

部位特異的な側鎖変換によるアクリルポリマーの配列制御法の開発

(九大工¹・九大院工²・九大CMS³) ○森口 ほの華¹、齋藤 勇輔²、岩本 日菜子²、井芹 将太²、小野 利和^{2,3}、瀧越 恒²、星野 友²

Development of a method for controlling sequence of acrylic polymers by site-specific sidechain conversion. (¹Faculty of Engineering, Kyushu University, ²Graduate School of Engineering, Kyushu University, ³Center for Molecule system (CMS), Kyushu University)

○¹Honoka Moriguchi, ²Yusuke Saito, ²Hinako Iwamoto, ²Shota Iseri, ^{2,3}Toshikazu Ono, ²Hisashi Shimakoshi, ²Yu Hoshino

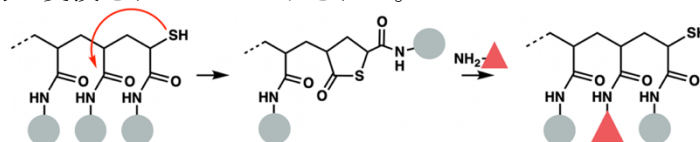
Synthesis of polymers with precisely controlled monomer sequence is crucial to create highly functional polymers. However, conventional methods for the sequence control are complicated and low yield. In this study, we developed a simple and high yield route to prepare sequence-controlled polymer. Specifically, the second side chain from the thiol end group of acrylic polymers synthesized by RAFT polymerization was converted site-specifically to an arbitrary functional group through β -thiolactone as intermediate.

Oligo (*N*-phenyl acrylamide) was synthesized by RAFT polymerization and reversed-phase chromatography with reference to a previous report^[1]. When the oligo (*N*-phenyl acrylamide) was stirred under basic conditions in an alcohol solvent, UPLC-MS showed that only one side chain was replaced by a solvent molecule. ¹H NMR and stability evaluation of the intermediate indicated that only the second side chain from the thiol terminus was site-specifically converted.

Keywords : Radical Polymerization, RAFT Polymerization, Isolation, Oligomer, Sequence

モノマー配列が制御されたポリマーを合成することは、高機能なポリマーを実現するため重要である。しかし、モノマーの伸長あるいは重合反応と精製を繰り返すことによる従来の配列制御ポリマーの合成法^[1]は煩雑で低収率という問題があった。本研究では、特定の部位の側鎖を目的の官能基に変換することによる簡便で高収率な配列制御技術の開発を目指した。具体的には、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により合成されたアクリルポリマーから容易に誘導可能な末端チオール基を触媒として利用し、 β チオラク톤を反応中間体として、アクリルポリマーのチオール末端から二番目の側鎖を部位特異的に任意の官能基に変換する。

既報^[2]を参考に RAFT 重合および逆相クロマトグラフィーにより oligo (*N*-phenyl acrylamide)を合成した。これをアルコール溶媒中、塩基性条件下で攪拌したところ、側鎖が一箇所のみ溶媒分子に置換されたオリゴマーが UPLC-MS により確認された。また、¹H NMR および中間体の安定性の評価により、チオール末端から二番目の側鎖のみ部位特異的に変換されたことが示された。



- [1] Y. Hoshino, S. Taniguchi, H. Takimoto, S. Akashi, S. Katakami, Y. Yonamine, Y. Miura, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 679–683.
 [2] Y. Saito, R. Honda, S. Akashi, H. Takimoto, M. Nagao, Y. Miura, Y. Hoshino, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, *61*, DOI 10.1002/anie.202206456.