

リビングラジカル重合による機能性高分子の合成と連鎖制御の試み

澤本 光男・大内 誠・寺島崇矢

Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi, Takaya Terashima

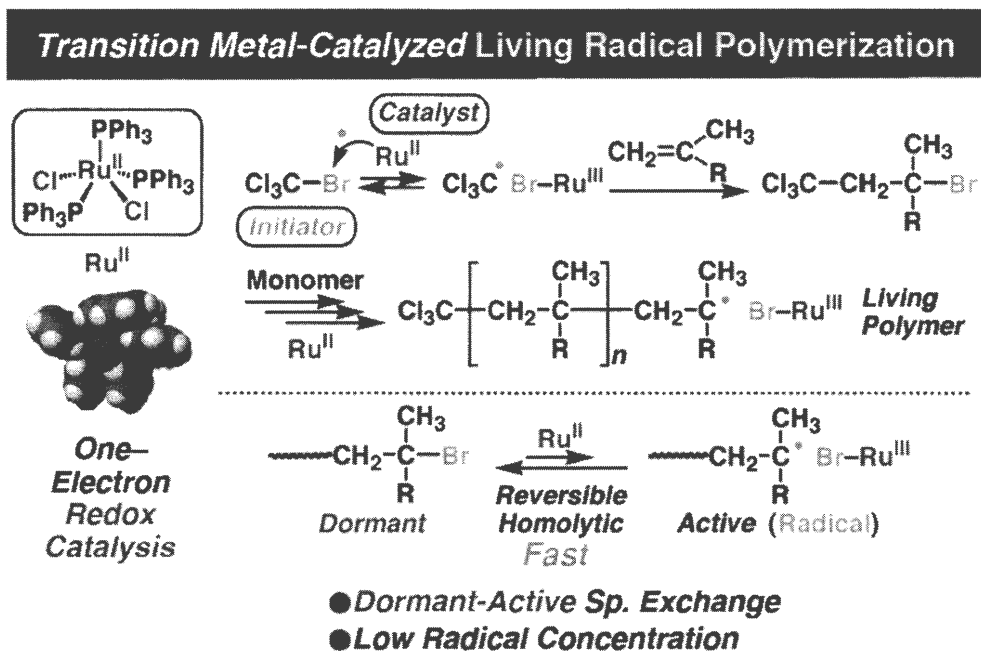
京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

1990年代に見出されたリビングラジカル重合は、我々の金属錯体触媒による精密重合を含めて、世界的に広範に研究が展開され、重合制御原理（休止種・ドーマント種による制御）、金属錯体触媒の設計と開発、機能性モノマー（保護基なし）の精密重合、機能性高分子の精密合成（構造、分子量、機能基の制御）などに諸課題について多数の論文と研究成果が蓄積されている（図1）。¹⁻³⁾

とくに、リビングラジカル重合は、高分子化学や高分子合成のみならず、高分子物理はもとより、有機合成化学、有機金属化学、材料科学、物理学、生物学、医学などの関連分野においても、次のような特徴と利点のために、確立された「精密合成ツール」として広く認識されるようになっており、また実際の適用例も急増している。我々の金属触媒による重合も例外ではない。

- 機能性高分子の精密合成が可能
- 適合可能なモノマーが幅広い
- 合成が簡便で再現性に優れる
- 所望の高分子の設計が容易
- モノマーの機能性基保護が不要
- 穏和な反応条件で適用可能



Macromolecules 1995, 28, 1721.
Acc. Chem. Res. 2009, 41, 1120.

Chem. Rev. 2001, 101, 3689.
Chem. Rev. 2009, 109, 4963.

