多機能性高分子の合成

遠藤 剛／高田十志和

Takeshi Endo／Toshikazu Takata, 東京工業大学資源化学研究所

1. はじめに

高分子の機能はますます高度化・組織化されつつあり、高機能、多機能あるいは複合機能といった機能の発展を表わすことばが頻繁に使われるようになってきた。機能ということばに一定の定義はなく、その意味はややあいまいであるが多分に動的な性質を表わしており、今日の高分子の機能化という考え方の一部は、あたかもわれわれが指導原理と仰いできた生体反応あるいは生体高分子物質のはたらきを模倣することのようと思われる。

高分子の機能化¹⁾にはさまざまな方法が考えられるが、化学修飾による機能化という観点からは、反応性高分子または反応性モノマーの反応を利用した機能団の導入という方法が考えられる。イオン交換樹脂、感光性高分子、高分子試薬、高分子触媒、高分子医・農薬等種々の機能性高分子の多くはその例である。合成化学の立場からは、いかに合目的的に機能団を分子に導入し、目的とする機能を発揮できる分子を設計できるかという機能分子設計が重要となる。その意味で、機能性モノマーを用いる方法は、その多様な反応性を活用することによる機能素子の容易な導入が可能となる点において幅広い応用性を持つ。著者らは従来より、機能性モノマーの活用による複合機能性高分子の設計・合成を種々手がけてきた。本稿では、電子伝達

機能をもつ高分子の合成とその応用について概説し、多機能性高分子設計の考え方について述べる。

2. 電子伝達触媒の設計・合成²⁾

可逆的酸化還元系を構成できる有機化合物が種々知られている³⁾。例えば、キノン類、チオール類、ピリジン類、フラビン類、フェロセン類、ポルフィリン類などである。これらの redox 機能を高分子に導入すれば、材料としての有用性に加えて高分子効果による機能の多様化といった利点を持つ redox 系が構築でき、酸化還元反応への応用が期待できる。著者らは、特に安定な redox 系を構成できるニトロキシラジカル、ビオロゲンおよびポテニルを高分子に導入し、高分子 redox 系の設計・合成を行ってきた。すなわち、これらを電子伝達触媒として捉え、電子の授受機能をさまざまな酸化還元反応へ応用してきた。

2-1. ニトロキシラジカル

安定ラジカルとして知られるニトロキシラジカル 1 は、スピンラベル剤やラジカルトラップ剤として利用されてきたが、その可逆的な redox 系を酸化還元反応⁴⁾に応用した例はほとんどなかった。一電子酸化

Design and Synthesis of Multi-functional Polymers

遠藤 剛 東京工業大学資源化学研究所 (227 横浜市緑区長津田町) 教授・工博 (写真左)

昭和 44 年東工大大学院博士課程修了。44 年東工大助手、57 年助教授、61 年教授。専門は有機合成、高分子合成。＜趣味＞野球、テニス、推理小説

高田十志和 同上、助教授・理博 (写真右)

昭和 51 年岡山大学工学部卒。60 年東工大助手、63 年助教授。専門は高分子合成、有機合成、とくに開環重合による機能性高分子の合成、熱潜在性カチオン触媒の合成。＜趣味＞スポーツ (野球、テニス) の実践 (戦)、スポーツ (アメフト、柔道、野球) の観戦。

い特異な官能基間相互作用，すなわち V^+ 単量体の選択的生成¹⁶⁾，官能基間電子リレー¹⁷⁾，電荷移動錯体形成などの諸現象が見いだされた。

2-3. リポ酸

リポ酸 LA は生体内でピルビン酸から脱炭酸を伴いながらアセチル基と補酵素 CoA へ移動する一方，自らはジヒドロリポ DHLA となり， NAD^+ により LA に酸化されることが知られている。LA と DHLA の酸化還元反応が可逆的であること (13 式) から，LA 誘導体によるアシル基転移反応¹⁸⁾，ヒドロキシルアミン

類¹⁹⁾，イソオキサゾリン類²⁰⁾，ニトロソ化合物，アゾ化合物，アゾキシ化合物，ニトロベンゼン類²¹⁾ の還元反応について検討するとともに，リポアミド (LAm) 構造をもつ高分子を合成し，その電子伝達触媒としての機能を明らかにした²²⁾。まず，種々のアミノポリマーにリポ酸無水物を反応させて LAm 構造をもつ不溶性高分子を合成し (14 式)，LAm 高分子-鉄

(II) を電子伝達剤として，ヒドロキシルアミン²³⁾，置換ニトロベンゼン²⁴⁾，ジフェニルアセチレン²⁵⁾ の還元を行った結果，温和な条件下反応が進行すること，ヒドロキシルアミンの還元 (15 式) においては疎水性の大きなポリマー 11 では活性は低いが親水性ポリマー 8, 9, 10 では活性が高くなることがわかった。

アセチレンから *cis*-スチルベンへの還元において，

10- FeCl_2 系を用いた場合，不活性なジヒドロリポアミド DHLAm と Fe^{2+} との 2:1 錯体の形成が，高分子化することにより阻害され，低分子のものより高い触媒活性が認められた²⁵⁾。

