

リビングラジカル重合 2. 重合機構と方法 2

山 子 茂*・中 村 泰 之

Living Radical Polymerization 2. Polymerization Mechanism and Methods 2

Shigeru YAMAGO*, Yasuyuki NAKAMURA (Institute for Chemical Research, Kyoto University Gokasyou, Uji 611-0011, Japan)

Living radical polymerization (LRP) has been regarded as a fundamental technology for the creation of structurally well controlled polymeric materials with increased and/or new properties. This second article describes three methods of LRP, namely reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT), organotellurium-, stibine-, and bismuthine-mediated LRP (TERP, SBRP, BIRP), and cobalt-mediated LRP (CMRP) focusing on their methods and mechanisms. Although degenerative chain transfer mechanism plays a key role in all these three LRP methods, the differences in chemical structure of dormant species and detail chain transfer mechanisms characterize synthetic scope and limitation of each method.

Key Words : Living Radical Polymerization, Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer Polymerization, Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization, Organostibine-mediated Living Radical Polymerization, Organobismuthine-mediated Living Radical Polymerization, Cobalt-mediated Living Radical Polymerization

1. は じ め に

リビングラジカル重合(LRP)では、ラジカル生成に対して適切な官能基をもつ休止種から成長末端ラジカルが可逆的に生成する特徴をもつ。前稿では、この休止種の活性化・不活性化機構において安定ラジカル効果が重要な役割を果たしているニトロキシルラジカルを用いたLRP(NMP)と原子移動重合反応(ATRP)の特徴について機構的な点を中心に解説した¹⁾。本稿ではNMP, ATRP以外の代表的なLRP法である、可逆的付加-開裂連鎖移動重合(RAFT)、有機テルル、アンチモン、ビスマスを用いるLRP(TERP, SBRP, BIRP)およびコバルト触媒を用いるLRP(CMRP)について、特徴と利用法を解説する。今回紹介する三つの方法は、休止種の活性化・不活性化機構の点ではいずれも交換連鎖機構が重要な役割を果たしている。しかし、休止種の化学構造や反応性、さらに交換連鎖反応のミクロな機

構が違っており、それがそれぞれの方法の特徴付けている。

2. LRPの方法

2.1 RAFT

1998年、オーストラリアのCommonwealth Scientific and Industrial Research Organization(CSIRO)グループによりジチオカルボニル化合物**1**を連鎖移動剤として用いた、非常に高いモノマー汎用性と重合効率を持つリビングラジカル重合が報告された(Figure 1)²⁾。すなわち、Z = PhあるいはMeのジチオエステル**1a**存在下、AIBNをラジカル開始剤として用いることで、(メタ)アクリル酸エステルやスチレン類の重合が高度に制御され、狭い分子量分布を持つ重合体を得られることを明らかにした。さらに彼らは、重合法を下記に示す重合機構からReversible Addition-fragmentation Chain Transfer(RAFT)と名付けた³⁻⁵⁾。

同年、DestaracとZardらは独自にジチオカルボナート



山子 茂；京都大学化学研究所(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)教授。理博。平成3年、東京工業大学大学院理工学研究科修了。専門分野は、有機合成化学、高分子合成化学。



中村 泰之；京都大学化学研究所(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)助教。博士(理学)。平成19年、京都大学理学研究科中退。専門分野は、有機化学。

1b やジチオカルバマート **1c** が連鎖移動剤として有効であり、共役モノマーのみならず非共役モノマーである酢酸ビニル (VAc) の制御重合にも利用できることを特許に報告し、この重合法を *Macromolecular Design via Interchange of Xanthate* (MADIX) と名付けた^{6,7)}。一方、CSIRO のグループも **1b** や **1c** が重合の連鎖移動剤として働くものの、その活性は低く、共役モノマーの重合においては重合の制御を十分に行えないことを示している⁸⁾。また、トリチオカルボナート **1d** も連鎖移動剤として有効であることも CSIRO のグループは報告している⁹⁾。これらの連鎖移動剤を用いる重合機構は本質的に同じであることから、ここでは統一的に RAFT という名称を用いる。

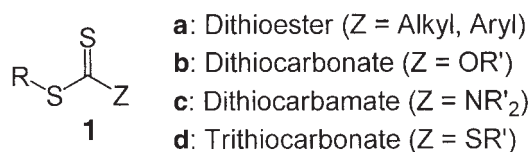


Figure 1 Structure of RAFT chain transfer agents.

