カチオン重合の最近の展開—リビング重合と星型ポリマーの合成—

青島貞人*・金岡鍾局**

Recent Developments in Cationic Polymerization: Living Polymerization and Star Polymer Synthesis

Sadahito AOSHIMA* and Shokyoku KANAOKA**

Dept. of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University

E-mail: aoshima@chem.sci.osaka-u.ac.jp*

Abstract: Recent developments in cationic polymerization are reviewed. Various new living polymerization systems permitted the design and precision synthesis of a variety of block copolymers and stimuli-responsive polymers. As a typical example, the quantitative synthesis of star-shaped polymers with a narrow MWD is demonstrated.

Keywords: Cationic Polymerization/Living Polymerization/Star-Shaped Polymer/Initiating System/New Polymer/Poly(vinyl ether)/Poly(styrene)/Poly(isobutene)/Block Copolymer/Stimuli-Responsive Polymer

1. はじめに

カチオン重合の歴史は、実は、驚くほど古い。J. P. Kennedy (アクロン大) の成書によると、テルペン類 (turpentine oil) に酸を混ぜると樹脂状物質が得られるという表記が 1789 年にあり、スチレンの四塩化スズによる重合は 1839 年にはすでに論文になっている。前者は、何とアメリカ独立宣言やフランス革命の時代、日本では江戸時代まっただ中であり、後者でも Staudinger により高分子の概念が提唱される 100 年近く前のことになる。さらにその後、500 種類以上のビニルモノマーからのカチオン重合が検討されており、多くの研究者による膨大な研究、とくに詳細な速度論などの基礎研究も蓄積されている。また、リビング重合系も 1980 年代に見いだされ、ラジカル重合などより早い時期から構造や分子量の制御されたポリマーが得られた。

それでは現在、カチオン重合はもっとも進んだ、完成に近い重合系なのかと問われると、残念ながら否である。むしろ、「少し遅れた開発途上の重合系の一つにみえる」とい

うのが、正直な位置づけと言えよう。周りを見ると、リビング重合がもっとも困難とされていたラジカル重合が、ここ数十年でさまざまな分子量分布の狭いポリマーやブロックコポリマー合成の中心になり、原理的に制御が困難と思われた重縮合においても、構造や分子量の制御が可能になっている。それらの大きな進歩と比較すると、少し寂しい。

ただ、最近のカチオン重合に目を戻すと、いくつかのブレイクスルーや新しい方向性が出現し始めていることも確かである。本稿では 2000 年以降の約 10 年の流れ、とくにここ数年の展開を中心に、新しい開始剤系の開発、新しいポリマーの合成に絞って概説する。またトピックスとして、精密構造制御が最近可能になったコア架橋型星型ポリマーをあげ、金属ナノ微粒子触媒への展開を簡単に紹介する。

2. 新しい開始剤系の開発

生長炭素カチオンは元来活性な生長種であるが、一般に不安定で β -プロトン脱離などの副反応が頻繁に起こるため、1980 年頃までは精密制御が困難と考えられていた。

* (左)

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻 (560-0043 豊中市待兼山町 1-1)・教授、工学博士。1987 年 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士後期課程修了。専門は高分子合成・反応。

** (右)

同上・准教授、博士(工学)。1993 年 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士後期課程修了。専門は高分子合成。

1984年に東村、澤本らによるアルキルビニルエーテルのHI/I₂を用いたカチオン重合、引き続き、Kennedyらによるイソブテンの塩化アルキル/BCl₃開始剤系を用いた重合により、リビングカチオン重合が可能になった¹⁾。詳細は省略するが、たとえば前者では、ドーマント種となるヨウ化アルキル基末端が触媒となるヨウ素が活性化し、可逆的に低濃度の炭素カチオンを生成し重合を進行させている。その後、HI/I₂系のような求核性の大きな対イオンを生成する系の代わりに、強いルイス酸のEtAlCl₂, SnCl₄, TiCl₄などを使用する新しい開始剤系の検討が進み、添加塩基(エステル、エーテル、アミン、R₂S, Me₂Nac など)や添加塩(R₄N⁺X⁻, R₄P⁺X⁻ など)による重合の制御が見いだされた^{2)~4)}。