図1. リビングラジカル重合による星型ポリマーの合成

本講演では、これらの進歩を踏まえて、とくに多数の機能性基を所定の位置に配置した共重合体や機能性中分子・高分子の精密合成について、下記のような我々の最近の研究結果について要約する[第59回高分子学会年次大会（2010年5月，横浜）発表予定]。

- (A) 機能性モノマーのリビングラジカル重合

(C) 多官能性グラジエント共重合体

(B) 多官能性ランダム共重合体

(D) 連鎖制御と機能基の精密配置

2. 機能性モノマーのリビングラジカル重合

言うまでもなく、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合では、触媒系の開発が必須であり、これまでもルテニウム、銅、鉄、ニッケルなどを中心金属とする優れた触媒が多数開発されている（図2，図3）。

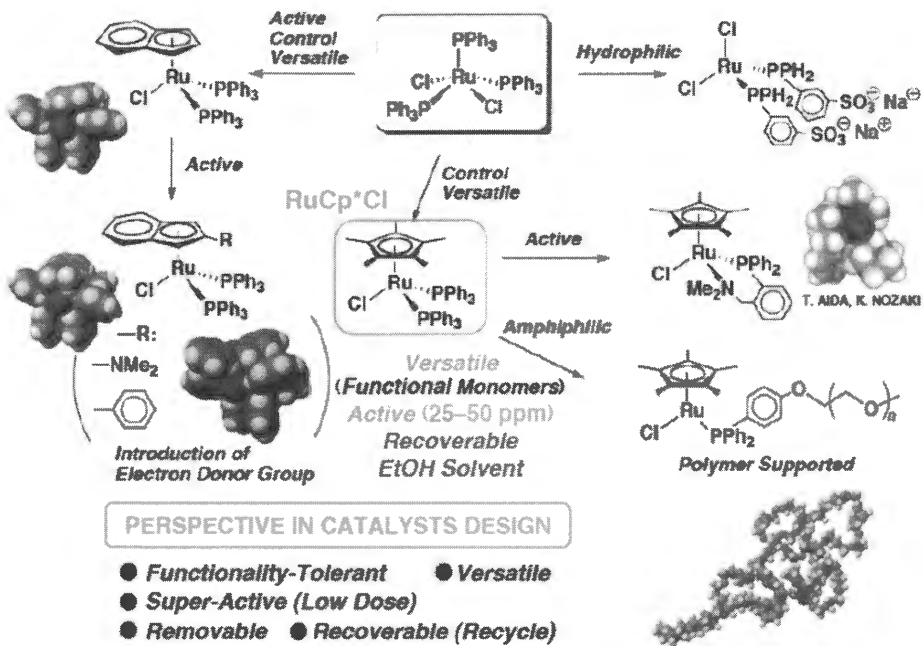


図2. ラジカルリビング重合のルテニウム触媒

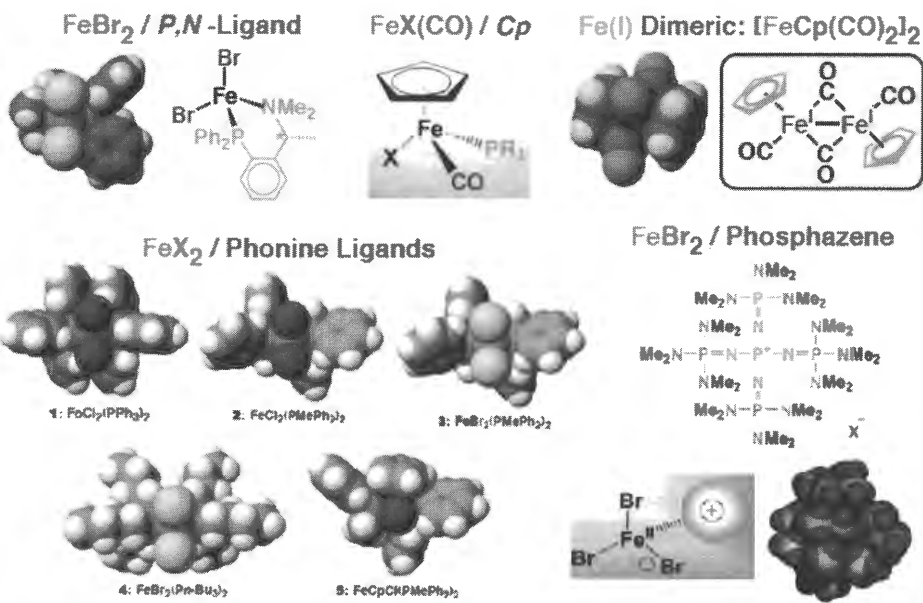


図3. ラジカルリビング重合の鉄触媒

Precision Polymer Synthesis in *Ethanol*: Functional Polymers

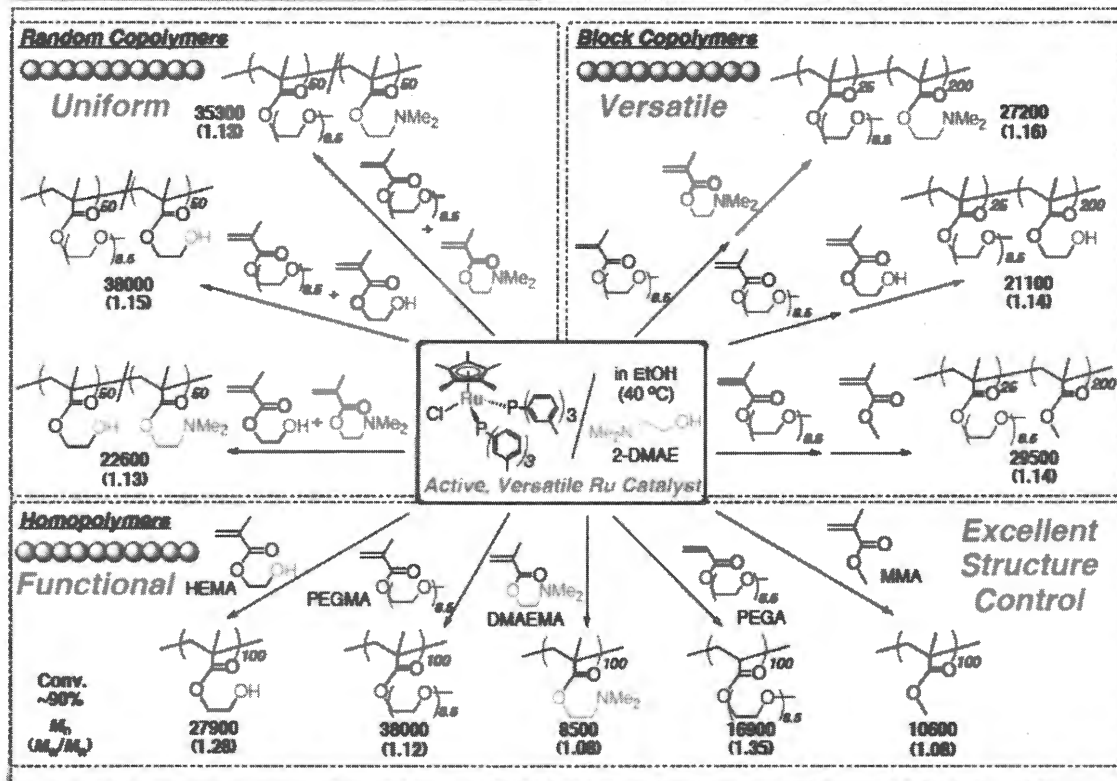


図 4. Ru触媒系によるアルコール溶媒中での機能性モノマーのラジカルリビング重合

