

## 大阪大学大学院基礎工学研究科

化学系専攻合成化学分野 畑田研究室



研究室紹介

畑田 耕一\*

Hatada Laboratory, Department of Chemistry,  
Faculty of Engineering Science, Osaka University

**Key Words**: 立体特異性リビング重合, 立体規則性ポリマー,  
均一ポリマー, NMR, クロマトグラフィー

## 1. はじめに

本研究室は、基礎工学部合成化学科開設の3年後、1964年に結城平明教授が阪大理学部から着任し、小佐井興一、畑田耕一をそれぞれ片山化学(株)とダイセル化学工業(株)より助手にむかえて発足した。その後太田浩二(1965年)、岡本佳男(1969年)が助手として加わり陣容が整った。

研究室発足当時は、Ziegler-Natta触媒の発見とそれともなう有機金属化学の新たな展開を契機として立体特異性重合の研究に内外の関心が高まって居り、また高分解能NMR装置がようやく普及段階に入った時期で、基礎工学部でもその当時としては最新鋭の100MHz測定装置が設置されたばかりであった。このような背景を反映して、研究の中心はアニオン重合による構造規制とその立体化学に置かれ、アニオン機構による新しい交互共重合体の合成、メタクリル酸メチルをはじめとする多くの $\alpha$ -置換

アクリル酸エステルのアニオン重合ならびに共重合とその立体特異性の発現機構の解明が行われた。これらの研究は、高分解能NMRの高度な利用と結びついて、立体規則性とNMR緩和時間との関連の研究ならびに重水素化モノマーを用いる重合機構の研究の二つの新しい研究面へと展開した。その研究の総合的成果は、さらに、メタクリル酸エステルの不斉選択重合ならびに不斉誘導重合に発展した。後者の重合で得られた一方向巻らせん構造を持つ光学活性ポリマー、ポリ(メタクリル酸トリフェニルメチル)は、ラセミ体の光学分割能を持つことが分かり、化学のみならず医学、薬学などの広い分野で極めて有効に利用されている。この間、小佐井興一は大阪電気通信大学(1967年)へ、太田浩二は日本PMC(株)(1979年)へ転出し、北山辰樹(1979年)が助手として加わった。

1981年、結城教授が定年退官された後、1982年筆者畑田が教授として研究室を引き継ぎ、岡本佳男が助教授に昇任(1982年)し、1985年右手浩一を助手に加えて新しい研究室が発足した。その後、岡本佳男が名古屋大学工学部に教授として転出し、1992年西浦崇文が新しく助手となった。

1996年4月大学院重点化の実現による改組で、化学系専攻合成化学分野合成化学講座に属する合成高分子化学領域の研究室となっている。また、改組にもなって北山辰樹は大学院専任の機能材料設計学講座の教授に昇任した。現在

\*Koichi HATADA  
1934年12月15日生  
昭和35年大阪大学大学院理学研究科有機化学専攻修了  
現在、大阪大学、基礎工学部、化学応用科学科、教授、理学博士、高分子化学  
TEL 06-850-6230  
FAX 06-841-0104  
E-Mail hatada@chem.es.  
osaka-u.ac.jp



の研究室の職員は、畑田耕一教授，右手浩一助教授，西浦崇文助手，矢野富美子技官(主任)であり，これにイタリアからの博士研究員1名，大学院後期課程2名，前期課程7名，学部6名の学生を加えて研究を行っている。

高分子科学は高分子の分子量，末端基，異種結合をも含めた化学構造，立体構造の精密な解析と制御なしには成り立ち得ない。当研究室の研究活動の中心は合成とキャラクタリゼーションの融合による高分子の精密構造制御であり，それにより創製された構造の明確なポリマーを用いて構造-物性・機能相関の解明を目指している。特に，一つの研究室で合成とキャラクタリゼーションの融合研究の行える研究グループは世界でも殆ど例がなく，立体特異性リビング重合の開発とそれによるいろいろな立体規則性高分子構造の構築，均一ポリマーの化学の創成，らせん状ポリマーの構造化学，オンラインGPC/NMRの開発を含むNMRによる高分子の精密構造解析に大きな成果を上げている。