RAFTの重合機構は交換連鎖機構である(Figure 2)。すなわち、休止種のジチオカルボニル化合物に対して重合末端ラジカルPが付加し、中間体ラジカル**2**が生成する。さらに、これからP'ラジカルが脱離して新たな休止種と重合末端ラジカルが生成する。交換連鎖反応はラジカル濃度の変化を伴わないことから、AIBNなどラジカル開始剤が重合開始に用いられる。

交換連鎖反応では活性化反応と不活性化反応が同時に起こり、その反応速度は交換反応速度に等しい。したがって副反応のない理想的な重合系では、モノマー固有の成長反応速度(k_p)に対する交換連鎖反応速度(k_{ex})の比(交換速度定数: $C_{ex} = k_{ex}/k_p$)が大きいほど狭い分子量分布を持つ重合体を得られる。

RAFTの合成的な大きな特徴は、重合できるモノマーファミリーが広いことである。重合可能なモノマー種として、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル、アミド等の共役モノマーから、*N*-ビニルピロリドン(NVP)や*N*-ビニルカルバゾール(NVC)、VAcといった非共役モノマーの重合が制御できることが報告されている。ただし、重合するモノマー種によって連鎖移動剤のZとR置換基をうまく選択する必要がある、すべてのモノマーの重合を制御できるユニバーサルな連鎖移動剤は無い。Figure 3にCSIROグループが提示している各種モノマーとの重合に適したRおよびZグループの構造を示す⁴⁾。

スチレンやメタクリル酸メチル(MMA)のような重合末端ラジカルが安定なモノマーの重合では、ジチオエステル($Z = \text{Ph, Me}$)やトリチオカルボナート($Z = \text{SMe}$)は交換速度が十分に速く、高度に重合を制御できる。それに対し、ジチオカルボナート($Z = \text{OEt, OPh}$)やジチオカルバマート($Z = \text{NET}_2$)の交換速度定数は小さく、重合の制御を十分に行うことはできない¹⁰⁾。アクリル酸エステルもスチレンやMMAと同様であるが、 $Z = \text{Ph}$ 置換基を持つ連鎖

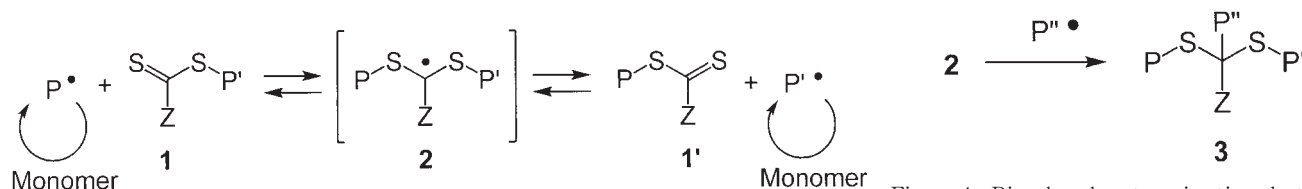


Figure 2 Activation/deactivation mechanism of RAFT.

Figure 4 Bimolecular termination between propagating radical and intermediate radical **2**.

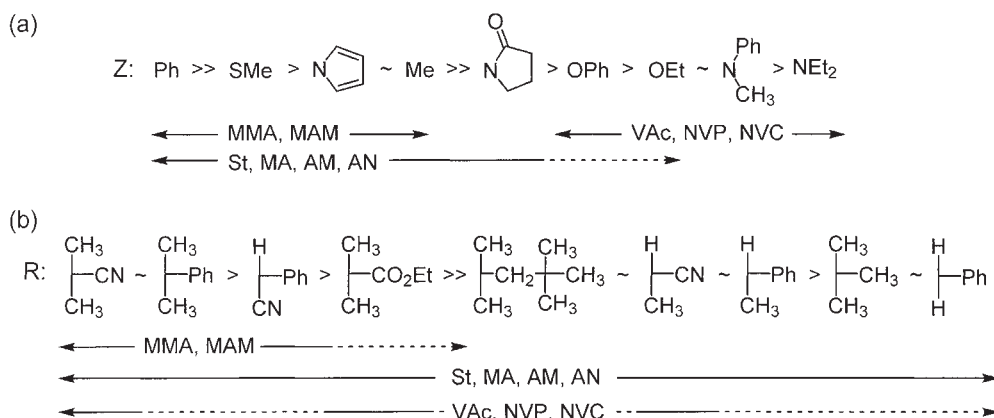


Figure 3 Guidelines for selection of RAFT agents for various polymerizations. For Z, addition rates decrease and fragmentation rates increase from left to right. For R, fragmentation rates decrease from left to right. Dashed line indicates partial control. Monomer abbreviations. MMA: methyl methacrylate, MAM: methacrylamide, St: styrene, MA: methyl acrylate, AM: acrylamide, AN: acrylonitrile, VAc: vinyl acetate, NVP: *N*-vinylpyrrolidone, NVC: *N*-vinylcarbazole. (Reproduced from Ref. 4 with permission from the American Chemical Society).