2.1 ビニルエーテル(VE)系における新しい開始剤系

(i) 種々のハロゲン化金属によるリビングカチオン重合: 筆者らは、添加塩基を用いたVEのリビング重合系の特徴や一般性を検討するために、さまざまな金属を有するハロゲン化金属を用いてイソブチルVEのカチオン重合を行った²⁾。その結果、ハロゲン化金属の種類としては、従来のAlやSn以外に、Fe, Ti, Ga, In, Zn, Zr, Hf, Bi, Si, Ge, Sbなどのハロゲン化物が有効で、エステルやエーテルなどの添加塩基存在下でリビング重合が可能になった。開始剤種としては、VEのHCl付加体[CH₃CH(OR)Cl]を用いた。重合は、0℃というカチオン重合では比較的高温で行われたが、いずれの系で得られたポリマーもM_w/M_nの値が1.1以下ときわめて分子量分布(MWD)が狭かった。一方、オキソフィリシティーの高いルイス酸(たとえばMo, Nb, Zr, Hf, Ti, Si, Geなどのハロゲン化物)では、メタノールなどのアルコールを開始種に用いたリビング重合が可能になった。たとえば、MoCl₅などではこの系で初めてリビングポリマーが得られ、さらにいくつかの系で大幅に重合速度が増大した。

また、ルイス酸の金属の種類により多様な重合挙動を示すことがわかり始めている。ここでは、もっとも特異的なルイス酸の一つであるSnCl₄の例を示す。これまでAl系触媒のリビング重合では、MWDの狭いリビングポリマーを得るためには活性種を安定化させ、重合完結に数時間から数日を要することが多かった。ルイス酸としてSnCl₄を用いると、きわめてMWDの狭い(M_w/M_n ≤ 1.05)ポリマーが得られるだけでなく、著しく重合が加速され、10³倍以上に増大した。さらに、より塩基性の弱いルイス塩基を使用すると、1~2秒というきわめて短い時間でリビングポリマーが合成できるようになった⁵⁾。一方、この系を用いると、従来リビング重合が困難とされていた、極性官能基を有するモノマー、α置換VE⁶⁾、環状エノールエーテルからもリビングポリマーが得られ、また、EtAlCl₂との混合開始剤系を用いると、スチレン類のリビング重合も進

行した(後述)。また、-30℃以下のような低温では添加塩基なしでもリビングポリマーが得られることがわかった(低温においては、VEモノマーが添加塩基の役割を果たすと推察される)。一方、他のルイス酸の特異性も検討されており、たとえばGaCl₃を用いると、ベンズアルデヒド類とVEから初めて交互共重合体得られた(EtAlCl₂を用いた系では、3量体のみが得られる)。

一方、ルイス酸を用いない系の開発も検討され、杉原、池田らのグループ⁷⁾と筆者ら⁸⁾はそれぞれ独自にHClによる添加塩基存在下でのVEのリビングカチオン重合を見いだした。この系は、触媒に金属を用いないという特徴を有するとともに、添加塩基の反応機構を証明するために有効である。また他のグループによる、遷移金属を用いた錯体[たとえば、Ph₃C⁺NbH₅(NnBuPh)⁻]⁹⁾や光開始剤¹⁰⁾を用いたリビング的な重合系も検討されている。

(ii) 酸化鉄による不均一リビングカチオン重合: 将来の化学の向かうべき方向を考えると、従来から検討されてきた「高選択的、高活性な物質変換」と同時に、それをどのような「環境への負荷の小さい系」によって創り出すかが、不可避である。そこで、触媒の除去・回収・再使用が容易になる不均一系でのリビングカチオン重合の検討を金属酸化物により行った¹¹⁾。イオン重合において、不均一リビング重合はさまざまな系で検討されてきたが、これまでは達成不可能であった。筆者らがまず用いた触媒は、環境への負荷がほとんどない酸化鉄(α-Fe₂O₃, Fe₃O₄: それぞれ赤さび、砂鉄の主成分)である。これらは、不均一系のため触媒の除去が容易である。添加塩基存在下、VEの重合で得られたポリマーのMWDはきわめて狭く(M_w/M_n ~ 1.05)、重合はリビング性を有していた。また、触媒は少なくとも5回再使用を行った後も初回とほぼ同じ活性・反応挙動を示すことが確認され、さらに、室温付近の比較的高温条件や未精製溶媒中でのリビング重合も可能なことがわかった。また、酸化鉄以外のいくつかの金属酸化物系(たとえば、In₂O₃, Ga₂O₃, ZnO, Co₃O₄)でも、重合中の添加物を工夫することによりリビング重合が可能である。

