

精密カチオン重合の新たな展開： DT 機構による構造制御

飛翔する
若手研究者

内山峰人

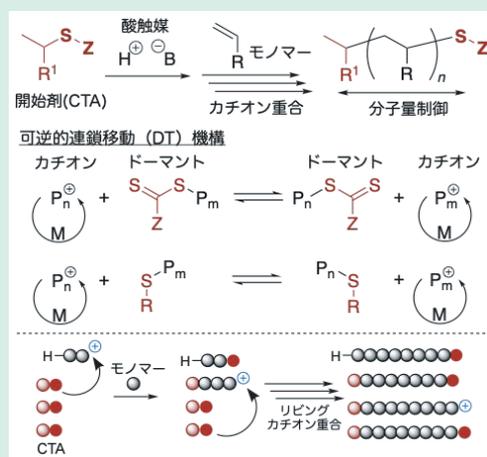
名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻 講師

高分子の一次構造制御は、機能性材料の開発において重要である。これまで、ビニルモノマーのカチオン重合では、ルイス酸由来の対アニオンを設計することで分子量や立体構造の制御が達成されてきた。しかしながら、両者に最適な対アニオンの構造が異なるため、単一の対アニオンでの同時制御の例は限られていた。一方、筆者らは可逆的連鎖移動 (DT) 機構に基づく新たな分子量制御の手法を見いだした。これにより、分子量は「DT 機構」、立体構造は「モノマーや対アニオンの設計」と役割を分担することで、両者の同時制御が可能となった。本稿では、DT 機構の特徴を活かした精密カチオン重合の展開について紹介する。

はじめに

高分子の性質は、分子量や末端構造、立体構造などの一次構造に依存するため、これらを精密に制御することが機能性材料の開発において重要である。ビニルモノマーのカチオン重合においても、これまでに分子量や立体構造の制御が達成されてきた。例えば、分子量の制御可能なリビングカチオン重合は、生長末端に一時的に重合が休止したドーマント種 (炭素-ハロゲン結合など) を導入し、ルイス酸触媒による可逆的活性化により達成された。また、高いあるいはキラルな対アニオンの設計により立体構造制御も可能であった。しかしながら、分子量制御と立体構造制御ではそれぞれ有効な対アニオンの構造が異なるため、単一の対アニオンで両者を同時に制御する例は限られていた。

一方、筆者らは可逆的連鎖移動 (Degenerative Chain Transfer: DT) 機構に基づく新規リビングカチオン重合を見いだした (図 1)^{1,2)}。本手法は、チオエステルやチオエーテルなどの連鎖移動剤 (CTA) を介してポリマー鎖間で生長カチオンが交換連鎖移動反応を繰り返すことで、分子量の制御が可能となる。研究を進める中で、この DT 機構の特徴は、分子量制御が対アニオンの構造から独立している点であることに気付いた。これは従来法とは一線を画すものであり、筆者にとって大きな発見であった。こ



の特徴を活かせば、従来法では困難であった「分子量と立体構造の同時制御」が可能になるのではないかと考えた。すなわち、立体構造は「モノマーや対アニオンの設計」で、分子量は「DT 機構」でそれぞれ独立して制御できるため、分子量と立体構造の同時制御が可能となる。本稿では、DT 機構の特徴を活かした制御カチオン重合の展開について紹介する。

立体特異性リビングカチオン重合： 分子量と立体規則性の同時制御

これまでカチオン重合では、高い置換基を持つビニルエーテルに対し適切なルイス酸触媒を選択することで、側鎖および対アニオンとの立体反発による立体規則性の制御が報告されている。例えば、トリメチルシリルビニルエーテル (TMSVE) や *t*-ブチルビニルエーテル (TBVE) のカチオン重合においては、それぞれ適切なルイス酸を

