動的共有結合を利用した高分子の再編成

大塚 英幸

近年、化学結合の強度を緻密に制御することで構造形成や機能発現を目指す研究が盛んに行われてきた。有機・高分子化学においてもっとも重要な共有結合を用いる系と、配位結合や水素結合に代表される非共有結合を用いる系とに大別できるが、後者についてはいうまでもなく「超分子化学」という分野で飛躍的な発展を遂げている。

一方で共有結合系に目を転じると、高分子関連では代表的な成功例として、重合生長末端のドーマント種制御によるリビングカチオン重合やリビングラジカル重合の達成があげられる。共有結合の隣接位を電子的・立体的に巧みに制御することで結合解離エネルギーが減少し、共有結合でありながら可逆的な解離-付加が実現できるのである。このような結合は、最近「動的共有結合」として注目され始めており¹⁾、それに基づく構造体は、温度、光、圧力、触媒や鑄型の有無などの特定の外部刺激によりその構造を変化させ、熱力学的に安定な構造を形成するという性質を有する。

たとえば、筆者らは安定ラジカルより誘導されたアルコキシアミンの酸素-炭素結合が動的共有結合として機能し、熱的なラジカル交換反応が進行することを明らかにした。さらに、このアルコキシアミン骨格を主鎖に組み込んだ動的共有結合ポリマーを合成し、高分子主鎖間におけるラジカル的な交換反応が進行することを見いだした^{2)~4)}。

得られた動的共有結合ポリマーは、室温においては通常の高分子としてのふるまいを見せる。しかしながら、加熱を行うことでアルコキシアミン骨格間の交換反応が進行し、異なる分子構造をもつ高分子へと構造の再編成が起こる。さらに、異なる分子骨格（ポリエステル骨格とポリウレタン骨格）を有し分子量の異なるポリアルコキシアミンをアニソール溶媒中で混合し加熱を行うと、GPCプロファイルにおいて加熱前には二峰性を示していたピークが融合し単峰性へと変化し、分子量も中間の値を与える現象が観測された（図1）。複合化後のポリマーは分子量領域ごとに分画しても、すべての分子量領域でポリエステルとポリウレタンの割合が混合した比率に等しいことが明らかになった⁵⁾。このようなアプローチは、(i) 物理的に混合するポリマーブレンド系と比較して、より緻密なレベルでの複合化が可能である、(ii) 混合する比率に厳密に対応する複合化ポリマーが生成するためコンビナトリアル的な高分子合成が可能である、という点で興味深い。

図1 主鎖にアルコキシアミン骨格を有する動的共有結合ポリマーの構造再編成における GPC プロファイル変化

動的共有結合の導入は、線状高分子以外の動的な高分子生成プロセスへも応用できる。側鎖と末端にそれぞれアルコキシアミンをもつポリメタクリレートとポリスチレンより、動的なグラフト化反応が進行することが確認された⁶⁾。また、筆者らは最近、動的共有結合を有する大環状化合物の合成と環交換重合にも成功しており、濃度効果により高分子骨格からモノマーの再生が可能であることも明らかにした。

ラジカル的なプロセスは、種々の官能基に対して不活性であるため、多様な高分子骨格に展開できる潜在性も有している。これまで自由な構造変換は非共有結合系超分子ポリマーの独壇場であったが、共有結合系においても動的共有結合の概念を導入することで高分子の構造再編成を容易に行うシステムの構築が可能となりつつある。

文 献

- 1) S. J. Rowan, *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 898 (2002)
- 2) H. Otsuka, A. Takahara, *et al.*: *Chem. Commun.*, 2838 (2002)
- 3) H. Otsuka, A. Takahara, *et al.*: *Macromolecules*, **36**, 1494 (2003)
- 4) H. Otsuka, A. Takahara, *et al.*: *Polymer*, **44**, 7095 (2003)
- 5) H. Otsuka, A. Takahara, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4064 (2003)
- 6) H. Otsuka, A. Takahara, *et al.*: *Macromolecules*, **37**, 1669 (2004)