

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620100

研究課題名(和文)ラセン高分子を対アニオンとする立体制御カチオン重合

研究課題名(英文)Stereospecific Cationic Polymerization with Helical Polymeric Counteranion

研究代表者

大内 誠(Ouchi, Makoto)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90394874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、らせん高分子対アニオンを用いたビニルエーテルの立体規則性カチオン重合を研究した。ここで、ヘミアセタールエステルを有する分子を開始剤とするカチオン重合を基盤系として用いたが、この重合では適度なルイス酸がこのアセタールを可逆的に活性化し、アセテート対アニオンを伴ったカチオン活性種とモノマーの成長反応が制御される。本研究の重要な点は、このアセテート対アニオンとして、らせん高分子を用い、これまで実現が難しいとされてきた立体規則性カチオン重合を実現することである。

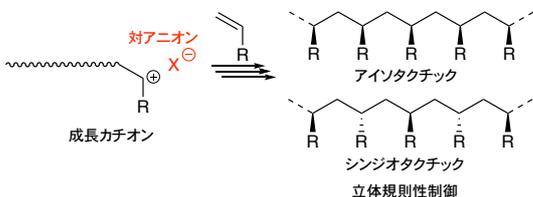
研究成果の概要(英文)：I have studied stereospecific cationic polymerization of vinyl ethers with helical polymeric counteranion. Herein the initiator is a hemiacetal ester-embedded molecule and the initiation/propagation proceed along with the acetate anion that is generated via reversible activation of hemiacetal ester (HAE) bond with Lewis acid. The key concept in this research is design of the acetate counteranion with helical polymer toward control of the stereoregulated propagation.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 らせん 立体規則性 カチオン重合 キラル ビニルエーテル アセタール リビング重合

### 1. 研究開始当初の背景

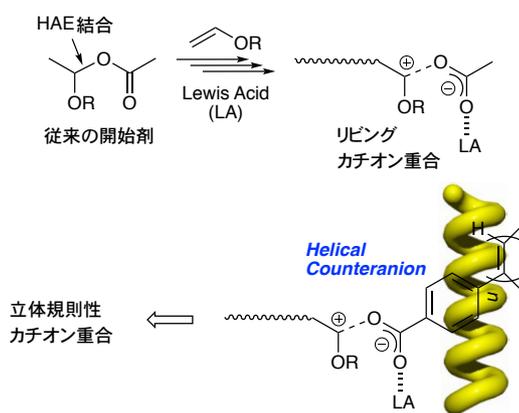
リビング重合に代表される精密重合の発展により、分子量や末端基の制御、ブロック共重合体など高分子の精密合成が可能になったが、高分子の物性に大きく影響する「立体規則性の制御」は、限られたモノマー、限られた重合でしか実現していない。特に炭素カチオンを成長中間体とするカチオン重合では「立体規則性の制御」が困難である。しかし、ラジカル重合と異なり、成長末端には対アニオンが存在するために、この対アニオンを設計することで、立体規則性の制御が期待される。実際にアニオン重合では、岡本らによってキラル対カチオンによる不斉アニオン重合が報告されている (*J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4763-4765)。しかし、カチオン重合ではキラル対イオンによって立体規則性を制御した例は無い。



一方、らせん高分子には右巻きと左巻きがあり、一方向巻きのらせん高分子は光学活性を示す。例えば岡本らは一方向巻きのらせん高分子を HPLC の固定相として用いることで、光学分割を実現しており (*J. Liq. Chromat.*, **1986**, *9*, 369-384), 杉野目ら (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 539-452), 八島ら (*ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, 261-265) はらせん高分子を触媒として用いて低分子不斉合成を実現している。しかし、らせん高分子を用いて重合の立体化学を制御した例はほとんどない。

### 2. 研究の目的

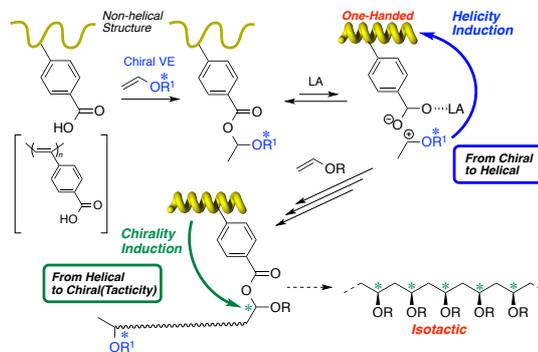
我々はこれまでに「繋ぎ目がヘミアセタールエステル (HAE) 結合である切断性ブロックコポリマー」 (*Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 2193-2199) 「HAE 結合を活性化する環状大リビングカチオン重合」 (*ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 531-534) を実現してきた。これらの重合では、HAE 結合を可逆的に活性化して生成するアセテート対アニオンが成長カチオンの近傍に存在すること、アセテート部位を電子的・立体的に設計することで、成長種の反応性のみならず、立体的な環境を設計できると考えた。特に、単純な低分子対アニオンを設計するのではなく、らせん高分子の「光学活性場効果」「光学活性記憶」に着目し、「らせんを成長種の対分子として設計し、重合の立体化学を制御する」という従来に例の無い新しいアイデアに至り、「らせん高分子対アニオンによる立体規則性カチオン重合の開発」を当研究の目的とした。