とくに、ルテニウムのペンタメチルシクロペンタジエニル錯体 $[\text{RuCp}^*\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ にアミノアルコール $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ を助触媒として組み合わせた触媒系は優れており、水酸基、アミノ基、ポリエーテル鎖 (PEG) 等の極性官能基に対して耐性があり、またプロトン性極性溶媒においても、高い触媒活性と重合制御能を発揮する (図 4)。事実、この触媒系などにより、アルコールあるいは完全な水溶液中で、多数の機能性メタクリレートやアクリレートのリビングラジカル重合が可能となっており、分子量分布がきわめて狭く、分子量が規制された種々の高分子を容易に均一系で合成することができる。また、親水性の助触媒の使用により、従来困難であったルテニウム錯体の生成物からの除去が、簡便かつ高効率 (除去率 95 %以上) で実現している。

これらの重合系は、次に述べるような、複数の官能基を高分子鎖の所定の位置に配列した種々の機能性高分子あるいは機能性中分子を精密合成することができる。

3. リビングラジカル重合と機能性モノマーの共重合体

ラジカル重合の大きな特徴は、多数のモノマーがその側鎖の構造によらず類似の重合反応性をもち、ランダム共重合が容易である点にある。ただし、これらの共重合では、停止あるいは連鎖移動反応のために、生長末端の失活が起こり、そのため、通常のラジカル共重合では、反応初期と反応後期とで、モノマーの反応性の違いにより異なる組成の共重合体が生成し、最終生成物はこれらの混合物となる可能性がある。

