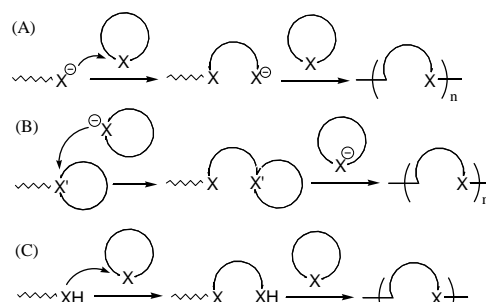


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-2. アニオン重合
小項目	1-2-3. アニオン開環重合

#### 概要（200字以内）

アニオン開環重合には、右記のような3種の反応パターンがあり、エポキシド、エピスルフィド、ラクトン、環状炭酸・りん酸エステル、環状シラン・ジシラン・オリゴシラン、置換シクロプロパンなどはA、ラクタムはB、 $\alpha$ -アミノ酸- $\mu$ -カルボン酸無水物はCの反応機構を経て重合する。反応条件によっては、リビング重合となる場合も多く、主査にヘテロ原子を含むポリマーの精密構造設計には有効な重合法である。



#### 現状と最前線

開環重合は、主に主鎖中にヘテロ原子を有するポリマーを合成するための手法であり、重縮合や重付加と補完的な関係にあるが、グラフト・ブロック共重合体などをつくる上では、それらの重合法よりも優れている。アニオン開環重合は、多くの場合、炭素原子とヘテロ原子との間の結合の解裂と開環後の再結合によって進行し、最も一般的には、成長末端がヘテロ原子のアニオンであり、モノマーへの求核攻撃を行う（概要の図（A））。それとは逆にモノマーがアニオンであり、ポリマー末端への求核開環反応によって重合が進行する場合（B）も分類上はアニオン重合である。さらに、モノマーや成長末端の反応性が十分高い場合には、中性の成長末端が求核的にモノマーを攻撃し重合が進行することもあり（C）、このタイプもアニオン開環重合に含まれる。ビニルモノマーのアニオン付加重合と同様に、アニオン開環重合がリビング的進行することも少なくなく、高分子構造の精密設計上、有利な合成手法である。対となる金属カチオンの種類によっては、モノマーへの配位過程を含むため配位アニオン重合と呼ばれるが、詳しい解説は、配位開環重合の項目に譲ることとする。

##### 1) 環状エーテル、環状スルフィド

エポキシドやエピスルフィドがアニオン開環重合する。特にエチレンオキシドの重合はリビング重合として工業的にも広く行われている。プロピレンオキシドについては、配位アニオン重合が有効である。4員環エーテルは、特別な場合を除いてほとんどアニオン重合せず、5員環以上のエーテルはアニオン開環重合しない。

## 2) 環状エステル、環状炭酸エステル、環状チオ(炭酸)エステル、環状りん酸エステル

ラクトン類は、4、6、7員環のアニオン開環重合するが、5員環は特別な場合を除いてアニオン開環重合しない。結合解裂は、アシル炭素-酸素原子間、または、アルキル炭素-酸素原子間で起こるが、それらは、モノマー構造や開始剤の種類に依存する。条件によっては、重合はリビング的に進行する。生分解性高分子への関心の高まりから、各種ラクトン、グリコリド、ラクチドの開環重合に関する研究は盛んになってきている。環状炭酸エステル類では、6、7員環以外に5員環も重合するが、脱炭酸を併発する。5、6員環の環状りん酸エステルもアニオン開環重合する。

## 3) 環状アミド、 $\alpha$ -アミノ酸-N-カルボン酸無水物(NCA)

NHがあるラクタム(4~7員環)は、N上のプロトンの引き抜きによるモノマー活性化機構(概要の図(B))で重合が進行し、NCAは第一、第二アミンを開始剤として脱炭酸を伴いながら、アミノ基を成長末端として開環重合し(C)、ポリアミノ酸を与える。

## 4) 環状シロキサン、環状シラザン

各種6、8員環シロキサンの開環重合は、Si-O<sup>-</sup>アニオンが成長末端として進行し、工業的に重要なポリシロキサンの合成法となっており、条件によってはリビング重合となる。他にも、シロキサン結合を持ったいくつかの環状モノマーの重合が知られている。4員環シラザンもアニオン重合する。

## 5) 環状シラン、環状ジシラン、環状オリゴシラン、環状ホスフィン

シラシクロブタン類、シラシクロペンテンのアニオン重合が知られており、フェロセニルシランはリビング重合する(炭素アニオンが成長末端)。ジシレン架橋部を持ったビスシクロ体は、ビフェニルを遊離させながら重合しポリシランを生成する。1,2-ジシラシクロペンタン・ヘキササンや環がすべてケイ素からなる4、5員環化合物は、ケイ素アニオンを成長末端として、Si-Si結合の開裂再結合を経て重合する。フェロセニルホスフィンもアニオン開環重合する。

## 6) 置換シクロプロパン

同一炭素上にシアノ基、アルコキシカルボニル基を持ったシクロプロパンはNaCNなどを開始剤として重合する。

(参考文献) 新高分子実験学2 高分子の合成・反応(1) 付加系高分子の合成 高分子学会編 共立出版(1995)。

### 将来予測と方向性

・5年後、10年後までに解決・実現が望まれる課題

新規重合性モノマーの持続的な開発。より多様なモノマー間グラフト・ブロック共重合体の合成。各種材料表面へのグラフトによる表面改質技術の開発。水分存在下や水中でのアニオンリビング重合。

### キーワード

開環重合、アニオン重合、リビング重合

(執筆者: 鈴木将人)