高分子化学におけるキャプトデイティブ効果

田 中 均

1. はじめに

近年、ラジカル反応においてキャプトデイティブ (captodative: cd) 置換の概念が注目されている。たとえばラジカル重合活性種をこの概念に従って化学修飾し、反応規制しようとする研究、あるいは cd 置換によって高分子反応を選択的に収率よく行おうとする研究が盛んになってきた。cd 置換とは、電子受容性 (キャプティブ) 基と電子供与性 (デイティブ) 基が同一原子に置換した **1** を指し、こ

の原子上に生成した不対電子は両置換基の電気的な補償作用によって、元の独立した p- π 共役や p- σ 共役に比べてより強く安定化されるというものである。一方、cd 置換分子は、両極性基の協同的な相互作用によって高分極、あるいは両置換基の化学的、物理的特性によって高機能となることも期待される。

これまでの研究により¹⁾、この概念がモノマーの重合活性化、重合速度、および分子量の規制などに有効であることがわかってきた。また、生成ポリマーが優れた機能性を

示し、多様な高分子反応を行うことも明らかになってきた。ここでは、これら研究の最近の進展について述べる。

2. cd 置換開始剤

デイティブ基としてアルコキシあるいはスルフェニル基など O, S 原子をもつ cd 置換エタン (cd 置換炭素ラジカルのカップリング物) は、70~130℃ の温度域で元の cd 置換ラジカルに解離して重合開始剤および可逆停止剤となる。最近、O, S 原子に代えて N 原子をもついわゆるアミノ酸タイプの cd 置換ラジカルが注目されている。たとえば、**2**~**4** は、いずれも全安定化エンタルピー (ΔH) だけでなく協同的な (synergistic) cd 安定化エンタルピー (ΔH_{syn})、す

但し、R は、アルキルまたはフェニル基である

なわち cd 置換によって余分に獲得した安定化エンタルピーが大きい^{2)~4)}。また、ESR 研究からもこれらラジカルが共鳴に必要な平面構造をとっていることが明らかにされ²⁾、この種の窒素置換基がデイティブ基として有効であることが支持された。

図 1(A) は、窒素置換基としてモルフォリノ基をもつ cd 置換エタン **5** の存在下、同じく cd 置換体である 2-メトキシアクリル酸メチル (MMA) をモノマーとした重合によって得られたポリマーの SEC 曲線である⁵⁾。重合初期には単峰性の低分子量体であったものが時間経過とともに二峰性の SEC 曲線になり、その後高分子量体へ移行していくのがよくわかる。これは、生成するドーマントの末端もまた解離しやすい cd 置換 C-C 結合となるため、100℃ ほ

Hitoshi TANAKA

徳島大学工学部 (770-8506 徳島市南常三島町 2-1)・教授、1977 年大阪市立大学大学院工学研究科博士課程修了、専門は高分子合成、ラジカル重合、機能性高分子
〈趣味〉スポーツ、音楽鑑賞

Captodative Effect in Polymer Chemistry

図1 cd置換エタンによる単独およびブロック共重合(A) MMOA単独重合、(B) MMOAとMMAとのブロック共重合

どの重合温度でも図1に示す反応式にしたがってドーマントが活性化され、再開始反応が起こったためである。このドーマントの活性化の反応速度定数 k_{act} は、約 $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (130°C) と見積もられている。一方、非cd置換体であるMMAをモノマーとした場合、 k_{act} は、 10^{-5} から 10^{-6} s^{-1} のオーダーと小さくなる⁶⁾。なお、このドーマントからはメタノールに可溶なMMOA連鎖をもつMMAなどとのブロック共重合体が合成されている。その様子をSECで追跡したのが図1(B)である。

可逆的で適度な解離速度をもつcd置換エタンをAIBNの代わりに用いた可逆 ATRP (原子移動ラジカル重合) の研究も行われている。6/CuCl₂/ビピリジン触媒を用いたMMAの重合は、転化率とともに分子量が増加し、高収率で $M_n=10$ 万、 $M_w/M_n=1.3$ のポリマーを生成した(スキーム1)⁷⁾。この方法を利用してポリ(MMA-*b*-スチレン)も合成されている。同様に6の類似体(芳香核p位のメチル基を水素に換えたもの)を用いた場合は、FeCl₃/PPh₃との共存によってスチレンの重合がリビング的になり、 $M_n=4.7$ 万、 $M_w/M_n=1.2$ のポリマーを与えた⁸⁾。これらcdエタンの結果は、生成するcd置換ラジカルが動力学的には活性であることを示している。