移動剤では中間体ラジカル 2 が他のラジカル種と反応を起こして 3 を生じる(Figure 4)¹¹⁻¹³。このために連鎖反応が停止してしまい、重合阻害が起こることが知られている。したがって、 $Z = \text{alkyl}$, SMe といった置換基を選ぶのが良い。NVPやNVC, VAcなどの非共役モノマーの重合においても、共役モノマーに適した Z 置換基では重合の阻害効果が顕著であるため、ジチオカルボナートやジチオカルバマートを用いるのが適している^{14, 15}。

上記に示した置換基効果は、連鎖移動剤 1 の反応性と中間体ラジカル 2 の安定性に及ぼす Z 置換基の効果を考えることで理解できる。アルコキシ基($Z = \text{OR}$)、フェノキシ基($Z = \text{OPh}$)やアミノ基($Z = \text{NR}_2$)といった置換基は $\text{C}=\text{S}$ 結合に対して強い π 電子供与性を持つことから最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)が高く、求核的な性質を持つ重合末端ラジカル 2 のチオカルボニル基に対する付加反応を不活性化していることが理論的に示唆されている¹⁰。また、 $Z = \text{OR}$, $Z = \text{OPh}$ といったジチオカルボナートでは生成する中間体ラジカル 2 の安定化も小さい¹⁶。一方、フェニル基($Z = \text{Ph}$)を持つRAFT剤ではLUMOレベルも低く、生成するラジカルもフェニル基との共鳴のために安定化することから、付加反応は極めて活性である。その一方で、中間体ラジカル 2 が安定であることからそこからの P' ラジカルの解離が遅い。また、メチル基($Z = \text{Me}$)を持つRAFT剤はそれらの中間的な性質を持つ。

上記の Z 置換基の効果をFigure 5に模式的に示した。中間体ラジカル 2 の安定性はラジカル炭素に直接結合している置換基 Z の置換基効果が最も大きく、 P 置換基の効果は小さい。したがって、重合末端ラジカル P の違いにかかわらずその安定性の違いの程度は小さいと考えられる。一方、 P ラジカルの安定性はモノマー種により大きく異なる。アクリラートの重合末端ラジカル P はスチレンやメタクリラートのそれよりも不安定であることから、相対的に 2 からの脱離が遅くなる。このために反応系中での 2 の濃度が増大すると予想される。実際、CSIROグループは $Z = \text{Ph}$ 基を持つRAFT剤を用いた重合のESR測定において、アクリル酸ブチルの重合においては中間体 2 の濃度が高く、ス

ペクトルが良好に観測されるのに対し、スチレンの重合ではその濃度が1/10程度になっていることを明らかにしている¹⁷。したがって、アクリル酸ブチルの重合では 2 の濃度が高くなったため、これが他のラジカル種と反応し、停止反応が起こる確率が高くなったものと考えられる。非共役モノマーの重合末端ラジカル P はアクリラートよりも不安定であるため、 2 の相対的な安定性はさらに大きくなることを考えると、それらのモノマーの重合における大きな遅延効果も理解できる。

R 置換基については、他のLRP法と同様に、開始反応速度が成長反応速度と同等、あるいは速くある必要があるため、中間体ラジカル 2 から脱離しやすい比較的安定なラジカルであることが重要である。実際、Figure 3bにおいて左から右の化合物に並んだ順は、対応するラジカル種の安定性の順と良い一致を示している。

RAFTのもう一つの合成的な特徴は、多くの極性官能基と共存できる点である。重合に金属触媒や配位子を加える必要がないことから、水酸基やカルボン酸、3級アミンやアンモニウム塩などの極性官能基が共存可能である。しかし、1級および2級アミン程度の弱い塩基性条件や比較的強い酸性条件ではチオカルボニル基がイオニックな反応を起こして分解してしまう。したがって、弱塩基性から弱酸性といった中性に近い条件下で重合を行う必要がある。

2.2 TERP

2002年、筆者らは有機テルル化合物 $4-6$ を連鎖移動剤としてスチレンと100℃程度で加熱することにより、狭い分子量分布をもつポリスチレンが得られることを見出した(Figure 6)^{18, 19}。ポリマーの分子量はテルル化合物とスチレンモノマーの仕込み比により決まること、分子量がモノマー転化率に伴って増加すること、ブロック共重合体が合成可能であること、さらに重合末端にテルル置換基があることなどから、リビングラジカル重合としての特徴を持っていることを明らかにした。さらにこの重合系をOrganotellurium-mediated Living Radical Polymerization(TERP)と名づけた。さらに2004年、筆者らは有機アンチモン化合物 7 を重合反応のプロモーターとして用いるOrganostibine-mediated Living Radical Polymerization(SBRP)²⁰、続いて有機ビスマス化合物 8 を用いるOrganobismuthine-mediated Living Radical Polymerization(BIRP)²¹を開発した。SBRPとBIRPはTERPと同様の汎用性を持ちながら高度な重合制御が可能である。ただし重合機構は基本的にはTERPと同じであることから、ここではTERPを中

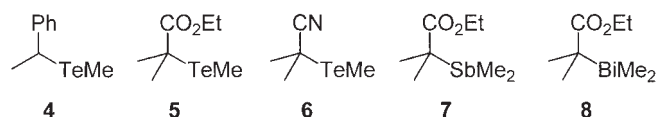


Figure 6 Organoheteroatom compound chain transfer agents.

