithranol as a matrix and CF_3COONa as an ionizing agent

Figure 5-3 に示すように詳細な解析の結果、観測されたピークセットは、 $t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ を開始剤として用いた GTP によって生成する M^1 と M^2 で構成されるコポリマーと MALDI-TOF-MS 分析の際に加えたイオン化剤由来のナトリウムイオンの質量の和に相当することが確認できた。つまり、**Figure 5-3(a)**で確認できるピークセットは構造式 $(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})]\text{C}-(\text{MC})_m(\text{iPC})_n\text{H}$ に相当するポリマーであり、ここで $(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})]\text{C}$ は $t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ 開始剤由来の開始末端、終末端のメチレン基はリビング末端のシリルエーテル基の酸処理によって生じた構造であった。同様に、**Figure 5-3(b)**で確認できるピークセットは構造式 $(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})]\text{C}-(\text{EC})_m(\text{MCin})_n\text{H}$ に相当しており、これらの結果から、2 種類の β 置換アクリレートの共重合が円滑に進行したことが支持された。

5.2.3 Time-conversion curve

続いて、コポリマー骨格におけるモノマーユニットの配置に関する情報を得るべく、重合反応中の各モノマーの転化率に関して経時変化データを取得した。**Figure 5-4(a)**には、 M^1 としてMC、 M^2 としてECを用いたGTP (entry 1, **Table 5-1**)に関するtime-conversion curveを、**Figure 5-4(b)**には、 M^1 としてEC、 M^2 としてMCinを用いたGTP (entry 5, **Table 5-1**)に関するtime-conversion curveを示す。

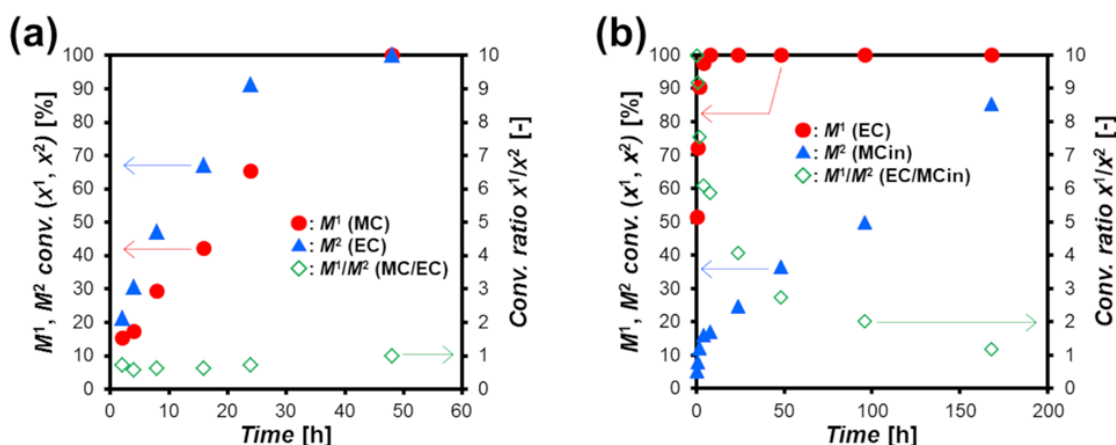


Figure 5-4. Time-conversion curves for the copolymerization of (a) MC with EC and (b) EC with MCin.

Copolymerization was conducted using $t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ as the initiator and $\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{BuMe}_2$ (generated via the in situ reaction between $t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ and Tf_2NH) as the catalyst in CH_2Cl_2 at 0 °C. The polymerization conditions were as follows: (a) $[\text{MC}]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.50$ M, $[t\text{BuMe}_2\text{SKA}]_0 = 0.0025$ M, and $[\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{BuMe}_2]_0 = 0.0025$ M, (b) $[\text{EC}]_0 = [\text{MCin}]_0 = 0.64$ M, $[t\text{BuMe}_2\text{SKA}]_0 = 0.013$ M, and $[\text{Tf}_2\text{NSi}^i\text{BuMe}_2]_0 = 0.013$ M.

Figure 5-4(a)にみられるように、 M^2 (EC)の転化率に対する M^1 (MC)の転化率の比率は、重合初期から後期にかけて 0.5~1 の範囲にあることから、共重合において EC の重合速度は MC よりもわずかに速いことが示唆された。また、この結果から、**Table 5-1** の entry 1 で取得したコポリマーは、そのポリマー主鎖骨格全体にわたって、MC、EC 両モノマーユニットが取り込まれていると考えられた。一方、**Figure 5-4(b)**においては、 M^1 (EC)の転化率は重合初期段階で M^2 (MCin)の転化率よりも 10 倍近く高いことから、**Table 5-1** の entry 5 で取得したコポリマーは、ポリマー骨格の開始末端付近では主に EC が取り込まれ、終末端付近では MCin ユニットが大部分を占めていると考えられた。このように、反応性が大きく異なるモノマー基質を用いればグラジエント様なコポリマーも合成可能であることが見出された。

5.2.4 超強酸性有機分子触媒 GTP による α 置換アクリレートと β 置換アクリレートの共重合

次に、 $\text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2/\text{tBuMe}_2\text{SKA}$ 重合システムにおいて、methyl methacrylate (MMA)や *n*-butyl methacrylate (nBMA)のような α 置換アクリレート(M^1)と、 β 置換アクリレート(M^2)として MC、nBC、MCin を用いた共重合を検討した。この時、各共重合において M^1 、 M^2 はモル比 1:1 で仕込んだ。**Table 5-2** に、詳細な重合条件、および重合結果を要約し、**Figure 5-5** に得られたポリマーの GPC 曲線を示す。

Table 5-2. Summarized data for the copolymerization reactions of α -substituted acrylates with β -substituted acrylates^a

entry	M^1	M^2	initiator	catalyst	solvent	$[M^1]_0$	$[M^2]_0$	time	x^1 ^d	x^2 ^d	yield ^e	M_n ^f	D ^f	f ^g
			mmol	mmol	mL	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	h	%	%	%	g mol ⁻¹	M_w/M_n	%
10	MMA	MC	0.025	0.025	8.9	1.0	-	24 + 24	78	81	72	58 300 ^h	1.27 ^h	55
11	MMA	nBC	0.025	0.025	8.7	1.0	-	24 + 24	79	97	81	77 000 ^h	1.25 ^h	56
12	nBMA	MC	0.025	0.025	8.7	1.0	-	24 + 24	73	70	56	57 600 ^h	1.24 ^h	60
13	nBMA	nBC	0.025	0.025	8.4	1.0	-	24 + 24	78	100	84	68 200 ^h	1.23 ^h	75
14	nBMA	MC	0.025	0.025	8.7	1.0	-	12 + 24	51	92	59	56 300	1.21	59
15	nBMA	MCin	0.100	0.100	6.3	1.0	-	6 + 162	100	38	67	16 800	1.17	61
16 ^b	MC	nBMA	0.025	0.025	8.7	1.0	-	24 + 24	100	4	40	49 300	1.11	43
17 ^c	nBMA	MC	0.025	0.025	8.7	0.50	0.50	48	6	90	35	46 700	1.16	42

^a Performed on an aluminum block at 0 °C under an argon atmosphere. The polymerization conditions are as follows: M^1 feed and M^2 feed = 5.0 mmol, initiator = tBuMe_2SKA , catalyst = $\text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2$ (generated via the *in situ* reaction between tBuMe_2SKA and Tf_2NH), solvent = CH_2Cl_2 . Two-stage polymerization was conducted. M^1 was homopolymerized in the first stage, then a second feed of M^2 was added to the polymerization system.