(iii) 立体規則性ポリマー合成: 精密高分子合成において、リビング重合による分子量や構造の制御とともに重要な規制は生成ポリマーの立体構造である。澤本、大内らは、イソブチルVEの重合においてTi系ルイス酸触媒の構造(かさ高さと空間形態)を設計することにより、従来70%程度のメソダイアッドを92%まで増加させることに成功した¹²⁾。この系では、両オルト位にイソプロピル基を導入したフェノキシ基を有するTi触媒1を用いている。カチオン重合における立体構造制御は、アニオン重合や配位重合などと比較して大幅に遅れているが、今後、新しい触媒系の設計が期待される。

(iv) マイクロリアクターを用いたカチオン重合系: マイクロリアクターを用いた有機反応は、通常のフラスコや

試験管を用いた反応とは異なり、分子拡散距離が小さい、容積あたりの表面積が大きい、などの特徴があり注目を集めている。吉田らは電子移動反応を利用して作製した *N*-アシルイミニウムイオン 2 溶液（カチオンプール）を開始剤に用い、低温での VE 類のカチオン重合をマイクロリアクターを用いて行った¹³⁾。ポイントとなる点は、不安定な炭素カチオンを蓄え反応させるカチオンプール法と超高速で効果的な溶液混合システムを備えたマイクロメートルオーダーの反応器の使用である。この重合系をアリルトリメチルシランで停止したところ、ポリマー末端への定量的なアリル基の導入が確認され、また、得られたポリマーも比較的 MWD が狭いことからリビング的な重合が進行していることが示された。このようなマイクロシステムを用いた系は反応条件の制御が比較的容易で、精密重合する際に問題となる反応熱の制御や試薬の混合時の拡散、高分子生成に伴う粘度変化などを解決する有力な候補になると考えられる。

2.2 スチレン (St) 系における新しい開始剤系

リビング重合が可能になる以前、カチオン重合における目標は、ポリマーの構造や分子量の制御、室温以上での重合、水系での重合、の 3 点とされていた。とくに水系での重合は、ごく少量の水を開始種としてルイス酸と組み合わせた例はあるものの、通常は生長炭素カチオンないし触媒のルイス酸と反応が起こるため、多量の水存在下での重合は不可能であった。しかし、一般には水を溶媒とする反応は工業的に多く、カチオン重合でも当然望まれる系であった。

(i) 希土類金属系ルイス酸による水系でのカチオン重合：イットリビウム (Yb) などの希土類金属のトリフレートは、水系でも有効なルイス酸として知られている。澤本、佐藤らは、これらを重合触媒に用い、*p*-アルコキシ St 誘導体の水中でのカチオン重合に成功した¹⁴⁾。この系は、水中の重合であるにもかかわらず、重合初期にはポリマーの分子量が重合率とともに増加し、長寿命生長種の存在が示された。その後、他の研究グループによりミニエマルジョン重合や自己乳化型の重合も検討された。

(ii) 含ホウ素開始剤による水系ないしイオン液体中でのカチオン重合：カチオン重合によく用いられる汎用ルイス酸の BF_3OEt_2 は、低分子の反応においても水中での反応はあまり検討されていなかったが、大過剰の水とアセトニトリルの混合溶媒中でカチオン重合をリビング的に進行

させることがわかった¹⁴⁾。この反応では、比較的水に安定な BF_3OEt_2 が、開始剤由来で生長末端にも存在する C-OH 結合を選択的に活性化し、ドーマント種と炭素カチオンとの平衡が存在していると推定される。またこの系を用いると、*p*-ヒドロキシ St の OH 基を保護することなくリビング重合させることが可能である¹⁴⁾。一方、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ は水に対してより安定なルイス酸として知られ、有機化学の分野で多くの反応例がある。最近 Ganachaud らは、このルイス酸を用い、水を含んだ系での St、*p*-メトキシ St の分散ないし懸濁重合を検討している¹⁵⁾。この系では、触媒の $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ が他の系とは異なりモノマー液滴中に存在すると考えられ、重合後期までリビング的に重合が進行した。たとえば *p*-メトキシ St の重合が、水（ないしアセトニトリルとの混合溶媒）分散系、空气中、+20℃で行われた結果、比較的狭い MWD のポリマーが得られ、モノマー添加実験の結果もリビング性を示した。