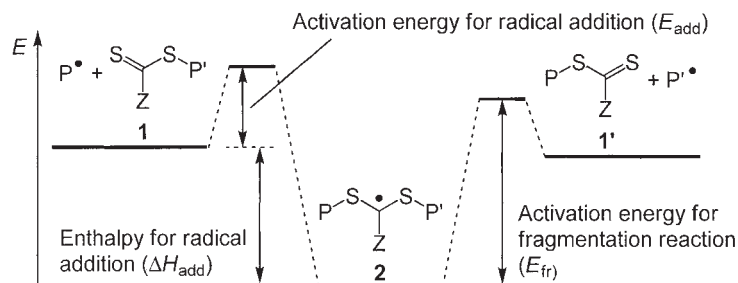


Figure 5 Energy diagram for degenerative chain transfer reaction on dithiocarbonyl compound.

心として述べる²²⁾。

これまでに TERP を行う三つの条件を報告している。一つは、テルル化合物とモノマーとを加えて 80～110 °C 程度で一晩程度加熱する条件である。二つ目は、そこに AIBN などのラジカル開始剤を加える方法であり、ラジカル開始剤の分解温度に応じて 40～80 °C 程度の穏和な条件で数時間加熱することで重合が進行する²³⁾。もう一つは、ラジカル開始剤を用いることなく光照射を行う条件であり、0 °C から室温といった穏和な条件での重合も可能となる。これらの重合条件の違いは下記のように TERP の機構に起因している。

TERP では C-Te 結合のホモ開裂および再結合による可逆の開裂機構 (Figure 7a) と交換連鎖機構 (Figure 7b) の二つの機構が共存しており、このうち交換連鎖機構が主な機構である^{23, 24)}。RAFT と同様に、交換連鎖機構では何らかの形で開始ラジカルを供給することが必要であり、この供給条件の違いが重合条件の違いに繋がっている。単純な加熱条件下では休止種の熱解離により開始ラジカルが供給され、そこに高温と長い時間が必要となる。一方、ラジカル開始剤を加えると、穏和な条件で開始剤から開始ラジカルが供給されるため、重合をラジカル開始剤の分解温度で行うことが可能となる。さらに、光重合では休止種の活性化が光照射により起こる。この過程に加熱が必要ないため、より穏和な条件での重合が可能となる。

TERP の大きな特徴の一つは、共役モノマーから VAc, NVP, NVC といった非共役モノマーまで広いモノマーファミリーに対して重合制御が可能なるその汎用性である。RAFT とは異なり、モノマーファミリーの違いに依らずに同一の連鎖移動剤ですべてのモノマー種の重合を制御できる点が大きな特徴である。この違いは、RAFT と TERP の反応機構の違いに依っているものと考えている。すなわち、RAFT の交換連鎖反応では安定な中間体ラジカル **2** を経て進行したが、TERP では実質的に中間体は存在しておらず、遷移状態 **9** を経て進行していると考えている²⁴⁻²⁶⁾。このことは、中間体ラジカルが捕捉されてしまうような副反応や重合の遅延効果が見られないことと良い一致を示

す。さらに、重合末端ラジカルが不安定で成長反応が速いモノマー種になるにつれ交換速度も速くなる。このため、交換速度定数 C_{ex} はモノマー種によらずに似かよった値となる²⁴⁾。このように、ラジカル P の安定性と遷移状態の安定性がうまく連動している点が鍵となっていると考えている。

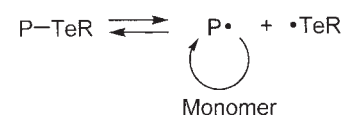
TERP と同様に、SBRP, BIRP およびヨウ素移動重合 (Iodine-transfer Radical Polymerization; IRP)²⁷⁾ もいずれも交換連鎖機構が主な機構である。したがって副反応のない理想的な重合系では C_{ex} が大きい方が狭い分子量分布の重合体を与える。スチレンの重合においては、IRP の C_{ex} に比べ TERP は 4 倍²⁴⁾、SBRP は 8 倍、さらに BIRP は 12-15 倍程度大きくなっている。特に、IRP と TERP との間の差が実際の重合制御には大きく影響しており、これが TERP や SBRP, BIRP の高い重合制御能の要因である。

有機テルル連鎖移動剤の開始ラジカルとなる部分の構造としては、**4-6** に代表されるように、炭素—ヘテロ原子結合の開裂により生じる炭素ラジカルが比較的安定なものになる構造を用いることが重合制御において重要である。一方、重合に直接関係しないテルル上の置換基 R の効果は比較的小さい。例えば、メチル基を持つ連鎖移動剤とフェニル基を持つものでは、交換連鎖反応は後者が約 2 倍速くなる程度である。

TERP, SBRP, BIRP いずれにおいても、ラジカル重合の長所である高い官能基共存性を保っており、ピリジンやアミンなどの塩基性官能基や、酸性度の高いアミド水素や水酸基、さらにカルボン酸などの官能基をもつモノマーの重合制御が可能である。さらに、重合阻害効果を受けることなく、高いモノマー転化率に到達できることも合成的な利点の一つである。