^b MC was used as M^1 and nBMA was used as M^2 .

^c M^1 and M^2 were fed simultaneously into the polymerization system.

^d Monomer conversions ($x^1 = M^1$ conv., $x^2 = M^2$ conv.) were calculated directly by ^1H NMR measurements (500 MHz, rt, CDCl_3) of the reaction mixture.

^e The polymer yield was calculated based on the total weight of the feed monomers (M^1 and M^2).

^f The number-averaged molecular weight (M_n) and dispersity (D) were determined using conventional GPC against PSt standards in CHCl_3 .

^g Initiator efficiency: $f = [\text{molecular weight of polymer calculated by a feed ratio}] /$

$[\text{number-average molecular weight of polymers determined by GPC}]$.

^h Bimodal in GPC as for entries 10–13.

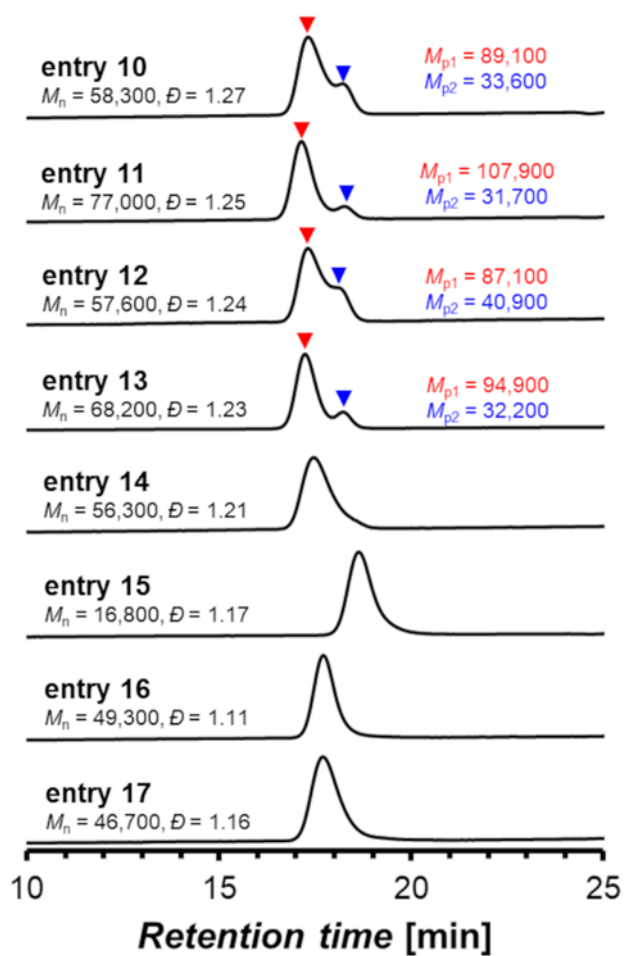


Figure 5-5. GPC curves of the polymers obtained from the reactions outlined in entries 10–17 (Table 5-2).

The blue and red inverted triangles represent lower- and higher-molecular-weight polymers, respectively.

Table 5-2 の entries 10–15 では、第 1 モノマーとして α 置換アクリレート単独重合させた後に、第 2 モノマーとして β 置換アクリレートを追加しさらに重合を実施した。その結果、両方のモノマーにおいて十分な消費が確認された。特に β 置換アクリレートとして MC や nBC のような *alkyl crotonate* を用い、開始剤に対するモノマーの供給モル比率を 400 条件で実施した重合(entries 10–14, **Table 5-2**)では、比較的高い分子量($M_n > 56 \text{ kg mol}^{-1}$)を有するポリマーが得られた。また、 β 置換アクリレートとして *alkyl cinnamate* である MCin を用い、開始剤に対するモノマーの供給モル比率を 100 条件で実施した重合(entry 15, **Table 5-2**)では、比較的低分子量($M_n = 16.8 \text{ kg mol}^{-1}$)のポリマーが得られた。

一方、第 1 モノマーとして β 置換アクリレート(MC)を用いた 2 段階重合(entry 16, **Table 5-2**)では、第 2 モノマーの α 置換アクリレート(nBMA)の転化率は 10% 未満であり、ほとんど消費されなかった。さらに、 β 置換アクリレート(MC)と α 置換アクリレート(nBMA)を同時に仕込んで共重合を試みたケース(entry 17, **Table 5-2**)でも、 α 置換アクリレート(nBMA)の転化率は 10% 未満と低かった。そして、この時得られたポリマーの分子量は entry 16 が $M_n = 49,300 \text{ g mol}^{-1}$ 、entry 17 が $M_n = 46,700 \text{ g mol}^{-1}$ であり、これは同じモノマー基質を使用し、第 1 モノマーとして α 置換アクリレート(nBMA)を用いた 2 段階重合(entry 12, **Table 5-2**)で得られたポリマー分子量 $M_n = 57,600 \text{ g mol}^{-1}$ よりも明らかに小さかった。これらの結果は、 β 置換アクリレート由来のリビングポリマー末端が α 置換アクリレートに対して乏しい反応性しか有していないことを示唆するとともに、 β 置換アクリレート由来のリビングポリマーが環化反応などの停止反応を起こしやすい特性を持っていることも示唆していると考えられた^{5,7,8}。

Figure 5-5 から明らかなように、**Table 5-2** の entries 10–13 で得られたポリマーは GPC チャートにおいて *binodal* ピークを有しており、低分子量側のピークは 1 段階目の重合中に停止反応によってリビング末端が失活した α 置換アクリレートのホモポリマーであると考えられた。一方、高分子量側のピークは第 2 モノマーを加える時点で生き残っていたリビング状態にある α 置換アクリレートポリマーが第 2 モノマーである β 置換アクリレートと反応して伸長したブロックコポリマーに対応すると考えられた。このような *binodal* ピークを有するポリマー合成条件に対して、entry 14 では、第 1 段階での失活を極力低減する狙いで、第 1 段階の重合時間を 24 時間から 12 時間に短くして重合を実施した。その結果、entry 14 の GPC チャートは *unimodal* ピークとして確認することができた。この結果は、*bimodal* ピークのうち低分子量側のピークは α 置換アクリレートホモポリマー由来であることを支持し、第 1 段階の重合時間を最適化することで得られるブロックコポリマー成分を向上させ得ることを示唆すると考えられた。

5.2.5 β 置換アクリレート導入共重合体の熱的特性

次に、DMA および TGA 測定によって、得られたコポリマーの熱的特性として、 T_g 、 T_{d5} 、 T_{d50} を調査した。**Table 5-3** に結果を要約する。なお、本研究においては、DSC 測定でガラス転移温度に由来する明確な熱流シフトが確認されなかったため、 T_g は DMA 測定において $\tan \delta$ が最大となる温度と定義した。

Table 5-3. Thermal properties of the obtained copolymers

entry	M^1, M^2	molar ratio in copolymer ^a	M_n ^b	$\bar{D}$ ^b	T_g ^c	T_{d5} ^d	T_{d50} ^d
		M^1/M^2	g mol^{-1}	M_w/M_n	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
1	MC, EC	50/50	84 500	1.18	173	357	397
2	MC, iPC	41/59	76 600	1.14	153	326	376
3	MC, nBC	50/50	107 600	1.18	130	341	394
4	MC, MCin	54/46	24 900	1.26	216	343	378
5	EC, MCin	54/46	25 200	1.25	189	348	382
6	iPC, MCin	71/29	16 300	1.23	172	310	383
7	nBC, MCin	56/44	27 800	1.19	167	331	377
10	MMA, MC	49/51	58 300 ^e	1.27 ^e	132	348	393
11	MMA, nBC	45/55	77 000 ^e	1.25 ^e	116	333	383
12	nBMA, MC	51/49	57 600 ^e	1.24 ^e	51	325	389
13	nBMA, nBC	44/56	68 200 ^e	1.23 ^e	53	327	377
15	nBMA, MCin	73/27	16 800	1.17	58	285	318

^aCalculated from the monomer conversions.

