

変換性電子不足（メタ）アクリレートとビニルエーテルの配列特異的ラジカル共重合

(京大院工¹) ○黒田 啓太¹・大内 誠¹

Sequence-Specific Radical Copolymerizations of Transformable (Meth)Acrylate with Vinyl Ether (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Keita Kuroda,¹ Makoto Ouchi¹

Vinyl ether (VE) is a typical monomer in cationic polymerization and available in radical polymerization as a comonomer for electron-deficient conjugated monomers such as maleic anhydride. The pendant is designable, and thus VE is attractive as a key monomer for syntheses of functional sequence-controlled polymers via radical copolymerization. We have recently found radical copolymerization of pentafluorophenyl acrylate (PFA) and benzyl VE (BnVE) afforded AAB alternating copolymers and their backbone was connected via ether bond based on isomerization of BnVE radical species (Figure 1). The PFA unit was transformable into acrylamide or acrylate via aminolysis or alcoholysis and the isomerized BnVE unit was degradable. The sequence-specific copolymerization and the physical characters/functions of the resultant copolymer will be discussed.

Keywords : Radical Polymerization; Controlled Polymerization; Sequence; Activated Ester; Vinyl Ether

ビニルエーテルはカチオン重合で用いられる代表的なモノマーであるが、ラジカル重合では無水マレイン酸などの電子不足共役モノマーに対するコモノマーとして用いることができる。さらに側鎖設計が可能であることから、我々は機能性の配列制御高分子を合成するための鍵モノマーとして注目してきた。最近、電子求引性側鎖であるペンタフルオロフェニルエステルを側鎖に持ったアクリレート（PFA）とベンジルビニルエーテル（BnVE）のラジカル共重合が AAB の順番で配列特異的に進行すること、さらにベンジルビニルエーテルラジカルが異性化し、主鎖にエーテル結合を含む共重合体を与えることを見出した（図 1）。こうして得られる共重合体の PFA ユニットの側鎖はアミノリシスやアルコリシスによってアクリルアミド、アクリレートに変換可能であり、異性化した BnVE ユニットは分解性になる。この配列特異的な共重合と、得られる配列制御ポリマーの特性について報告する。

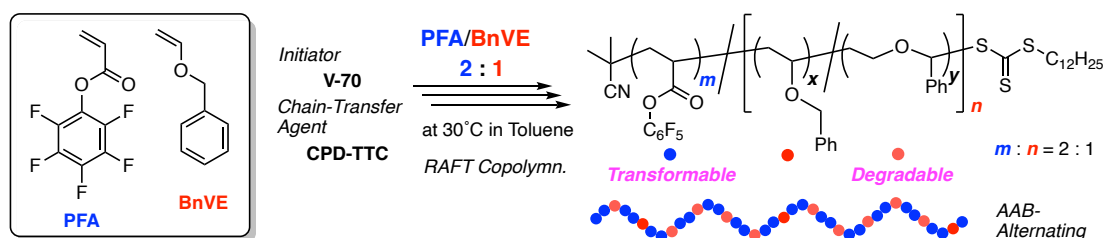


Figure 1. 2:1 RAFT copolymerization of PFA and BnVE in toluene at 30°C: [PFPA]₀/[BnVE]₀/[V-70]₀/[CPD-TTC]₀ = 667/333/1/10 mM.