最近、筆者らはジテルリド (**10**)、ジスチビン (**11**)、あるいはチオビスムチン **12** といった化合物を“助触媒”としてヘテロ元素連鎖移動剤と組み合わせて用いることで、重合の制御が向上することを明らかにした (Figure 8a)。例えば、TERP を用いた MMA の重合は分子量分布が 1.3～

(a) Reversible dissociation



(b) Degenerative chain transfer

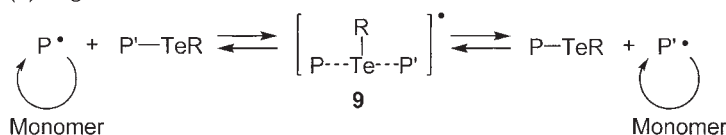
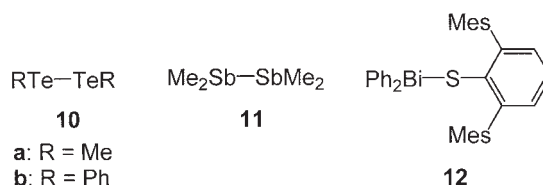


Figure 7 Activation/deactivation mechanisms in TERP.

(a)



(b)

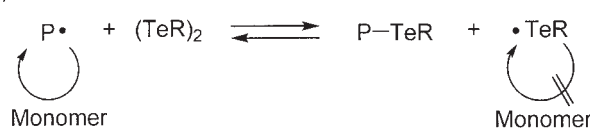


Figure 8 (a) Structures of diheteroatom “co-catalysts”, and (b) activation/deactivation mechanism of TERP. (Mes = mesityl)

1.5程度であるが、ここに連鎖移動剤と同量程度のジメチルジテルリド(**10a**)やジフェニルジテルリド(**10b**)を加えることで分子量分布が1.1~1.2程度に狭くなる¹⁹⁾。この効果は、ジテルリドの高いラジカル捕捉力にあり、重合末端ラジカルを速やかに捕捉して休止種へと不活性化するためである(Figure 8b)²⁸⁾。この不活性化速度は、有機テルル休止種の交換連鎖による不活性化速度より約100倍速いことが分子量分布の制御に効いていることを明らかにしている。さらに、この反応で生成したテラニルラジカルは実質的にモノマーと反応しない一方、有機テルル休止種と反応して重合末端ラジカルとジテルリドとを再生する。実際、生成する重合体の数平均分子量はモノマーと連鎖移動剤の量比で決まり、ジテルリドの量には依存しない。テラニルラジカルが重合開始ラジカルとなると重合の制御が困難になることを考えると、ジテルリドのラジカルに対する高い反応性と共にテラニルラジカルがモノマーに対する低い反応性が分子量分布の制御に役立つ“助触媒”として働く鍵となっている。

同様な重合制御に及ぼす効果はテトラメチルジスチビン**11**を有機アンチモン連鎖移動剤と組み合わせることで観測される²⁹⁾。ジスチビンの添加はテルル化合物よりも顕著であり、連鎖移動剤の1/10程度の量で重合制御の向上に大きな効果がある一方、添加量を増やすと重合が遅くなる。このため加える量をうまく制御する必要がある。

チオビスムチン**12**を有機ビスマス連鎖移動剤と組み合わせることで、高分子量の重合体の合成制御が行えることも明らかになっている³⁰⁾。すなわち、スチレンの重合では数平均分子量が20万(重合度2千)程度まで、アクリル酸ブチルの重合では数平均分子量が300万(重合度2万)程度までの重合を制御できることを筆者らは明らかにしている。リビングラジカル重合においてもその頻度は低いが、停止反応は必ず起こっている。このため分子量の高い重合体を制御して合成することは困難である点からも興味深い結果であると考えている。

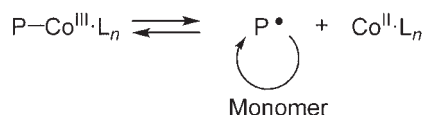
2.3 CMRP

1994年Waylandらはメソ位にメチル基を持つポルフィリンを配位子とする3価のコバルト(Co)錯体**13**を用いることで、アクリル酸メチルの重合がリビング的に進行す

ることを見出した(Figure 9)³¹⁾。すなわち、モノマーの転化に伴って生成する重合体の分子量が増加すること、モノマーとCo錯体の仕込み量比に従って分子量が決まること、さらにブロックコポリマーが合成できることを示した。これまですでにCo錯体がアクリル酸エステルの重合触媒となることはCatalytic Chain Transfer(CCT)法として知られていた。CCTでは、重合末端においてβ位の水素引き抜き反応が起きるために、活性重合末端が“死んで”しまうと共に、生じたコバルトヒドリド錯体が新たな重合開始種として働く。このため、リビング重合ではないことも知られていた³²⁾。それに対し、錯体**13**を用いた重合ではかき高いメチル基の立体効果によりβ位水素引き抜き反応が抑制されているため、リビング的に重合が進行した。しかし、重合を制御することができるモノマーがアクリル酸エステルのみに限られていたことから、この重合系は最近まで制御重合法としてほとんど注目されていなかった^{31, 33-35)}。