^bThe number-averaged molecular weight (M_n) and dispersity ($\bar{D}$) were determined using conventional GPC against PSt standards in CHCl_3 .

^c T_g was defined as the temperature corresponding to the maximum $\tan \delta$ value in the DMA measurement.

^d T_{d5} and T_{d50} were defined as the temperatures at which the weight loss reached 5 and 50%, respectively, of the total weight in a nitrogen atmosphere.

^eBimodal in GPC as for entries 10–13.

Table 5-3 にみられるように、2 種類の β 置換アクリレートを用いて合成したコポリマー(entries 1–7, **Table 5-1**)は、いずれも 130 °C 以上の T_g を持っており、比較的高い耐熱性を有するポリマーであることが確認された。このような高い T_g は、主鎖骨格において α 位にエステル基が、 β 位にメチル基、あるいはフェニル基が存在し、 α 位、 β 位の両方に置換基を有することでポリマー主鎖の剛直性が高くなっていることに起因していると考えられた。

MC と MCin のコポリマー(entry 4, **Table 5-1**)は、MC と各種 alkyl crotonate (EC、iPC、あるいは nBC)のコポリマー(entries 1–3, **Table 5-1**)よりも高い T_g (= 216 °C) を有しており、MCin は耐熱性を向上させるコモノマーとして有用であることが示唆された。また、entries 1–3 の間で比較を行うと、コモノマー(M^2)のエステル置換基の炭素数が増えるにつれて T_g が低下する傾向が確認された。同様に、MCin に対して各種 alkyl crotonate (MC、EC、iPC、あるいは nBC)を共重合させたコポリマー(entries 4–7, **Table 5-1**)の間の比較でも、alkyl crotonate のエステル置換基は T_g に大きく影響を及ぼした。このように、本研究における β 置換アクリレートコポリマーは、適当なコモノマーを選択することで、比較的高い温度領域において T_g を調整可能であることが見出された。

一方、 α 置換アクリレートと β 置換アクリレートのコポリマーに関しては、PMMA ブロック有するコポリマー(entries 10 and 11, **Table 5-2**)の T_g は主に 116～132 °C の範囲に、poly(nBMA)ブロックを有するコポリマー(entries 12, 13, and 15, **Table 5-2**) の T_g は主に 51～58 °C の範囲に確認された。過去に PMMA の T_g は 51～122 °C、poly(nBMA) の T_g は 15～50 °C であることが報告されていることから、本研究で得られた α 置換アクリレートと β 置換アクリレートのコポリマーについては、 α 置換アクリレートポリマーブロックの影響が強く現れているものと考えられた¹³。

熱分解温度については、 $M_n < 20 \text{ kg mol}^{-1}$ と比較的分子量が小さかった entry 6 および entry15 を除いては、いずれも $T_{d5} > 325 \text{ °C}$ 、および $T_{d50} > 375 \text{ °C}$ と比較的高い値を示しており、耐熱性高分子材料としての応用が期待できる。

5.3 結論

本章では、停止反応を抑制できる $\text{Tf}_2\text{NSi}^t\text{BuMe}_2/\text{}^t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ 重合システムを利用して、alkyl crotonate や alkyl cinnamate などの β 置換アクリレートを導入したコポリマーの合成に成功した。これらの共重合を巧妙に実現するためには、用いるモノマーの反応性、モノマー由来リビング末端の失活反応に対するセンシティブさを考慮することが重要であり、適切なモノマーの組み合わせ、また多段階重合においてはモノマーフィードの順序、各重合段階における重合時間の最適化が必要であることを見出した。

得られたコポリマーについては、NMR、MALDI-TOF-MS 分析を駆使することでその構造を明らかにした。そして、熱的特性の調査によって、 β 置換アクリレートを導入したコポリマーは高い耐熱性を有し、その T_g は比較的高い温度領域において、用いるコモノマーによって調整が可能であることを明らかにした。

すなわち、GTP 共重合手法を適用することで、 β 置換アクリレートを利用した高分子材料の潜在的な用途範囲拡大の一助となる知見を得ることができた。

5.4 参考文献

- [1] Atabaki, F., Abdolmaleki, A., and Barati, A. Free radical copolymerization of methyl methacrylate and *N*-2-methyl-4-nitro-phenylmaleimide: Improvement in the T_g of PMMA. *Colloid. Polym. Sci.* 294, 455–462 (2016).
- [2] Teng, H., Yang, L., Mikes, F., Koike, Y., and Okamoto, Y. Property modification of poly(methyl methacrylate) through copolymerization with fluorinated aryl methacrylate monomers. *Polym. Adv. Technol.* 18, 453–457 (2007).
- [3] Hamada, K., Morishita, Y., Kurihara, T., and Ishiura, K. *Methacrylate-Based Polymers for Industrial Uses*. in *Anionic polymerization* 1011–1031 (Springer, Heidelberg, 2015).
- [4] McGraw, M. L., Clarke, R. W., and Chen, E. Y.-X. Compounded sequence control in polymerization of one-pot mixtures of highly reactive acrylates by differentiating Lewis pairs. *J. Am. Chem. Soc.* 142, 5969–5973 (2020).
- [5] Takenaka, Y., and Abe, H. Group-transfer polymerization of various crotonates using organic acid catalysts. *Macromolecules* 52, 4052–4058 (2019).
- [6] Imada, M., Takenaka, Y., Hatanaka, H., Tsuge, T., and Abe, H. Unique acrylic resins with aromatic side chains by homopolymerization of cinnamic monomers. *Commun. Chem.* 2, 109 (2019).
- [7] Brittain, W. J., and Dicker, I. B. Termination in group transfer polymerization. *Macromolecules* 22, 1054–1057 (1989).
- [8] Brittain, W. J., and Dicker, I. B. Termination processes in group transfer polymerization. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 67, 373–386 (1993).
- [9] Imada, M., Takenaka, Y., Tsuge, T., and Abe, H. Kinetic modeling study of the group-transfer polymerization of alkyl crotonates using a silicon Lewis acid catalyst. *Polym. Chem.* 11, 5981–5991 (2020).
- [10] Terao, Y., Satoh, K., and Kamigaito, M. Controlled radical copolymerization of cinnamic derivatives as renewable vinyl monomers with both acrylic and styrenic substituents: Reactivity, Regioselectivity, Properties, and Functions. *Biomacromolecules* 20, 192–203 (2019).
- [11] Fujimori, K., Schiller, W. S., and Craven, I. E. Copolymerization of maleic anhydride with ethyl cinnamate and anethole in chloroform. *Makromol. Chem.* 192, 959–966 (2019).
- [12] Bevington, J. C., Colley, F. R., and Ebdon, J. R. Copolymers of methyl methacrylate with cinnamic acid. *Polymer* 14, 409–410 (1973).
- [13] Wypych, G. *Handbook of Polymers* (ChemTec Publishing, Toronto, 2012).

