

リビングラジカル重合による機能性星型ポリマー

澤本 光男・大内 誠・寺島崇矢

Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi, Takaya Terashima

京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

マイクロゲル化による星型ポリマーの合成 一般に、直鎖状リビングポリマーに、重合性二重結合をもつ二官能ビニル化合物を少量（ただし生長末端に対しては20当量程度まで過剰）を加えると、「星型ポリマー」が生成する（図1）。まず添加した二官能モノマー（結合材）の一方の二重結合が、直鎖状リビングポリマーに「ブロック重合」して、側鎖に未反応二重結合をもつ短い部分鎖（セグメント）となり、その末端のリビング生長種が、側鎖の二重結合に分子間あるいは分子内で付加して、局所的な架橋が起こり、いわゆる「マイクロゲル」が生成する。こうして、直鎖状リビングポリマーを「枝」とし、結合材のマイクロゲルを「核」とする星型ポリマーが生成すると考えられている。

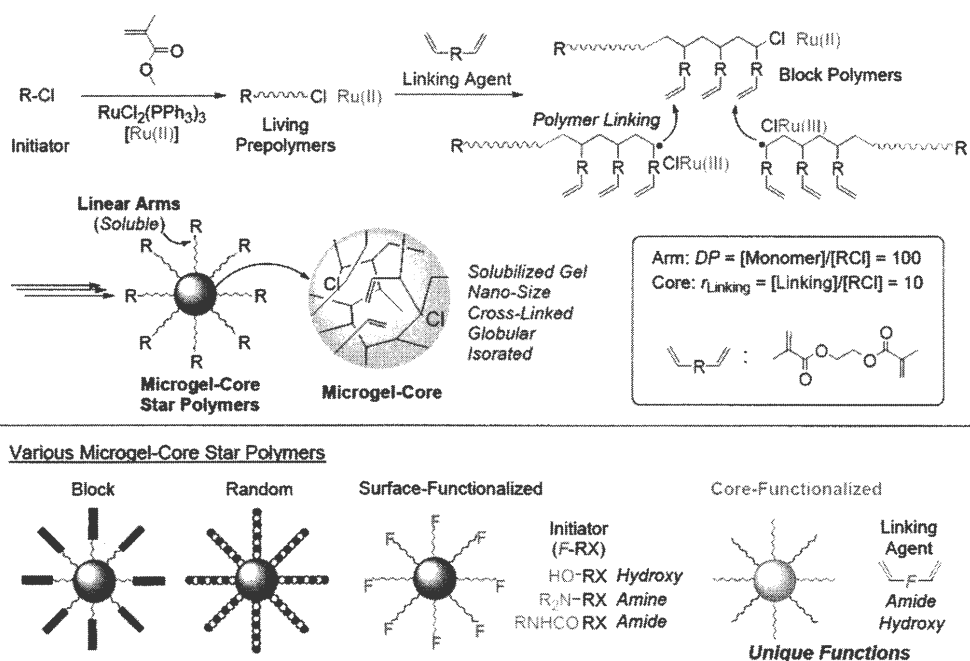


図1. リビングラジカル重合による星型ポリマーの合成

この反応は、通常では溶媒に不溶な（マクロ）ゲルを生成する二官能モノマーを用いているにもかかわらず、均一系で進行し、完全に可溶性のポリマーが得られる。この反応経路は、その後様々なリビング重合系で実験的にもほぼ確かめられ、マイクロゲル法あるいは高分子結合法などと呼ばれている。

マイクロゲル型星型ポリマーの特徴 星型ポリマーは、とくにリビング重合により様々な方法で合成可能であるが、このような「マイクロゲル型星型ポリマー」は、通常の直鎖状ポリマーとは異なり、数本から場合によっては百本を超える枝がマイクロゲル核の

表面に放射状に結合した多分岐ポリマーであり、次のような特徴がある。

- 合成が容易（連続反応，単離不要）
- 高分子量化が容易（>百万，低粘度）
- 特異な三次元構造（球状，多数の枝）
- 反応・認識空間（精密ネットワーク）
- 機能基の集積・組織化（可溶化ゲル）
- 機能基の導入が容易（核，枝，表面）
- 精密触媒（選択性，高活性，回収）
- 分子認識（捕捉，鋳型効果）