MacFarlane らは、ホウ素を有する新しいプロトン酸である HOB (式を参照) などを用いて、室温、イオン液体中で St のカチオン重合を行った¹⁶⁾。HOB およびその類似の酸はホウ酸と対応する酸 (HOB の場合はシュウ酸) から容易に合成でき、他のルイス酸に比べて取り扱いが容易であるという特徴を有している。また、得られた PSt の分子量は比較的分子量ではあるが、HOB の濃度に反比例して増加し、MWD の比較的狭い、ややシンジオタクチックリッチな (43%) ポリマーが得られた。

(iii) 添加塩基存在下での Al/Sn 系混合開始剤によるリビング重合：筆者らは、添加塩基存在下での重合において、 EtAlCl_2 と SnCl_4 の混合開始剤系により、St、および電子吸引性のクロロ、アセトキシ基ないし電子供与性のメチル、メトキシ、*t*-ブトキシ基を有する St まで幅広いモノマー範囲でリビング重合が可能なることを見いだした。たとえば、*p*-メトキシ St や *p*-*t* ブトキシ St では、室温以上の重合温度でも、1 分以内で、 $M_w/M_n \leq 1.05$ のポリマーを得ることができ、Friedel-Crafts 反応が起こる可能性の高いトルエン中でもリビング重合が可能であった。

2.3 イソブテン (IB) 系における新しい開始剤系

最近の IB の重合系では、新しい開始剤系より、むしろブロックやテレケリックポリマーを合成し、生体材料や工業材料などへと展開する検討が多くなった。開始剤系の検討としては、従来の BCl_3 や TiCl_4 系以外に有機ハロゲン化 Al を用いた系¹⁷⁾と、ジボラン化合物を用いた系¹⁸⁾などが出現した。前者は末端基導入や高速系など、後者は水系

での重合に特徴がある。

(i) 有機ハロゲン化 Al を用いた系: IB のリビングカチオン重合は、弱いルイス酸 BCl_3 の場合は、 'R-OAc , 'R-OCH_3 , 'R-OH ('R : 3 級アルキル基) を開始種に用いて行い、比較的強いルイス酸 TiCl_4 の場合は 'R-Cl ('R-OAc , 'R-OCH_3) を開始種にして、種々の添加塩基や添加塩存在下で重合を行う。後者は St とのブロックコポリマー合成にもっとも適した系であり、DTBP (式を参照) などのプロトントラップ剤が必須である。 TiCl_4 系では最近、絶対生長速度の決定や TiBr_4 を添加した系などの速度論の研究が詳しい。一方、IB の重合系における最近の展開としては、他のルイス酸として有機ハロゲン化 Al を用いた重合系が速度論とともに詳細に検討されている¹⁷⁾。 MeAlCl_2 , MeAlBr_2 , $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ を用いると従来の TiCl_4 に比べて重合の速いリビング系が得られ、 Me_2AlCl では重合速度はそれほど大きくないものの、添加塩基やプロトントラップ剤を必要としない系も見いだされている。また、 MeAlCl_2 や MeAlBr_2 系の特異的な挙動としては、ブタジエンを反応終了時に添加すると、末端に定量的に付加して高反応性のアリルクロライド基ないしアリルブロマイド基を導入できることである。これらは、さらなる化学反応によりさまざまな官能基に変換が可能で応用が広い。

(ii) ジボラン化合物を用いた系による水系での重合: IB の重合は、St 系での開始剤に用いられた $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ではほとんど進行しなかったが、ジボラン化合物 **3** を用いると重合が進行するようになり、4-メチル DTBP を添加すると重合はさらに制御されるようになった¹⁸⁾。この系の興味深い点は、水中での IB の懸濁重合が進行することである。重合は多量の塩や H_2SO_4 , HBF_4 , 界面活性剤存在下で $-60 \sim -80^\circ\text{C}$ で行われ、MWD は広いものの、分子量数万から十数万のポリマーが得られている。また、この系を使ってイソプレンとの共重合によるいわゆるブチルゴムの合成も検討されている。

3. 新しいポリマーの合成

3.1 新しいモノマーの重合

TEMPO ラジカルを有する VE (TVE: 式を参照) は、Ir 触媒存在下での酢酸ビニルと 4-ヒドロキシ TEMPO の反応により合成され、 BF_3OEt_2 を開始剤に用いてカチオン重合が行われた¹⁹⁾。ラジカル含有モノマーのカチオン重合の初めての例であり、得られた PTVE は、室温、空気下で 1 年以上安定であった。また、ESR 測定から高スピン濃度を有すること、PTVE を陰極活性材料として用いたリチウム二次電池の充電/放電測定から理論容量の 84% に相当する高放電容量を有することがわかった。

