

ラジカルとイオンを経由する二面性をもつ新たなリビング重合 —新しいポリマーを得るための新概念—

名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻の佐藤浩太郎准教授、上垣外正己教授らの研究グループは、高分子（ポリマー）をつくる過程で、その反応活性種をラジカルからイオン、またイオンからラジカルへと相互に変換する化学反応を見出し、さまざまな性質の高分子を分子レベルでつなぎ合わせる高分子合成反応の開発に成功しました。

ポリマーは、私たちの身の回りにあるプラスチック、ゴム、繊維などの原料や、電子電気機器や医療材料の素材となる必要不可欠な物質です。高分子は、ラジカルやイオンを経由する化学反応を使って、モノマーと呼ばれる低分子化合物をたくさんつないで、長い鎖から成る分子として製造されます。しかし、ラジカルやイオンの性質の違いにより、つなぐことのできるモノマーの種類は限られていました。モノマーの種類やそのつながり方によってポリマーの性質は変わりますので、異なるモノマーをつなぐための新たな手法が見つかれば、新しい性質をもつポリマーを作ることができます。

今回見出した方法では、安定な化学結合を切断する際に、異なる二つの触媒を同時に用いることで、ラジカルやイオンといった異なる活性種を非選択的に発生する化学反応を可能としました。この反応を、モノマーをつなげる反応に用いることで、これまではない高分子の合成手法の開発に成功しました。すなわち、ポリマーの末端で眠っている共有結合を、まるで小説のジキル博士とハイド氏のように、異なる性質にして起こし、ポリマー鎖を伸ばすという新たなポリマー合成概念を実現しました。この方法には工業製品として使われているモノマー原料を用いることができ、これまでであった活性種によるモノマー制限の枠を超え、新たな性質をもつポリマーを生産できる可能性も秘めています。

本研究成果は、8月12日（日本時間）付け「アンゲバンテ・ヘミー国際版」（電子版）に掲載されました。

ラジカルとイオンを経由する二面性をもつ新たなリビング重合
—新しいポリマーを得るための新概念—

【概要】

名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻の佐藤浩太郎准教授、上垣外正己教授らの研究グループは、高分子(ポリマー)をつくる過程で、その反応活性種をラジカルからイオン、またイオンからラジカルへと相互に変換する化学反応を見出し、さまざまな性質の高分子を分子レベルでつなぎ合わせる高分子合成反応の開発に成功しました。

ポリマーは、私たちの身の回りにあるプラスチック、ゴム、繊維などの原料や、電子電気機器や医療材料の素材となる必要不可欠な物質です。高分子は、ラジカルやイオンを経由する化学反応を使って、モノマーと呼ばれる低分子化合物をたくさんつないで、長い鎖から成る分子として製造されます。しかし、ラジカルやイオンの性質の違いにより、つなぐことのできるモノマーの種類は限られていました。モノマーの種類やそのつながり方によってポリマーの性質は変わりますので、異なるモノマーをつなぐための新たな手法が見つければ、新しい性質をもつポリマーを作ることができます。

今回見出した方法では、安定な化学結合を切断する際に、異なる二つの触媒を同時に用いることで、ラジカルやイオンといった異なる活性種を非選択的に発生する化学反応を可能としました。この反応を、モノマーをつなげる反応に用いることで、これまでにはない高分子の合成手法の開発に成功しました。すなわち、ポリマーの末端で眠っている共有結合を、まるで小説のジキル博士とハイド氏のように、異なる性質にして起こし、ポリマー鎖を伸ばすという新たなポリマー合成概念を実現しました。この方法には工業製品として使われているモノマー原料を用いることができ、これまであった活性種によるモノマー制限の枠を超え、新たな性質をもつポリマーを生産できる可能性も秘めています。

【ポイント】

- これまでポリマーを合成するときに、ラジカル、イオンといった活性種は一旦生成すれば、途中でその性質を変えることは難しく、活性種によって製造できる高分子は限られていた。
- ラジカルおよびイオン活性種を共通の共有結合として眠らせ、二種類の刺激を使って、イオン或いはラジカルとして起こすことで、その相互変換を可能とした。
- 活性種を共有結合として眠らせることは、これまでポリマー鎖の長さをそろえるために用いられてきたが、今回の研究成果により、さらに精密にポリマーを合成する方法の新たな概念を提案し、それを実現したことになる。
- この方法は、工業的なポリマー生産にも適用可能と期待される。

