

不斉リビングカチオン重合の開発 ～光学活性高分子の高度な制御と構造の解明～

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の内山 峰人 講師、上垣外 正己 教授、東京工業大学物質理工学院の佐藤 浩太郎 教授らは、**不斉リビングカチオン重合^{注1)}**を初めて開発し、ノーベル化学賞受賞者の Giulio Natta ^{注2)}らによって報告された光学活性合成高分子^{注3)}の分子量制御を達成すると共に、総合的な解析によりポリマー（高分子）の立体構造を解明しました。

光学活性を示すポリマーは、タンパク質やセルロースなどの天然高分子に見られるように、立体化学的に高度に制御された構造により優れた機能や性能を示し、われわれの活動や生活に重要な役割を果たしています。光学活性ポリマーを化学的に合成する方法は、より高機能・高性能な高分子材料の開発に向け、学術的にも工業的にも重要です。

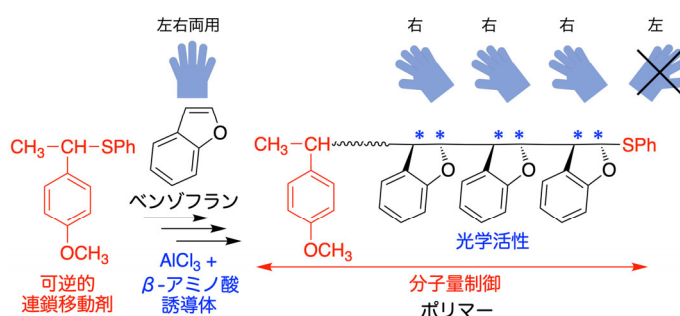
今回の研究は、**新しい精密重合反応の開発のみならず、新しい機能性高分子材料の開発につながると期待**されます。

本研究成果は、2022年6月4日付アメリカ化学会誌「J. Am. Chem. Soc.」オンライン誌に掲載されました。

本研究は、日本学術振興会科学技術研究費助成事業と旭硝子財団の支援のもとで行われたものです。

【ポイント】

- 重合触媒として作用する β -アミノ酸^{注4)} に嵩高い置換基を導入することで、従来より高い旋光性^{注5)} を示す光学活性ポリマーが得られた。
- 可逆的に働く連鎖移動剤^{注6)} を添加することで、不斉リビングカチオン重合を初めて開発し、光学活性ポリマーの分子量制御を達成した。
- ポリマーとモデル反応の総合的な解析から、光学活性ポリベンゾフランの立体構造をほぼ解明し、この重合における高い位置選択性と立体選択性を明らかとした。
- モノマーは植物由来化合物からも合成可能で、ポリマーは熱分解によりケミカルリサイクル可能なことが報告されていることから、環境適合型の高耐熱性・透明性・光学活性プラスチックとして新たな展開が期待される。



【研究背景と内容】

光学活性を示すポリマーは、タンパク質やセルロースなどの天然高分子にみられるように、立体化学的に高度に制御された構造をもち、それに基づく優れた機能や性能を示し、われわれの活動や生活に重要な役割を果たしています。このため、古くから光学活性高分子の合成に関する研究が行われ、新しいモノマー（ポリマーを構成する最小の単位）や重合反応の開発、得られた高分子の構造解析、それに基づく機能や性能の解明、さらに機能性高分子材料への展開など、光学活性高分子の研究開発が発展してきました。例えば、光学活性合成高分子は、医薬品などの光学活性化合物の開発に有用なキラルカラム^{注7)} に用いられています。

光学活性高分子の合成法の中でも、不斉中心をもたないアキラル^{注8)} なモノマーから光学活性ポリマーを合成する不斉重合は、キラル^{注8)} な重合触媒などによってポリマー中に不斉中心を規則正しく構築しながらモノマーをつないでいく方法であり、高立体選択的な反応開発が必要とされます。さらに、モノマーの構造も重要で、通常のビニルモノマー^{注9)} では、たとえ一方の不斉炭素が優先的に生じる重合反応が進行しても、分子が長くなると分子全体がほぼ対称な面をもつようになり、ポリマーは光学活性をほとんど示しません。

ベンゾフラン^{注10)} もアキラルなビニル化合物ですが、塩化アルミニウムを触媒として用い、光学活性な β -アミノ酸を加えてカチオン重合を行うことで、光学活性ポリマーが得られることを、1961年に Guilio Natta らが初めて報告しました。これは、ベンゾフランは非対称な環状モノマーであるため、分子が長くなっても光学活性を示しうる規則的な立体構造が存在することから説明されますが、複数あるうちのどの構造が生成したのかは明確になっていませんでした。