## 2. 研究内容

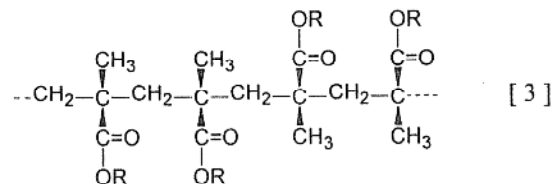
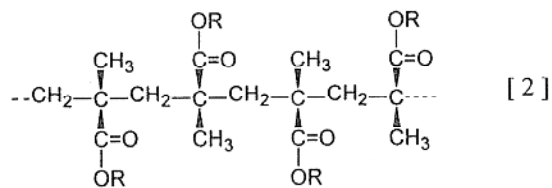
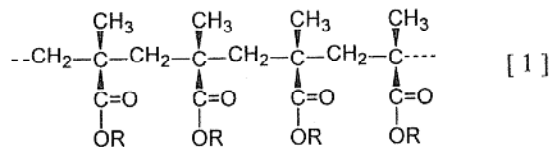
高分子物質の物性や機能は，ポリマー分子を構成するモノマー単位の種類だけでなく，ポリマー分子の分子量とその分布，モノマー単位の結合様式(立体規則性，異種結合，分岐，末端基の構造などの「一次構造」)によって大きく左右される。さらに，1本のポリマー鎖が形成する空間的形態(その一番単純で重要なものはらせん構造である)，ならびに複数のポリマー鎖の会合体や凝集構造などのいわゆる「高次構造」も，高分子物質の物性や機能に影響を与える重要な要素である。現代の高分子化学に与えられたもっとも基本的な課題は，このような多様な構造因子を精密に制御してポリマーをつくることである。

当研究室は，主としてアニオン重合法による精密構造制御の手法と高分解能NMR，X線回折法をはじめとする精密構造解析法に各種のクロマトグラフィーを利用した分離・分析技術を組み合わせて，一次構造から高次構造までが精密に規制されたポリマーの合成に取り組み着実に成果を上げてきた。このような精密に構造制

御されたポリマーを用いて高分子物質の特性と機能を分子レベルで理解し，その成果をもとに新規な機能を持つ高分子を生み出すのが最終目標である。以下に最近の研究成果の主なものを紹介する。

### (1) 立体特異性リビング重合

現在の高分子合成の発展の基礎となったのは，1952年チーグラール触媒の発見に始まる立体特異性重合の研究と1956年Szwarcにより始められたリビング重合の研究である。しかしながら，立体特異性重合による高分子の立体構造制御と，リビング重合による分子量制御とを同時に達成することは困難で，従来は2-ビニルピリジンのイソタクチックリビング重合など極く僅かな例が知られているのみであった。当研究室では，代表的な極性ビニルモノマーであるメタクリル酸エステル類の立体特異性リビング重合に成功し，イソタクチック体[1]だけでなく，シンジオタクチック体[2]，さらには，ヘテロタクチック体[3]を与えるリビング重合系を相次いで見出した。

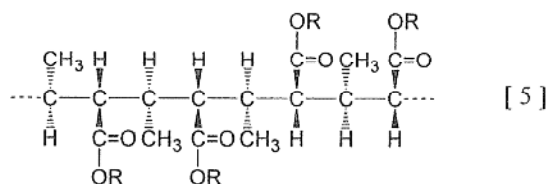
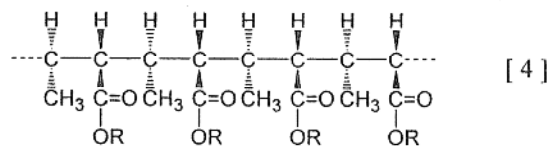


一般に，メタクリル酸エステルのアニオン重合では，モノマーのエステル基が副反応を受けやすいためにリビング重合が困難なうえ，極性溶媒中では，特にかさ高いエステルを除いて，立体規則性の高いポリマーが得られない。トルエンなどの非極性溶媒中でかさ高い有機リチウ

ム化合物あるいは有機マグネシウム化合物を開始剤に用いて重合を行うと、高度にイソタクチックなポリマーが得られるものの、重合活性種が単一とならないために、分子量の制御は困難であった。われわれは、これらの問題を解決するために、ポリマーあるいはオリゴマー中に含まれる開始剤断片などの微量成分をNMRで詳細に分析・定量し、この重合の反応機構に関する基礎的研究を行った。これらの知見に基づいて、重合における副反応の抑制と開始種の単一化に成功し、立体特異性リビング重合を実現することができた。すなわち、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ によるメタクリル酸エステルイソタクチックリビング重合、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li-R}_3\text{Al}$ によるシンジオタクチックリビング重合、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ とかさ高いアルミニウム化合物、たとえばビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)メチルアルミニウムによるヘテロタクチックリビング重合がそれである。

立体特異性リビング重合によって、マクロモノマーをはじめ末端に官能基を有する立体規則性ポリマーを合成することが可能になった。これらを原料に用いて、立体規則性のブロックポリマー、楕形ポリマー、星型ポリマーを新しく合成し、その構造と物性・機能との関連を調べつつある。