一方、非平面または環状のcdラジカルなどではその安定性が大きく変わる。無水サルコシン2量体のC-C熱解離反応で生成する環状α-ペプチドラジカル7の場合、熱解

スキーム1

離反応の動力学的研究から求めたラジカルの ΔH は、 $-26.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と小さく、協同的なcd効果がほとんどないことを示している。しかし、8および9のラジカルは、 ΔH がそれぞれ -66.5 、 -76 kJ mol^{-1} と大きく、cd置換による安定化が認められる⁹⁾。なお、ラジカル9の再結合反応は溶媒の影響を大きく受け、またその活性化エンタルピーは負の値、たとえばベンゼン中で $-32.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ である¹⁰⁾。これについては、水素結合による錯体の形成、あるいは9どうしがお互いに接近するときに $-T\Delta S$ が急激に増加して、フリーエネルギー変化が最大になるときは

エンタルピーが発熱時より低くなっていることが推定されている。したがって、9のビス体、すなわち6-位炭素原子が結合した2量体は、特異的な重合挙動を示し、溶媒、温度などによって可逆的に非環状のオリゴマーになったりコロナ構造の大環状化合物になったりする¹¹⁾。

3. cd置換オレフィン

2種の異なる官能基をもつ1,1-二置換ポリエチレンは、種々の機能が期待されるためこれまでさまざまな重合法による合成が試みられてきた。しかし、1,1-二置換オレフィンは、一般に立体障害のため、またとくに逆の極性基が同時に置換したものは置換基そのものが重合触媒によって分解などを受けるためにイオン触媒での重合が困難となることが多かった。そこで、cd置換の概念に基づくラジカル重合が注目された。立体障害あるいは副反応などのため、α-

メチルスチレン, メチルビニルエーテルなどはラジカル単独重合性に乏しいが, 図2のcd置換したモノマーは容易に重合して高分子量体を与える¹²⁾。

これまでイタコン酸エステル, あるいは1,2-二置換体であるフマル酸エステルなど二置換オレフィンが単独重合可能となる場合, 停止反応速度定数(k_t), 成長反応速度定数(k_p)ともに立体障害によって小さくなるものの, 相対的に k_t がより小さくなることがポリマーを与える原因とされている^{13), 14)}。すなわち立体因子が主因となって重合が進む。塩化ビニリデン, シアン化ビニリデンでも同様な傾向がみられるが, とくに後者の場合は連鎖による立体的ストレスの蓄積により十数量体のオリゴマー以上には成長しにくい。これに対しcd置換オレフィンでは k_p 値そのものはそれほど小さくならない。たとえば, 2-アシルアミノアクリル酸およびそのエステル, ならびにアセトキシアクリル酸エステルは容易にポリマーを与えるが, $k_p=180\sim1,900\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (40°C)であり^{15)~17)}, イタコン酸ジアルキル($k_p=3\sim10\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$, 50°C)¹³⁾, シアン化ビニリデン($k_p=8.6\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$, 25°C)¹⁸⁾に比べて大きい。また, 停止反応も, たとえば2-アセトアミドアクリル酸およびそのエステルについて $k_t=5.4\times10^6\sim1.8\times10^7\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (40°C)が求まっており, イタコン酸類($k_t=1.0\times10^3\sim5.9\times10^5\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$, 50°C)¹³⁾に比べてかなり大きい。このことは, これらcdラジカルが動力学的に活性であることを示している。また, cdオレフィンがメチルラジカルの攻撃に対して高い反応性を示す¹⁹⁾。すなわち, cd化合物は, モノマーとしても, またラジカルとしても比較的高い活性を示すが, 1,1-二置換体にもかかわらず速やかに成長反応してポリマーを与える原因のひとつと考えられる。さらに, cdラジカルは水素引き抜き反応に対しては不活性な場合が多く^{6), 20)}, 連鎖移動などの副反応が抑制されて高分子化しやすくなっている。

一方, とくにかさ高いcdラジカルあるいは溶媒などによって構造規制, 立体圧縮などを受たラジカルでは, 立体効果が重要になる。cd置換ラジカルは両極性基の電気的なバランスによって安定性が変わるため, ポリスチリルラジカル, ポリアクリレートラジカルに比べて溶媒の影響を大きく受ける。種々の溶媒中, 成長ラジカルの構造と k_p との関係が2-アセトアミドアクリル酸メチルの重合について調べられ, 貧溶媒中と良溶媒中では成長ラジカルの立体環境が変化し(図3), ツイスト構造をとりやすい貧溶媒中では k_p が小さくなることが報告されている^{15), 17)}。これは, 溶媒によって成長ラジカル近傍の立体構造が変わり, それによって成長速度も変化することを示している。cd置換オレフィンのラジカル重合では, エンタルピーおよびエントロピー支配による反応規制が比較的簡単に行えることを示す例であろう。