第 6 章

総括

本論文では、環境に配慮した超強酸性有機分子触媒による GTP 技術を利用することで、バイオマス由来の難重合性 β 置換アクリレートモノマーである **crotonic monomer** や **cinnamic monomer** を高効率に高分子量化できる重合システムを構築し、高付加価値を有するバイオベースポリマーの開発に取り組んだ。

第 2 章では、超強酸性有機分子触媒による GTP 重合システムの素反応について反応速度モデルを構築し、本重合系のメカニズム解明に成功した。メカニズム解明によって得られた主な知見としては、**silicon LA** 触媒や **SKA** 開始剤のシリル置換基の立体効果が、伸長反応、及び停止反応の活性化エネルギーに大きく影響を及ぼすことが挙げられる。具体的には、シリル置換基をかさ高くすることで、停止反応を抑制し、伸長反応を優先させることができることを明らかにした。そしてこの知見を活用することで、これまで超強酸性有機分子触媒による GTP 重合システムにおいて必須条件であった低温条件下での重合を室温付近まで条件緩和させることに成功した。さらに重合条件の最適化によって分子量が 10 万を超える高分子量体を得られる重合条件を明らかにした。

第 3 章では、超強酸性有機分子触媒による GTP 重合システムにおける重合条件と生成するポリマーのジシンジオタクティシティの相関性を明らかにした。具体的には、低温条件下での重合がジシンジオタクティシティ向上を促進すること、さらに、**silicon LA** 触媒や **SKA** 開始剤のシリル置換基がかさ高いほどジシンジオタクティシティが高くなる傾向を見出した。また、 β 置換アクリレートポリマーにおけるジシンジオタクティシティの向上は、熱的特性、特にガラス転移温度の向上につながることを明確になった。そして、このような効果は、高いジシンジオタクティックを有するポリマーが規則的に配列して生じるポリマー鎖間の相互作用に起因していることが示唆された。さらに、この効果は α 置換アクリレートポリマーよりも顕著であり、 β 置換アクリレートポリマーが有するジタクティシティが高付加価値につながる重要なファクターであることを指し示すことができた。

第 4 章では、超強酸性有機分子触媒による GTP 重合システムを、これまでにあまり重合例がなかった **cinnamic monomer** へ適用することで、不飽和炭素—炭素二重結合部分での付加重合を円滑に進行させ、比較的高分子量のポリマーを得ることに成功した。また、詳細な構造解析の結果、ポリマーはジシンジオタクティック立体規則性が優先して生成していることを突き止めた。**Methyl cinnamate** から得られるポリマーは、主鎖の α 位、 β 位にそれぞれエルテル置換基、フェニル基を側鎖として有するポリマーであり、その主鎖の剛直性に加えて、ジシンジオタクティック立体規則性に起因して、**poly(carbonate)** に匹敵あるいは凌駕するほどの耐熱性を有し、**PMMA** や **PS** よりも高い付加価値を有していることを明らかにした。

第5章では、超強酸性有機分子触媒によるGTP重合システムを利用した β 置換アクリレート共重合を検討し、共重合可能なコモノマー範囲、及び適した共重合処方を見出した。本重合システムにおいて共重合を実現するためには、モノマーの反応性、リビングポリマー末端の停止反応の起こしやすさを考慮することが重要であり、適切なモノマーの組み合わせ、また多段階重合においてはモノマーフィードの順序、各重合段階における重合時間の最適化が必要であることを見出した。さらに得られたコポリマーに関しては、用いるコモノマーを選択することで、比較的高い温度領域においてそのガラス転移温度が調整可能であり、 β 置換アクリレートポリマーの応用範囲拡大が期待される。

以上のように、本論文では、バイオマス由来 β 置換アクリレートをターゲットとした高効率な重合システムを開発した。そして、 β 置換アクリレートポリマーはそのモノマー構造に起因するジタクティシティによって、高付加価値が期待できるポリマーであることが明らかとなった。今後、このような高付加価値なバイオベースポリマーが世の中に普及していくことで、カーボンニュートラル社会の実現に寄与することを期待する。

実験項

第2章

Materials

Methyl crotonate (MC), ethyl crotonate (EC), 1-trimethylsiloxy-1-methoxy-2-methyl-1-propene (^{Me}3SKA), methyl isobutyrate, chlorotriethylsilane, *tert*-butyldimethylchlorosilane, chlorotriisopropylsilane, *N,N*-dimethylpropyleneurea, lithium(diisopropylamide) (1.5 M in THF), *N*-(trimethylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂NSiMe₃), and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂NH) were obtained from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI). Distillation using CaH₂ was performed for MC, EC, and ^{Me}3SKA before they were stored in a glovebox. CH₂Cl₂, THF, and 1,2-dichloroethane (Kanto Chemical Co., super dehydrated grade) were purified using an SPS 800 system (MBraun). Argon and nitrogen were used after purification by passing through a dry clean column (4A molecular sieves) and a gas clean CC-XR column (Nikka Seiko).

Synthesis of Silyl Ketene Acetal (SKA)

1-Methoxy-1-(triethylsiloxy)-2-methyl-1-propene (^{Et}3SKA) was synthesized via the reaction of methyl isobutyrate and chlorotriethylsilane, in accordance with a method reported in the literature¹. Methyl isobutyrate (14.0 g, 137 mmol) in THF solution (200 mL) was charged into a flask filled with dry nitrogen gas, following which 1.5 M lithium(diisopropylamide) (100 mL, 150 mmol) in THF was added dropwise with vigorous stirring at −78 °C for 30 min. Subsequently, *N,N*-dimethylpropyleneurea (200 mmol) and chlorotriethylsilane (22.6 g, 150 mmol) in THF solution (50 mL) were added, and the reagents were stirred at −78 °C for 60 min, following which they were warmed to room temperature. The reagents were then stirred for 24 h at room temperature, following which they were concentrated. The resulting mixture was taken up in 500 mL of hexane and washed with 100 mL of water thrice. Next, the mixture was washed with 100 mL of saturated aq. NaHCO₃ and 100 mL of brine and subsequently dried over MgSO₄. After filtration, the organic layer was concentrated. Distillation under a vacuum resulted in a 90% yield of ^{Et}3SKA as a clear colorless liquid with purity > 97%, as measured using ¹H nuclear magnetic resonance (NMR). 1-Methoxy-1-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-1-propene (^{tBuMe}2SKA) (54% yield as a clear colorless liquid with purity > 99%) and 1-methoxy-1-(triisopropylsiloxy)-2-methyl-1-propene (^{iPr}3SKA) (70% yield as a clear colorless liquid with purity > 97%) were synthesized in a similar manner.

Measurements

All molecular weight data of polymer samples were obtained through size exclusion chromatography (SEC) at 40 °C using a Shimadzu GPC system equipped with a RID-10A refractive index detector, Shodex GPC K-802 column, and Shodex GPC K-806M column. CHCl₃ was used as an eluent at a flow rate of 0.8 mL min⁻¹. Polystyrene standards with low polydispersity values were used to draw the calibration curve.

Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectroscopy (MALDI-TOF-MS) was conducted using an ultrafleXtreme MALDI-TOF spectrophotometer (Bruker Daltonics, Billerica, MA) operated in reflection mode at an accelerating voltage of 20 kV. The samples that underwent MALDI-TOF-MS were combinations of the reaction mixture (2 μL), the matrix (1,8-dihydroxy-9(10*H*)-anthracenone (dithranol), 10 mg mL⁻¹, 8 μL), and the ionizing agent (sodium trifluoroacetate, 10 mg mL⁻¹, 2 μL) in THF. These samples were deposited on an MTP 384 ground steel target plate TF in a glovebox. External calibration was conducted prior to data acquisition. The detected mass list was extracted using FlexAnalysis software (Bruker Daltonics).