また，類似の球状巨大分子として，デンドリマーが長く注目を集めているが，リビング重合による星型ポリマーは，これらとも明確に異なる特徴を持っている（図2）。とくに，合成が容易で大量調製に適すること，リビング重合のほぼ全ての多様なモノマー適用可能であること，核周辺より表面の方が密度が低いこと，特異的な部位（核内部，枝の一部，枝末端・表面）に多種多様な官能基が導入できる点が重要である。

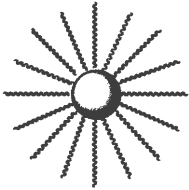
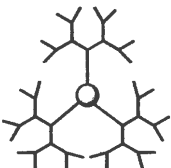
Multi-Armed Polymers STAR POLYMERS vs. DENDRIMERS			
	Star Polymers		Dendrimers
Shape			
Synthesis	Addition / Living Polymn		Condensation
	Single Step / One-Pot		Multi-Step
Arm	Linear		Branched
Arm Number	Statistical $N = 5-1000$	Well-Defined $N = 3-10$	Well-Defined Large
Density	Inner > Outer		Inner < Outer

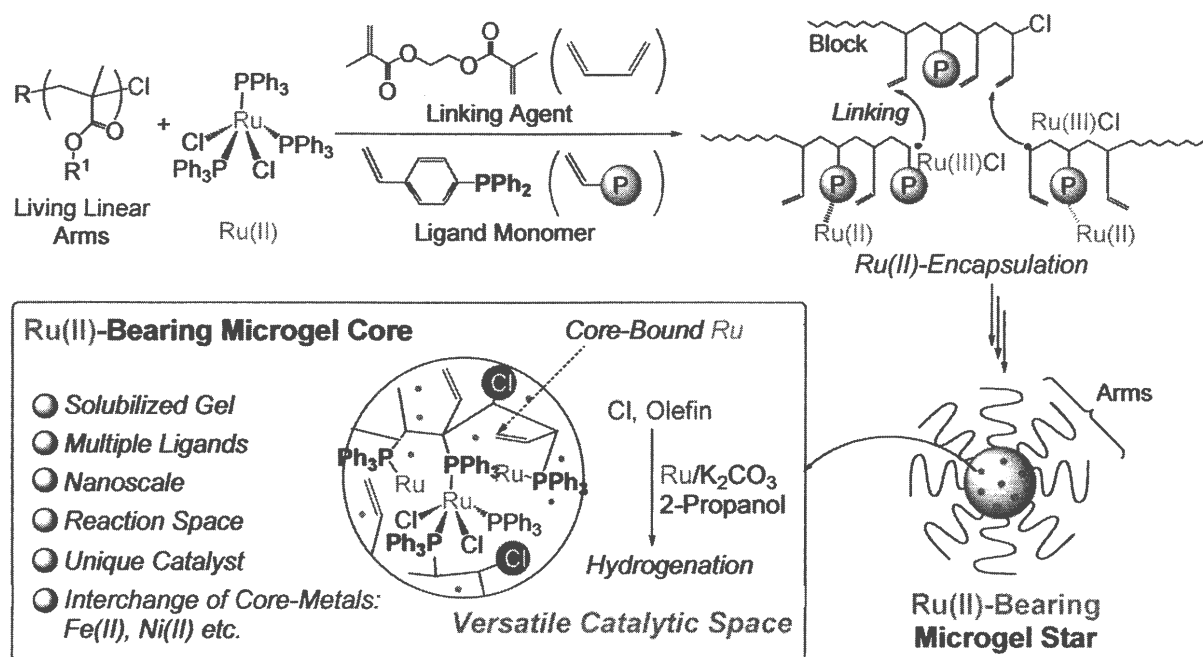
図2．リビング重合による星型ポリマーとデンドリマーとの比較

筆者らは，リビングカチオン重合に続き，金属触媒によるリビングラジカル重合を開発してきたが，¹⁻³⁾ その展開の一つとして，様々なマイクロゲル型星型ポリマーの合成法の開拓と機能化を検討している。本講演では，とくにマイクロゲル核を機能化した星型ポリマーの合成と機能について，最近の結果を要約した。