本研究は、重合の立体化学制御のみならず、重合制御の基盤となる「可逆的活性化」をラセン高分子の側鎖に導入することで、そのプロセスによって一方向巻きのラセンを誘起し、さらにラセンから側鎖成長点の光学活性を逆誘起させる現象 (①HAE 化に伴うラセン誘起と、HAE 結合の可逆的活性化プロセスを通じたラセン主鎖から側鎖への光学活性誘起) を明らかにする。また、重合の立体制御としては、ラセモノマーから一方のエナンチオモノマーを選択的に重合する「②不斉選択カチオン重合」、置換基の向きを制御する「③立体特異性カチオン重合」を実現する。従来のカチオン重合ではこれら立体構造の制御は難しく、生成ポリマーの新しい物性・機能が期待される。さらに、「重合成長種の立体化学を制御する新しい原理」、「立体化学制御剤としてのラセン高分子の新展開」「可逆的活性化結合の新展開」などの面で学術的に重要な研究となることが期待される。

### 3. 研究の方法

リビングカチオン重合の開始剤となる「ヘミアセタールエステル (HAE) 結合」を側鎖に有するらせん高分子 (ポリフェニルアセチレン) に対し、キラル因子によって一方向巻きを誘起させた後に、らせん高分子が対アニオンとなるカチオン重合を行い、その立体化学制御 (不斉選択カチオン重合、立体特異性カチオン重合) の実現を目指した。

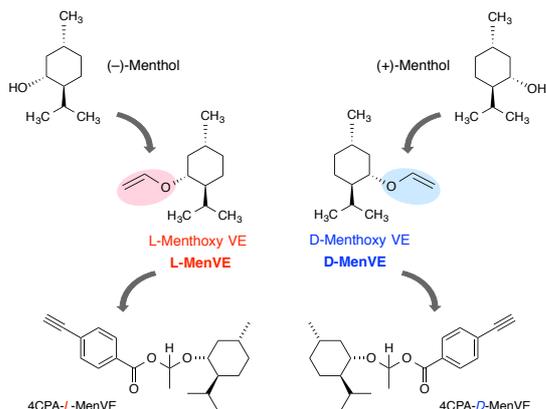


### 4. 研究成果

#### (1) キラルビニルエーテルの設計

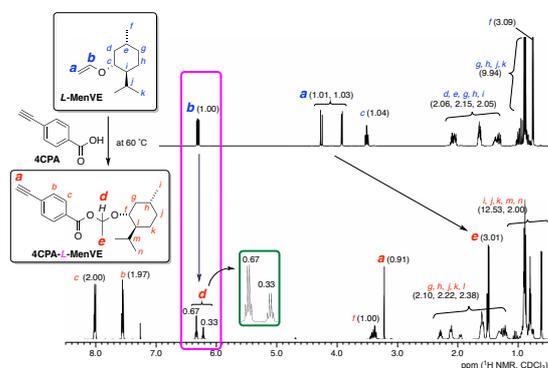
不斉アルコールとしてよく知られており、

適度なかさ高さを有していることから、メントールに着目し、メントールを側鎖に有するビニルエーテル (MenVE) を合成した。L 体、D 体それぞれの MenVE を合成した。

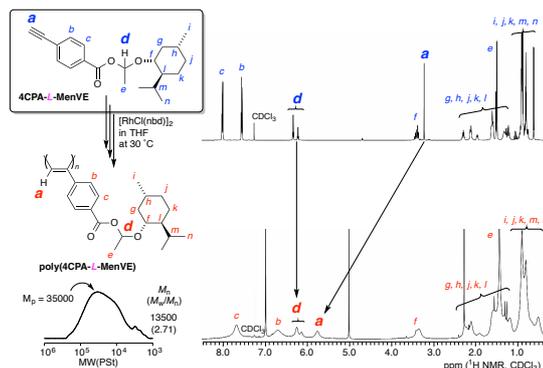


## (2) ポリフェニルアセチレンへの HAE 結合を介した MenVE の導入

パラ位にカルボン酸を有するフェニルアセチレン (4CPA) に対し、過剰量の MenVE を加え、60 °C で加熱攪拌することで、側鎖に HAE 結合を介して、L 体、D 体それぞれの MenVE を有するフェニルアセチレン (4CPA-MenVE) を合成した。構造は <sup>1</sup>H NMR より解析し、HAE 結合のメチンプロトンのピークの生成を確認した。