【背景】

ポリマーは、高分子の学問と石油化学工業の発展に伴ってさまざまなものがつくられ、私たちの身の回りにあるプラスチック、ゴム、繊維のみならず、電子電気機器や医療材料の素材として、現代の私たちの生活に欠かせない物質となっています。これらの多くは、ビニルモノマーと呼ばれる炭素-炭素二重結合をもつ低分子の化合物を、ラジカルやイオンなどの反応活性種によりたくさんつないで高分子の化合物とする重合反応により生産されています。ビニルモノマーの構造は多種多様で、その構造にあった反応活性種を選ぶことがポリマーをつくる上で重要です。すなわち重合反応の活性種により、つなぐことができるモノマーの種類は限られます。一方、ポリマーの性質は、モノマーの種類とそのつなぎ方に依存するため、異なる種類のモノマーをどうつなぐかによって、ポリマーの性質を変えることができます。このように異なるモノマーがつながったポリマーは共重合体(コポリマー)と呼ばれ、身の回りの製品にも広く用いられています。もし、重合反応の途中で活性種の性質を変えることができれば、新しいつながり方から成る共重合体を合成できますが、通常は一旦できた活性種はモノマーと非常に速く反応しポリマーとなるため、重合反応途中での活性種の変換は困難とされてきました。

【研究の内容】

本研究では、ポリマーの鎖を生成する反応活性種の元となる化合物に、炭素-硫黄結合をもつチオエステルを用いました(図1)。このチオエステルの炭素-硫黄結合は、ラジカル発生剤を加えるとラジカルを生成し、一方、ルイス酸であるハロゲン化金属を加えるとカチオン(プラスの電荷をもつイオン)を生成することを見出しています。それぞれの活性種の生成は可逆的に起こり、ポリマーの長さ(分子量)を揃えることが可能なリビング重合が進行します。このように、重合反応において可逆的に切断可能な共有結合は、重合反応においてドーマント種と呼ばれ、ポリマーの分子量を制御したり精密な高分子を合成する上で重要な役割を果たしています。ここで、「ドーマント」とは眠っている(休眠)の意味であり、本研究成果はこれに由来してジキル博士とハイド氏に例えました。

そこで、この硫黄化合物に、ラジカル発生剤とルイス酸を同時に加え、ラジカルとカチオンでそれぞれつなぐことのできる二種類のモノマーを用いて、共重合反応を行いました。ここでは、代表的なモノマーとして、アクリル酸メチルとイソブチルビニルエーテルの組み合わせを紹介します。二種類のモノマーは、ほぼ同じ速度で反応してポリマーが生じ、ポリマーの分子量は、一分子の硫黄化合物に両モノマーが反応して一分子のポリマーが生成すると仮定した分子量に等しくなりました。さらに、ポリマーには、ラジカル反応でつながった部分とカチオン反応でつながった部分が共存しており、しかも一本の鎖の中に、ラジカルからカチオン或いはカチオンからラジカルに活性種が変換したことを示す部分が複数存在することが明らかとなりました。これらの結果は、同じチオエステル結合からある時はカチオンが生成してカチオン機構で重合が進行し、ある時にはラジカルが生成してラジカル機構で重合が進行し、二種類のモノマーからこれまでにない新たなつながり方をもつ共重合体が生成したことを示しています(図2)。しか

も、この重合反応はリビング的に進行し、ポリマーの分子量の制御も可能でした。さらに、活性種の変換回数や重合した部分の長さは、硫黄化合物やルイス酸の種類や、温度、濃度などでコントロール可能であり、それに応じてポリマーの物性も変えられることが明らかとなりました。

以上の結果、適切なチオエステル結合に二種類の刺激を作用させて、ラジカルとカチオンという異なる性質を有する活性種を可逆的に生成させることで、二種類のモノマーからこれまでにない新しいつながり方をもつポリマーをつくる方法を見出しました。

【成果の意義】

これまで分子量の制御に用いられていたドーマント種に、異なる刺激で性質の異なる活性種を可逆的に生成させる手法をさらに取り入れることで、活性種の変換にも用いることができることがわかりました。これは、精密高分子合成のための新たな概念として捉えることができ、ラジカル重合とカチオン重合のみならず、他の重合の組合せにも展開が可能と考えられます(図3)。特に、これまでは共重合することができないと思われていたモノマーの組み合わせから、新しい性質をもつポリマーの合成が可能となり、工業的な発展も期待できます。

【論文名】

“Interconvertible Living Radical and Cationic Polymerization through Reversible Activation of Dormant Species with Dual Activity”

(二重の活性をもつ休眠種の可逆的活性化を経由した相互変換型リビングラジカルおよびカチオン重合)

Hiroshi Aoshima, Mineto Uchiyama, Kotaro Satoh, and Masami Kamigaito

(青嶋紘、内山峰人、佐藤浩太郎、上垣外正己)

掲載誌: Angewandte Chemie International Edition (アンゲバンテ・ヘミー国際版)

DOI: 10.1002/anie.201406590

【研究助成】

科学研究費補助金 基盤研究(A) 23685023 (研究代表者: 佐藤 浩太郎)