2. 星型ポリマーにおけるマイクロゲル核の機能化

リビングアニオン重合における合成に端を発した星型ポリマーの研究は，特異な三次元的形態に基づく粘度などの諸物性，方法論の開拓，および枝分子の機能化（ブロック鎖の導入）など，主として星型ポリマー全体と物性と枝部分の設計に焦点が当てられていたように考えられる。事実，これまで様々な枝をもつ多種多様なマイクロゲル核星型ポリマーが精密に合成され，それらの物性などに膨大な研究が行われている。

一方筆者らは、合成過程で生成する「マイクロゲル核」が、上記の右欄に要約するように、いわば可溶化されたゲルであり、そこに多数の官能基を導入・集積できること、局所的架橋体にはナノレベルの特異な空間や反応場を構築しうることに着目し、マイクロゲル核の機能化に基づく「核機能化星型ポリマー」の研究を進めてきた(図3)。⁴⁻⁷⁾



- 1) Terashima, T.; Kamigaito, M.; Baek, K.-Y.; Ando, T.; Sawamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5288-5289.
- 2) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Sawamoto, M.; Kamigaito, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4966-4980.
- 3) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11014-11015.
- 4) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3581-3588.
- 5) Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1120-1132.

図3. 核内への配位子の集積による核機能化星型ポリマー

たとえば、ルテニウム錯体によるリビングラジカル重合において、核生成（枝分子の結合）の段階で、通常の二官能モノマーとともにフォスフィン配位子をもつスチレン誘導体をリビング鎖溶液に添加して「共重合」させると、マイクロゲル核に数十から数百の多数のフォスフィン（核あたり300個）が集積され、それにより、重合触媒として用いたルテニウム錯体が配位子交換により高効率で核内ネットワークに取り込まれることを見出した。⁴⁾ さらに、一度取り込まれた（重合触媒由来の）金属錯体を水溶性フォスフィンで除去可能であり（いわゆる「空の星型ポリマー」）、その核内に新たに任意の金属錯体を導入できることも明らかとなってきた（次ページ図4；核あたり150個）。

3. 有機反応触媒としての核機能化星型ポリマー

ルテニウム錯体や鉄錯体は、適当な配位子を用いると、酸化、還元、水素化など種々の有機反応の有効な触媒として機能する。これらの錯体を核機能化星型ポリマーに集積すると、新たな星型ポリマー触媒として新たな機能を持つと期待される。

