

ラジカル重合研究のための電子スピン共鳴分光 (ESR) スペクトル測定法

— 事例1：定常状態ESR (SS ESR) の場合 —

市村真優 奈良教育大学大学院研究生
辰巳哲也 大阪府立平野高等学校
仲島浩紀 帝塚山中学校高等学校
梶原篤 奈良教育大学理科教育講座 (化学)

Technical Aspects of Measurements of Propagating Radicals in Radical Polymerizations using Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy

— Case 1: For the case of Steady-state ESR (SS ESR) —

ICHIMURA Mayu

(Graduate Researcher Department of Science Education, Nara University of Education)

TATSUMI Tetsuya

(Osaka Prefectural Hirano Senior High School)

NAKAJIMA Hiroki

(Tezukayama Junior & Senior High School)

KAJIWARA Atsushi

(Department of Science Education, Nara University of Education)

Abstract

Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopic studies directed at clarifying the fundamentals of radical polymerizations have been conducted. Optimization of measurement conditions allows direct detection of radicals in polymerization reactions and well-resolved ESR spectra can be obtained. The spectra provide information not only on the structure, properties, and concentration of radicals but also information on the initiating and propagating (oligomeric and polymeric) radicals in radical polymerizations. The key to the detection of well-resolved spectra in higher sensitivity, repeated optimization of the measurement conditions was essential. In this manuscript, we summarize a history of our efforts to obtain clear and well-resolved ESR spectra with commercially available spectrometer under repeated optimizations of various aspects of measurements. Interpretations of ESR spectra can clarify electronic structures of the radicals through analyses of hyperfine splitting constants.

キーワード：ラジカル重合, 成長ラジカル, 電子スピン
共鳴, ESR

Key Words: Radical Polymerization, Propagating
Radical, Electron Spin Resonance, ESR

1. はじめに

1.1. 化学反応とラジカル重合反応

化学は物質の変化を調べる学問で、中でも化学反応の全段階を調べることは化学者の興味関心の中心にある。一般に化学反応では出発物質の原料と最終生成物は¹H NMR, X線結晶構造解析などで詳細に調べることができるようになってきているが、反応の中間段階で生成すると考えられている反応活性種については、その反応性の高さや寿命の短さゆえにほとんど調べられていない。そのあまり研究が進んでいない反応の中間段階を詳細に調べたいというのが本研究の一つの動機である。

現代社会ではプラスチック材料が幅広く使われている。プラスチックの開発は20世紀の3大発明の一つともいわれ、人類の生活を根底から変革した。近年では廃棄プラスチックの問題が世界的な課題となっているものの、それまでのそしてこれからも人類に対する貢献は非常に大きいものがある。石油を原料にして大量生産できることから、植物、動物、昆虫など生物由来だった高価で貴重な繊維に変わる、だれもが簡単に手に入れることのできる素材となった。また、軽くて丈夫という特性を生かして、桶やバケツ、皿のような食器など身の回りのものから、自動車、飛行機など大きなものの構造材まで従来の陶器、磁器や木製や金属製の素材にとって代わってきた。そのプラスチック材料の中でも最も大量に作られているものが、ラジカル重合反応^{*1}によってつくられるプラスチックである。ラジカル重合では石油から作った小さな物質である単量体（モノマー）が反応によって連鎖的につながり、数万、数十万という大きな分子量を持つ巨大物質（多量体、ポリマー）となる。その反応の中間段階では、成長ラジカル^{*2}という反応性の高い活性種が生成すると考えられてきた。

1.2. 電子スピン共鳴分光 ESR

ラジカル重合反応については1950年代、60年代に集中的に研究が行われ、1990年代に入るともうだいたいのことはわかったという雰囲気になってきた。しかし、1990年代半ばに制御ラジカル重合法のアイデアが発表され、その後いくつかの制御法の開発の研究が飛躍的に進展した。その流れで今も基礎と応用の両面からラジカル重合による高分子合成の研究が進んでいる。制御ラジカル重合反応^{*3}については多くの研究者が取り組んでいるが、ラジカル^{*4}そのものを研究している研究者は非常に少ない。非常に少ないのには相当な理由がある。それは、反応中間体としてのラジカルが不安定で短寿命な種であり、じっくり観測する方法が少なくかつ観測が非常に難しいためである。しかし、ひとたび観測することができれば、さまざまな情報を得ることができる。角度を