しかし、2005年にDebuigne, Jérômeらがコバルト(II)アセチルアセトナート[Co(acac)₂]触媒がVAcの重合制御に有効であることを明らかにしたことを契機に、再び脚光を浴びてきている。彼らはCo(acac)₂存在下、V-70をラジカル開始剤に用いて30℃でVAcの重合を行ったところ、狭い分子量分布をもつポリ酢酸ビニル(PVAc)が得られることを見出した³⁶⁾。重合開始までに誘導時間があるものの、ポリマーの分子量はモノマーとCo(acac)₂の量比により決まること、モノマー転化率に伴って分子量が増加すること、さらにポリマー鎖の伸長反応が行える等、リビングラジカル重合としての特徴を持っていることが示された。一方Waylandらも最近、2価のポルフィリンコバルト(PorCo)錯体**14**とV-70との組み合わせを用いても、VAcの重合が制御できることを見出した³⁷⁾。また、Co錯体**15**を用いてアクリル酸エステルの重合の制御が行えることもごく最近報告された³⁸⁾。

(a) Reversible dissociation



(b) Degenerative chain transfer

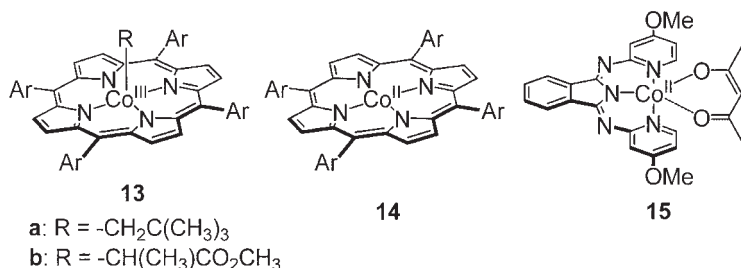
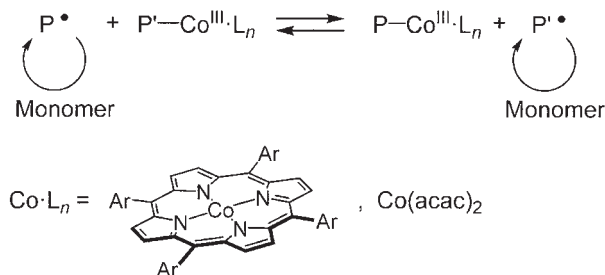


Figure 9 Organocobalt complex catalysts. (Ar = mesityl)

Figure 10 Activation/deactivation mechanism of CMRP.

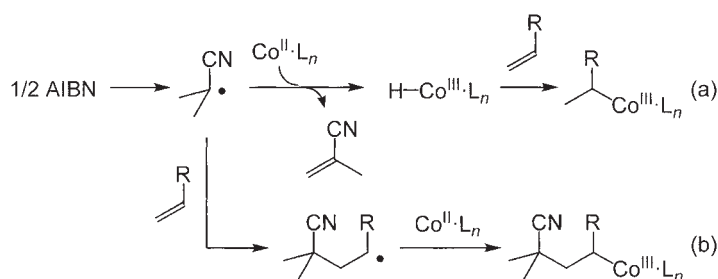


Figure 11 Reactions during the induction period of CMRP.

CMRPにおける休止種の活性化機構はまだ完全には解明されていないが、Co-炭素結合のホモ開裂・再結合による可逆的開裂機構 (Figure 10a) と交換連鎖機構 (Figure 10b) とが共存していると考えられている。それぞれの機構の寄与の大きさは、休止種のCo-炭素結合の強さにより異なる。PorCo錯体**14**を用いたVAcの重合において、反応温度60℃では休止種のCo-炭素結合のホモ開裂は起こらないことから、交換連鎖機構のみが休止種の活性化機構である³⁹⁾。一方、アクリル酸エステルの重合の場合、休止種のCo-炭素結合はVAc重合の休止種のものよりも弱いことから、可逆的開裂と交換連鎖の両方の機構により活性化が起こる⁴⁰⁾。一方、Co(acac)₂を用いたアクリル酸エステルの重合は制御できない³⁶⁾。これは、ポリアクリル酸エステルの重合末端ラジカルに対してCo(acac)₂がよいラジカル捕捉剤として働かないためと考えられている⁴¹⁾。