5員環の環状ケテンアセタールのラジカル重合では, 一

図2 ラジカル単独重合が可能な1,1-二置換オレフィン

図3 2-アセトアミドアクリル酸メチル成長ラジカルのESRスペクトルに及ぼす溶媒の影響

部ビニル重合が共存する場合もあるが, 一般的には開環重合が優先する。しかし, cd置換体10は, 0~120°Cの広い温度域でスキーム2に示すように100%ビニル重合した単独重合体を与える²¹⁾。また, 10は, スチレン, MMA, 酢酸ビニルと共重合し, 溶液中および塊状のいずれにおいても100%開環構造からなる分子量3万以上の共重合体を与える²²⁾。

4. 付加/開裂型の連鎖移動剤

β -位にcd置換基をもつ11の付加/開裂試薬(AFCTA)としての特性がスチレンおよびMMAの重合系で調べられている(スキーム3)²³⁾。11の70°Cにおける連鎖移動定数は, MMA重合系で0.136, スチレン重合系で0.557であった。また, 11を末端にもつポリマーラジカルがフラグメンテーションする割合は, MMA系で26%, スチレン系で9.5%であった。さらに, 生成したMMAマクロマーは, 11に類似した高い反応性を示し, スチレンとの重合によってグラフト共重合体を与えた。

5. 生成ポリマーの機能性

cdオレフィンの重合で得られたポリマーは, 両置換基

スキーム 2

スキーム 3

の極性、熱安定性、溶媒との親和性、立体的かさ高さの差異など（図 4）によってさまざまな機能が期待され、非線形光学材料、導電材料、機能性ゲル、高密度膜などになる。このうちのいくつかはすでに紹介したので^{1), 12)}、ここではそれ以外の機能について述べる。

一般に、主鎖が長く均一に架橋したもののほど強固で高膨潤度のゲルとなるといわれている。アラニン誘導体である 2-アセトアミドアクリル酸から得られるポリマー 12（スキーム 4）は、超高分子量体となることが知られており、また cd 置換分子特有の多様な溶解性が期待されることから、これを基本単位とした高分子ゲルの合成が行われた。その結果、類似の構造をした架橋剤との共重合により酵素分解可能な電場応答性のハイドロゲルが得られている^{16), 24)}。このゲルの吸水性は架橋剤の濃度に依存し、高いものだと自重の約 1,300 倍もの蒸留水を取り込む。アシル基の炭素数を増やした 13 は pH 応答性と感熱応答性を示し、たとえば pH 2 の水溶液中における下限臨界共溶温度 (LCST) は 67°C である。さらにイソプロピル置換体は、水中の LCST が室温付近で、アセトンなどの有機溶媒にも膨潤する。また、カルボキシル基をアルキルエステル化した 14 なども含め、多くのジヒドロアラニンポリマーは電場応答性を示し、なかでもとくにカルボキシル体は低 pH 域と高 pH 域の両方で膨潤度が高くなるなど（図 5）、 γ -グルタミン酸あるいは ϵ -リシンなどをそれぞれ単一基本単位としたポリペプチドゲルでもみられなかった興味ある挙動を示した。

図 4 cd 置換化合物から得られたポリマーの機能

スキーム 4

図 5 12 を基本骨格としたゲルの膨潤度に及ぼす蒸留水の pH の影響

また、12 と種々の金属との錯形成能がメタクリロイルグリシンならびにそのポリマーと比較研究され、12 が Cu (II), Cd(II) に対して高い錯形成能を有することが見いだされている²⁵⁾。

図6 アミノ酸残基の酸化と平行および反平行βシート構造のモデル

6. アミノ酸ポリマーの反応

身の回りにある物質，たとえば食品，生体高分子など天然物の中にもcd効果に関係した反応が多くみられる。抗酸化剤として加工食品などに添加されているα-トコフェロール（ビタミンE），L-アスコルビン酸（ビタミンC）について，その還元力とcd効果との関係が調べられている²⁶⁾。また，ポリペプチド，タンパク質などアミノ酸ポリマーの破壊が，スーパーオキシド，パーオキシル，およびヒドロキシラジカルなどの活性酸素種によるアミノ酸中のcd置換されたα-炭素上の水素引き抜き反応から始まること指摘されている。破壊は，タンパク質の構造によって変化し，cdラジカルが共鳴に必要な平面構造をとりやすい，α-ヘリックス<β-シート<ランダムコイルの順に起こりやすくなる²⁷⁾。また，破壊は，水素結合の構造によっても変わる。β-シート構造の酸化的ダメージが詳しく研究され，図6に示す平行構造が非平行構造より水素引き抜き反応に対して安定であることが報告されている²⁸⁾。いずれにしてもペプチド類のcd置換効果については種々の要因を考慮する必要がある⁹⁾。

