

## 立体規則性が高く制御されたポリマーを合成する新しい手法を開発

光学活性オキサゾリジノン環を持つアクリルイミドのルイス酸存在下における立体特異的ラジカル重合

(京大化研,<sup>1</sup> JST-CREST<sup>2</sup>) 藤田健弘<sup>1</sup>、○山子茂<sup>1,2</sup>

[2Pb004]

(Tel: 0774-38-3060)

京都大学化学研究所の藤田健弘（大学院生）と山子茂（教授）は、機能性高分子材料の合成で重要な反応であるラジカル重合において、生成する高分子（ポリマー）の構造を高度に制御する方法の開発に成功した。高分子の形（立体規則性）は高分子の熱物性や力学的特性に大きく影響を及ぼすため、その制御は極めて重要であるが、一般にラジカル重合では極めて難しい。今回、天然物であるアミノ酸由来のモノマーを用いることで、>99%の完全な立体規則性で高分子が得られる新しい立体特異的ラジカル重合を開発した。高分子材料の高機能化へつながることが期待される。

図 1. ラジカル重合

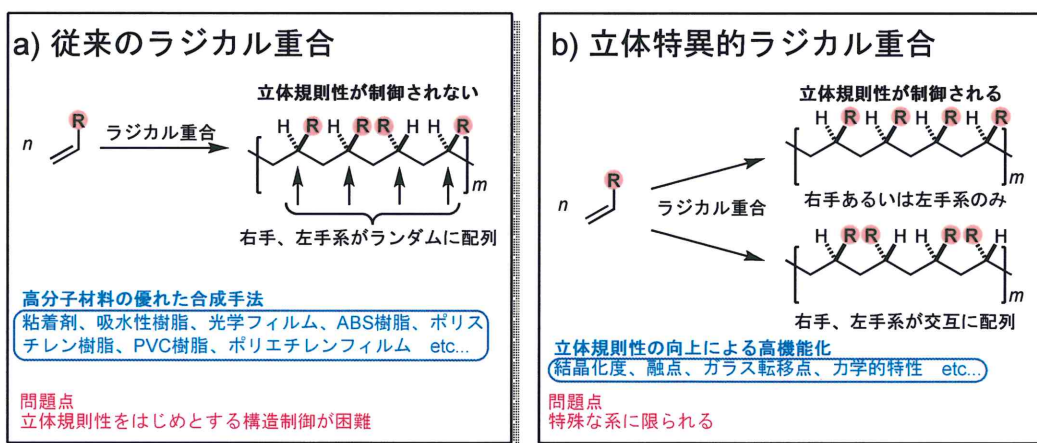
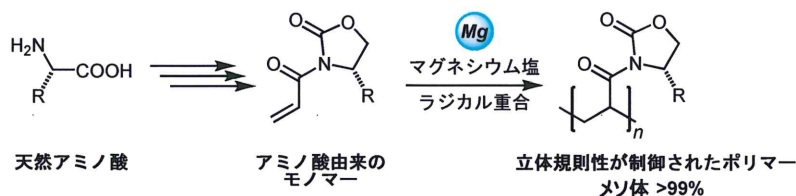


図 2. 今回の開発

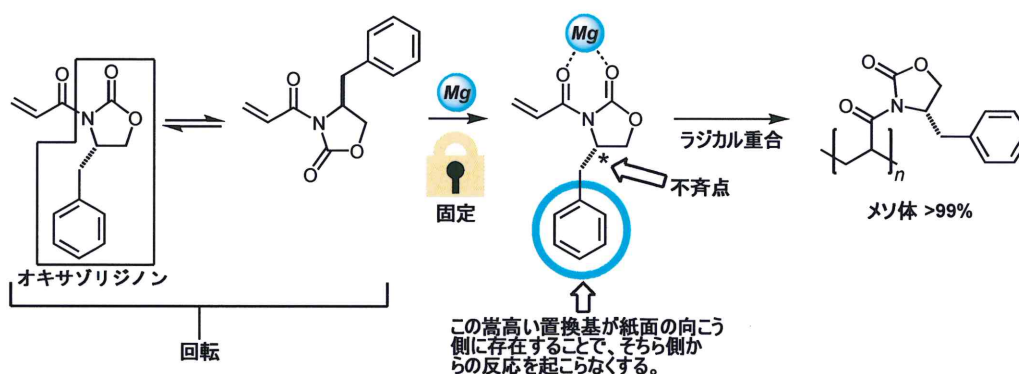


ラジカル重合は高分子材料合成において工業的に最も広く用いられている方法である(図 1a)。しかし、重合の制御が難しいため、そこから作られる高分子材料の機能向上に限界がある。日本は現在光学フィルムなどの高分子素材分野で大いに強みを発しているが、これらの素材の性能を

上げるためには、素材のもとである高分子の構造を制御することが極めて重要である。実際、汎用性の高いモノマーの立体特異的ラジカル重合法の開発はこの分野における“Holy Grail”であると共に、極めて汎用性の高い基礎技術要素であることから、従来用いられている高分子材料の機能向上や、これまでに無い新しい高分子材料の開発へつなぐと期待される(図 1b)。しかし、これまで構造が極めて特殊なモノマーの重合や、結晶中での重合や鑄型重合といった、汎用性の極めて少ない方法でしか、高い立体特異的ラジカル重合は達成できなかった。

我々の研究グループでは、より汎用性の高いモノマーにおける立体特異的ラジカル重合の開発を目指し、天然のアミノ酸由来のモノマーの重合に着目した(図 2)。天然アミノ酸は一般に光学活性体(右手系分子と左手系分子があり、その一方のみが存在する)であることから、その立体化学を利用することで、重合体の主鎖における構造(立体規則性)を制御することに挑戦した。その結果、アミノ酸から誘導されるオキサゾリジノンという置換基を持つモノマー(アクリルイミド)と、ルイス酸であるマグネシウム塩を組み合わせることで、メソ体と呼ばれる立体構造を持つ重合体のみ(>99%選択性)が選択的に得られた。この種のモノマーの重合において、これまででも最も選択性が高い結果である。マグネシウム塩が無い場合は、メソ体の生成率は23%であることから、マグネシウム塩と組み合わせることが重要である。立体規則性発現の原因はまだよくわかっていないが、マグネシウム塩がモノマーと相互作用することで形が固定され、アミノ酸由来の不斉点により重合体主鎖の立体規則性が規制されていると考えており、反応機構的にも新しい立体特異的重合である(図 3)。

図 3. 本開発の概略



高分子の構造を制御することは、高分子材料の機能を向上させることに直接つながる。また、この技術は、ラジカル重合における高分子の長さを制御する技術であるリビングラジカル重合法とハイブリッド化することも可能である。これらの「制御」を利用した高分子材料を開発することで、日本の化学素材分野の技術力がさらに高まることが期待される。

<適用分野> 粘着剤、接着剤、光学フィルム、エラストマー、高衝撃材料、耐熱性材料、耐薬品性材料、光学活性体の分離、ガスバリア材料