クローイングポリマー

精密合成の魅力

—末端官能基化から分岐構造まで—

原口 直樹

いつの時代においても、望みどおりの高分子を自由自在かつ精密に合成できることは『合成屋』としての夢ではないだろうか。高分子材料の諸物性はその高分子の繰返し単位の分子構造（一次構造）や溶液状態や固体状態における凝集構造（高次構造）に大きく依存することが知られている。そのため、重合反応をはじめとする高分子生成反応を巧みに制御して一次構造の明確な高分子を合成することは、諸物性に関する知見を得るうえで非常に重要な技術のひとつとなっている。

筆者と精密合成の出会いとは東京工業大学・平尾 明助教授（現 同大学教授）の研究室に配属された学部4年時にさかのぼる。このとき、卒業研究で取組んだテーマが『リビングアニオン重合による1,1-ジフェニルエチレン（DPE）誘導体を用いたマクロモノマーの精密合成』であった。研究内容としては、スチレンやイソプレンのアニオンリビングポリマーと α -メチルスチリル基を有するDPE誘導体の反応によって、DPE誘導体と α -メチルスチレンの反応性の差を利用し、ポリマーの鎖末端に α -メチルスチリル基の導入を行うのだが、さらに生成したアニオンを巧みに利用することで、鎖中の目的位置に複数個の α -メチルスチリル基を導入することが可能となるのである。ポリマー主鎖の合成にはリビングアニオン重合を用いているため、得られたポリマーは設計どおりの分子量と狭い分子量分布を有し、さらに目的どおりの個数の官能基が導入されている理想的なポリマーといえる。いくつかのポリマーの合成に成功した頃には精密合成にすっかり魅せられ、単峰性で対称かつ狭いピークのGPC曲線と定量的に官能基が導入された¹H NMRチャートを解析するのが楽しみとなっていた。

修士課程でも類似のテーマを継続して行い、ポリマー鎖に導入する官能基を増やし、十数種類のポリマーを新たに合成することに成功したが、博士課程ではこれまで取組んできたマクロモノマーの合成方法を改良し、より一般的な官能基化ポリマーの系統的な精密合成が行えないかと考えていた。官能基の導入位置の制御はこれまで開発した方法でかなり改善されてきたが、官能基の導入個数には限界があったのである。また最終的に導入する官能基の前駆体として、さまざまな官能基への変換が可能な官能基の導入が好ましいという課題も見えた。

最終的には、官能基の数を増やす方法として逐次的に官

①生年 ②大学（院）の研究室名
と研究テーマ ③現在の専門分野

①1974年②東京工業大学理工学研究科/平尾 明研究室/官能基化ポリマーの精密合成と分岐ポリマーへの応用③高分子合成、高分子不斉触媒

能基の数を増加させる、いわゆる繰返し反応を利用し、官能基としてはベンジルハライドを選択することにした。ベンジルハライドはアニオン種に対して高反応性であるため、多くのアニオンリビングポリマーと直接反応してしまう。そのため、リビングポリマーとの反応中は官能基の保護が必要となったが、研究室の先輩の実験結果をもとに、シリル基による保護とシリル基からベンジルハライドへの定量的な官能基変換によって解決し、ベンジルハライドの導入位置や個数が制御された官能基化ポリマーの精密合成を確立することができた。

さて、このようにして得られたポリマーをどのようにに利用するか？ 当時、筆者らは合成した官能基化ポリマーの有用性を示す方法として、機能性ポリマーとしての利用とBuilding Blockとしての利用に焦点をあてていた。筆者はベンジルハライド化ポリマーとさまざまなリビングポリマーの組合せにより、分岐高分子の精密合成を試みたのだが、ベンジルハライドとアニオンリビングポリマーが素早く反応したことから、分岐高分子の合成の際にしばしば問題となる立体障害による反応率の低下の影響もなく、星型ポリマーやダンベル型ポリマーなどの分岐高分子の合成を効率よく行うことができた。上記の反応はシンプルだが、得られる分岐高分子の構造や種類が非常に多く、有用な合成方法であると思っている。

ポリマー合成自体は順風満帆なのであるが、精密合成ならではの苦労？ もある。たとえば、分岐ポリマー合成の後にはGPC、VPO、静的光散乱、粘度、MALDI-TOF MS測定などを行い、合成したポリマーが目的どおりの構造を有しているかどうかを総合的に判断しなければならない（この程度を苦労といったら怒られるかもしれないが）。夕食後に測定を始め、終わったと思ったら空が白み始めていたこともあった。

現在では豊橋技術科学大学物質工学系に助手として採用していただき、伊津野真一教授の研究室でお世話になっている。精密合成により、高分子の化学的、物理的性質に対する理解を深めていくとともに、精密合成の魅力や可能性を拡張できるような研究を行っていきたいと考えている。

（HARAGUCHI, Naoki 豊橋技術科学大学工学部物質工学系・助手、博士(工学)）

Enchantment of Precise Synthesis