

可逆的連鎖移動に基づくリビングカチオン重合を駆使した精密構造制御

(名大院工) ○内山峰人

Precision Polymer Synthesis by Living Cationic Polymerizations Based on Degenerative Chain-Transfer Mechanism (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University)

○Mineto Uchiyama

Recently, we have developed novel living cationic polymerizations that proceed via a degenerative chain-transfer (DT) mechanism between growing carbocationic species and thioether- or thioacetal-based dormant species derived from chain-transfer agents. This study focused on precision polymer synthesis through cationic DT polymerizations, including asymmetric living cationic polymerization of benzofuran and the synthesis of degradable vinyl polymers with cleavable thioacetal bonds evenly distributed in the main chains.

Keywords : Living Polymerization; Cationic Polymerization; Asymmetric Polymerization; Degradable Polymer; RAFT polymerization

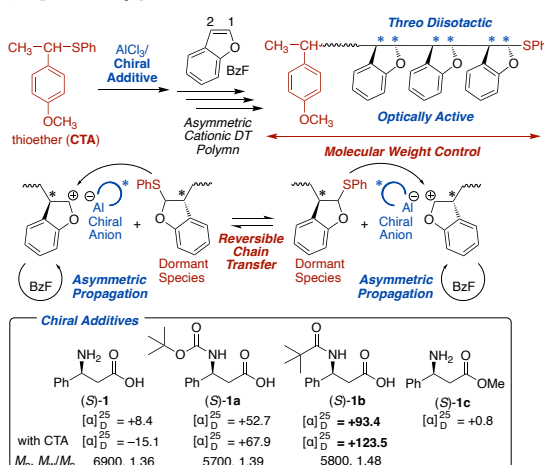
高分子の物性は分子量や立体構造などの一次構造に大きく依存するため、それらを精密に制御することが機能性高分子材料を開発する上で重要である。最近、我々は、可逆的連鎖移動機構（DT 機構）に基づく新規リビングカチオン重合を見出した。この重合では、従来のルイス酸や対アニオンの設計に基づくリビング重合とは異なり、チオエステルやチアセタールなどの可逆的な連鎖移動剤（CTA）を介してポリマー鎖間で生長カチオンの交換連鎖移動反応を繰り返すことで分子量が制御される。

本研究では、DT 機構に基づくリビングカチオン重合の特徴を活かすことで、従来困難であった様々な精密構造制御を検討した。とくに、分子量と立体構造などの多重構造制御^{5,6)}や、周期的に分解点を有するポリマーの精密合成・分解を達成した⁷⁾。

1. ベンソフラン（BzF）の不斉リビングカチオン重合⁶⁾

ベンソフラン（BzF）は、プロキラルな 1,2-二置換非対称環状オレフィンである。生成ポリマーは主鎖に対称面をもたないため、立体構造を制御することで主鎖の不斉炭素に基づく光学活性を示す可能性がある。実際に、ルイス酸にキラル試薬を組み合わせ、BzF のカチオン重合を行うと、光学活性ポリマーが得られることが報告されている⁸⁾。しかしながら、その立体構造の詳細な解析や分子量制御は未達成であった。

まず、我々は、種々の光学活性なβ-アミノ酸誘導体を合成し、AlCl₃ と組み合わせ、BzF のカチオン重合を検討したところ、窒素上に置換基を導入した誘導体を用いると、従来よりも高い比旋光度 (>+50) を有する光学活性ポリマーが得られることを明らかと



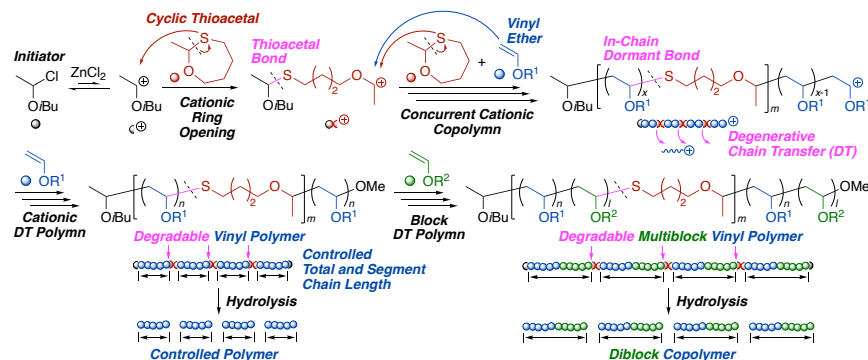
した⁶⁾。とくに、嵩高いピバロイル (Piv) 基で保護した(*S*)-**1b** を用いると+93.4 と大きく上昇した。

さらに、この BzF の不斉カチオン重合において、可逆的連鎖移動に基づく分子量制御を組み込むことで、分子量と主鎖の不斉が同時に制御される不斉リビングカチオン重合を達成した。高い旋光性を誘起した(*S*)-**1b** を用いた重合において、CTA としてチオエーテルを加えたところ、生成ポリマーの分子量は CTA とモノマーの比によって制御可能であり、分子量分布の狭いポリマーが得られた。生成ポリマーの比旋光度も+123.5 と高い値を示し、光学活性を誘起したまま分子量制御が可能であった。

2. 主鎖に周期的に分解点を有するポリビニルエーテルの合成⁷⁾

近年、環境問題の観点から、分解性を有する高分子材料の開発が重要視されている。ビニルポリマーは、主鎖が安定な炭素-炭素結合からなり、高い安定性を有する反面、分解性は乏しい。分解性を有するビニルポリマーに関する研究は活発に行われているが、既存の手法では、分解生成物の分子量などの構造制御は困難であった。

我々は、新規環状チオアセタールを合成し、ビニルエーテルとのカチオン共重合することで、主鎖に周期的に分解性基を有する分解性ビニルポリマーの合成を達成した。この重合は、環状チオアセタールが開環重合することにより生じる主鎖の炭素-硫黄結合が、交換連鎖移動に基づくリビングカチオン重合のドーマント種となる。その後、ビニルモノマーが均等に挿入されることにより、主鎖に分解性の炭素-硫黄結合をほぼ一定間隔で有するビニルポリマーの合成が可能となった。実際に、得られたポリマーは、酸触媒によって切断可能であり、分子量の制御された低分子量のポリマーへと分解可能であった。また、本手法では、仕込み比を変化させることで、分解前後のポリマーの分子量制御が可能であり、さらに、分解性マルチブロックポリマーがワンポットで合成可能であることも明らかにした。



References

- 1) Aoshima, S.; Kanaoka, S. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5245–5287.
- 2) Uchiyama, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 1924–1928.
- 3) Uchiyama, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Macromolecules.*, **2015**, *48*, 5533–5542.
- 4) Uchiyama, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Prog. Polym. Sci.*, **2022**, *124*, 101485.
- 5) Uchiyama, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Giant* **2021**, *5*, 100047.
- 6) Uchiyama, M.; Watanabe, D.; Tanaka, T.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 10429–10437.
- 7) Uchiyama, M.; Murakami, Y.; Satoh, M.; Kamigaito, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *53*, e202215021.
- 8) Natta, G.; Farina, M.; Peraldo, M.; Bressan, G. *Makromol. Chem.* **1961**, *43*, 68–75.