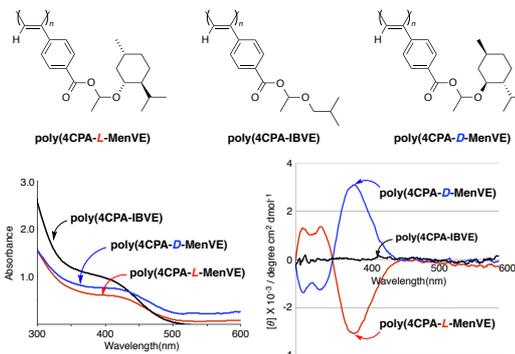


次に、Rh 触媒を用いて 4CPA-MenVE の重合を行ったところ、SEC と <sup>1</sup>H NMR から重合の進行が確認され、それぞれポリマーを得た [poly(4CPA-L-MenVE), poly(4CPA-D-MenVE)]。また <sup>1</sup>H NMR の構造解析により、生成ポリマーがらせん構造を形成するのに必要なシストランソイド構造を有していること、HAE 結合を維持したまま重合が進行していることを確認した。比較として、不斉炭素を持たないイソブチルビニルエーテル (IBVE) を用いて同様にポリマー [poly(4CPA-IBVE)] を合成した。



## (3) ポリフェニルアセチレンへの HAE 結合を介した MenVE の導入

得られたポリフェニルアセチレンのらせんの偏りについて、円二色性 (CD) によって評価した。まず、不斉炭素を持たない IBVE から合成したポリフェニルアセチレン [poly(4CPA-IBVE)] では、主鎖に由来する UV 吸収領域に、CD のパターンは全く観測されず、コットン効果が観測されなかったが、MenVE を導入したものはコットン効果が観測された。また、鏡像異性体を用いるとミラーイメージのピークが観測されたことから、一方向巻きに偏ったらせん構造を形成していることがわかった。

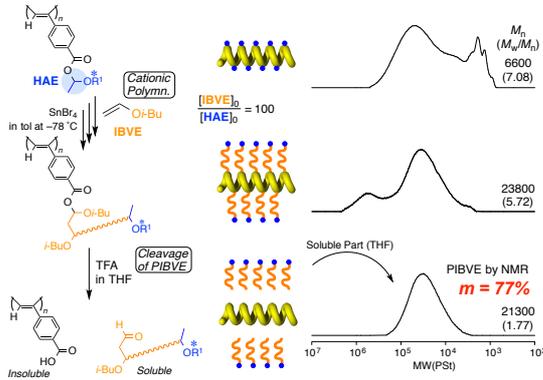


## (4) らせん高分子を対アニオンとする IBVE のカチオン重合

poly(4CPA-L-MenVE)を用い、その側鎖を開始剤とする IBVE のカチオン重合を検討した。低分子開始剤でのこれまでの検討から、重合系として側鎖の HAE 部位に対し、モノマー 100 当量条件で、トルエン中、-78 °C、活性化剤として SnBr<sub>4</sub> を組み合わせ、IBVE の重合を試みた。モノマーはスムーズに消費され、また重合後の SEC 曲線で、開始剤として用いた poly(4CPA-L-MenVE) に比べて、明らかに高分子量の新しいピークが観測されたことから、らせん高分子にポリ IBVE がぶら下がったグラフトポリマーが得られたと思われる。これをトリフルオロ酢酸 (TFA) で処理することで、HAE 結合を切断し、ポリ IBVE とポリフェニルアセチレンに分解し、ポリ IBVE の選択溶媒である THF を用いて、ポリ IBVE を単離した。

得られたポリマーの立体規則性を <sup>13</sup>C NMR

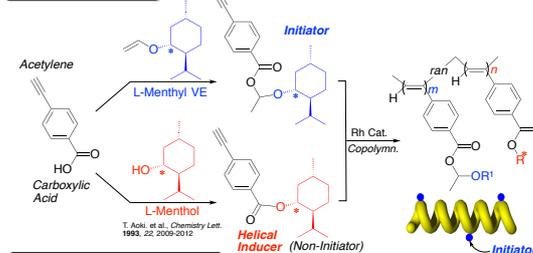
で評価したところ、*meso* ダイアド (アイソタクティシティー) は  $m = 77\%$  であり、一般的な低分子開始剤のカチオン重合で得られる立体規則性と大きな違いは見られなかった。



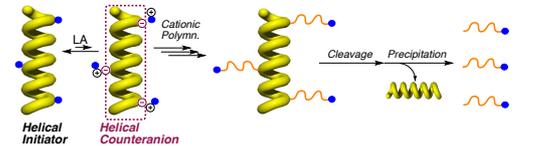
### (5) らせん高分子の設計見直し：らせん誘起モノマーと開始剤モノマーの共重合

