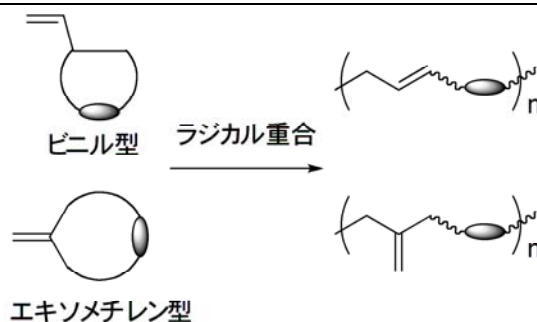


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-1. ラジカル重合
小項目	1-1-3. 開環重合

概要（200字以内）

ラジカル開環重合は、ラジカル重合の簡便さと汎用性、および開環重合による主鎖への官能基導入という両者の利点を併せもつ重合である。主として環構造にビニル基ないしはエキソメチレン基をもつモノマーが検討されているが、その設計にあたっては、環ひずみと生長ラジカルの安定化を考慮する必要がある。最近、リビングラジカル重合系も報告されているが、一般的なビニルモノマーの重合に比べて十分な制御は達成されていない。



ラジカル重合の簡便さと汎用性  
+  
開環重合による主鎖への官能基導入

現状と最前線

ラジカル開環重合は通常のビニルモノマーのラジカル重合では合成不可能な主鎖に官能基をもつポリマーを与える重合法である。例えば、ケテンアセタール類のラジカル開環重合ではラクトンの開環重合で得られるものと同じ構造のポリエステルが得られ、スチレンなどとの共重合体も生分解性をもつなど、主鎖への官能基導入により通常のビニル型重合で得られるポリマーにない機能を付与することができる。典型的なモノマーの例を図1に示す。単開環するもののほか、双環状モノマーでは二重開環重合するものもある。

ラジカル開環重合では、ラジカル種がモノマーに攻撃して生じたラジカルが移動し、環の開裂が起きる(図2)。この際に、環に開裂が可能なだけのひずみが有ることと、成長ラジカルが安定化されることが重要である。このため、環ひずみの大きなビニルシクロプロパン類などはビニル重合を伴わずに選択的に開環重合するが、環ひずみがやや小さいビニルシクロブタン類では優先的に開環重合するもののわずかにビニル重合を伴う。また、生長ラジカルがアリル、ベンジル、チールラジカルなどの安定なラジカルとなる場合に効率よくラジカル開環重合が進行しやすい。しかしながら、

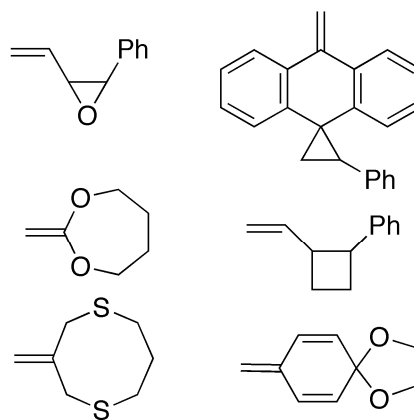


図1 ラジカル開環重合するモノマーの例

類似の構造をもつモノマーであっても一方は開環重合が進行し、一方はしないといったことも多く、ラジカル開環重合性モノマーの精密な設計には十分な知見があるとは言えない。つまり、ある程度の予測は可能であるものの、ラジカル開環重合が進行するかどうかは実際に試してみてもわからないのが現状である。また、ビニルシクロプロパンなどでは副反応に基づく架橋反応が併発する場合もあるなど、重合の選択性が問題となることもあり、モノマーの設計法には未だ課題が残っている。

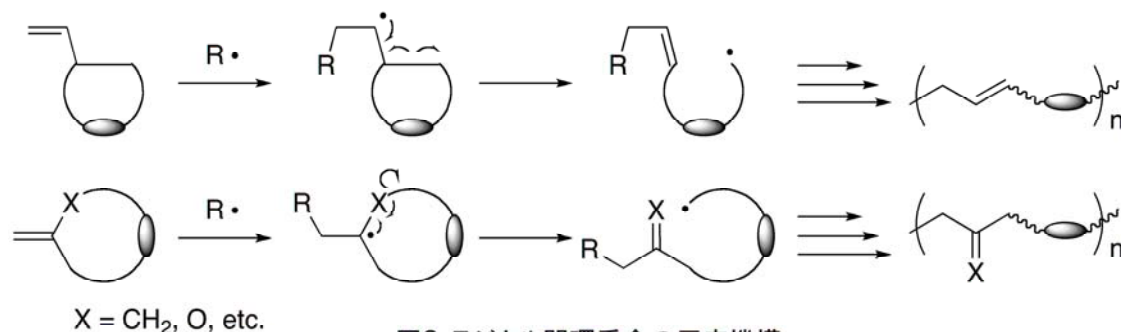


図2 ラジカル開環重合の反応機構

最近では、リビングラジカル開環重合系の構築への試みもいくつかなされている。TEMPO を用いる系、ATPR、RAFT 重合が様々なモノマーに対して行われており、分子量制御が達成されている。しかしながら、一般に分子量分布は 1.2 以上であり、制御可能な数平均分子量は 20000g/mol 以下である。このように、現時点では一般的なリビングラジカル重合に匹敵するような重合の制御は達成できていない。

以上述べたように、ラジカル開環重合はラジカル重合でありながら主鎖に分解性をもつエステルのほか、蛍光を示すアントラセン骨格を導入できるなど、ラジカル重合による分子設計の自由度を高める有効な手法である。今後、さらなるモノマーの設計や重合法の開拓により、ラジカル開環重合による機能性ポリマーの開発が進展すると期待される。

参考文献 Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **39**, 265 (2001)  
Cho, I. *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1043 (2000)

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
ラジカル開環重合挙動とモノマーの構造との相関の解明  
よりリビング性の高いリビングラジカル開環重合系の構築
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
安価かつ簡便に合成できるラジカル開環重合性モノマーの開発

#### キーワード

ラジカル重合、開環重合、リビング重合、共重合、環状モノマー

(執筆者： 落合 文吾)