¹H NMR measurements were performed with a Varian NMR system. The samples were dissolved in CDCl₃, and 500 MHz ¹H NMR spectra were recorded at room temperature. The data were calibrated against tetramethylsilane (TMS, δ 0.00) and analyzed using the Mnova NMR software.

Group-transfer polymerization

All manipulations were performed under a dry and oxygen-free argon atmosphere using standard high-vacuum Schlenk techniques or a glovebox. A typical polymerization procedure (entry 1, **Table 2-1**) is as follows: EC (2.85 g, 25 mmol), Me³SKA (10.9 mg, 0.0625 mmol), and CH₂Cl₂ (6 mL) were charged into a Schlenk tube in a glovebox. A CH₂Cl₂ solution (3.4 mL) of Tf₂NSiMe₃ (22.1 mg, 0.0625 mmol) was added to initiate the polymerization reaction at -40 °C. After 8 h, methanol (10 mL) was added to the reaction mixture, following which the solvents were removed by evaporation under reduced pressure. The residue was dissolved in CHCl₃, and the solution was poured into a large volume of hexane. The precipitated polymer was collected as the hexane-insoluble part by filtration, washed several times with hexane, and dried under vacuum for 24 h. The hexane-soluble part was obtained by the evaporation of the filtrate, followed by drying under vacuum for 24 h. The monomer conversion was calculated from the sum of the weights of the hexane-insoluble and hexane-soluble parts.

Computational method

Theoretical calculations were performed using the Gaussian 09 software package². All the computations employed in this study were performed using density functional theory (DFT) with the B3LYP functional. Geometrical optimizations were performed using the 6-31G* basis set^{3,4}.

第3章

Materials

Ethyl crotonate (EC), 1-trimethylsiloxy-1-methoxy-2-methyl-1-propene (^{Me3}SKA), methyl isobutyrate, chlorotriethylsilane, *tert*-butyldimethylchlorosilane, chlorotriisopropylsilane, *N,N'*-dimethylpropyleneurea, lithium(diisopropylamide) (1.5 M in THF), 1-[bis(trifluoromethanesulfonyl)methyl]-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (Tf₂CHC₆F₅), *N*-(trimethylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂NSiMe₃), and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂NH) were obtained from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI). EC and ^{Me3}SKA were distilled using CaH₂ and stored in a glovebox filled with argon. CH₂Cl₂ and THF (Kanto Chemical Co., super dehydrated grade) were purified using an SPS 800 system (MBraun). Argon and nitrogen were used after purification by passing them through a dry clean column (4A molecular sieves) and a gas clean CC-XR column purchased from Nikka Seiko.

Measurements

All molecular weights of the polymer samples were obtained with size exclusion chromatography (SEC) at 40 °C using a Shimadzu GPC system equipped with an RID-10A refractive index detector, Shodex GPC K-802 column, and Shodex GPC K-806M column. CHCl₃ was used as an eluent at a flow rate of 0.8 mL min⁻¹. Polystyrene standards with low polydispersity were used to prepare a calibration curve.

¹H NMR measurements were performed at room temperature on a 500 MHz Varian NMR spectrometer. The samples were dissolved in CDCl₃, the spectra were referenced to tetramethylsilane (TMS, δ 0.00), and analyzed using Mnova NMR software.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a SII Nano Technology TG/DTA7200 thermal analyzer from room temperature to 500 °C under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C min⁻¹. *T*_{d5} is defined as the temperature at which weight loss reaches 5% of the initial weight and *T*_{d50} represents the temperature at which weight loss of 50% is reached.

The glass transition temperature (*T*_g) of the polymer samples was measured by dynamic mechanical analysis (DMA) (Perkin Elmer DMA800) under a nitrogen atmosphere by cooling the sample to -50 °C at 10 °C min⁻¹, and then recording the DMA scan from -50 to +200 °C or 250 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹ and a frequency of 1 Hz.

Polarizing optical micrographs were observed using an Olympus optical microscope equipped with a crossed polarizer and a sensitive color plate (530 nm phase

difference) at room temperature.

The total light transmittance (T_t) and haze values of the prepared polymer films were measured with a Shimadzu ultraviolet–visible (UV–vis) UV-3600 spectrophotometer equipped with a Shimadzu MPC-3100 haze measurement unit at room temperature in air. Data were analyzed by the Shimadzu color software.

Wide angle X-ray diffraction (WXR) patterns of solution-cast films were recorded at room temperature on a Rigaku Smart Lab system using nickel-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 45 kV, 200 mA) in the 2θ range $5\text{--}60^\circ$ at a scanning speed of $5.0^\circ \text{ min}^{-1}$. The cast films were prepared by dissolving the obtained polymer (0.1 g) in $\text{CHCl}_3/(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (5:2 vol/vol, 0.5 mL). The solvent was then allowed to evaporate at room temperature for 1 week to yield a film, which was finally dried under vacuum for several days at room temperature.

Synthesis of SKAs

1-Methoxy-1-(triethylsiloxy)-2-methyl-1-propene ($^{\text{Et}3}\text{SKA}$) was synthesized via the reaction of methyl isobutyrate and chlorotriethylsilane in accordance with the literature¹. Methyl isobutyrate (14.0 g, 137 mmol) in THF (200 mL) was charged into a flask filled with dry nitrogen gas, following which 1.5 M lithium(diisopropylamide) (100 mL, 150 mmol) in THF was added dropwise with vigorous stirring at -78°C for 30 min. Subsequently, N,N' -dimethylpropyleneurea (200 mmol) and chlorotriethylsilane (22.6 g, 150 mmol) in THF (50 mL) were added, and the reagents were stirred at -78°C for 60 min, followed by warming to room temperature, stirring for 24 h, and concentration under reduced pressure. The resulting mixture was taken up in 500 mL of hexane and washed with water ($3 \times 100 \text{ mL}$). Next, the mixture was washed with 100 mL of saturated NaHCO_3 aqueous solution, 100 mL of brine, and then subsequently dried over MgSO_4 , filtered, and the organic layer was concentrated. Distillation under vacuum resulted in $^{\text{Et}3}\text{SKA}$ in 90% yield as a clear colorless liquid with $> 97\%$ purity, as determined using ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. 1-Methoxy-1-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-1-propene ($^{\text{tBuMe}2}\text{SKA}$) (54% yield as a clear colorless liquid with purity $> 99\%$) and 1-methoxy-1-(triisopropylsiloxy)-2-methyl-1-propene ($^{\text{iPr}3}\text{SKA}$) (70% yield as a clear colorless liquid with purity $> 97\%$) were synthesized in a similar manner.

Group-Transfer Polymerization

All manipulations were performed under a dry and oxygen-free argon atmosphere using standard high-vacuum Schlenk techniques or a glovebox. When using $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ as the silicon Lewis acid catalyst (entries 2 and 3, **Table 3-1**), the typical

polymerization procedure (entry 2, **Table 3-1**) is as follows: EC (2.85 g, 25 mmol), ^{Me}SKA (10.9 mg, 0.0625 mmol), and CH₂Cl₂ (6 mL) were charged into a Schlenk tube in a glovebox. A CH₂Cl₂ solution (3.4 mL) of Tf₂NSiMe₃ (22.1 mg, 0.0625 mmol) was then added to initiate the polymerization reaction at -40 °C. After 168 h, methanol (10 mL) was added to quench the reaction mixture, followed by solvent removal under reduced pressure. The residue was then dissolved in CHCl₃, and the solution was poured into a large amount of hexane. The hexane-insoluble precipitated polymer was collected by filtration, washed several times with hexane, and dried under vacuum for 24 h.