LAm 構造をもつ高分子膜による隔膜酸化還元反応が検討された²⁶⁾。製膜性のよいポリ (γ -メチルグルタマート) を原料として，(16) 式に従い，活性エステル化，橋かけ，置換反応を経て LAm 構造をもつ親水性透明膜が合成された。この膜を介して $\text{Me}_4\text{N}^+\text{BH}_4^-$ または $\text{Bu}_3\text{P-H}_2\text{O}$ を還元剤とするメチレンブルーの還元が進行することが明らかとなった (17 式)。

3. おわりに

以上述べてきたように，電子伝達機能と触媒機能を合わせもつ分子に，高分子効果や膜の機能を賦与することにより，さらに高度な複合機能高分子を種々設計

することが可能である。今後も、機能発現のための分子の複合化、組織化がますます推進されるものと考えられるが、合成手法と密接に関わり合った機能分子設計の考え方が真に重要となろう。

誌面の都合上紹介できなかったが、橋かけ時に非収縮性を示す高分子^{27),28)} (橋かけ機能+非収縮機能等)、熱潜在性高分子カチオン触媒²⁹⁾ や高分子過酸化物³⁰⁾ によるグラフトポリマー、反応性ポリアミノ酸³¹⁾ (α -ヘリックス構造、活性エステル) 等の多機能性高分子の設計・合成については代表的文献をあげた。

文 献

- 1) 大河原 信: 汎用ポリマーの機能化, CMC 社 (1981); 日本化学会第 44 秋季年会, 1470 (1981) および引用文献
- 2) 遠藤 剛: 膜, **9**, 146 (1984); 遠藤 剛, 南部洋子: 機能材料, **5** (10), 5 (1984)
- 3) 小島邦晴, 岩渕 晋, 鴨川博美: 酸化還元樹脂, 講談社 (1976)
- 4) 宮沢健夫, 遠藤 剛: 有機合成化学, **44**, 1134 (1986)
- 5) T. Endo, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3877 (1984)
- 6) T. Endo, et al.: *J. Org. Chem.*, **50**, 1332 (1985)
- 7) T. Endo, et al.: *J. Org. Chem.*, **50**, 3930 (1985)
- 8) T. Endo, et al.: *J. Polym. Sci., Part A*, **23**, 1527 (1985)
- 9) T. Endo, et al.: *J. Polym. Sci., Part A*, **21**, 175 (1983)
- 10) T. Endo, et al.: *Macromolecules*, **16**, 881 (1983)
- 11) T. Endo, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1124 (1984)
- 12) T. Endo, et al.: *J. Org. Chem.*, **51**, 4309 (1986)
- 13) M.S. Simmon, et al.: *J. Polym. Sci., Part A*, **15**, 1 (1975); T. Endo, et al.: *ibid.*, **21**, 293 (1983)
- 14) T. Endo, et al.: *Macromolecules*, **16**, 884 (1983)
- 15) T. Endo, et al.: *J. Polym. Sci., Part C*, **23**, 409 (1985)
- 16) T. Endo, et al.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **574** (1986)
- 17) 顔 玉愛, 南部洋子, 遠藤 剛: 日本化学会第 56 春季年会, 1002 (1988)
- 18) T. Endo, et al.: *J. Polym. Sci., Part A*, **18**, 2793 (1980); **19**, 1937 (1981); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3433 (1981); **56**, 815 (1983)
- 19) T. Endo, et al.: *J. Org. Chem.*, **47**, 3066 (1982); *J. Polym. Sci., Part A*, **22**, 821 (1984)
- 20) T. Endo, et al.: *J. Org. Chem.*, **50**, 1140 (1985)
- 21) T. Endo, et al.: *J. Org. Chem.*, **49**, 1434 (1984); **48**, 2407 (1983)
- 22) 南部洋子, 遠藤 剛, 大河原 信: 有機合成化学, **43**, 680 (1985)
- 23) T. Endo, et al.: *J. Polym. Sci., Part A*, **22**, 821 (1984)
- 24) T. Endo, et al.: *J. Polym. Sci., Part A*, **23**, 1732 (1985)
- 25) T. Endo, et al.: *Chem. Lett.*, **1851** (1985); *Macromolecules*, **20**, 962 (1987)
- 26) T. Endo, et al.: *J. Polym. Sci., Part A*, **23**, 223 (1985)
- 27) 遠藤 剛: *MOL*, (4), 2 (1984); 高分子加工, **33** (5), **10** (1984); 熱硬化性樹脂, **5** (2), 30 (1984); *Trigger*, (12), 83 (1984); 日本接着協会誌, **22**, 437 (1986); 繊維学会誌, **43**, 456 (1987)
- 28) 遠藤 剛, 高田十志和: 反応性モノマーの新展開, CMC 社 (1988), 174 (第 16 章)
- 29) T. Endo, et al.: *Chem. Lett.*, **1869** (1986); *J. Polym. Sci., Part A*, Submitted
- 30) T. Endo, et al.: *Polym. Prepr., Japan*, **36**, 502 (1987); 日本化学会第 56 春季年会, 1003 (1988)
- 31) T. Endo, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2016 (1988)