炭化水素系モノマーとして新たにリビング重合や精密重合が可能になったモノマーとして、環状のジェン類のシク

ロペンタジエン(澤本, 大内ら, 2001), ノルボナジエン(Kennedy ら, 2003), テトラヒドロインデン (THI; 岡本, 上垣外ら, 2006) がある。水素添加した poly(THI) は、耐熱性, 透明性, 絶縁性, 低誘電率, 低吸湿性において優れた性質を有していた。

また、自然界に存在する化合物を用いた重合として上に示す。リグニンの構成物質であるイソオイゲノールやアネトールのカチオン重合²⁰⁾, および松脂や柑橘類の皮に多く含まれるイソプレノイド (テルペン類) の β -ピネンや α -フェランドレンのカチオン重合²¹⁾ が検討された。前者では、単独ポリマーは得られなかったが、*p*-メトキシ St との共重合では交互共重合体を得られ、重合条件によっては比較的狭い MWD のポリマーが得られた。これは鎖状のリグニン誘導体とも考えることができる。また、後者は異性化を含む重合になるが、 EtAlCl_2 /添加塩基を用いた系では数万以上の分子量のポリマーが得られ、さらに水素添加した飽和型のポリマーの T_g は 130°C となり、熱分解は 400°C 以上まで起こらなかった。これらは、非晶性の熱可塑性樹脂であるだけでなく、低誘電率, 低吸湿性, 良好な透明性などの特徴を有している。このように、植物由来のバイオマスの有効利用により、循環型社会の形成や地球温暖化防止などに向けての検討が始められている。

3.2 種々のブロックコポリマーの合成

リビングカチオン重合を用いて、PSt-PIB-PSt に代表される熱可塑性エラストマーや刺激応答性を有するブロックコポリマーが合成されている。PSt-PIB 系ブロックコポリマーにおいては、合成法自体は 1990 年代にすでに確立しており、最近の新展開としては、それを狭心症の治療に用いられるステントの薬剤放出型被覆材に用いた例がある。また、このリビングカチオン重合を用いた PSt-PIB 系ブロックコポリマーの工業化レベルでの製造プロセスが構築されている²²⁾。このポリマーは従来の PSt-ポリ(ジェン)系熱可塑性エラストマーに比べ耐熱老化性や耐候性が良好で、PIB に由来する柔軟性, ガスバリアー性, 制振性

Triblock copolymer 4

DPE

DTE

PStcomb-*b*-PIPCOMB Copolymer
(Deffieux *et al.*, 2007)

Palm Tree Block Copolymer
(Prez *et al.*, 2007)

Hyperbranched PIB
(Puskas *et al.*, 2001)

Hydrogel Microsphere
(Sugihara *et al.*, 2007)

図1 新しい形態を有するポリマー合成の例

に優れる特性がある。また、ブチルゴムと同じ特性を有した上で射出成形や押出成形が可能な熱可塑性のブチルゴムと位置づけることも可能であり、軟質コンパウンド、樹脂改質、粘弾性ダンパー、多層成形体、粘着剤への展開が進められている。一方、全 VE 型の熱可塑性エラストマーの合成も検討されている²³⁾。一般にアルキル VE は T_g が低く比較的柔らかいポリマーが多いが、側鎖の置換基によっては比較的高い T_g をもつことが可能で、トリブロックコポリマー 4 合成により熱可塑性エラストマーが得られた。

新しいブロックコポリマー合成の方法論も検討され、たとえば、反応性の大きく異なるモノマーとの組み合わせや新しい形態のブロックコポリマーを合成するため、カップリング試薬を使用する方法が開発された。前者では、DPE や DTE のように定量的な付加はするが重合は起こさないモノマーのカップリングにより、生長末端の反応性を変化させて PVE-PIB-PVE トリブロックなどが合成された²⁴⁾。後者では、フラン誘導体のような芳香族化合物を用いた Friedel-Crafts 反応を利用し²⁵⁾、ブロックや多分岐型 PIB を合成した。Iván らは、ハイパーブランched PSt に対する PIB 生長炭素カチオンの Friedel-Crafts 反応を利用して星型 PIB の合成を報告している²⁶⁾。