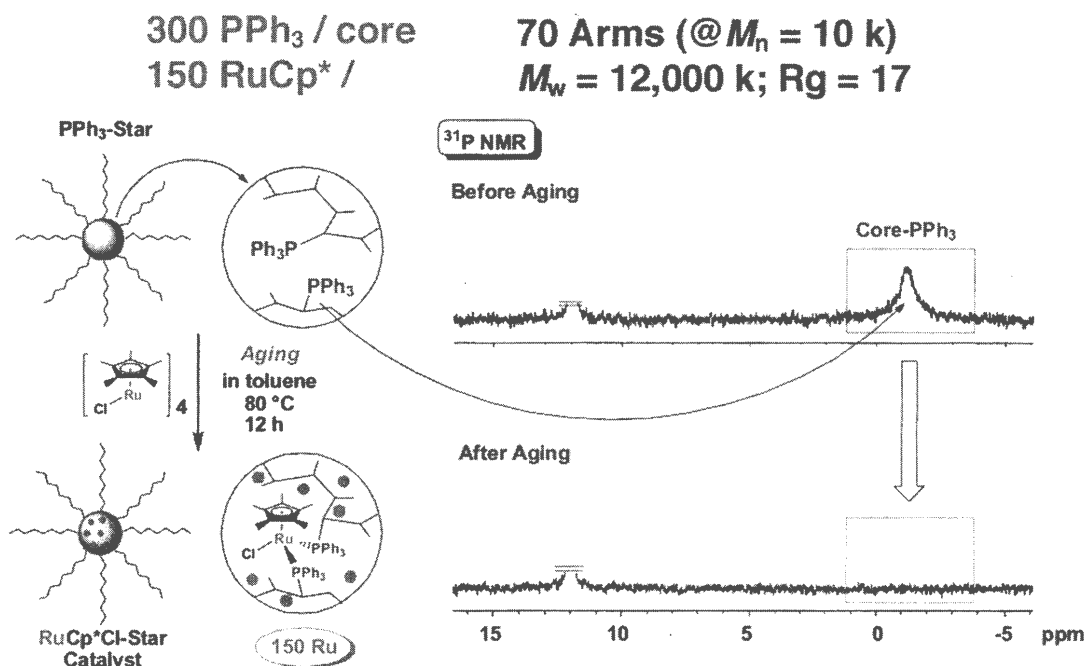


図 4. 星型ポリマーへの高活性ルテニウム錯体の集積化

事実、次のような特徴があることが明らかになりつつある。⁴⁾ 図 5 にはこれらの例を示した。

- 直径数十nmのミクロゲル空間への多数の錯体の集積と反応の加速
- 枝ポリマーによる錯体の保護、酸素や水への耐性付与
- 保護された錯体による星型ポリマー触媒の回収と繰り返し使用
- 親水性の枝と疎水性のミクロゲル核の組み合わせによる疎水性基質選択

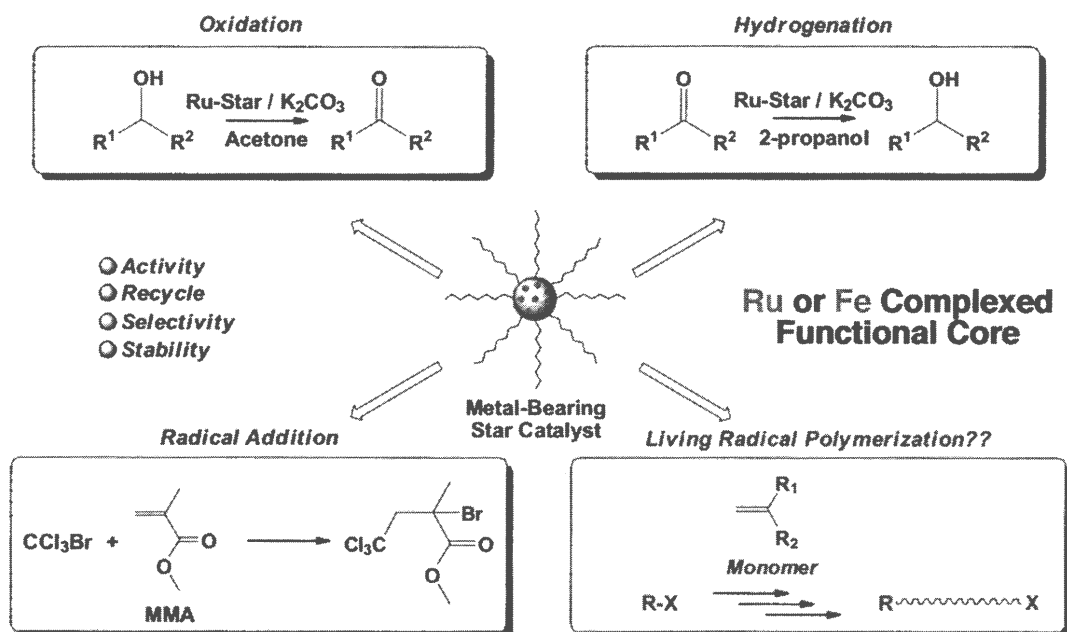


図 5. 核機能化星型ポリマーを触媒とする種々の反応

一例として、図6には鉄触媒を集積した星型ポリマー触媒によるラジカル付加反応 (Kharash付加) の結果を示す。通常のフォスフィン配位子をもつ均一系鉄触媒は、酸素や水に対して失活しやすいため、反応は定量的ではないが、マイクロゲル核で保護された同一の触媒は、より高効率に反応を触媒し、場合によっては空気中でも回収可能で、数回の再利用でも触媒活性がほとんど低下しないことも明らかになっている。

