

高分子合成化学研究室

<スタッフ> 青島貞人 (教授) 金澤有紘 (准教授)

<研究のキーワード>

(1) 高分子合成 (2) リビングカチオン重合 (3) ビニル付加・開環同時カチオン共重合 (4) 配列制御 (5) 分解性ポリマー (6) 機能性高分子

<令和4年度の主な研究活動概要>

これまで我々は、新しいリビングカチオン重合系やビニル付加・開環同時カチオン共重合系を検討し、様々な機能性ポリマーを精密合成してきた。本年度は、新しい重合法や配列制御重合系など、以下のような検討を行った。

(1) メタルフリー重合系の光照射による超加速、種々の温度応答性ポリマー合成

以前当研究室では、ジアルキルヨードニウム塩 (DAI 塩) を有機ルイス酸として用いたビニルエーテル (VE) のメタルフリーリビングカチオン重合系を開発した。最近、この重合中に光を照射すると、リビング性を保ったまま重合が数百倍加速されることを見いだした (図1)。

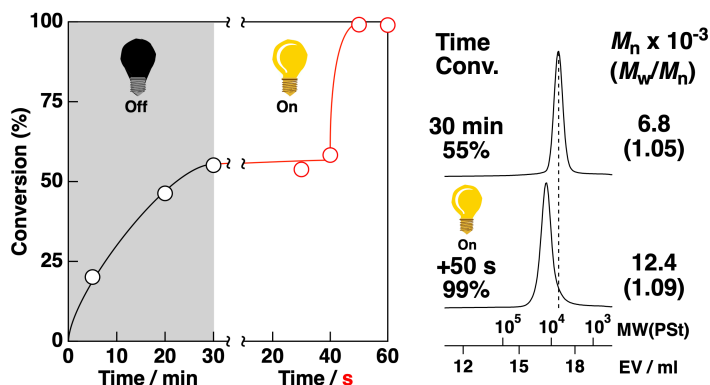


図1. メタルフリー重合系の光照射による超加速

そこで、この現象を詳しく検討して反応機構を考察するとともに、極性官能基を有する VE やカチオン重合性の低いスチレン系の光照射による高速制御重合を検討した。

一方、刺激応答性ポリマー合成検討の例として、脂肪族及び芳香族カルボン酸イオンを持つ種々のイミダゾリウム系イオン液体構造を側鎖に有する VE ポリマーを精密合成し、水中での LCST 型や UCST 型相分離挙動を見いだした。またそれらの交互共重合体の選択的分解性も検討した。

(2) アルコキシフタリドやジオキサランを用いた選択的かつ特異的な共重合

単独カチオン重合性を示さない環状ヘミアセタールエステル構造を有する 3-アルコキシフタリドや 1,3-ジオキサラン-4-オンを用いた共重合を検討した。その結果、前者の系からはオキシランとの共重合や VE を加えた系でモノマーの繋がる順番が一方向に制御された三元共重合 (図2) が可能なことが示された。後者の環状アセ

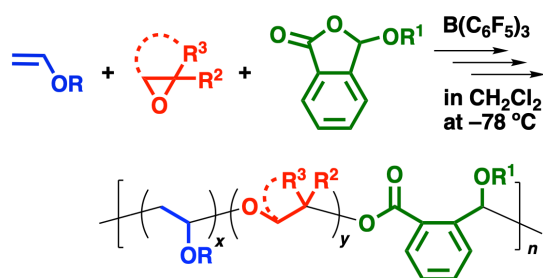


図2. 配列制御型三元共重合の例

タールとの共重合では、従来の機構とは異なる活性化モノマー機構やアセタール交換反応を伴う交差生長反応で共重合することがわかった (図 3 A)。

また、単独重合性が極めて低く解重合しやすいγ-ブチロラクトンを用い環状アセタールと共重合を行い、減圧や温度変化により配列制御や分解を検討した。特に

温度変化による配列制御では、加熱によりオリゴマーまで分解し、元の温度に戻すと再び重合する可逆的な挙動を示した (図 3 B)。

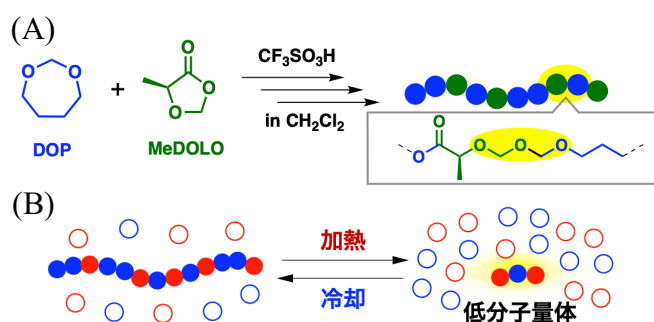


図 3. (A) ジオキソラノンを用いた特異な共重合、(B) 温度変化による配列制御の概念図

(3) 環状三量化反応を基盤とした配列制御されたポリマーの合成

以前の当研究室での VE とアルデヒドのカチオン交互共重合において、副反応として環状三量化反応が示された。その後、この環状三量化副反応を基盤として、特異な主鎖構造を有するポリマーの新規合成法が構築された。本年度は、環状三量化反応によって配列組み込み型モノマーを選択的に合成し、これを用いた重合により 2 種類の置換基が環状アセタール上に交互に配列した ABAC 型周期配列ポリ環状アセタールを合成した (図 4 A)。

また、この環状三量体をモノマーとして用いたビニル付加・開環同時カチオン共重合も行った。この系では、アルデヒドとして立体障害の小さな共役アルデヒドを用いることで交差生長頻度が飛躍的に向上し、2-クロロエチル VE との交互共重合が進行することがわかった。さらに重合条件の最適化により、83%が ABCC 型周期配列に制御されたポリマーが合成できた (図 4 B)。

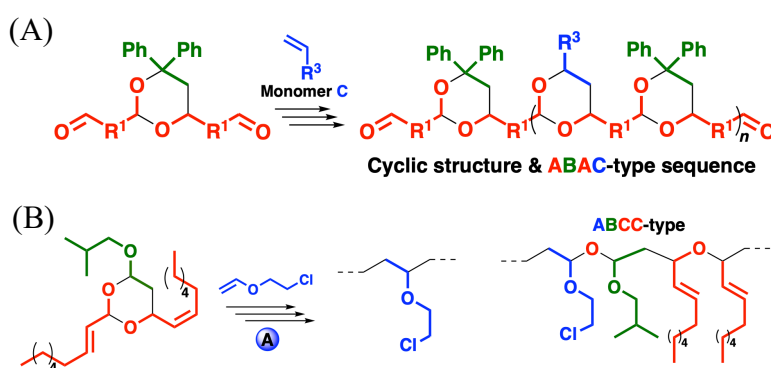


図 4. 環状三量化反応を基盤とした配列制御重合例

<参考文献>

1. Naito T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5757–5768.
2. Nara, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 6852–6859.
3. Azuma, J.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 6110–6119.
4. Hada, R.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 5474–5484.
5. Watanabe, H.; Kanazawa, A.; Okumoto, S.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 4378–4388.
6. Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 4034–4045.
7. Hayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2022**, *55*, 3276–3286.