一方、メタクリル酸エステルの幾何異性体であるクロトン酸エステルの重合では、1つのモノマー単位に2つの立体異性を有するポリマー鎖が生成するために、立体規則性ポリマーを得るためにはより高度な立体規則性が要求される。最近、クロトン酸エステルのアニオン重合によって、 $\alpha$ 位のエステル基と $\beta$ 位のメチル基の立体配置がともにイソタクチックなトレオジオタクチックポリマー [4] や、ともにヘテロタクチック



クなジヘテロタクチックポリマー [5] を合成することに成功した。特に後者では相当長い連鎖にわたる立体構造の制御が実現したわけで、立体特異性重合の大きな進歩であるとともに新しいタイプの立体規則性ポリマーの物性・機能の研究にも期待が持たれるところである。

## (2) 均一ポリマーの科学

核酸やタンパク質などの分子量の均一な生体高分子とは異なり、合成高分子には分子量分布があるのがふつうである。したがって、合成高分子の構造や物性は平均値としてしか取り扱えず、常にあいまいさがつきまとう。

最近、われわれは、二酸化炭素などの超臨界流体を移動相に用いる超臨界クロマトグラフィー(SFC)を利用して、分子量分布のない「均一ポリマー」の単離とその構造ならびに物性の研究を進めている。前節で述べた立体特異性リビング重合でポリマーを合成すると、通常の場合で得られるもの比べて分子量分布のはるかに狭い立体規則性ポリマーが得られるが、それでもSFCで分析すると、相当数の同族体の混合物である。これを一本一本のピークごとに分離して、100量体(分子量10,070)までの立体規則性PMMAをそれぞれ単離することに成功した。

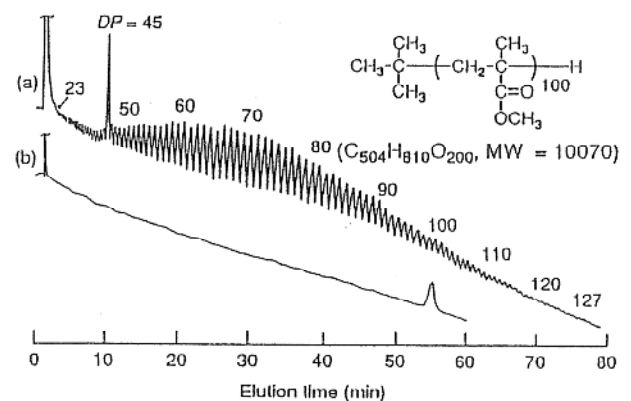


図1 超臨界流体クロマトグラフィー(SFC)による均一ポリマーの分別—MMAの $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ によるトルエン中 $-78^\circ\text{C}$ での重合で得たイソタクチックPMMA(平均重合度66.5,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.07$ )(a)と、これを分別して得た100重体(b)のSFCクロマトグラム

これらの均一ポリマーを用いて、融点やガラス転移温度など材料物性の重合度依存性の系統

的研究を行っている。立体規則性の均一ポリマーは高い結晶性を示し、条件によっては単結晶を与えるので、X線回折法などによってその結晶構造を従来にはない精度と信頼性で明らかにできる。また、均一ポリマーは、分子量測定をはじめとする種々の高分子分析に必要な標準物質として有用であり、高分子の精密構造解析の手法の開発とその発展に極めて有効に用いることができる。

イソタクチックPMMAとシンジオタクチックPMMAを特定の条件で混合すると、ステレオコンプレックスが生成する。分子量分布をもつポリマーがこのような会合体を形成すると、分子量分布はいっそう広がって構造研究が困難になるが、均一ポリマーを用いることによってそのような複雑さが解消し、研究が一段と進展した。たとえば、イソタクチックな50量体とシンジオタクチックな50量体をテトラヒドロフラン中で混合してGPC法により分子量を測定すると、100量体に相当するステレオコンプレックスの生成のみが確認された。この事実は、コンプレックス生成の初期過程ではイソタクチックPMMA 1分子とシンジオタクチックPMMA 1分子とが会合することを明確に示している。また、テトラヒドロフラン中でのコンプレックス形成に必要な最小の重合度は40～42の間であることがわかった。このような研究成果は均一ポリマーなしには得られないものである。

マクロモノマーやテレケリックポリマーなど末端に反応性基を有する均一PMMAを単離し、これを化学反応でつなぐと、均一ポリマクロモノマーや均一ブロックポリマー、均一星型ポリマーなど、さらに高分子量で形態の複雑な均一ポリマーが得られる。これらの電子顕微鏡による形態観察などによって、均一ポリマーを通して高分子の特質を明らかにしようとしている。イソタクチックとシンジオタクチックなPMMA連鎖からなる均一ステレオブロックPMMAはいくつかの形態の自己会合体となることが明らかとなっている。