立体規則性が向上しなかった理由として、ポリアセチレンの全ての側鎖に開始剤を導入し、側鎖間の交換も多く、らせん構造も不安定になったためと考えた。そこで、上記で用いた開始剤機能を有するフェニルアセチレンモノマー (4CPA-*L*-MenVE) に加えて、らせんを誘起できるが、開始剤機能を有さない側鎖を有するフェニルアセチレンモノマーをメントールのエステル化によって設計・合成し、これを共重合させることを検討した。これにより、らせん誘起側鎖と開始剤側鎖の機能の切り分けが期待されると同時に、対アニオンとなるらせん構造を安定に保持できると考えた。

#### Design of Helical Initiator

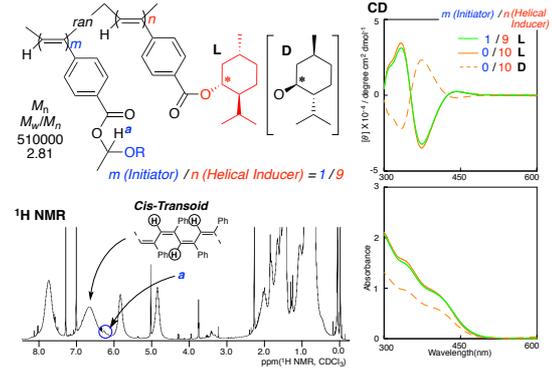


#### Polymerization with Helical Initiator

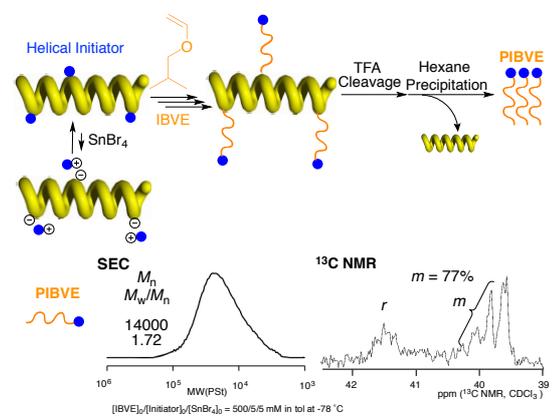


実際に共重合して得られたポリマー (仕込み比：開始剤モノマー：らせん誘起モノマー = 1 : 9) の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルには、両ユニットが仕込みどおりに導入されており、らせん構造を形成するのに必要なシストランソイド構造を有していることがわかった。また、開始剤モノマーのみのホモポリマーに比べて CD の強度が向上し、より安定にらせんを一方に偏らせることができた。このエステル基を介してメントールを導入したモノマーの方が、らせん誘起力が強かったためと

考えられる。



このポリマーを開始剤として、同様に IBVE のカチオン重合を行い、得られたポリ IBVE の立体規則性を調べたが、 $m = 77\%$  と変化が見られなかった。



HAE 結合を積極的に設計することで、カチオン重合の対アニオンとしてらせん高分子を導入することに成功した。しかし、狙っていた立体規則性制御には至らなかった。

ポリフェニルアセチレンでは、側鎖のキラリティが主鎖らせんの偏りを誘起できるが、主鎖らせんが側鎖のキラリティー (今回の場合：成長末端炭素) を誘起した例が無い。本研究では、重合における立体規則性制御に展開したが、まずは低分子反応や重合のモデル反応で、主鎖らせんの偏りによって、側鎖反応点のキラリティーを誘起できるかどうかを調べる必要がある。今後、これについて検討を進め、立体規則性カチオン重合の実現につなげたい。

また、本研究を進めながら、らせん高分子ではなく、単純なキラル低分子を対アニオンとするカチオン重合で立体規則性を制御できるかどうかにも興味を持たれた。HAE 結合はカルボン酸とビニルエーテルから簡単に誘導できることに着目し、現在様々なアミノ酸誘導体を対アニオンとするカチオン重合にも展開している。

〔学会発表〕(計3件)

(1)小西剛広, 大内誠, 澤本光男, カルボン酸誘導体の相互作用設計による立体規則性カチオン重合, 日本化学会秋季事業, 第4回CSJ化学フェスタ, 2014年10月14-16日

(2)小西剛広, 大内誠, 澤本光男, 多点相互作用型対アニオンを用いたリビングカチオン重合: 立体規則性制御に向けて, 高分子学会, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月27-29日

(3)村田政弥, 木村祥彦, 大内誠, 澤本光男, アミノ酸とらせん高分子を用いたビニルエーテルのカチオン重合: 立体規則性制御に向けた対アニオン設計, 高分子学会関西支部, 第63回高分子研究発表会(神戸), 2017年7月14日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

大内 誠 (OUCHI, Makoto)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90394874