

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>

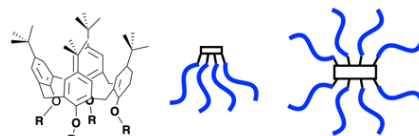
- (1) 高分子合成 (2) カチオン重合 (3) リビング重合 (4) 開環重合
(5) 配列制御 (6) 分解性ポリマー (7) 機能性高分子

<令和5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、精密な構造をもつ機能性・分解性ポリマー合成やモノマー配列制御、複数要素の同時制御系の構築などを見据え、以下のような検討を行った。

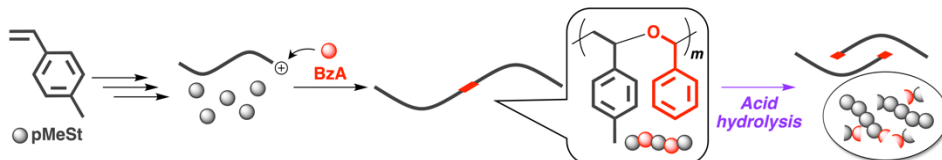
(1) 多官能性開始剤を用いたリビングカチオン重合による温度応答性ポリマーの合成

カリックスアレーンから合成した四官能性・八官能性開始剤や、数十個の開始点をもつグラフトポリマー型マクロ開始剤を用いたリビングカチオン重合により、多分岐型ポリビニルエーテル (VE) の合成を検討した。適切に設計された条件下、開始点からリビング重合が進行し、長さの揃った多数の分岐鎖をもつポリマーが得られた。水中で温度応答性を示す VE を用いた場合には、分岐数などによって異なる応答挙動を示すことがわかった。



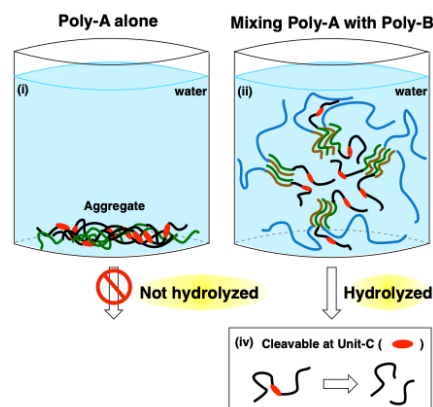
(2) スチレン類とアルデヒドのカチオン共重合による分解性ポリスチレン類の合成

p-メチルスチレンの制御カチオン重合が進行する条件を設計し、その重合中にベンズアルデヒドを添加することで、鎖の任意の位置に酸分解性部位をもつ分解性ポリスチレン類の合成法を開発した。また、インデンとベンズアルデヒドのカチオン共重合系の構築により、高いガラス転移点をもち酸分解性を示すポリマーが得られた。



(3) タンパク質の分解機構から着想を得た選択的分解性を示す高分子のリビングカチオン重合による精密合成

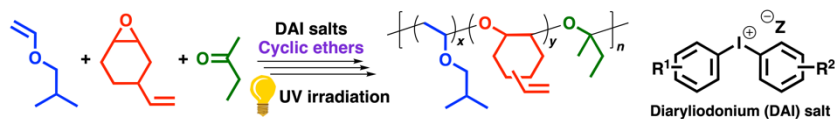
ユビキチンが結合したタンパク質のみがプロテアソームによって選択的に分解される系に着想を得た合成高分子分解系の構築を行った。酸分解性ユニットをもち、疎水性 VE ブロックと D-ラクチドブロックからなるブロックポリマーは疎水性のため、水中では凝集し分解は進行しにくいと考えられる。そこで、親水性 VE と L-ラクチドからなる親水性ブロックポリマーを混合し、ラクチド部位どうしがステレオコンプレックスを形成することで疎水性ブロック