筆者らは、水中において、温度(昇温, 降温), pH, 光照射, 圧力, 化合物添加などの刺激に応答する, MWD の狭い, 種々のリビング PVE を精密合成した^{2)~4)}。また、有機溶媒中で LCST 型相分離を示すポリマーも合成した。さらに、これらをセグメントに有するジブロック, トリブロック, 星型(後述), 末端官能性などの種々のポリマーを合成し、それらの特異的かつ高感度な刺激応答挙動を検討した^{3), 4)}。構造や形態に応じてさまざまなパターンのミセル化, 物理ゲル化, 自己組織化することがわかり、また、その性質を利用して、温度応答性リボソームの創製やドラッグデリバリーシステムへの応用²⁷⁾、細胞培養用の温度応答性基材²⁸⁾、表面改質剤、刺激応答フィルムなどへの展開が検討されている。一方、他のグループにおいても、特異的な性質を有する極性 VE (含 F, ウレタン, ガラクトースな

ど) のリビング重合やブロックコポリマーの合成が検討された。

3.3 新しい形態のポリマー合成

Kennedy らはシアノアクリレート基を末端に有するテレケリック PIB (おもに 3 本鎖) の合成を行った²⁹⁾。シアノアクリレート類は瞬間接着剤などに用いられる化合物で、空気中の水分などで容易に反応することが知られている。合成は高反応性のシアノアクリレート基を保護しながら、OH 末端 PIB との定量的な反応により行われた。このポリマーは、生医学用の材料として開発され、シリンジで生体内に注入されると水分で架橋、またはアミン末端 PIB などと共架橋し、瞬時に生体内で弾性体が形成される。

筆者らは、新しいブロックコポリマーの形態として、セミクローズ系である連続重合(リビング重合をシリンジ中で行い、その重合溶液を徐々に停止剤やモノマー溶液に連続添加する方法)で、MWD (セグメント長分布) の任意に制御されたポリマーの合成を行った³⁰⁾。また、合成したポリマーを用いて水中におけるミセル形成挙動を検討した結果、大きさのそろったミセルの生成にはコアとなるセグメント長の分布が重要であることを明らかにした。一方、上記とは逆に重合溶液にモノマーを添加していく連続重合法で、1 本のポリマー鎖中の瞬間組成が徐々に変化するグラジエントコポリマーを合成した。これらのポリマーは従来の温度応答性ポリマーとは異なり、水中で生成したミセルが温度変化に対して連続的に大きさを変化する興味深い挙動を示した³¹⁾。

また、図 1 に示すように、新しい形態を有するポリマーも種々設計された。たとえば、リビングアニオン重合との組み合わせや開始剤とモノマーを組み合わせた “Inimer” を用いて、複雑なグラフト型やハイパーブランched型ポリマーが合成された。また、杉原、池田らはリビング重合系に架橋性モノマーを選択的に導入し、水中での光架橋により温度応答性で大きさのそろったマイクロ微粒子を作製している。

4. 機能性星型ポリマーの精密合成

星型ポリマーの合成法は、リビングアニオン重合の発見のちに確立され、他のリビング重合法によってもさまざまな星型ポリマーが合成されてきた。最近では、ドラッグデリバリー³²⁾、遺伝子の輸送などへの応用が期待され、かつ比較的簡便な方法でナノ分子が得られることから、星型ポリマーが再び注目されつつある。

4.1 ナノカプセルとしての星型ポリマー

ドラッグデリバリーに使用される典型的な高分子には、両親媒性ブロックコポリマー(高分子ミセル)、デンドリマー、星型ポリマーがある。研究例としては前者二つのポリマーが圧倒的に多いが、高分子ミセルは濃度依存性がある、デンドリマーはサイズの大きなものを合成するには手間がかかるなどの理由から、さまざまなサイズの分子の合成が比較的容易である星型ポリマーが近年注目され始めた。とくに、リビングポリマーとジビニル化合物を反応させて得られるコア架橋型星型ポリマーは、物質を内包するマイクロゲル核のサイズを調整することが可能であり、ドラッグデリバリー用途に期待が持たれる。しかし、星型ポリマーのマイクロゲル核は共有結合で架橋しているため、薬剤を内包したのち、一度に放出させることが困難である。そこで、最近、さまざまな分解性星型ポリマーが合成されている³²⁾。たとえば、メタクリル酸エステル型ジビニル化合物のスペーサー部分にエステルに加えて、より分解が容易なシリロキシ結合、アセタール結合、ジスルフィド結合を導入した星型ポリマーが合成されている。また、 ϵ -カプロラクトンやラクチドの開環重合により、枝、核ともに分解可能な星型ポリマーの合成も報告されている。