For entries 1 and 4–12 in **Table 3-1**, silicon Lewis acid catalysts (Tf₂NSiR₁R₂R₃ or Tf₂C(SiR₁R₂R₃)C₆F₅) were generated in situ by the reaction of a Brønsted acid (Tf₂NH or Tf₂CHC₆F₅) and the equivalent amount of ^{R₁R₂R₃}SKA. A typical polymerization procedure (entry 4, **Table 3-1**) is as follows: EC (2.85 g, 25 mmol), ^{Et}SKA (27.9 mg, 0.125 mmol), and CH₂Cl₂ (6 mL) were charged into a Schlenk tube in a glovebox. A CH₂Cl₂ solution (3.4 mL) of Tf₂NH (17.6 mg, 0.0625 mmol) was added at -40 °C to generate Tf₂NSiEt₃ immediately followed by initiation of the polymerization. The amount of ^{Et}SKA initiator at the start of the polymerization was 0.0625 mmol, as the amount remaining after stoichiometric consumption by the former reaction with Tf₂NH. After 168 h, methanol (10 mL) was added to quench the reaction mixture, followed by solvent removal under reduced pressure. The residue was then dissolved in CHCl₃, and the solution was poured into a large amount of hexane. The hexane-insoluble precipitated polymer was collected by filtration, washed several times with hexane, and dried under vacuum for 24 h.

第4章

Materials

Methyl cinnamate, ethyl cinnamate, and iso-propyl cinnamate were obtained from Tokyo Chemical Industry Co. (TCI) and were used without further purification. Methyl 4-methylcinnamate, methyl 4-methoxycinnamate, methyl 3,4-dimethoxycinnamate, and methyl 3,4,5-trimethoxycinnamate were prepared by esterification of the corresponding cinnamic acids (4-methylcinnamic acid, 4-methoxycinnamic acid, 3,4-dimethoxycinnamic acid, and 3,4,5-trimethoxycinnamic acid, which were obtained from TCI) with methanol in the presence of sulfuric acid according to the literature⁵. ^{Me3}SKA (obtained from TCI) was distilled over CaH₂ and was stored at -35 °C in a glovebox. C₆H₅CHTf₂, Tf₂NH, Tf₂NSiMe₃, Ph₃C[B(C₆F₅)₄], and CHCl₃ were obtained from TCI and Wako Pure Chemical Industries and were used without further purification. Argon and nitrogen were used after purification by passing through a dry clean column (4A molecular sieves) and a Gas clean CC-XR column purchased from Nikka Seiko. CH₂Cl₂ (Kanto Chemical Co., super dehydrated grade) was purified via a SPS 800 system (MBraun).

Monomer synthesis

Methyl 4-methylcinnamate was synthesized by the reaction of 4-methylcinnamic acid and methanol. 4-Methylcinnamic acid (24.9 g, 0.15 mol) and methanol (300 mL) were charged into a flask, followed by the dropwise addition of sulfuric acid (2.5 mL) with vigorous stirring at 60 °C. The mixture was refluxed for 5 h at 80 °C. After concentrating, the mixture was poured into saturated NaHCO₃ aq., and extracted with CHCl₃. Then, the organic layer was washed with water and brine, and dried over Na₂SO₄. After filtration, the organic layer was concentrated. The residue was dissolved in hexane, which was then evaporated until a white solid was separated. Cooling the solution yielded methyl 4-methylcinnamate as white crystals (24.3 g, 89.6%). The syntheses of methyl 4-methoxycinnamate (85.9% yield), methyl 3,4-dimethoxycinnamate (78.8% yield), and methyl 3,4,5-trimethoxycinnamates (93.6% yield) were carried out in a similar manner.

Polymerization

All manipulations were performed under a dry and oxygen-free argon atmosphere using standard high-vacuum Schlenk techniques or a glovebox. A typical polymerization procedure (entry 10, **Table 4-1**) is as follows: methyl cinnamate (2.10 g, 13 mmol), ^{Me3}SKA (45.1 mg, 0.26 mmol), and CH₂Cl₂ (5 mL) were charged into a

Schlenk tube in a glovebox. A CH_2Cl_2 solution (2.5 mL) of $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ (91.5 mg, 0.26 mmol) was added to initiate the polymerization reaction at $-35\text{ }^\circ\text{C}$. After a predetermined reaction period, methanol (10 mL) was poured into the reaction mixture, and then the solvents were removed by evaporation under reduced pressure. The residue was dissolved in CHCl_3 , and the solution was poured into a large amount of hexane. The precipitated polymer was collected by filtration, washed several times with hexane, and dried under vacuum for 24 h. The polymerizations of various cinnamates and their derivatives using various organic acid catalysts were carried out in a similar manner.

Oligo(methyl cinnamate) synthesis for X-ray analysis

Methyl cinnamate (4.05 g, 25 mmol), Me^3SKA (1.45 g, 8.3 mmol), and CH_2Cl_2 (2.5 mL) were charged into a Schlenk tube in a glovebox. A CH_2Cl_2 solution (6.5 mL) of $\text{Tf}_2\text{NSiMe}_3$ (88.3 mg, 0.25 mmol) was added to initiate the reaction at $-35\text{ }^\circ\text{C}$. After 5 h, the reaction was terminated by adding 10 mL of methanol. The mixture was evaporated under reduced pressure to remove the volatile components. Then, 40 mL of CHCl_3 was added to the residue. The CHCl_3 -insoluble part was removed by filtration, and the sample of mixed oligomers was obtained as the CHCl_3 -soluble part.

Fractionation of oligomers

Previously, Ute and co-workers reported the single-crystal X-ray structural analysis of alkyl crotonate oligomers separated by SEC and HPLC to determine the configuration of the disyndiotactic stereospecific poly(alkyl crotonate) synthesized by GTP using HgI_2 or CdI_2 as a catalyst and iodotrialkylsilane as a cocatalyst⁶⁻⁸. Therefore, we used a similar strategy to determine the structures of the obtained poly(alkyl cinnamate)s.

Fractionation by SEC was performed at room temperature using a preparative HPLC system (Shimadzu LC-20AR Semi-Preparative Solvent Delivery Unit, Shimadzu RID-10A Refractive Index Detector, and Shimadzu DGU-20A 3R Degassing Unit) equipped with a Shodex K-2001 column (20.0 mm ID $\times$ 300 mm; pore size, 6 μm ; plate number, >18,000; exclusion limit, 1,500) and three Shodex K-802 columns (8.0 mm ID $\times$ 300 mm; pore size, 6 μm ; plate number, >18,000; exclusion limit, 5,000) using CHCl_3 as a mobile phase at a flow rate of 1.0 mL min^{-1} . The injection volume for each fractionation step was 300 μL . The weight yield of each oligomer was as follows: 15.2 wt% (larger than hexamer), 8.6 wt% (hexamer), 12.2 wt% (pentamer), 13.8 wt% (tetramer), 21.5 wt% (trimer), 28.6 wt% (smaller than trimer).

Fractionation by normal-phase HPLC was performed at room temperature using the same system as for SEC fractionation, with the exception of the stationary and

mobile phases. Two Devalosil 100-5 columns (10.0 mm ID $\times$ 250 mm) were used as the stationary phase and a mixture of CH₃CN and *n*-butyl chloride (9:91, v/v) was used as the mobile phase at a flow rate of 2.0 mL min⁻¹. The injection volume for each fractionation step was 100 μ L.