種々の共重合体：多数の機能基の様々な配列と機能

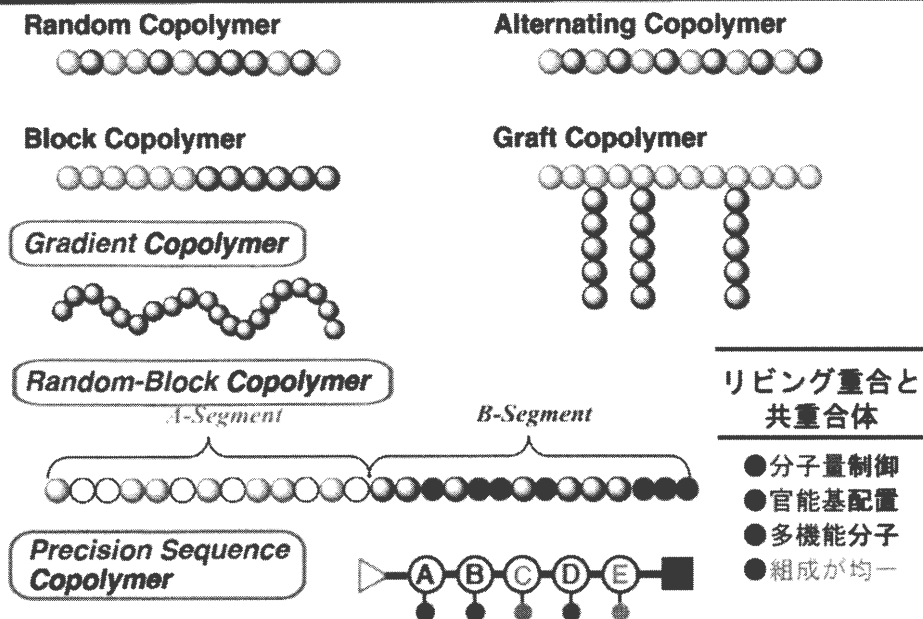


図 5. 機能性モノマーのラジカルリビング重合による各種共重合体：機能基の精密配置

共重合が容易であるというラジカル共重合の長所を生かしつつ、ここにリビング重合の特徴である分子量（分布）の精密制御と副反応の効果的抑制を導入すると、すべての共重合体生長種が失活することなく生長するため、分子量のみならず、試料中の共重合体組成が規制された（均一な）機能性共重合体を合成することができる（図 5）。

以下では、このようなラジカル共重合とリビングラジカル重合の組み合わせ（協働）の例を述べる。

4. 多官能性ランダム共重合体：ランダム・ブロック共重合体

界面活性剤（両親媒性分子）、色素分散剤、フォトレジストなどは、多くが 2–3 種以上の機能基や置換基をもつランダムあるいはブロック共重合体であり、とくに最近では、機能基の分布の規制と機能を分担する複数の機能基の配置が重要となっている。その意味でも、種々の官能基をもつモノマーのリビングランダム共重合は興味を持たれる。

図 6 には、このような「機能を分担した」ランダム共重合にリビング重合を組み合わせた例を示す。ルテニウム触媒を用いると、溶解性などの制御に向けた PEG メタクリレートとメチルメタクリレート（MMA）のランダム共重合、および有機芳香族系低分子色素への親和性（ π -スタッキング可能なベンジル基）と粒子凝集防止能（かさ高い 2-メチルヘキシル基）のためのリビングランダム共重合が可能となるが、これらを連続して行くと、2つの部分鎖（セグメント）が、それぞれ 2 種（以上）の機能基を配置し、異なる目的のために設計された高分子、いわゆる「ランダム-ブロック共重合体」が生成する。

また、機能性モノマーのリビングランダム共重合は、ランダムに側鎖官能基を配置した（局在化やブロック重合性が小さい）分子量数千から数万の機能性中分子の精密合成にとくに適している。