変えて眺めれば、ラジカルは重要な反応中間体であるうえ、電子スピン共鳴（Electron Spin Resonance, ESR (Electron Paramagnetic Resonance, EPRともよばれる)) 分光というスペクトルによって直接観測できる数少ない反応活性種でもある⁽¹⁾。ESRはラジカルの構造、濃度、動的挙動、反応性、鎖長、前末端基効果、などなどさまざまな情報を提供することができる⁽²⁻⁶⁾。

1.3. ラジカル重合反応と ESR

ラジカル重合反応を体系的に研究したのはポール・J・フローリー（Paul John Flory 1910-1985）で、ラジカル重合反応が開始、成長、停止、連鎖移動などの素反応からなることを明らかにした⁽⁷⁾。高分子科学の理論と実験の両面からの研究の業績により1974年にノーベル化学賞を受賞した。ラジカル重合の素反応を図1に示す。ドット（・）がついた分子がラジカルを示す。

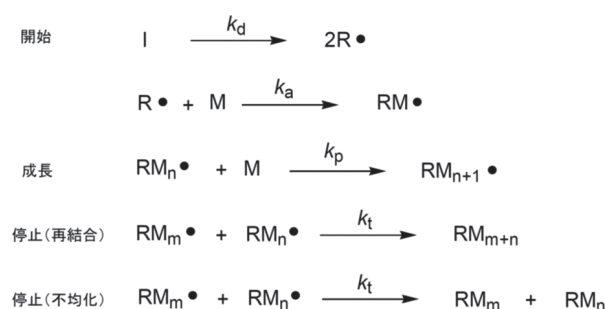


図1 ラジカル重合の素反応過程 I: 開始剤、R: 開始ラジカルのアルキル基、M: モノマー、Mn: モノマーがn個つながったもの、 k_d : 開始速度定数、 k_a : 付加速度定数、 k_p : 成長速度定数、 k_t : 停止速度定数、・はラジカルの不対電子を表す。

この図中のラジカル種はすべてESRで原理的には観測可能であるが、実際に観測されるようになってきたのはここ20年くらいのことである。フローリーが研究をしていた当時、成長ラジカルを直接観測する手段はなかったが、重合反応中のラジカル濃度は、生成するラジカルと消滅するラジカルの数が釣り合って定常状態になっていると考えると様々な実験結果がうまく説明できることから、定常状態仮説あるいは定常状態近似と呼ばれた。この仮説はその後、1980年代になって、当時大阪大学の蒲池幹治と日本電子株式会社の技術者による高感度ESR測定法の開発によって成長ラジカルのESRスペクトルが実際に測定され、実験的に証明された。

1.4. 奈良教育大学でのラジカル重合のESRによる研究

本研究室では奈良教育大学で20年以上にわたってラジカル重合の研究をESR分光計を用いて行ってきた。

奈良教育大学にはESR分光計が2台あり、いずれも順調に稼働している。そのうちの1台の装置の写真を図2に示す。ESRはマイクロ波分光法の一つで、マイクロ波を照射して測定するのでマイクロ波の発生装置がある。また、外部磁場をかけて測定するので、電磁石も備わっている。とくにラジカル重合中の成長ラジカルの観測においては世界最高水準の感度を誇っている。もっともよく行っているのは成長ラジカルなどのラジカルを観測するための定常状態のESRであるが、その他にも、通常のラジカル重合では観測できない高速の反応を観測するために、化学的に誘起された電子スピンの動的分極 (Chemically Induced Dynamic Electron spin Polarization, CIDEP) と呼ばれる現象を利用した時間分解ESR、ESRのセル中で電気化学反応の起こしてその状態を観測する電解ESR、100気圧、200気圧といった高圧下でのラジカルを観測できる高圧ESRなど種々のESR測定法を実施することを可能にして実施してきた。