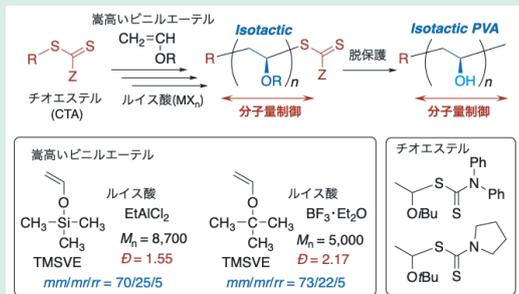


図2 嵩高いビニルエーテルの立体特異性リビングカチオン重合

用いることで、イソタクチックポリマーが得られるが、分子量制御は困難であった。筆者らは、このような立体特異性カチオン重合に対し、DT機構に基づく分子量制御を組み込むことで分子量と立体規則性の同時制御を達成した(図2)³⁾。CTAとしてビニルエーテルの重合制御に有効であるチオエステルを添加すると、生成ポリマーの分子量は理論値によく一致し、分子量が制御されたポリマーが得られた。このとき、生成ポリマーの立体規則性は高いイソタクチシチーを維持していた。また、得られたポリマーは側鎖を脱保護することで、分子量と立体規則性の制御されたポリビニルアルコール(PVA)へと変換可能であった。

不斉リビングカチオン重合： 分子量と主鎖のキラリティーの制御

上記の研究を進める中、カチオン重合の専門書⁴⁾を読み返していると、約60年前に報告されたベンゾフラン(BzF)の不斉カチオン重合に目が止まった。プロキラルな非対称環状オレフィンであるBzFは、通常のビニルポリマーとは異なり、得られる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ことが報告されていた⁵⁾。しかしながら、その明確な立体構造は不明であり、分子量制御も達成されていなかった。この重合に関しても、DT機構の特徴を活かすことで、60年前の課題を解決できるのではないかと考えた。

筆者らは、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、窒素上に嵩高い置換基を導入した誘導体を用いると、従来のものよりも高い比旋光度(>+90)を有する光学活性ポリマーが得られる

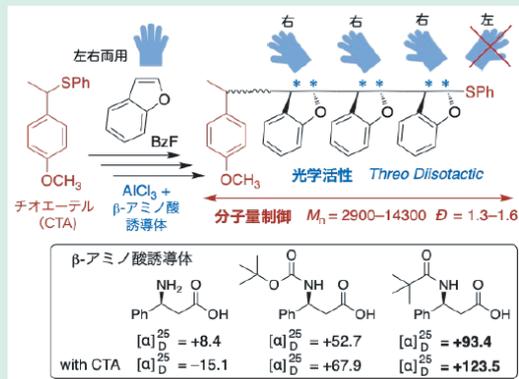


図3 BzFの不斉リビングカチオン重合

ことを見いだした⁶⁾。さらに、このBzFの不斉カチオン重合においても、DT機構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(図3)。また、得られたポリマーやモデル反応の詳細な解析を進めた結果、約60年間不明であった光学活性ポリBzFの立体構造がthreo-diisotactic構造であることを初めて明らかにした⁶⁾。

今後の展望

以上より、DT機構に基づく制御カチオン重合の特徴を活かすことで、分子量と立体構造の同時制御を達成した。DT機構に基づく重合は他の構造制御にも有効であり、分解性ポリマーの合成などにも応用範囲を広げている。今後もこの新たな精密重合技術をさらに発展させ、機能性高分子材料の開発に貢献していきたい。本稿で紹介した成果は、名古屋大学上垣外研究室で行ったものである。研究を進めるにあたり、多大なるご助言およびご指導いただいた上垣外正己教授と東京科学大学の佐藤浩太郎教授、熱心の実験に取り組んでいただいた学生の皆様に、ここに深く感謝申し上げます。

- 1) M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 1924.
- 2) M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, *Prog. Polym. Sci.* **2022**, 124, 101485.
- 3) M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, *Giant* **2021**, 5, 100047.
- 4) 東村敏延, 講座 重合反応3: カチオン重合, 化学同人, **1973**.
- 5) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, *Makromol. Chem.* **1961**, 43, 68.
- 6) M. Uchiyama, D. Watanabe, Y. Tanaka, K. Satoh, M. Kamigaito, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 10429.

© 2026 The Chemical Society of Japan



うちやま・みねと
〔経歴〕2016年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了(指導教員:上垣外正己教授), 博士(工学)。同年同大学大学院工学研究科助教を経て, 20年より現職。〔専門〕高分子化学, 高分子合成, 精密重合。
E-mail: uchiyama@chembio.nagoya-u.ac.jp