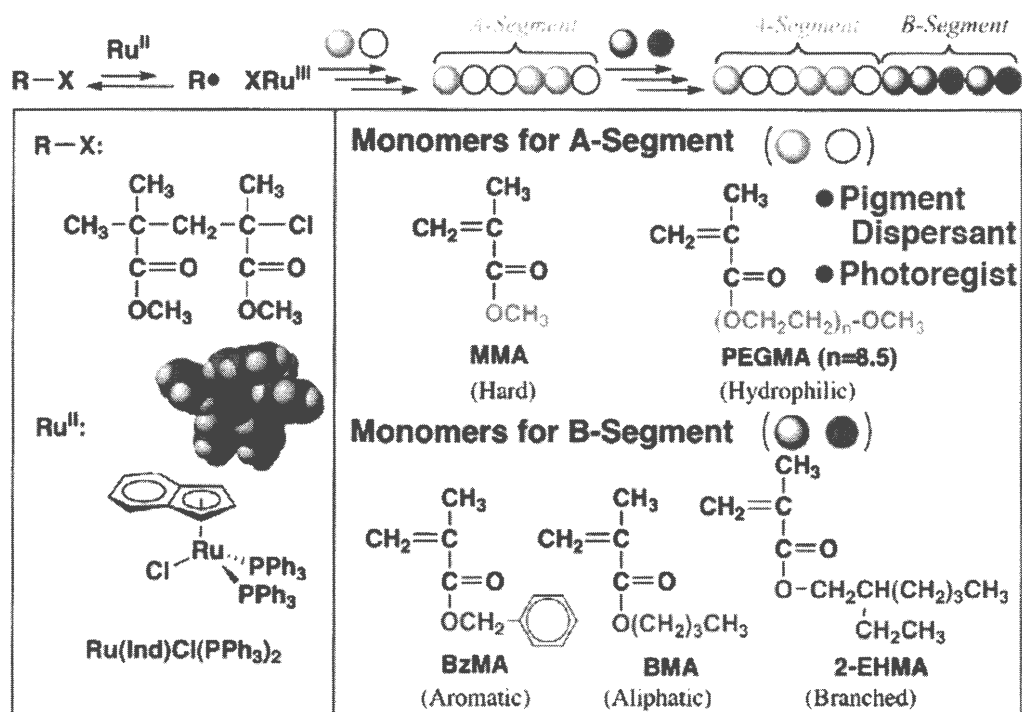


図 6. ランダム・ブロック共重合体：機能基の精密配置と機能分担

5. 多官能性グラジエント共重合体：タンデム・グラジエント共重合⁴⁾

側鎖官能基の配列（分布・密度）が、高分子鎖の一方の末端から他方へと連続的に変化する共重合体を「グラジエント共重合体」（傾斜共重合体）と呼び、ランダム（統計的）共重合体とは異なる性質を示すことが予想されている。グラジエント共重合体は、組成が変化するモノマー混合物の連続添加やモノマー固有の反応性差を利用する方法などにより、これまでも合成例がある。最近、筆者らは、アクリル系モノマーのリビングラジカル重合において、モノマーと系中のアルコールとのエステル交換を利用した、新たな合成法（タンデム・グラジエント共重合）を見出した（図 7）。

