

まえがき

精密重合は、有機化学的および物理化学的見地からの重合反応機構の理解と解析、合成高分子の構造と物性の相関関係の解明、高機能や高性能を備えた高分子材料の開発などの観点から必要とされ、近年、急速に発展してきた学問である。

もともと合成高分子は、反応機構はよくわからないけれど低分子化合物からポリマーが得られ、生成ポリマーがある性質を示し、その性質に基づきある材料として使用するといった、反応、構造、物性、機能の相関関係がはっきりしないブラックボックス的な要素が多いところから発展してきた材料といえる。しかし、合成高分子の学問はこのままでは不明な点が多く、構造の明確な高分子を合成する手法を確立すること、高分子の構造を精確に解析すること、構造と物性と機能の関係をより明確にすることを目指して取り組むことで発展してきた。さらに近年、マイクロからナノメートルレベルで制御された光電子材料や医療材料の開発が必要とされ、構造の制御された高分子の合成を可能とする精密重合の発展が重要となってきた。

精密重合という言葉は、合成高分子の歴史からすると比較的新しい言葉であるが、1993年に学会出版センターから季刊化学総説として、「精密重合」という冊子がすでに刊行されており、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合、開環重合などにおけるリビング重合や立体規則性重合に関して、分子量、連鎖、立体特異性、構造構築の制御の観点から総説が寄稿されている。精密重合の端緒となる研究はもっと古く、高分子の分子量制御の観点からは、1956年に Szwarc らによって見出されたリビングアニオン重合であり、立体構造制御の観点からは、Ziegler らによるエチレンの配位重合に続き 1955年に Natta らによって見出されたプロピレンの立体規則性配位重合まで遡ることができる。

ラジカル重合は、1930年代に Flory により素反応の機構がすでに提

案され、古くからの学問であるとともに、非常に広範囲のビニル化合物の重合を可能とし、工業的に最も広く用いられている重合法である。しかし、反応活性種であるラジカルの高い反応性のため、その制御は最も困難であり、精密重合とは対極に位置するものと捉えられていた。その後、1980年代におけるラジカル重合におけるイニフィータ重合の提唱や、アニオン重合やカチオン重合でのドーマント種の可逆的活性化によるリビング重合の展開などがきっかけとなり、1990年代に入って、ニトロキシド、遷移金属触媒、チオエステルなどを用いたリビングラジカル重合系が次々と発見され、ラジカル重合も精密重合化の時代に入りました。現在、リビングラジカル重合は、制御可能なモノマーおよびポリマーの制御構造の多様性、重合操作の簡便性、種々の材料開発への適応性、さまざまな分野への波及効果などから、精密重合における最も重要な分野の一つとなっている。また、ラジカル重合における立体構造制御は、制御の程度では配位重合にはまだ及ばないものの、ラジカル重合の多様性を活かした種々の方法が提案され可能となっている。さらに、他の連鎖重合系でも達成が困難なモノマー配列制御に関しては、重合可能なモノマーの多様性と高い極性官能基耐性を利用して、共重合におけるモノマー連鎖の制御が報告されつつある。このようなラジカル重合反応制御には、低分子のラジカル有機反応における制御の進展に加え、重合反応や生成ポリマーの精密な解析を可能とする種々の解析技術の進展も大きく貢献している。

本書は、ラジカル重合における精密重合の理解を深めることを目的として執筆した。第1章では、通常ラジカル重合の基礎に関して述べた。すなわち、精密ラジカル重合といえどもラジカル重合であるため、通常ラジカル重合における素反応を理解し、さらに精密重合と関連づけることで、精密ラジカル重合のより正しい理解につなげることを目的とした。第2章では、ラジカル重合における立体化学の基礎について概説し、立体特異性ラジカル重合の取り組みを述べた。第3章は、ラジカル共重合の基礎的な取り扱いを述べ、モノマー連鎖制御に関する最近の研究例を中心に紹介した。第4章では、近年、発展の著しいリビングラジカル重合の開発とその特徴を、さらに第5章では、これら

のリビングラジカル重合を用いた高分子の精密合成を取り扱った。冗長な箇所と説明不足な箇所もあると思われるが、各自不要なところは読み飛ばして頂き、一方不足と思われるところは、文献としてあげた成書や論文を参考にして頂ければ幸甚である。本書が、ラジカル重合における精密重合の理解を助け、精密重合のさらなる発展や新しい高分子材料の開発につながればなお幸いである。

2013年1月

上垣外正己
佐藤浩太郎