今回、研究グループは、まず種々の光学活性アミノ酸誘導体を合成し、ベンゾフラ

ンのカチオン重合に用いました（図1）。特に、嵩高い置換基を窒素上に導入したβ-フェニルアラニン誘導体を用いると、従来よりも高い旋光性を示す光学活性ポリマーが得られました。溶媒の選択も重要で、極性の低い溶媒であるトルエンを用いた場合に、位置選択性と立体選択性の高い反応が進行することを明らかとしました。

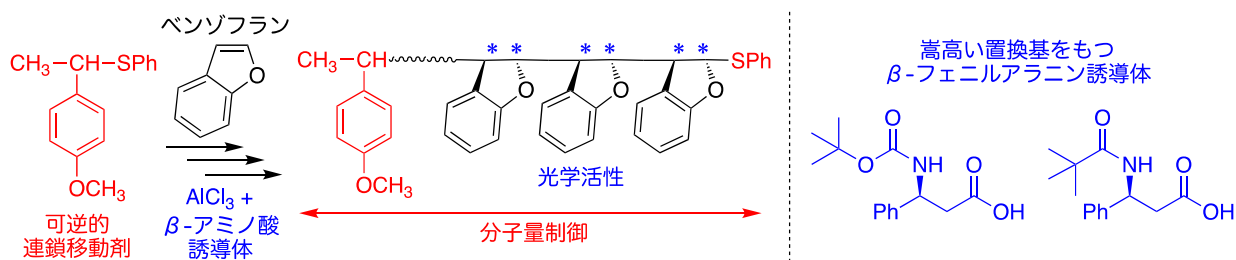


図1. ベンゾフランの不斉リビングカチオン重合と有効なβ-アミノ酸誘導体の構造

さらに、この重合に、研究グループによって開発された可逆的な連鎖移動機構に基づく分子量制御の方法を組み込むため、チオエーテルを連鎖移動剤として添加すると、そこからドーマント種^{注11)}が生じ、不斉リビングカチオン重合を初めて達成しました（図2）。また、逆の立体配置を有するβ-フェニルアラニン誘導体を順番に用いることで、旋光性が逆のポリマー鎖から成る不斉ステレオブロック共重合体^{注12)}の合成にも成功しました。

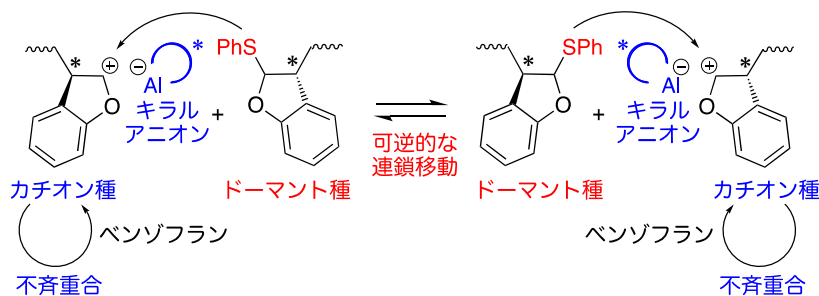


図2. 可逆的な連鎖移動機構に基づくベンゾフランの不斉リビングカチオン重合

得られたポリマーやモデル反応の解析結果に基づき総合的に判断すると、光学活性ポリベンゾフランの立体構造は、スレオ-ジイソタクチック構造^{注13)}であることをほぼ解明しました（図3）。

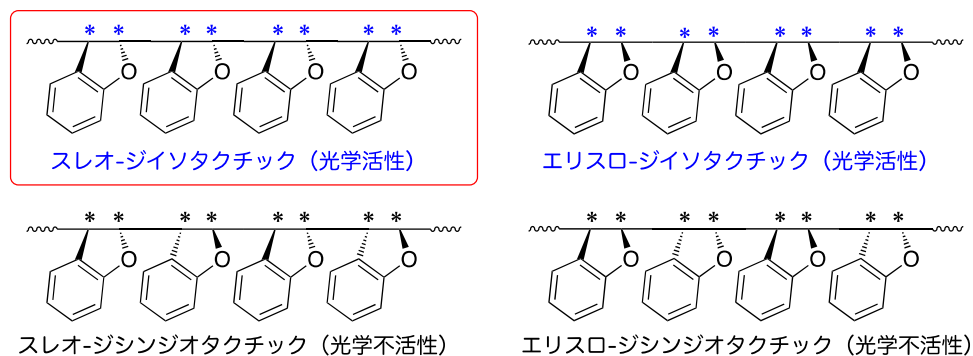


図3. ポリベンゾフランの考える規則的な立体構造

【成果の意義】

キラルな触媒と可逆的な連鎖移動剤を組み合わせることで、アキラルなモノマーの不斉リビングカチオン重合を初めて達成しました。これは、研究グループが開発した可逆的連鎖移動機構によるリビングカチオン重合の新しい展開を示し、さらなる精密重合の発展につながることを期待されます。