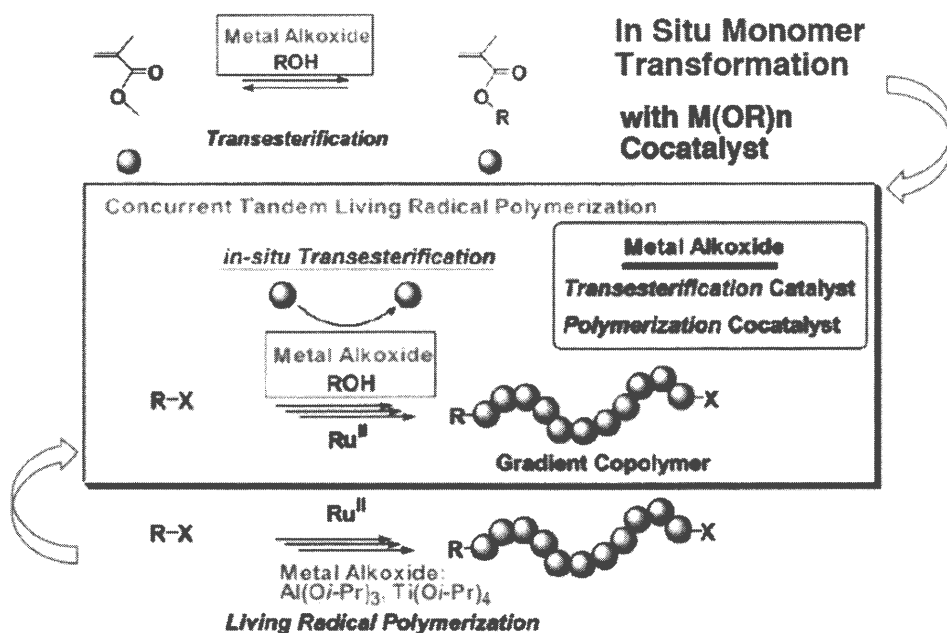


図 7. タンデム・グラジエント共重合：エステル交換とリビング生長の並列制御

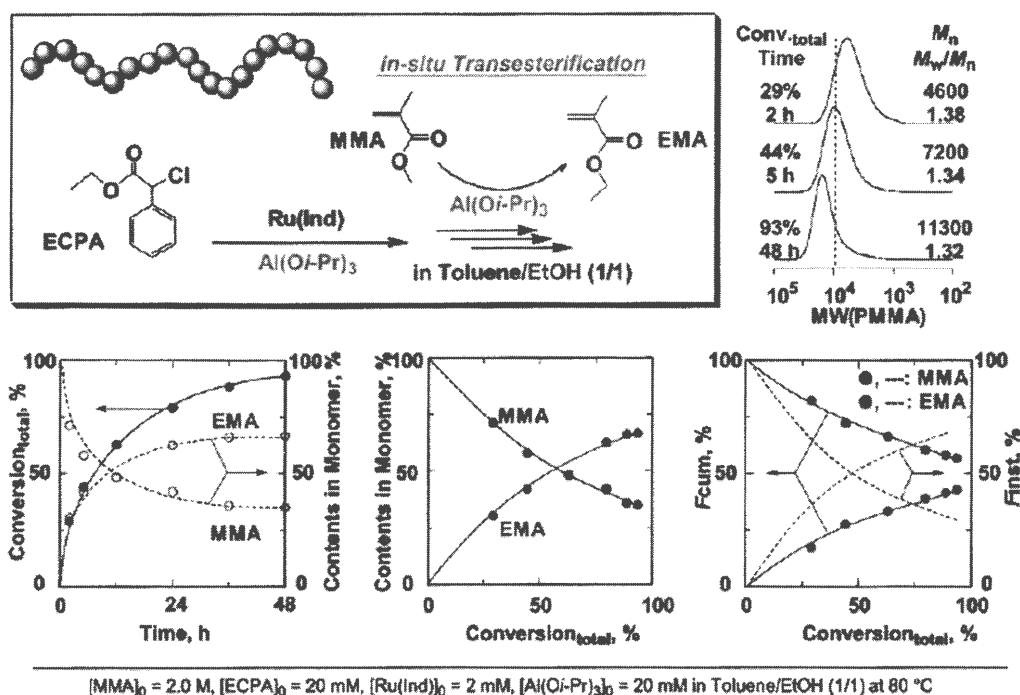


図 8. MMA/EMA タンデム・グラジエント共重合

すなわち、カルボン酸エステルは金属アルコキシドの存在下で、アルコールとエステル交換を起こすことが知られているが、ルテニウム触媒による重合では、しばしば金属アルコキシド $[\text{Al(OiPr)}_3; \text{Ti(OiPr)}_4; i\text{Pr} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ が有効な助触媒となることに着目し、ルテニウム錯体/金属アルコキシド触媒系による MMA のリビングラジカル重合を、過剰のアルコール (EtOH) の存在下で検討した (図 8)。

反応初期では、MMA が単独重合するが、これと並行して、MMA と EtOH とのエステル交換が進行して、エチルメタクリレート (EMA) が次第の生成し、両モノマーはほぼ同じ速度でリビング共重合した。こうして、開始末端付近では MMA 成分が多く、一方停止末端に近づくにつれて EMA 成分が多くなるグラジエント共重合体が生成した。生長反応はリビングであるため、もちろん生成高分子の分子量も規制されている。