2価のPorCo錯体**14**を用いた重合系における誘導期間の原因の解明についても研究が進んでおり、Co錯体とアゾ開始剤から生じたラジカルとの反応による3価のCo錯体休止種の形成のためであることが明らかにされている^{40, 42)}。具体的には、コバルトヒドリド錯体を経たモノマーとの反応による経路 (Figure 11a) と、重合開始ラジカルと2価のCo錯体との反応による経路である (Figure 11b)。この休止種生成反応が成長反応に比べて十分速いことから、この反応期間には重合は実質的に進行しないため、誘導期間となる^{37, 40)}。休止種が生成した後は、残存しているアゾ開始剤からさらにラジカルが供給されるため、交換連鎖機構による重合が始まるものと考えられている。

Co(acac)₂を用いた重合系でも主に交換連鎖機構によって休止種の活性化が起こっていることが示唆されているが、その詳細の解明は今後の研究の進展を待つ必要がある^{41, 43)}。

CMRPの合成面での大きな特徴はVAcの重合制御にあり、分子量6-7万の重合体を1.2以下という狭い分子量分布を保ったまま合成することが可能である³⁹⁾。これまでに、VAcの制御重合はヨウ素移動重合^{44, 45)}、Fe錯体またはMn錯体を用いたATRP^{46, 47)}、RAFT^{7, 14, 48, 49)}、TERP²⁴⁾、SBRP²⁰⁾による例が報告されている。しかし、いずれの場

合にも数千程度の分子量を持つ重合体の合成は制御可能であるが、標的とする分子量が大きくなるにつれて分子量分布が広くなることが知られている。そしてこの原因は、重合末端のドーメント種への不活性化速度が遅いというよりも、むしろ重合中に頭-頭結合が生成することに起因する。すなわち、頭-頭結合の生成により生じた休止種**16**のC-X結合は頭-尾結合による**17**のそれに比べて強い (Figure 12)。そのため**16**の活性化は**17**に比べて遅く、例えばTERPでは約100倍の活性化速度の違いがある²⁴⁾。このため、**16**は実質的に“死んだ”重合末端とみなすことができる。CMRPの成長反応も他のラジカル重合と同様であると考えられることから、頭-頭結合は生成していると考えられる。それにもかかわらず、高分子量体まで狭い分子量分布を保っている点は大変興味深い。生じた頭-頭結合による休止種の活性化がすみやかに起こっているために重合制御が保たれていることが考えられるが、この点についてはいまだ不明である。今後の詳細な機構の解明が待たれる。

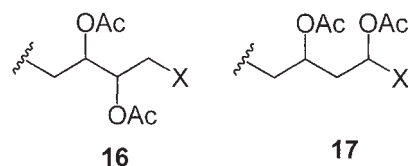


Figure 12 Terminal structure of PVAc.

VAcを除くと、CMRPにより重合が制御可能なモノマーはPorCo錯体を用いた場合のアクリル酸エステルに限られる。最近Co(acac)₂触媒を用いたNVP⁵⁰⁾やアクリロニトリル⁵¹⁾の重合も検討されているが、制御のレベルは十分ではない。今後は錯体配位子や重合条件の精密化や、モノマー汎用性の拡大が期待される。

おわりに

前回と今回の二回にわたりリビングラジカル重合の代表的な方法と特徴について解説した。重合できるモノマー種や共存できる官能基、および重合における制御の程度は休止種の性質とその活性化機構に大きく依存している。したがって実際の利用に当たっては、それぞれの方法の特徴を良く理解して用いることが重要である。本稿がその助けになれば幸いである。次回からは重合末端の構造や重合体の立体規則性の制御、LRP法を活用した高分子材料の創製について解説していく。

References

- 1) Yamago, S.; Nakamura, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 135-140 (2009)
- 2) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.