4.2 精密構造を有する星型ポリマーの高選択的合成

上述したようにマイクロゲル核を有する星型ポリマーは、反応性末端をもつ直鎖状ポリマー(リビングポリマーまたは末端に反応性官能基をもつポリマー)と二官能性化合物の反応(ポリマー結合反応)により生成する。しかし、この反応では出発のリビングポリマーなどが未反応のまま残存する、また、生成する星型ポリマーの枝の数は統計的な分布をもち、ドラッグデリバリーなどに要求される狭い分布のポリマー合成は困難であった。最近筆者らは、酢酸エチル、ジオキサンなどの添加塩基存在下におけるリビングカチオン重合を用いると、非常に狭いMWDを有する星型ポリマーが定量的に生成することを見いだした³³⁾。生成した星型ポリマーの分散比(M_w/M_n)は1.1~1.2と、従来に比べて非常に狭い。これは、ポリマー結合反応を用いてMWDの狭い星型ポリマーが定量的に得られた初めての例である。

またラジカル重合においても、Matyjaszewski らが、マ

クロモノマー、低分子リビング(ATRP)開始種およびジビニル化合物を反応させる方法でラジカル濃度を抑えることで、MWDの狭い($M_w/M_n = 1.2$ 程度)アクリル酸エステル星型ポリマーを合成した³⁴⁾。

4.3 ナノ反応場としての星型ポリマー: 触媒金属微粒子の担持

金ナノ微粒子はバルク状態とは異なり、触媒能を有することが知られている。しかし、不安定で凝集しやすいため、溶液中での検討例は限られていた。佃、櫻井らはポリビニルピロリドンを保護剤に用い、水中で安定かつ大きさのそろった金ナノ微粒子の創製に成功した³⁵⁾。筆者らは、前述の合成法により、オキシエチレン側鎖VEセグメントを有する星型ポリマーを合成し、このポリマー水溶液中で塩化金酸を還元することで、3~4 nmで大きさのそろった金ナノ微粒子を合成した。このようにして得られた星型ポリマー担持微粒子は非常に安定で、長期にわたって自発的な凝集が起こらない³⁶⁾。オキシエチレンVEポリマーは温度応答性を有しており、得られた星型ポリマー担持微粒子も温度により可逆的に相分離をした。得られた微粒子は、種々のアルコールの酸化反応触媒として働き、ポリマーの温度応答性を利用した再使用が可能であることが示された³⁶⁾。

その他、星型ポリマーを用いた金ナノ微粒子の創製の例としては、Shubert らが、ポリエチレンオキッドとポリ ϵ -カプロラクトンのブロックコポリマーを枝に有する5本鎖星型ポリマー存在下で金ナノ微粒子を生成させ安定化することを報告している³⁷⁾。しかし、再使用可能な金ナノ微粒子触媒は筆者らの例が初めてである。また、微粒子担持とは異なるが、澤本・寺島らはマイクロゲル核にRuを担持した星型ポリマーが、アルコールの酸化反応の触媒として有効なことを示した³⁸⁾。

5. おわりに

以上述べてきたように、カチオン重合においても、最近多くの斬新なブレイクスルーや進展が見られることがわかった。今後の展開を予想することは難しいが、モノマー配列や立体規則性をはじめとするあらゆる一次構造が精密制御されたポリマーが合成されるとともに、さまざまな集合体形成を見据えた新しい形・構造のポリマーが設計・合成されることになるかと推察される。そのためには、やはり基礎となる重合触媒系の新設計がポイントになる。また、カチオン重合には他の重合法では合成困難なポリマー群(PVEやPIBなど)があり、それら特有の性質を利用した新材料の開発も大きな課題の一つであろう。

最後に、「自然に学ぶ」をキーワードにした研究を紹介して本稿を締めたい。それは、天然ゴムの生合成機構をリビ

ングカチオン重合との関連から深く再検討した研究である³⁹⁾。天然ゴムの生合成も詳細に検討すると、リビングカチオン重合と同様の機構で考えることができ、その著者らはこの重合を“Natural”リビングカチオン重合と名づけている。今後、このような解析から新しい発想で新重合系が創出されるかもしれない、と大いに期待している。

謝 辞 本稿をまとめるにあたり、米住元匡博士、瀬野賢一博士にご協力をいただいた。また、当研究室の研究結果に関しては、共同研究グループの方々、当研究室のOB、学生たちの汗の結晶である。合わせて謝意を表したい。