### (3) らせん状ポリマーの構造化学

らせん構造は、直鎖状高分子の秩序構造とし

てはもっとも単純で基本的な構造である。らせんには右巻・左巻の区別(キラリティー)があり、それらは生命現象とも深いかわりをもつ。DNAやポリペプチドなどの生体高分子は、分子内水素結合によって安定な一方向巻らせんを形成している。

イソタクチックポリプロピレンなどの多くの合成高分子も、結晶中ではらせん構造をとることが知られている。しかし、溶液中でもらせん構造を保持する例は珍しく、先に述べたポリメタクリル酸トリフェニルメチルがその最初の合成例である。このポリマー鎖のらせん構造は溶液中でも非常に安定なので、不斉重合によって一方向巻らせん状ポリマーが得られる。

最近の均一オリゴマーを用いた研究から、イソタクチックなポリクロラールは、重合度4程度の鎖長の短いものでも溶液中でらせん構造を保持することが明らかになった。重合度が大きくなるにつれてらせんの安定性は増大し、7量体以上になると右巻らせんと左巻らせんを別々に単離することができる。また、クロラールオリゴマーのらせん構造がモノマー単位4個で1周期(4/1らせん)を形成する事実、らせんが溶液中で反転する際の活性化エネルギー、左右のらせんの自由エネルギー差などが単結晶のX線解析と溶液のNMRによって明らかになった。

同様にらせん構造をとることが知られているポリイソシアナートの均一ポリマーについても、その結晶構造、溶液中でのらせんの安定性と分子量との関連を調べつつある。また、D-体とL-体のポリ乳酸の均一ポリマーを単離して、左右のらせん状ポリマー鎖が形成するステレオコンプレックスについての研究を進めている。

### (4) 高分子の精密構造解析とオンライン

#### GPC/NMR システムの開発

これまで述べてきたような高分子の精密構造制御に関する研究を行うためには、その精密さのレベルに対応した高分子の構造・特性解析法が不可欠である。高分子は分子量が大きいいうえに、構造上の分布があるということに由来する複雑さと多様性を有する。

このように複雑で多様なポリマーの分子構造を調べるうえで、NMRは最も豊富で信頼性の

高い情報を与える分析法である。われわれは、NMRによるポリマーの立体規則性の定量、末端基解析、緩和時間測定に関する基礎研究を行う一方、もっとも簡単で汎用性の高い分子量測定法であるゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)と超伝導NMRを組み合わせた「オンラインGPC/NMR」システムを世界に先駆けて開発し、これを用いた高分子分析を行っている。従来、ポリマーの立体規則性や共重合組成など化学構造の分子量依存性を調べるためには多大な労力と時間を要していたが、GPC/NMR法を用いることにより豊富な情報が短時間で得られるようになった。これらの情報は重合機構について詳細な知見を与え、高分子の構造の精密な制御を可能にするものである。

### 3. 今後の展望

近年、高分子合成の研究分野では、精密重合の重要性が広く認識されており、アニオン重合以外にもカチオン重合、ラジカル重合、配位重合の各系で分子量制御の可能なリビング重合が見出されている。分子量の制御とともに立体規則性の制御についての関心も高まっているが、高度な立体規則性ポリマーを与えるリビング重合が達成された例はまだ数少ない。われわれは、今後も立体特異性リビング重合の分野で先導的な研究を継続していくことを1つの目標に置いている。また、現在得られているイソタクチックポリマーやシンジオタクチックポリマーには、わずかではあるが立体規則性の欠陥が含まれて

おり、それが結晶性などの物性に与える影響は無視できないと考えられる。100%の立体規則性をもつポリマーの合成は大きな挑戦であるが、数年以内にはある程度達成できる目処が立っている。一方、ヘテロタクチックポリマーやジタクチックポリマーなどの、より長周期にわたる立体規則性制御も、今後の重要なテーマの1つである。

現在の高分子科学では、合成高分子の1次構造に分布があることが構造と物性の研究を行う際の前提となっている。分子量などの一次構造に分布のない均一ポリマー試料が容易に得られるようになれば、高分子科学の新しい分野が開かれて、その飛躍的発展につながるものと期待される。SFCを用いたポリマーの単離における現時点での問題点は、重合度分別のプロセスにかなりの時間と労力を要することと、得られる均一ポリマーが少量(数十ミリグラム程度)なことである。現在、コンピュータ制御によるSFC分別の自動化に取り組んでおり、より大量の均一ポリマーを得ることが可能になりつつある。

一方、超伝導磁石の導入を契機にして、その感度、分解能、測定技術が飛躍的に向上したNMRを駆使して、ポリマー鎖の立体規則性や微量の異種結合の検出限界に迫るとともに、オンラインGPC/NMR法の一層の発展と普及を目指す研究をも含めてNMR技術による高分子分析の可能性の展開に向けての研究を続けるつもりである。