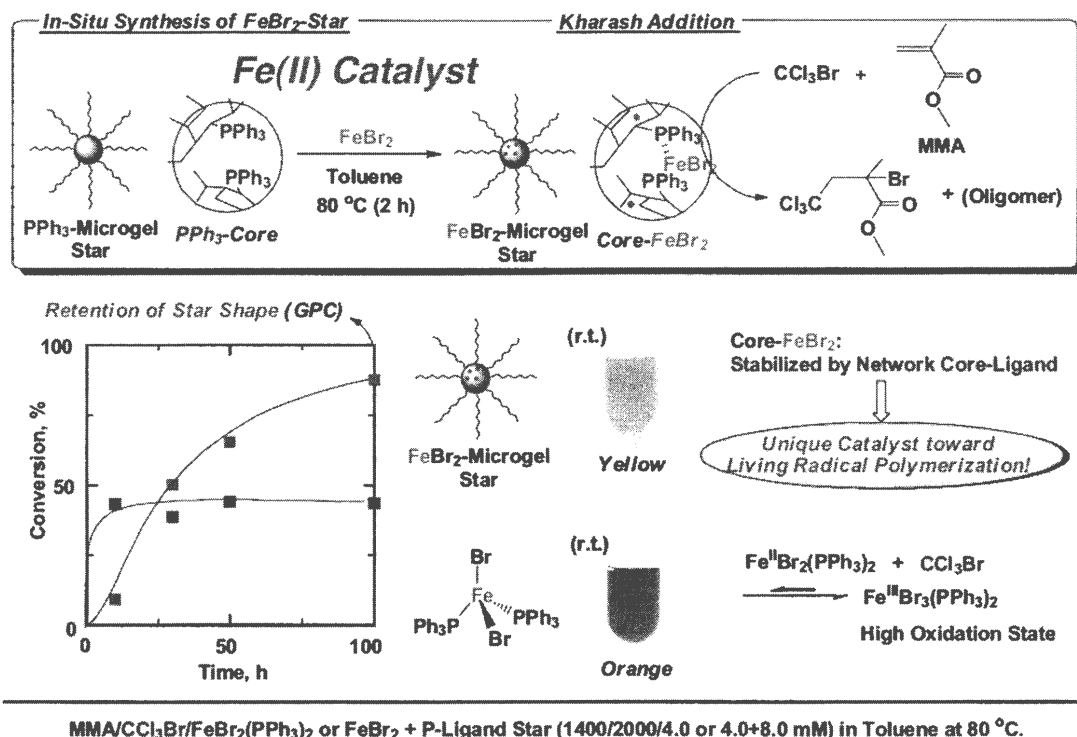


図6. 鉄錯体を核に集積した星型ポリマー触媒によるラジカル付加反応

4. 重合触媒としての核機能化星型ポリマー

ルテニウム触媒はリビングラジカル重合の有効な触媒であるが、とくにペンタメチルシクロペンタジエニル (Cp^*) 配位子をもつ錯体は高い活性を示す。この錯体を集積した星型ポリマーは、事実メタクリル酸メチルやスチレンのリビングラジカル重合の有効な触媒となることがわかった (次ページ図7)。これらの重合では、錯体集積による重合の加速に加えて、星型ポリマーの選択的沈殿 (枝ポリマーと生成ポリマーの溶解性の差別化) による触媒の容易な回収と再利用など、従来の触媒にない特徴が期待される。

ただし、合成したままの星型ポリマーのマイクロゲル核には、出発物質の直鎖状リビングポリマー由来のハロゲン末端 (開始点) が多数含まれるため、事前にこれらを水素化しておく必要がある。筆者らは、これも重合触媒に用いたルテニウム錯体の存在下で、イソプロピロアルコールを水素源と溶媒とし、炭酸カリウムを塩基として用いると、核内部のハロゲン末端が高効率で水素化されることを見出している。⁵⁾ これにより、潜在的な反応性基を含まず、配位子だけを集積した、真の「空の星型ポリマー」を用いることが可能となった。