ベンゾフランは植物由来の化合物から誘導することができ、さらにポリベンゾフランは熱分解により高収率でモノマーに戻ることができるケミカルリサイクル性に優れていることが報告されています。また、ポリマーは、高いガラス転移温度^{注14)}を示し、透明性が高いことも知られているため、光学活性を示す熱可塑性樹脂として興味深い材料となることも期待されます。

【用語説明】

注 1) 不斉リビングカチオン重合：

カチオン重合とは、正電荷の生長種で進行する重合反応。リビング重合は、生長種が失活しないで進行する重合反応で、ポリマーの分子量制御を可能とする。不斉重合は、重合反応によってポリマー鎖中に新たに生成する不斉の要因、例えば、真の不斉炭素に由来する不斉中心を過剰に含むポリマーを生成する重合反応。不斉リビングカチオン重合はこれら3つの要素を兼ね備えた重合反応である。

注 2) Giulio Natta：

イタリアの化学者で、配位重合により立体規則性ポリプロピレンの合成などにおいて業績をあげ、1963年にKarl Zieglerとノーベル化学賞を受賞した。

注 3) 光学活性合成高分子：

光学活性すなわち旋光性を示す合成高分子。

注 4) β -アミノ酸：

アミノ酸は同一分子中にカルボキシル基とアミノ基を有する化合物であり、 β -アミノ酸はこれらのうちアミノ基がついている炭素とカルボキシル基の炭素の間に、もう一つ炭素があるアミノ酸。

注 5) 旋光性：

ある種の物質に直線偏光を通過させたとき、物質がその偏光面を回転させる性質。

注 6) 連鎖移動剤：

重合反応において、ポリマー鎖の生長種が移動する化合物であり、移動するとそこからポリマー鎖が生長する。

注 7) キラルカラム :

光学異性体を分離するカラムで、固定相に光学活性高分子などが用いられる。

注 8) アキラル、キラル :

アキラルはキラルの反意語。キラルは、ギリシア語の掌に由来する形容詞であり、右手と左手が互いに鏡像の関係にあり、重なり合うことがないことからきている。キラルな分子とは、自らの鏡像と重ね合わすことのできない分子。アキラルな分子とは、キラルでない分子。

注 9) ビニルモノマー :

二重結合をもち、重合反応に用いることのできる分子で、一般には $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (R は置換基) で表される。

注 10) ベンゾフラン :

図 1 中に示した化合物で、ベンゼン環とフラン環が一辺を共有して結合した複素環式化合物。

注 11) ドーマント種 :

ポリマーの生長末端が、一時的に共有結合を形成して生長反応を休止している末端。ここでは、ドーマント種が可逆的な連鎖移動機構によって生長カチオン種に変換されることにより、リビング重合が達成される。

注 12) ステレオブロック共重合体 :

異なる立体構造からなるポリマー鎖がブロック的につながった共重合体。

注 13) スレオ-ジイソタクチック構造 :

図 3 に示した考えうる規則的な立体構造のうち、左上の構造。同じモノマー単位内の主鎖の結合がスレオ(トランス)の関係にあり、隣のモノマー単位における主鎖の 2 つの炭素がそれぞれ同じ立体配置の関係(ジイソタクチック)にある立体構造。

注 14) ガラス転移温度 :

非晶性のプラスチックなどがガラス転移を起こす温度。この温度を超えると、プラスチックはガラス状態からゴム状態になり、やわらかくなる。

【論文情報】

雑誌名 : Journal of the American Chemical Society

論文タイトル : Asymmetric Cationic Polymerization of Benzofuran through Reversible Chain-Transfer Mechanism: Optically Active Polybenzofuran with Controlled Molecular Weights

(可逆的連鎖移動機構によるベンゾフランの不斉カチオン重合 : 分子量の制御された光学活性ポリベンゾフラン)

著者 : M. Uchiyama (講師)、D. Watanabe (大学院博士前期課程学生 (研究当時))、Y. Tanaka (大学院博士前期課程学生 (研究当時))、K. Satoh (東京工業大学教授)、M. Kamigaito (教授)

DOI: 10.1021/jacs.2c02569

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.2c02569>