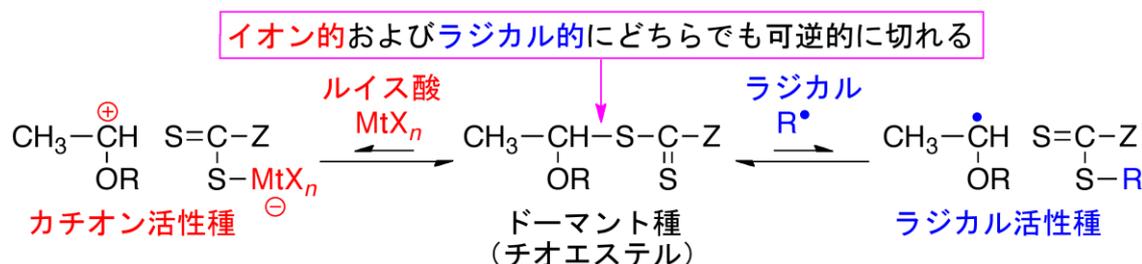


図1. ドーマント種のチオエステルからのカチオンおよびラジカル活性種の可逆的生成

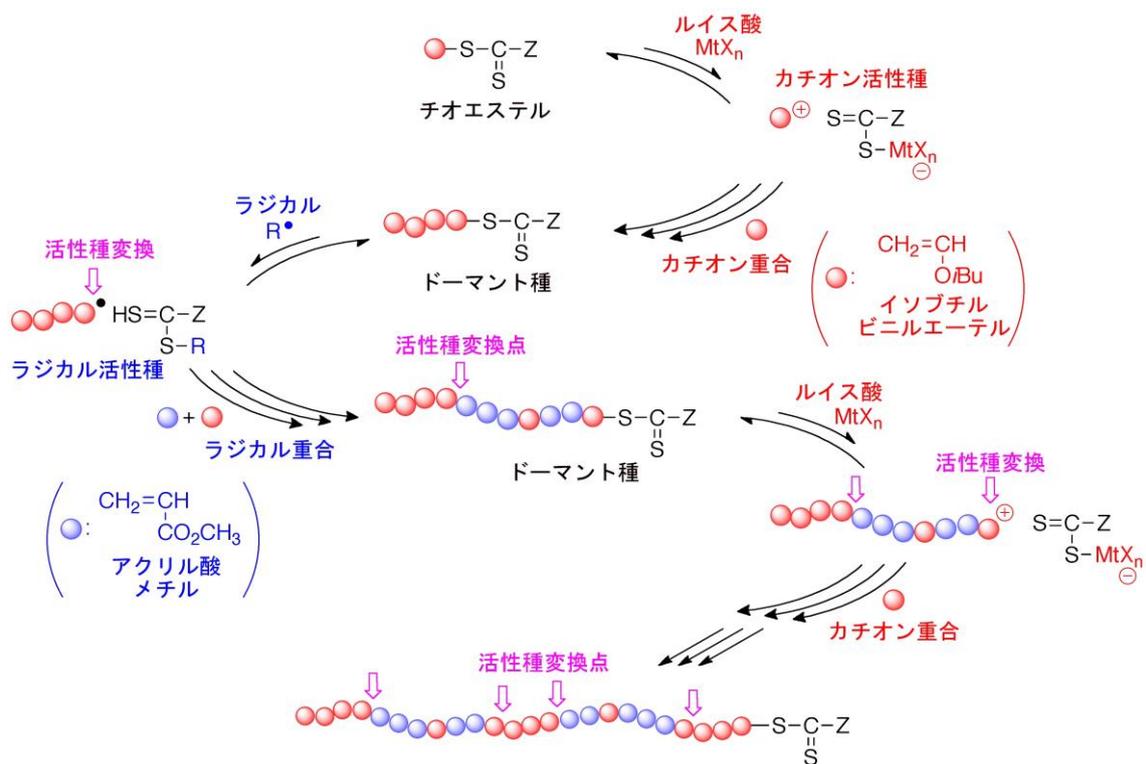


図2. 活性種の相互変換を伴うリビングラジカルおよびカチオン重合

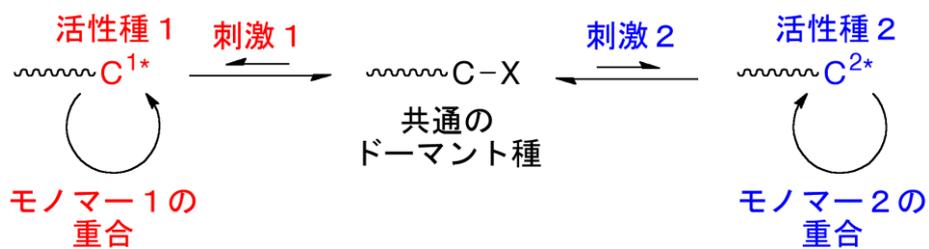


図3. 共通のドーマント種に基づく新しい重合反応の概念