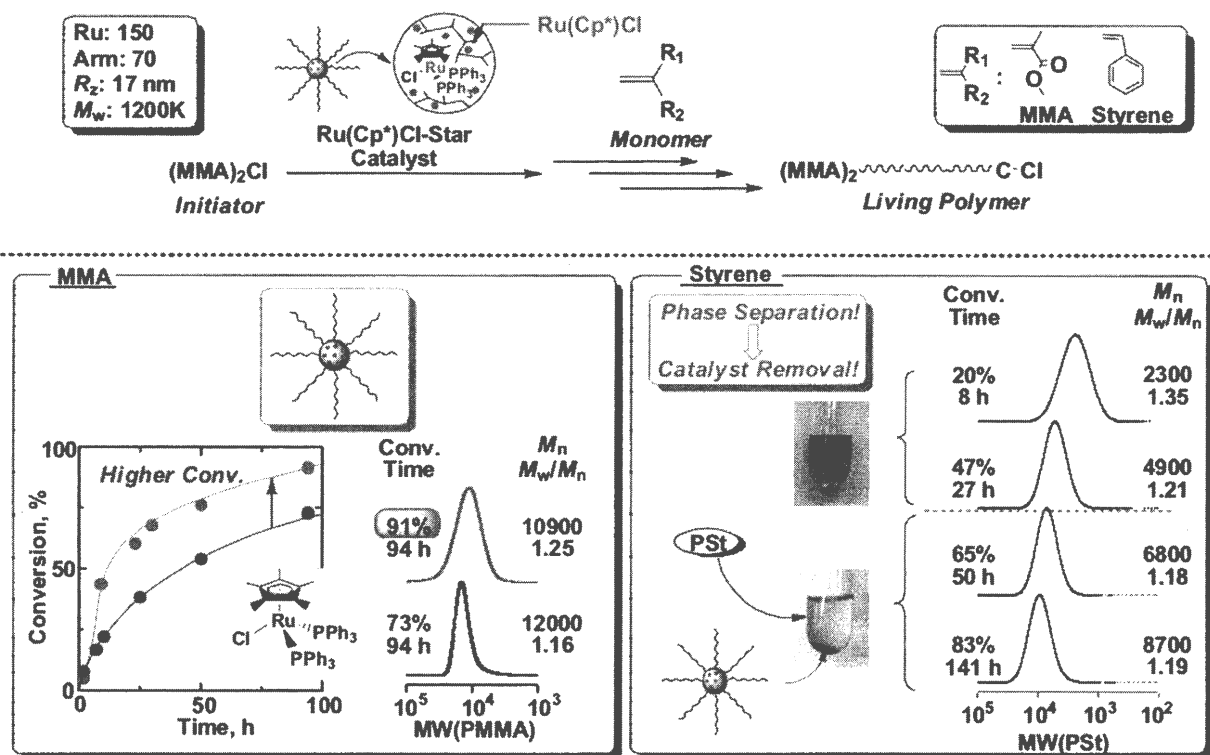


図7. ルテニウム錯体を核に集積した星型ポリマー触媒によるリビングラジカル重合

5. 分子認識のための核機能化星型ポリマー

結合材となる二官能モノマーの二重結合をつなぐスペーサーに、ポリエチレンオキシド鎖 (PEG鎖)を導入すると、従来よりも柔軟で大きな (架橋点間距離が大きい) ミクロゲル核が生成する。これらの核は、疎水性溶媒中で親水性有機色素を選択的に核に取り込むとともに、溶媒を親水性に変換すると、取り込んだ色素を放出する。

一方、核形成前に、PEG鎖スペーサー型二官能モノマーをナトリウムあるいはカリウムイオンと混合すると、クラウンエーテル様の環状錯体を形成する。この状態の結合材を用いてミクロゲル核を形成させると、核内にこれらのアルカリ金属カチオンを多数取り込んだ星型ポリマーが得られる (図8)。これらのイオンは、溶媒により容易に抽出可能であり、抽出後の核には、当初取り込んだカチオンに対応する空孔が「鑄型」として形成され、ここに新たにアルカリ金属イオンを存在させると、鑄型に応じたカチオンがより選択的に核に取り込まれることも明らかとなってきた。このような「鑄型」形成と「分子認識」は、従来の水素結合性官能基をもつミクロゲル核によるカルボン酸などのプロトン性物質に対する分子認識とは異なる新たな機能として興味深い。