ポリマーの凝集をほどこき、その分解を促進するような系を検討した。

(4) 光開始・リビング・配列制御カチオン三元共重合系

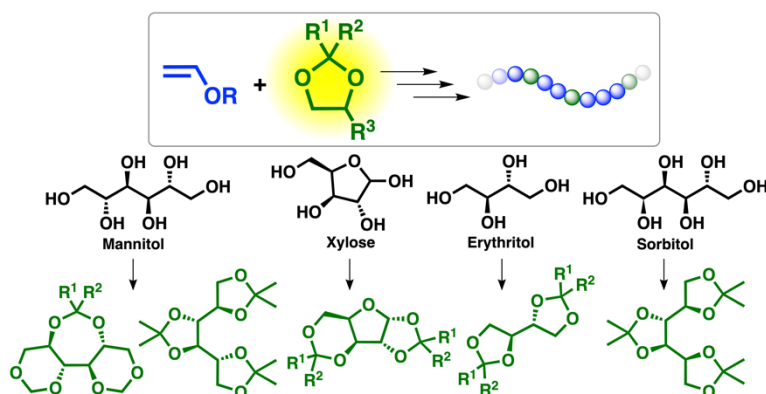
当研究室で過去に報告した VE, オキシラン, ケトンの配列制御カチオン



三元共重合系に、シクロヘキセンオキシドのリビングカチオン重合系と、ジアリールヨードニウム塩を光開始剤に用いた光開始カチオン重合系を組み合わせ、光開始によって分子量とモノマー配列を同時に制御する新しい重合法を構築した。重合条件を適切に設計することで、長寿命生長種の生成を伴う重合が進行し ABC 型周期に近いモノマー配列のポリマーが生成する系が見出された。

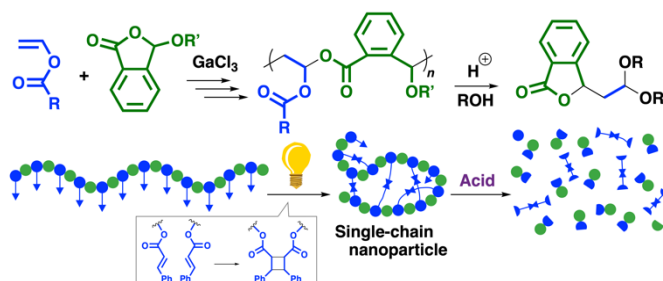
(5) 糖由来環状アセタールとビニルエーテルのビニル付加・開環カチオン共重合

再生可能な原料で構造や立体に多様性を持つ糖からは、様々な環状アセタールが合成可能であることが知られている。そのような糖由来環状アセタールと VE のカチオン共重合を検討した。共重合の有無は、環状アセタールの立体的かさ高さや置換基の種類に依存することがわかった。また、用いる開始剤・触媒も共重合における交差生長反応の頻度に影響を与えた。



(6) ビニルエステルと 3-アルコキシフタリドの交互カチオン共重合

当研究室では以前、酢酸ビニル (VAc) がカチオン共重合性を示し、1,3-ジオキソラン-4-オンとの交互共重合体および 1,3-ジオキサンの分岐型共重合体が生成する系を構築した。今回、1,3-ジオキソラン-4-オンと同様に環状ヘミアセタールエ



ステル構造をもつ 3-アルコキシフタリドをコモノマーとして用いると、VAc などのビニルエステルとの交互共重合がより効率的に進行することを見出した。また、光二量化反応性の側鎖をもつ桂皮酸ビニルとの交互共重合体も得られ、その分子内架橋反応により、酸分解性を示す一分子鎖ナノ粒子の合成も行った。

<参考文献>

1. Naito, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Giant* **2023**, *14*, 100159.
2. Maruyama, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2023**, *56*, 4190.
3. Naito, T.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 2829.
4. Takahashi, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2023**, *56*, 4198.
5. Takebayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2023**, *56*, 5524.
6. Mishima, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2023**, *56*, 6941.
7. Matsuo, N.; Ueda, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 4804.
8. Takebayashi, K.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. J.* **2024**, *56*, 309.
9. Watanabe, H.; Mishima, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Polym. Chem.* **2024**, *15*, 1062.
10. Eguchi, Y.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. *Macromolecules* **2024**, *57*, 3346.