

## 【緒言】

トリアルキルボランの一種であるトリ-sec-ブチルボラン(TsBB)を重合開始剤とした空気雰囲気下で進行するラジカル重合について、リビング性の発現をはじめとした特異的な重合挙動についてこれまで当研究室において検討してきた。本研究では、この重合の実用的な応用を前提とするより確実な制御方法について、これまでの検討結果をベースとしてさらなる検討を行った。

## 【実験】

ビニルモノマーは市販特級試薬を常法により前処理した後、減圧蒸留したものを使用した。

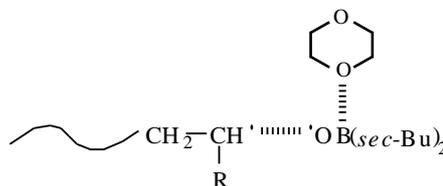
TsBBは市販特級試薬(Aldrich: 1.0Mテトラヒドロフラン溶液)をそのまま用いた。有機溶媒も市販(和光純薬)の高速液体クロマトグラフィ

用超高純度試薬をそのまま用いた。重合にはラバーセプタム付き褐色パイレックス重合管を用い、空気雰囲気下または比較としてアルゴン雰囲気下においてバルクあるいは有機溶媒中でおこなった。TsBBをマイクロシリンジを用いてラバーセプタムをとおして重合管に注入することで重合を開始し、所定温度で一定時間反応を行った。生成ポリマーは、TsBBに対して3倍当量のトリエチルアミンを添加した量の貧溶媒中に再沈澱して採取し減圧乾燥後、重量法で転化率をもとめた。これら生成ポリマーの分子量及び分子量分布はGPCを用いて測定した。

## 【結果と考察】

これまでの検討結果から、TsBBを空気雰囲気下におけるラジカル重合開始剤として用いた場合、Scheme1に示すようなドーマント種を形成しリビング性を発現すると推定した。ここではルイス酸であるTsBBに対して、溶媒であるジオキサソラン分子構造中の酸素原子ローンペアが配位することが重合挙動を左右する。この意味でルイス塩基の添加効果は興味もたれた。

Figure1にはTsBBを開始剤とする空気雰囲気下60におけるスチレン(St)のベンゼン溶液重合に関するp-クロロアニリンの添加効果を示した。この反応条件下では単に重合を抑制するのみであった。一方、Table1にはTsBBを開始剤とする空気雰囲気下100におけるStのトルエン溶液重合におけるp-クロロアニリンの影響については著しい重合抑制効果は認められない。



Scheme 1. Estimated dormant species of including TsBB derivatives.

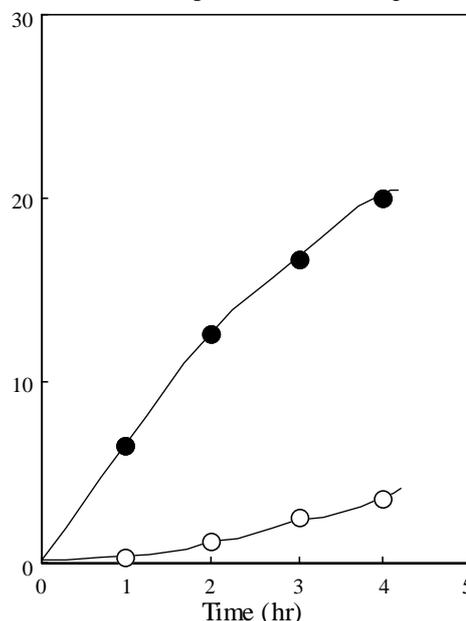


Figure 1. Effect of *p*-chloroaniline on the polymerization of St initiated with TsBB in benzene. St 4.3mmol, TsBB 0.043 mmol, under air, benzene 1.0ml, 60 °C, (●) control, (○) *p*-chloroaniline 0.043 mmol.

Table 1. Effect of *p*-Chloroaniline on the Polymerization of St Initiated with TsBB in toluene<sup>a</sup>

Reaction Time (hr)	Conversion (%)	<i>M<sub>n</sub></i> <sup>b</sup>	<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></i> <sup>b</sup>
1	32.1	8800	1.80
2	37.6	9300	1.74
3	39.8	9000	1.86
4	37.0	9300	1.73

<sup>a</sup>St 4.3 mmol, TsBB 0.043 mmol, *p*-chloroaniline 0.13mmol, toluene 1.0 ml, under air, 100 °C.

<sup>b</sup>Determined by GPC with standard poly(St) (eluent:THF).