Measurements

All molecular weight data of polymer samples were obtained by SEC at 40 °C, using a Shimadzu GPC system equipped with an RID-10A refractive index detector, a Shodex GPC K-802 column, and Shodex GPC K-806M column. CHCl₃ was used as the eluent at a flow rate of 0.8 mL min⁻¹, and a sample concentration of 1.0 mg mL⁻¹ was applied. PSt standards with a low polydispersity were used to make a calibration curve.

¹H NMR and ¹³C NMR measurements of the polymer and low-molecular-weight homologue samples were carried out on a Varian NMR system. The samples were dissolved in CDCl₃ and the 500 MHz ¹H NMR spectra were recorded at room temperature. Data was calibrated by tetramethylsilane (TMS, δ 0.00). The 125 MHz ¹³C NMR spectra recorded at room temperature in a CDCl₃ solution. Data was calibrated by TMS (δ 0.00). Data were analysed by the JEOL ALICE 2 and Mnova NMR software.

MALDI-TOF-MS analyses were conducted using an ultrafleXtreme MALDI-TOF spectrophotometer (Bruker Daltonics, Billerica, MA) operating in the linear or reflection mode at an accelerating voltage of 20 kV. The samples for MALDI-TOF-MS were prepared by mixing the obtained polymer or oligomer (30 mg mL⁻¹, 2 μ L), the matrix (1,8-dihydroxy-9(10*H*)-anthracenone (dithranol), 10 mg mL⁻¹, 2 μ L), and the ionizing agent (sodium trifluoroacetate, 10 mg mL⁻¹, 8 μ L) in THF, and then depositing the mixture on an MTP 384 target plate ground steel T F. External calibration was conducted prior to data acquisition. The detected mass list was extracted using the FlexAnalysis software (Bruker Daltonics).

X-ray diffraction data collection was performed on a Rigaku XtaLAB P200 diffractometer equipped with a DECTRIS PILATUS 200K hybrid array detector (HPAD), using a 3kW sealed tube of Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å) at -100 °C. The Bravais lattice and the unit cell parameters were determined by the CrysAlisPro version 171.38.46 software package. The raw frame data were processed and absorption corrections were done using CrysAlisPro. The structure was solved using SIR-2014⁹ and SHELXL-2018¹⁰. Structural refinement was performed using the WINGX-Version 2014.1 system¹¹, on F² anisotropically for all of the non-hydrogen atoms by the full-matrix least-squares method. The hydrogen atoms were placed at the calculated positions and were included in the structure calculation without further refinement of

the parameters. The residual electron densities were of no chemical significance. The methyl ester groups (C(1), C(2), C(57), C(58), O(1), O(2), O(13), O(14)) of the pentamer were modelled as disordered at 50% occupancy. The methyl carbons (C(13), C(56)) of the pentamer were modelled as disordered over two positions at 70% and 30% occupancies, respectively.

CCDC numbers 1898516 (hexamer), 1898517 (pentamer), and 1898515 (tetramer) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

TGA was performed on a SII Nano Technology TG/DTA7200 from room temperature to 500 °C under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C min⁻¹. T_{d5} is defined as the temperature at which weight loss reaches 5% of the total weight. T_{d50} is defined as the temperature at which weight loss reaches 50% of the total weight.

The T_g of each polymer was measured by DMA (Perkin Elmer DMA800) under a nitrogen atmosphere, by cooling the sample to -150 °C at 10 °C min⁻¹, and then recording the DMA scan from -150 to +300 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹ and a frequency of 1 Hz.

Data availability

Crystallographic data for the structures of the methyl cinnamate oligomers have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre under codes 1898516 (hexamer), 1898517 (pentamer), and 1898515 (tetramer). These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

第5章

Materials

Methyl crotonate (MC), ethyl crotonate (EC), isopropyl crotonate (iPC), *n*-butyl crotonate (nBC), methyl cinnamate (MCin), methyl methacrylate (MMA), *n*-butyl methacrylate (nBMA), methyl isobutyrate, *tert*-butyldimethylchlorosilane, *N,N*-dimethylpropyleneurea, lithium(diisopropylamide) (1.5 M in THF), and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf₂NH) were obtained from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI). CH₂Cl₂ and tetrahydrofuran (THF) (Kanto Chemical Co., super dehydrated grade) were purified using an SPS 800 system (MBraun). Argon and nitrogen were purified before use by passing through a dry clean column (4 Å molecular sieves) and a gas clean CC-XR column purchased from Nikka Seiko. All the monomers, except MCin, were distilled using CaH₂ and stored in a glovebox. MCin was purified using 3 Å and 4 Å molecular sieves in CH₂Cl₂ and stored in a glovebox.

Synthesis of 1-methoxy-1-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-1-propene (*t*BuMe₂SKA)

1-Methoxy-1-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-1-propene (*t*BuMe₂SKA) was synthesized by the reaction of methyl isobutyrate and *tert*-butyldimethylchlorosilane, in accordance with the literature¹. More specifically, a solution of methyl isobutyrate (14.0 g, 137 mmol) in THF (200 mL) was charged to a flask filled with dry nitrogen gas, after which a 1.5 M lithium(diisopropylamide) THF solution (100 mL, 150 mmol) was added dropwise with vigorous stirring at −78 °C over 30 min. Subsequently, a solution of *N,N*-dimethylpropyleneurea (200 mmol) and *tert*-butyldimethylchlorosilane (22.6 g, 150 mmol) in THF (50 mL) was added, and stirring continued at −78 °C for 60 min. After this time, the reaction mixture was warmed to room temperature and stirred for 24 h prior to concentration. The resulting mixture was taken up in hexane (500 mL), and washed with water (3 × 100 mL), saturated aqueous NaHCO₃ (100 mL), and brine (100 mL), then dried over anhydrous MgSO₄. After filtration, the organic layer was concentrated. Distillation under vacuum conditions gave the desired *t*BuMe₂SKA as a clear, colorless liquid (54% yield) with a purity of >99%, as determined by proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy.

Measurements

All molecular weight data for the polymer samples were obtained by gel permeation chromatography (GPC) at 40 °C using a Shimadzu GPC system equipped with an RID-10A refractive index detector, a Shodex GPC K-802 column, and a Shodex

GPC K-806M column. CHCl_3 was used as the eluent at a flow rate of 0.8 mL min^{-1} . Polystyrene standards with a low polydispersity were used to obtain a calibration curve.

^1H NMR measurements were performed on a Varian NMR system. The samples were dissolved in CDCl_3 and the 500 MHz. ^1H NMR spectra were recorded at room temperature. The data were calibrated against tetramethylsilane (TMS, δ 0.00) and analyzed using Mnova NMR software.

Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectroscopy (MALDI-TOF-MS) was conducted on an ultrafleXtreme MALDI-TOF spectrophotometer (Bruker Daltonics, Billerica, MA) operating in the linear mode at an accelerating voltage of 20 kV. Samples for MALDI-TOF-MS comprised combinations of the polymer (2 μL), the matrix (1,8-dihydroxy-9(10*H*)-anthracenone (dithranol), 10 mg mL^{-1} , 8 μL), and the ionizing agent (sodium trifluoroacetate, 10 mg mL^{-1} , 2 μL) in THF. Samples were deposited on an MTP 384 ground steel target plate. External calibration was conducted prior to data acquisition. The detected mass list was extracted using FlexAnalysis software (Bruker Daltonics).

TGA was performed on an SII Nano Technology TG/DTA7200 thermal analyzer from room temperature to 500 $^\circ\text{C}$ in nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$. T_{d5} and T_{d50} were defined as the temperature at which the weight loss reached 5% and 50%, respectively, of the total weight.

