

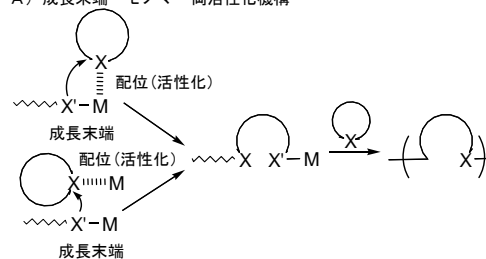
ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-4. 配位重合
小項目	1-4-6. 開環重合

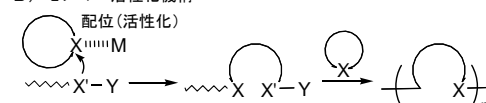
概要（200字以内）

スズ、アルミニウム、亜鉛、希土類金属、パラジウム、モリブデンなどの錯体を用いることによって、環状エーテル、環状スルフィド、環状エステル、環状ケイ素化合物、環状オレフィンなどの、配位開環重合が進行する。配位によって、モノマーが活性化され、反応が誘起または促進され、金属錯体の構造を工夫することによって、立体規則性重合やリビング重合が可能となる。近年、ポリ乳酸等の生分解性高分子への配位アニオン重合の適用が盛んであり、物性制御が自在に出来る重合法の確立が望まれる。

A) 成長末端・モノマー両活性化機構



B) モノマー活性化機構



現状と最前線

最も狭いの意味の配位重合は、遷移金属触媒を用いたビニルモノマーの重合を指すが、開環重合においても、配位アニオン重合やメタセシス重合が活発に研究されている。これらの重合では、モノマーの持つπ電子（不飽和結合）、孤立電子対（ヘテロ原子）、あるいは、高エネルギーレベルのσ電子（下記参照）が、金属原子に配位する過程が重合機構に含まれていることが、共通の事項である。この配位によって、モノマーは活性化され、反応が誘起または促進される。

重合が進行する機構には大きく分けて2つのパターンがある（概要の図を参照）。パターンAでは、成長末端に金属原子が存在し、パターンBではそれがない。したがって、前者では、金属試薬は重合開始剤的な役割も果たすことになる。パターンAの場合、モノマーの電子供与部（X）が成長末端の電子受容部（M）または、別の金属原子に配位し、成長末端の大きく分極した共有結合、または、イオン結合（X'-M）との間で結合交換が起こる。パターンBでは、別途開始剤を加える必要があり、金属触媒部分は配位によるモノマーの活性化のみに働き、比較的的低活性な成長末端との反応が促進される。このような配位機構を含む重合では、通常の重合よりも反応が早く進行し高重度のポリマーが生成する場合も多く、この方法でしか重合が起こらないモノマーもある。また、プロピレンの付加重合と同様に、金属錯体の構造を工夫することによって、開環重合においても立体規則性の発現やリビング重合が可能となる場合がある

ことが、大きな特徴である。

以下、具体的な事例を挙げるが、開環メタセシス重合については、メタセシス重合の項目を見ていただきたい。また、リビング配位重合や立体規則性重合の項目にも関係する事項が記載されている。

1) 環状エーテル、環状スルフィドの配位アニオン重合

エポキシドやエピスルフィドの重合は、アルミニウムや亜鉛錯体を用いた配位アニオン機構によって、通常のアニオン機構より、大きく促進される。特にプロピレンオキシドの場合、通常のアニオン重合では、モノマーへの連鎖移動によって高重合体が得られないが、配位アニオン重合によってそれを克服することができる上、立体規則性重合が可能となる。プロピレンスルフィドの場合には、不斉配位子を持った亜鉛錯体による不斉選択重合の事例も報告されている。アルミニウムポルフィリン錯体を用いると、アニオン重合しないオキセタンの重合も可能となる。

2) 環状エステル配位アニオン重合

スズ、アルミニウム、亜鉛、チタン、希土類金属などの錯体を用いた、ラクトン、環状炭酸エステル、環状りん酸エステルの配位アニオン重合が可能である。ラクチドを始めとするラクトン類については、生成ポリマー（ポリ乳酸、脂肪族ポリエステル）の生分解性の観点から、最近特に研究が盛んである。物性を決定する立体規則性の制御やエチレンとのブロック共重合体（希土類錯体の利用）の合成が可能となっている。

3) その他

Si-C や Si-Si σ 結合は、パラジウム錯体に配位し結合開裂を起こすことから、シラシクロブタンやフェロセニルシランなどの配位重合が可能である。メチレンシクロプロパン、ビニルシクロプロパン、ビニル基やメチレン基をもった環状カルバミン酸エステルなども、パラジウム錯体の助けを借りて開環重合を行う。

(参考文献) 高分子合成 山下雄也監修 東京電機大学出版 (1995)。有機合成のための触媒反応 103 檜山為次郎・野崎京子編 東京化学同人 (2004)。中山祐正・塩野毅 高分子加工 Vol. 55, pp. 17-26 (2006)。鈴木将人 高分子加工 Vol. 46, pp. 506-512 (1997)。

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

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のグラフト・ブロック共重合体の合成。生成ポリマーの生分解性の制御が自在に出来る重合法の確立。

・ 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のグラフト・ブロック共重合体の合成。

キーワード

開環重合、配位、金属錯体、触媒、生分解性高分子

(執筆者：鈴木 将人)