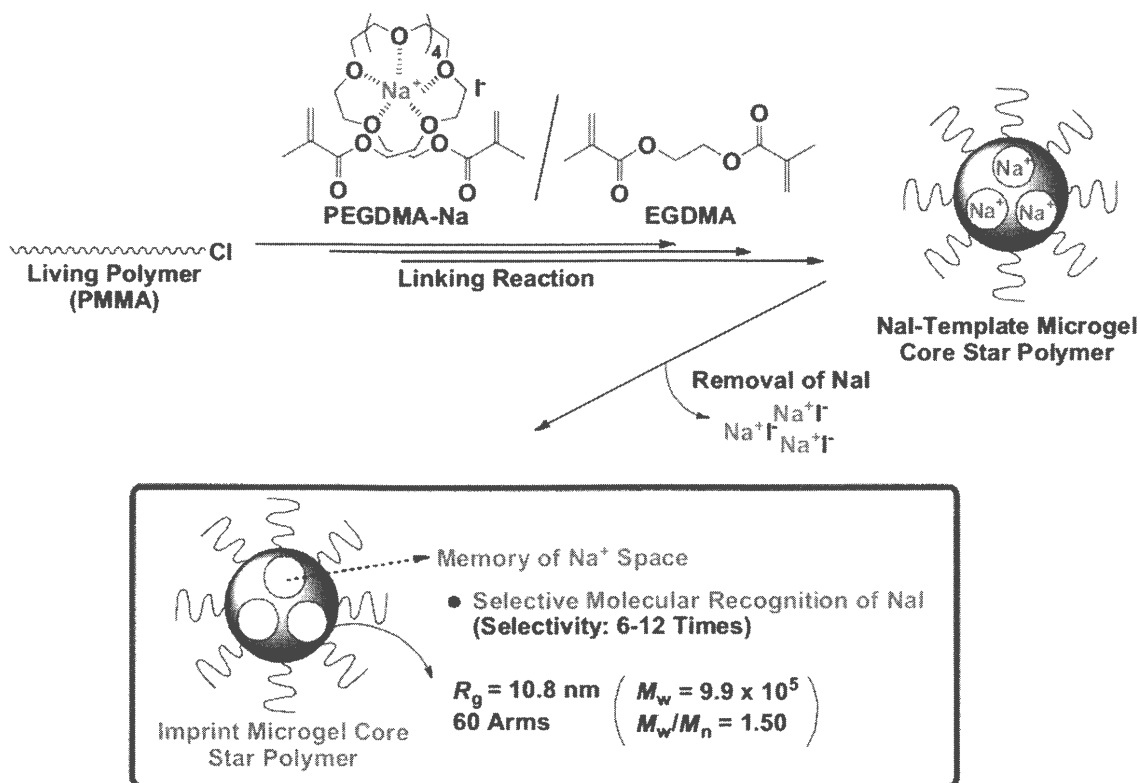


図8. 鋳型ミクロゲル核をもつ星型ポリマーの合成と分子認識

文 献

- 1) 原報: (a) 加藤充, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延, 高分子学会予稿集, **43**, 1792 (1994). (b) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995). (c) T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996).
- 2) 澤本光男ら, 化繊研講演集, **56**, 61 (1999); **57**, 9 (2000); **58**, 1 (2001); **59**, 21 (2002); **60**, 9 (2003); **61**, 11 (2004); **62**, 73 (2005); **63**, 1 (2006); **64**, 19 (2007); **65**, 1 (2008).
- 3) 総説: (a) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1120 (2008). (b) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Record*, **4**, 159 (2004). (c) 安藤剛, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子論文集, **59**, 199 (2002). (d) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001). (e) 上垣外正己, 澤本光男, 現代化学, No. 6, 34 (2001).
- 4) T. Terashima, M. Kamigaito, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5288 (2003).
- 5) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11014 (2006).
- 6) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 4966 (2006).
- 7) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **40**, 3581 (2007).