文 献

- 1) 2000年頃までの総説の一つとして、J. E. Puskas, G. Kaszas: *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 403 (2000)
- 2) S. Aoshima, T. Yoshida, A. Kanazawa, S. Kanaoka: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1801 (2007)
- 3) 青島貞人, 金岡鍾局: 高分子論文集, **63**, 71 (2006)
- 4) S. Aoshima, S. Kanaoka: *Adv. Polym. Sci.*, **210**, 169 (2008)
- 5) T. Yoshida, A. Kanazawa, S. Kanaoka, S. Aoshima: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4288 (2005)
- 6) M. Yonezumi, R. Takaku, S. Kanaoka, S. Aoshima: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2202 (2008)
- 7) S. Sugihara, Y. Tanabe, M. Kitagawa, I. Ikeda: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1913 (2008)
- 8) 松尾陽祐, 米住元匡, 金岡鍾局, 青島貞人: 高分子学会予稿集, **56**, 258, 2505 (2008)
- 9) E. Ihara, N. Yoshida, J. Ikeda, T. Itoh, K. Inoue: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2636 (2006)
- 10) S. Kwon, Y. Lee, H. Jeon, K. Han, S. Mah: *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3581 (2006)
- 11) A. Kanazawa, S. Kanaoka, S. Aoshima: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2420 (2007)
- 12) M. Ouchi, M. Kamigaito, M. Sawamoto: *Macromolecules*, **32**, 6407 (1999)
- 13) A. Nagaki, K. Kawamura, S. Suga, T. Ando, M. Sawamoto, J. Yoshida: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14702 (2004)
- 14) 総説として、佐藤浩太郎: 高分子論文集, **32**, 335 (2005)
- 15) S. V. Kostjuk, A. V. Radchenko, F. Ganachaud: *Macromolecules*, **40**, 482 (2007)
- 16) R. Vijayaraghavan, D. R. MacFarlane: *Macromolecules*, **40**, 6515 (2007)
- 17) R. De, R. Faust: *Macromolecules*, **39**, 7527 (2006)
- 18) S. P. Lewis, L. D. Henderson, B. D. Chandler, M. Parvez, W. E. Piers, S. Collis: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 46 (2005)
- 19) M. Suguro, S. Iwasa, Y. Kusachi, Y. Morioka, K. Nakahara: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1929 (2007)
- 20) K. Sato, S. Saito, M. Kamigaito: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9586 (2007)
- 21) K. Sato, H. Sugiyama, M. Kamigaito: *Green Chem.*, **8**, 878 (2006)
- 22) 木村勝彦: ポリマーフロンティア 21 シリーズ (高分子学会編, NTS), **21**, 41 (2004)
- 23) T. Hashimoto, T. Namikoshi, S. Irie, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, T. Nemoto, S. Isoda: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1902 (2008)
- 24) Y. Zhou, R. Faust, S. Chen, S. P. Gido: *Macromolecules*, **37**, 6716 (2004)
- 25) Y. Kwon, R. Faust: *Adv. Polym. Sci.*, **167**, 107 (2004)
- 26) G. Kali, M. Szesztay, A. Bodor, B. Iván, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 1388 (2007)
- 27) K. Kono, T. Murakami, T. Yoshida, Y. Haba, S. Kanaoka, T. Takagishi, S. Aoshima: *Bioconj. Chem.*, **16**, 1367 (2005)
- 28) T. Takamoto, K. Yasuda, T. Tsujino, S. Sugihara, S. Kanaoka, S. Aoshima, Y. Tabata: *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **18**, 1211 (2007)
- 29) S. K. Jewrajka, J. P. Kennedy: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2612 (2008)
- 30) K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2212 (2008)
- 31) S. Okabe, K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, M. Shibayama: *Macromolecules*, **39**, 1592 (2006)
- 32) J. T. Wiltshire, G. C. Qiao: *Aust. J. Chem.*, **60**, 699 (2007)
- 33) T. Shibata, S. Kanaoka, S. Aoshima: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7497 (2006)
- 34) H. Gao, S. Ohno, K. Matyjaszewski: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15111 (2006)
- 35) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9374 (2005)
- 36) S. Kanaoka, N. Yagi, Y. Fukuyama, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12060 (2007)
- 37) M. Filali, M. A. R. Meiner, U. S. Shubert, J.-F. Gohy: *Langmuir*, **21**, 7995 (2005)
- 38) T. Terashima, M. Kamigaito, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Sawamoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5288 (2003)
- 39) J. E. Puskas, E. Gautriaud, A. Deffieux, J. P. Kennedy: *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 533 (2006)