この反応は、リビング生長とモノマーの変換反応が並行して (タンデムに) 進行するため、「タンデム・ランダム共重合」と呼んでいる。機能基をもつアルコールを共存させると、機能基が傾斜配列したグラジエント共重合体が得られると期待される。

6. 連鎖制御と機能基の精密配置： 鋳型開始剤と特異的分子認識による

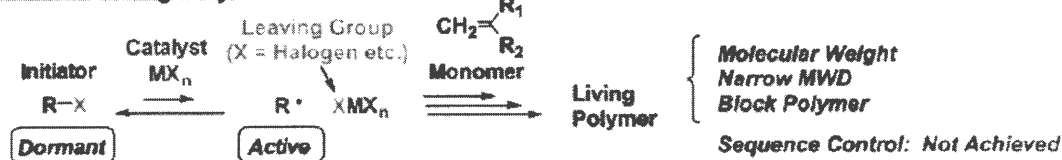
付加重合でのシーケンス・連鎖制御の試み⁵⁾

高分子の主鎖に沿ったモノマー単位 (繰り返し単位) の並び方あるいは序列を、一般に連鎖あるいはシーケンスという。上述のランダムあるいはブロック共重合でも、ある種の連鎖制御が行われてはいるが、天然高分子における DNA あるいはタンパク質でみられる、まさしく完璧な連鎖制御からはほど遠い。

最近になって、筆者らを含めて、合成高分子における連鎖制御は、今後の高分子科学における最重要課題として、広く認識されるようになってきた。このような人工系における連鎖制御においては、次の 3 要素がとくに重要である：

Sequence Control ● Control – Precision Polymerization
Functionality ● Input – Sequence Information
Placement ● Expression – Molecular Recognition

Conventional Living Polymerization



Template-Assisted Living Radical Polymerization toward Sequence Regulation

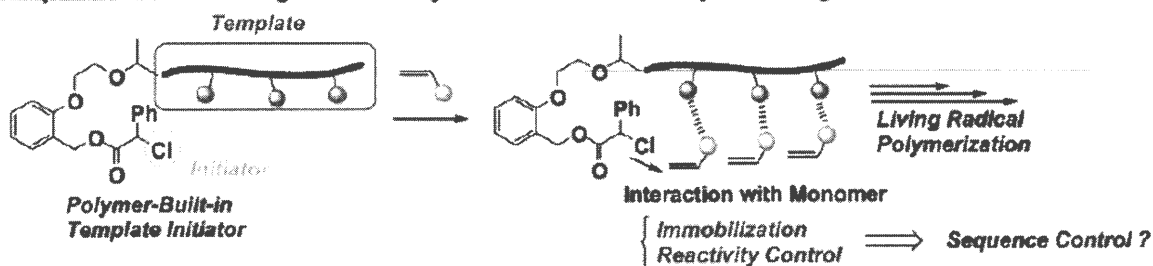


図 9. 付加連鎖生長重合における連鎖（シークエンス）制御：連鎖情報の転写と発現

- (A) 精密重合反応：所定の生長反応のみが起こる精密・リビング重合の策定
- (B) 連鎖情報転写：所定の連鎖配列の重合系への伝達とモノマーの選択的認識
- (C) 連鎖構造発現：転写された連鎖情報の重合系における発現

リビングラジカル重合の実現により，課題(A) は達成されているが，課題(B)と課題(C) については，研究が端緒についたばかりである。

筆者らは，このような判断に立ち，ルテニウム触媒によるリビングラジカル重合を用い [課題(A)]，連鎖情報を反映した「鋳型」を分子内に組み込んだ「鋳型開始剤」を設計し[課題(B)]，鋳型により制御された精密重合 [課題(C)]を検討している（図 9）。

すなわち，「鋳型開始剤」（**2**）として，剛直な芳香環にリビングラジカル重合開始点（ハロエステル），および分子認識能をもつアミノ基を鋳型としてオルソ位に配置した（図10）。この鋳型開始剤の存在下，アミノ基で分子認識されるメタクリル酸（MAA）と，この酸基がエステルで封鎖されたMMAの等量混合物を基質として，競争的ラジカル付加反応を行った。鋳型のない類似の開始剤（ECPA）による競争付加では，MAAはMMAより約3倍反応性が高いが，鋳型開始剤**2**を用いると反応性比は37となり，モノマーの選択性が約10倍増幅されることが明らかとなった。別途，NMRによる解析から，予想通りMAAは**2**とイオン相互作用をしてイオン対を形成することも確認した。

