

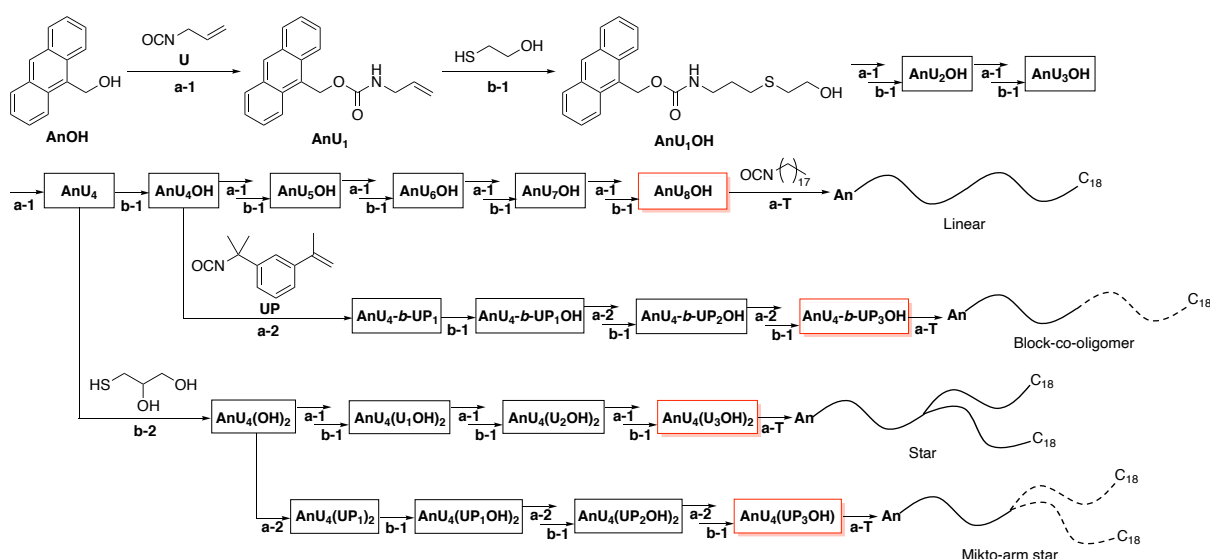
1. 緒言

ポリウレタンは、ウレタン基の分子間水素結合による物理ネットワーク架橋構造の形成により、高い伸縮性を示す。この高分子は、一般的にジイソシアナートとジアアルコールの重付加を行うことで、簡便に合成することができる。また、ジシクロカルバネートとジアミンの重付加、ジカルバネートとジアミンの重縮合、ジカルバメートとジオールの重縮合、シクロカルバメートの開環重合が報告された。¹⁾しかし、従来の合成法では、分子量分布や、開始剤と停止剤が存在しないことによって、様々な共重合体やトポロジカル高分子のような精密な構造制御を必要とする高分子設計ができない。

単分散オリゴウレタンの合成を行うために、アルコールとイソシアナートの求核付加反応によるウレタン構造形成とラジカル開始剤を用いたチオールとアリル基間の thiol-ene 付加反応に注目した。これらの付加反応は選択的な結合形成を行うことができ、反応活性種が異なるため、それぞれが競合することがない。従って、この2つの反応を組み合わせれば、ウレタンの繰り返し単位を制御した単分散ウレタン高分子量オリゴマーを合成できると考えた。そこで本研究では、構造規則性・単分散ウレタン高分子量オリゴマーの全合成を行った。

2. 結果と考察

開始点を 9-(hydroxymethyl)anthracene **AnOH** とし、allyl isocyanate **U** と求核付加反応を行うことで、ウレタン構造と末端にアリル基を有する **AnU₁** を合成した (Scheme: **a-1**)。次に、**AnU₁** と 2-mercaptethanol との thiol-ene 付加反応を行い、末端に水酸基を有する **AnU₁OH** を合成した (Scheme: **b-1**)。2つの反応を交互に繰り返すことで、直鎖状オリゴウレタンを合成した。さらに、長鎖アルキル基を有する octadecyl isocyanate を **AnU_nOH** (n=0-8) に反応させることで、成長停止を行い、**AnU_{n+1}T** (n=0-8)を得た (Scheme: **a-T**)。また、**AnU₄OH** から allyl isocyanate **U** による繰り返し合成プロセスを 3-isopropenyl- α,α' -dimethyl benzyl isocyanate **UP** に変えること (Scheme: **a-2**)で、ブロックコオリゴマーの合成を行なった。**AnU₄** に対し α -thioglycerol を反応させ (Scheme: **b-2**)、その後、2-mercaptethanol による直鎖成長を行うことで、1点の分岐構造が導入されたスターおよびミクトアームスターオリゴウレタンを合成した。このように、本研究の段階的付加による分子鎖成長は、基質を変えるのみで、多様なトポロジカルオリゴウレタンの合成を可能にする有用な合成手法である。



Scheme.

文献

1) J. L. Hedrick, *et al.*, *Macromolecules*. **2015**, *48*, 3153–3165.