- P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: *Macromolecules*, **31**, 5559–5562 (1998)
- 3) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: *Polymer*, **49**, 1079–1131 (2008)
- 4) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1133–1142 (2008)
- 5) Barner-Kowollik, C.: "Handbook of RAFT Polymerization", Wiley-VCH, Weinheim (2008)
- 6) Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G.: *Macromol. Symp.*, **150**, 23–32 (2000)
- 7) Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 1035–1039 (2000)
- 8) Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H.: *Macromolecules*, **32**, 6977–6980 (1999)
- 9) Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefair, J.; Krstina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H.: *ibid.*, **33**, 243–245 (2000)
- 10) Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H.: *ibid.*, **36**, 2273–2283 (2003)
- 11) Barner-Kowollik, C.; Coote, M. L.; Davis, T. P.; Radom, L.; Vana, P.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Sci.*, **41**, 2828–2832 (2003)
- 12) Wang, A. R.; Zhu, S.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.; Monteiro, M. S.: *ibid.*, **41**, 2833–2839 (2003)
- 13) Monteiro, M. J.: *ibid.*, **43**, 3189–3204 (2005)
- 14) Postma, A.; Davis, T. P.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. S.: *Macromolecules*, **39**, 5307–5318 (2006)
- 15) Mori, H.; Ookuma, H.; Nakano, S.; Endo, T.: *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1005–1017 (2006)
- 16) Coote, M. L.; Henry, D. J.: *Macromolecules*, **38**, 1415–1433 (2005)
- 17) Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: *ibid.*, **32**, 5457–5459 (1999)
- 18) Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2874–2875 (2002)
- 19) Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J.: *ibid.*, **124**, 13666–13667 (2002)
- 20) Yamago, S.; Ray, B.; Iida, K.; Yoshida, J.; Tada, T.; Yoshizawa, K.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.: *ibid.*, **126**, 13908–13909 (2004)
- 21) Yamago, S.; Kayahara, E.; Ray, B.; Kotani, M.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1304–1306 (2007)
- 22) Yamago, S.: *J. Polym. Sci. A. Polym. Sci.*, **44**, 1–12 (2006)
- 23) Goto, A.; Kwak, Y.; Fukuda, T.; Yamago, S.; Iida, K.; Nakajima, M.; Yoshida, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8720–8721 (2003)
- 24) Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.; Kobayashi, Y.; Yamago, S.: *Macromolecules*, **39**, 4671–4679 (2006)
- 25) Schiesser, C. H.; Smart, B. A.: *Tetrahedron*, **51**, 6051–6060 (1995)
- 26) Yamago, S.; Miyazoe, H.; Goto, R.; Hashidume, M.; Sawazaki, T.; Yoshida, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3697–3705 (2001)
- 27) David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B.: *Chem. Rev.*, **106**, 3936–3962 (2006)
- 28) Kwak, Y.; Tezuka, M.; Goto, A.; Fukuda, T.; Yamago, S.: *Macromolecules*, **40**, 1881–1885 (2007)
- 29) Yamago, S.; Iida, K.; Nakajima, M.; Yoshida, J.: *ibid.*, **36**, 3793–3796 (2003)
- 30) Kayahara, E.; Yamago, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2508–2513 (2009)
- 31) Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M.: *ibid.*, **116**, 7943–7944 (1994)
- 32) Gridnev, A. A.; Ittel, S. D.: *Chem. Rev.*, **101**, 3611–3659 (2001)
- 33) Wayland, B. B.; Basickes, L.; Mukerjee, S.; Wei, M. L.; Fryd, M.: *Macromolecules*, **30**, 8109–8112 (1997)
- 34) Li, Y. Y.; Wayland, B. B.: *Chem. Commun.*, 1594–1595 (2003)
- 35) Li, Y. Y.; Wayland, B. B.: *Macromol. Rapid. Commun.*, **24**, 307–310 (2003)
- 36) Debuigne, A.; Caille, J. R.; Jérôme, R.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1101–1104 (2005)
- 37) Peng, C. H.; Fryd, M.; Wayland, B. B.: *Macromolecules*, **40**, 6814–6819 (2007)
- 38) Langlotsz, B. K.; Fillol, J. L.; Gross, J. H.; Wadepohl, H.; Gade, L. H.: *Chem. -Eur. J.*, **14**, 10267–10279 (2008)
- 39) Peng, C. H.; Scricco, J.; Li, S.; Fryd, M.; Wayland, B. B.: *Macromolecules*, **41**, 2368–2373 (2008)
- 40) Wayland, B. B.; Peng, C. H.; Fu, X.; Lu, Z.; Fryd, M.: *ibid.*, **39**, 8219–8222 (2006)
- 41) Debuigne, A.; Champouret, Y.; Jérôme, R.; Poli, R.; Detrembleur, C.: *Chem. -Eur. J.*, **14**, 4046–4059 (2008)
- 42) Li, S.; de Bruin, B.; Peng, C. H.; Fryd, M.; Wayland, B. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13373–13381 (2008)
- 43) Maria, S.; Kaneyoshi, H.; Matyjaszewski, K.; Poli, R.: *Chem. -Eur. J.*, **13**, 2480–2492 (2007)
- 44) Iovu, M. C.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **36**, 9346–9354 (2003)
- 45) Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y.: *ibid.*, **39**, 4054–4061 (2006)
- 46) Woska, D. C.; Xie, Z. L. D.; Gridnev, A. A.; Ittel, S. D.; Fryd, M.; Wayland, B. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9102–9109 (1996)
- 47) Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M.: *Macromolecules*, **41**, 7359–7367 (2008)
- 48) Stenzel, M. H.; Cummins, L.; Evan Roberts, G.; Davis, T. P.; Vana, P.; Barner-Kowollik, C.: *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1160–1168 (2003)
- 49) Theis, A.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.: *Polymer*, **47**, 999–1010 (2006)
- 50) Debuigne, A.; Willet, N.; Jérôme, R.; Detrembleur, C.: *Macromolecules*, **40**, 7111–7118 (2007)
- 51) Debuigne, A.; Warnant, J.; Jérôme, R.; Voets, I.; de Keizer, A.; Cohen Stuart, M. A.; Detrembleur, C.: *ibid.*, **41**, 2353–2360 (2008)

日本語表記参考文献

- 1) 山子 茂, 中村泰之: 日本ゴム協会誌, **82**, 135–140 (2009)

*

*

*

*

*