これらの結果は，開始剤に配置した鋳型が，特定のモノマー（MAA）を分子認識して開始点近傍へと誘導し，モノマー本来の反応性差を大きく上回る選択性でラジカル付加を引き起こしたことを示している。さらに，**2**と酷似した構造でありながら，鋳型が開始点のメタ位に配置された開始剤（**3**）では，このような明確な選択性の増幅はまったく見られなかった。

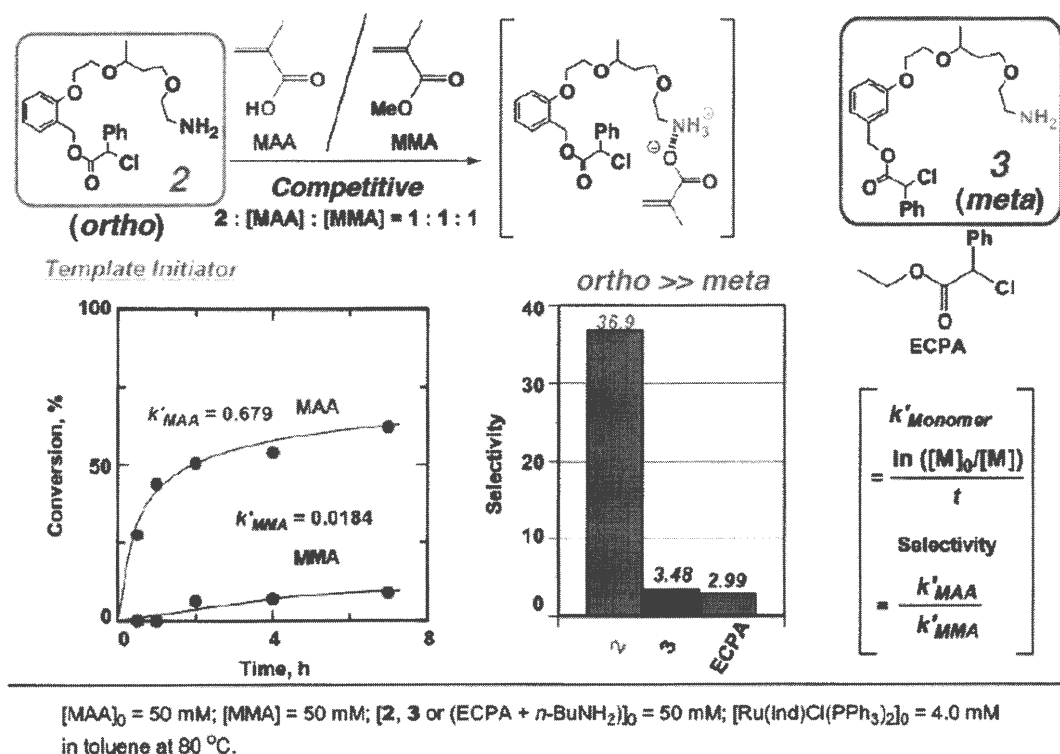


図10. 鋳型開始剤による特定モノマーの高選択的ラジカル付加：連鎖制御の可能性

現在までの結果は、鋳型による分子認識が特定のモノマーの重合増幅を発現したに過ぎないが、より高度で多数のモノマーの個別認識能と連鎖情報の転写能をもつ鋳型を開始剤に配置することにより、遺伝子に見られるような連鎖（シーケンス）制御の可能性を示唆するものと判断される。今後の進展に期待して、検討を続けている。

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) 化学繊維研究所講演会要旨: 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, *Chem. Rev.*, **109**, 4963 (2009). (b) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1120 (2008). (c) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rec.*, **4**, 159 (2004). (d) 安藤剛, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子論文集, **59**, 199 (2002). (e) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001). (f) 上垣外正己, 澤本光男, 現代化学, No. 6, 34 (2001).
- 4) K. Nakatani, T. Terashima, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13600 (2009).
- 5) S. Ida, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10808 (2009).