7. おわりに

有機低分子について知られていた従来のcd安定化効果以外に高分子の分野ではcd分極効果などさまざまな新しいcd効果が重合および重合体で見いだされてきた。また，従来の「安定ラジカルを与えるモノマーは重合しないか，または重合性が非常に乏しくなる」ということからすれば，安定化をもたらすcd置換はモノマーのラジカル重合性を著しく低下させることになる。しかし，事実はこちらに

反し，その原因が動力学的に明らかにされた。低分子の予想を越えた新しいcd置換効果が重合および重合体で見いだされ，cdの概念は新しい展開をみせている。

文 献

- 1) 田中 均: 高分子, **45**, 657 (1996)
- 2) F. H. Welle, H.-D. Beckhaus, C. Richardt: *J. Org. Chem.*, **62**, 155 (1997)
- 3) R. Schulze, H.-D. Beckhaus, C. Richardt: *Chem. Ber.*, **126**, 1031 (1993)
- 4) F. H. Welle, S. P. Verevkin, H.-D. Beckhaus, C. Richardt: *Liebigs Ann.*, 155 (1997)
- 5) H. Tanaka, K. Aoki, T. Hongo, Y. Tezuka: *Polym. J.*, **32**, 147 (2000)
- 6) H. Tanaka, Y. Tezuka, K. Fujita: *Polym. J.*, **32**, 711 (2000)
- 7) D. Q. Qin, S. H. Qin, K. Y. Qiu: *Macromolecules*, **33**, 6987 (2000)
- 8) D. Q. Qin, S. H. Qin, K. Y. Qiu: *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. Ed.*, **38**, 101 (2000)
- 9) J. J. Brocks, F. M. Frank, H.-D. Beckhaus, C. Richardt: *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7721 (1997)
- 10) J. B. Olson, T. H. Koch: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 756 (1986)
- 11) G. Gaudiano, K. Sweeney, R. C. Haltiwanger, T. H. Koch: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7628 (1984); O. Benson, Jr., G. Gaudiano, R. C. Haltiwanger, T. H. Koch: *J. Org. Chem.*, **53**, 3036 (1988)
- 12) H. Tanaka: *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 1107 (1992); *Trends Polym. Sci.*, **1**, 361 (1993); *ibid.*, **4**, 106 (1996)
- 13) T. Sato, Y. Takahashi, M. Seno, H. Nakamura, H. Tanaka, T. Ota: *Makromol. Chem.*, **192**, 2909 (1991)
- 14) B. Yamada, E. Yoshikawa, H. Miura, T. Otsu: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 531 (1992)
- 15) H. Tanaka, Y. Kunouchi, T. Takeichi: *Macromolecules*, **30**, 4010 (1997)
- 16) H. Tanaka, T. Suzuka, K. Hada, Y. Tezuka: *Polym. J.*, **32**, 391 (2000)
- 17) 田中 均, 太田晶尚, 鈴鹿 剛, 手塚美彦: 高分子学会予稿集, **49**, 1155 (2000)
- 18) J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook," 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, N. Y., 1989
- 19) R. Arnaud, N. Bugaud, V. Vetere, V. Barone: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5733 (1998)
- 20) A. M. G. Cameno, M. Mella, M. Fagnoni, A. Albini: *J. Org. Chem.*, **65**, 297 (2000)
- 21) T. Miyagawa, F. Sanda, T. Endo: *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. Ed.*, **38**, 1861 (2000)
- 22) 宮川豊治, 三田文雄, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, **49**, 1405 (2000)
- 23) C. P. R. Nair, P. Chaumont, D. Charmot: *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. Ed.*, **37**, 2511 (1999)
- 24) 手塚美彦, 秦 和也, 田中 均: 高分子学会予稿集, **49**, 2159 (2000)
- 25) S. Masuda, T. Miyahara, K. Minagawa, M. Tanaka: *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem. Ed.*, **37**, 1303 (1999)
- 26) B. Beaver: *J. Chem. Edu.*, **76**, 1108 (1999)
- 27) A. Rauk, D. Yu. J. Taylor, G. V. Shustov, D. A. Blocllock, D. A. Armstrong: *Biochemistry*, **38**, 9089 (1999)
- 28) A. Rauk, D. A. Armstrong: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4185 (2000)