The T_g of each polymer sample was measured by DMA (Perkin Elmer DMA800) under a nitrogen atmosphere by cooling the sample to $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$, and then recording the DMA scan from -50 to $+250 \text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ and a frequency of 1 Hz.

Group-transfer polymerization

All manipulations were performed in a dry and oxygen-free argon atmosphere using standard high-vacuum Schlenk techniques or a glovebox. A typical procedure for the one-stage polymerization process (entry 3, **Table 5-1**) was as follows: MC (501 mg, 5 mmol), nBC (711 mg, 5 mmol), $t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ (10.8 mg, 0.050 mmol), and CH_2Cl_2 (6.0 mL) were charged to a Schlenk tube in a glovebox. A CH_2Cl_2 solution (2.7 mL) of Tf_2NH (7.0 mg, 0.025 mmol) was added to initiate the polymerization reaction at 0 $^\circ\text{C}$. After 48 h, methanol (10 mL) was added to the reaction mixture, after which the solvents were removed by evaporation under reduced pressure. The residue was then dissolved in CHCl_3 , and the solution was poured into a large volume of hexane. The precipitated polymer was collected as the hexane-insoluble component by filtration, washed several times with hexane, and dried under vacuum for 24 h. For the two-stage polymerization process (entry 8, **Table 5-1**), the procedure was as follows: MC (501 mg,

5 mmol), $t\text{BuMe}_2\text{SKA}$ (10.8 mg, 0.050 mmol), and CH_2Cl_2 (4.0 mL) were charged to a Schlenk tube in a glovebox. A CH_2Cl_2 solution (2.7 mL) of Tf_2NH (7.0 mg, 0.025 mmol) was added to initiate the polymerization reaction at 0 °C. After 24 h, a CH_2Cl_2 solution (2.0 mL) of nBC (711 mg, 5 mmol) was added dropwise, and the polymerization reaction was allowed to continue for a further 24 h. The second monomer feed was introduced without sampling from the first step, because such a manipulation may deactivate the living polymers via introduction of trace amounts of water. Finally, the reaction was worked up using the same process that was employed for the one-stage polymerization.

参考文献

- [1] Wieting, J. M., Fisher, T. J., Schafer, A. G., Visco, M. D., Gallucci, J. C., and Mattson, A. E. Preparation and catalytic activity of BINOL-derived silanediols. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, 525–533 (2015).
- [2] Gaussian 09, Revision E.01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [3] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652 (1993).
- [4] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785–789 (1988).
- [5] Peterson, J. R., Russell, M. E., and Surjasmita, I. B. Synthesis and experimental ionization energies of certain (*E*)-3-arylpropenoic acids and their methyl esters. *J. Chem. Eng. Data* 33, 534–537 (1988).
- [6] Ute, K. et al. Preparation of disyndiotactic poly(methyl crotonate) by stereospecific group transfer polymerization. *Polym. J.* 31, 177–183 (1999).
- [7] Ute, K., Asada, T., and Hatada, K. Highly “diheterotactic” polymerization of *tert*-butyl crotonate. *Macromolecules* 29, 1904–1909 (1996).
- [8] Ute, K., Tarao, T., and Hatada, K. Group transfer polymerization of methyl crotonate. *Polym. J.* 29, 957–958 (1997).
- [9] Burla, M. C. et al. SIR-2014, version 14.07 (Institute of Crystallography, CNR, Italy, 2014).
- [10] Sheldrick, G. M. SHELXL 2018/1, University of Göttingen, Germany (2018).
- [11] Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl.*

Crystallogr. 45, 849–854 (2012).

本研究に関する論文

[第2章]

Motosuke Imada, Yasumasa Takenaka, Takeharu Tsuge, and Hideki Abe:

Kinetic modeling study of the group-transfer polymerization of alkyl crotonates using a silicon Lewis acid catalyst;

Polymer Chemistry, **2020**, 11 (37), 5981–5991.

[第3章]

Motosuke Imada, Yasumasa Takenaka, Takeharu Tsuge, and Hideki Abe:

Effect of disyndiotacticity on the glass transition temperature of poly(ethyl crotonate)s synthesized by group-transfer polymerization catalyzed by organic acids;

Macromolecules, **2020**, 53 (18), 7759–7766.

[第4章]

Motosuke Imada, Yasumasa Takenaka, Hidehito Hatanaka, Takeharu Tsuge, and Hideki Abe:

Unique acrylic resins with aromatic side chains by homopolymerization of cinnamic monomers;

Communications Chemistry, **2019**, 2 (109), 1–9.

[第5章]

Motosuke Imada, Yasumasa Takenaka, Takeharu Tsuge, and Hideki Abe:

Copolymers incorporated with β -substituted acrylate synthesized by organo-catalyzed group-transfer polymerization;

Polymer Journal, **2021**, <https://doi.org/10.1038/s41428-021-00493-z>

本研究に関する国際学会発表

[1] Synthesis and structural analysis of unique acrylic resins from cinnamic monomers with high thermal resistance:

Motosuke Imada, Yasumasa Takenaka, Hidehito Hatanaka, Takeharu Tsuge, and Hideki Abe:

The Polymer Degradation Discussion Group, 33rd PDDG Conference (Malta), September, **2019**.

[2] Structural analysis and thermal property of unique acrylic resin with aromatic side chain from cinnamate:

Motosuke Imada, Yasumasa Takenaka, Hidehito Hatanaka, Takeharu Tsuge, and Hideki Abe;

The 7th International Conference on Bio-Based Polymer (Thailand) November, **2019**.

謝辞

本研究論文をまとめるにあたり、多大なご助言と寛容なご指導を頂きました理化学研究所 環境資源科学研究センター バイオプラスチック研究チーム チームリーダー、兼、東京工業大学大学院 物質理工学院 材料系 ライフエンジニアリングコース 特定教授 阿部英喜博士、及び理化学研究所 環境資源科学研究センター バイオプラスチック研究チーム 研究員 竹中康将博士に深く感謝申し上げます。また、社会人学生として温かく研究室に受け入れていただき多大なるご教示をいただいた東京工業大学大学院 物質理工学院 准教授 柘植丈治博士に厚く御礼申し上げます。

ご多忙の中、本論文の審査をお引き受けいただき、貴重なご意見を賜りました東京工業大学大学院 物質理工学院 材料系 森川淳子教授、東京工業大学大学院 物質理工学院 材料系 曾根正人教授、東京工業大学大学院 物質理工学院 応用化学系 田中克典教授、東京工業大学大学院 物質理工学院 材料系 林智広准教授に深く感謝いたします。

研究を進めるにあたり、理化学研究所 環境資源科学研究センター バイオプラスチック研究チームの皆様には公私ともに数多のご協力をいただきました。心より御礼申し上げます。

第 2 章において、計算科学による化合物の安定構造解析にご協力いただいた株式会社日本触媒 事業創出本部 解析技術センター 石田知史主任研究員、西田俊文研究員に深く感謝申し上げます。第 3 章において、ポリマーの X 線構造解析にご協力いただいた株式会社日本触媒 事業創出本部 解析技術センター 北野友之研究員に心より御礼申し上げます。第 4 章において、オリゴマーの単結晶 X 線結晶構造解析にご協力いただいた理化学研究所 環境資源科学研究センター 先進機能触媒研究グループ 専任研究員 西浦正芳博士に心より感謝申し上げます。

最後に、本研究論文をまとめる機会を与えていただき、多くのご助言をいただきました株式会社日本触媒 住田康隆執行役員、同社事業創出本部 奥智治研究センター長、和泉博子主任部員に深く感謝いたします。