図2 日本電子製JES-RE2X型電子スピン共鳴分光装置

本稿ではこれまで研究室で行ってきた研究の中から、一般に広く使われている定常状態ESRによるラジカル重合中の成長ラジカルの観測について、測定感度向上のためにやってきた様々な実験上の工夫についてその経緯と結果とを示したい。ラジカル重合のESRによる研究はESRスペクトルが観測された時点から始まるということがほとんどのため、どのようにして観測が可能になったのかというような工夫の積み重ねは研究論文の実験項にはあまりかかれぬ内容であるが、これこそが研究の中心であるともいえる。本研究室ではメーカーから配布された測定マニュアルに加えて研究室独自の測定マニュアルも作成している。マニュアルはそれぞれの測定方法に対し毎年のように更新しており、更新作業は卒業研究の課題の一部にもなっている。

2. 成長ラジカルをESRで観測するということ

ラジカル重合中の成長ラジカルは原理的にはESRで観測可能であるが、実際には観測は容易ではない^(2, 4, 5, 8-12)。様々な条件を最適化する必要があり、実際の測定は実験条件の最適化の繰り返しである。一般に成長ラジカルの定常濃度は 10^{-6} - 10^{-7} M程度で、ESRの検出限界である 10^{-8} Mに近い。そのうえ、成長ラジカルは化学種としては不安定で短寿命であるため、安定なラジカルや常磁性の金属錯体より測定が困難である。さらに、成長ラジカルはそれ自身が単独で存在するわけではなく、ラジカル重合が起こってはじめてその系中に生成する。実際の測定でも、試料管の中に開始剤とモノマーと溶媒とを入れて、加熱したり光照射したりしてラジカル重合を開始させて、試料管中で進行するラジカル重合反応をその場で条件を最適化して観測しなければならない。ESRとよく似た原理に基づく核磁気共鳴分光 (^1H NMR) では、よほど測定条件を間違わなければ、きれいなスペクトルでなくても何かは見えることが多い。しかし、ESRの場合は測定条件が最適化できていないと何も見えない。ただノイズだけが見える。現在、非常に高感度、高解像度で観測できるようになっている重合系でも、最初、取り組み始めたころにはほぼノイズしか見えない時期がながく続いた。図3にラジカル重合の反応のどの部分を観測しているのかの例を示す。ポリメタクリル酸エステルがメタクリル酸エステルの重合反応によってできることは高等学校の化学の教科書にも書いてある。その反応の真っ最中の段階をESRで測定している。

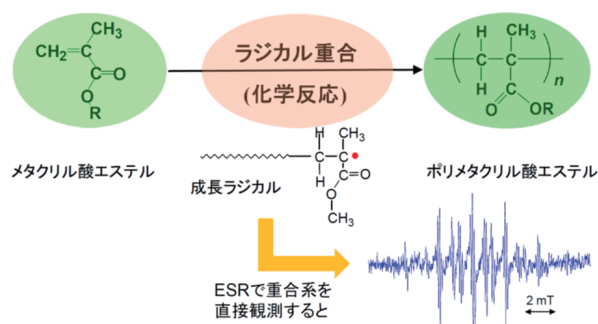


図3 ラジカル重合反応の途中段階で生成する成長ラジカルの観測

2.1. 様々な測定条件

ESRを測定するには様々な測定条件を最適化する必要がある。それは、試料調整、重厚開始方法、測定温度、マイクロ波の強度、測定磁場など多岐にわたる。本節では、その個々の条件について一つ一つ最適化の考え方について述べる。

2.2. 試料調整

測定に用いる試料は開始剤、モノマー、そしてしばしば溶媒が必要である。また、試料管の選択も重要である。

2.2.1. 開始剤

開始剤は一般によく使われるアゾ開始剤や、過酸化物、有機リン化合物であるアシルフォスフィンオキシドやアシルフォスフォネートを用いる。原理的にはどの開始剤を使ってもラジカル重合が起こり、成長ラジカルも観測されるはずであるが、それぞれ一長一短があり、測定系によって選択する必要がある。

アゾ開始剤も数多くの種類が市販されているが本研究でよく用いるのは2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (2,2'-Azobisisobutyronitrile, AIBN) と2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (Dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate, MAIB) である。いずれも脂溶性で、有機溶媒の反応系で用いる。過酸化物もいろいろと市販品があるが、よく用いるのは過酸化ジtertブチル (Di-tert-butyl peroxide, tBPO) である。アシルフォスフィンオキシドとしてはこれも市販の2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド (2,4,6-Trimethylbenzoyl Diphenyl phosphine Oxide, TMDPO) を用いることが多い。

開始剤濃度は実際に実験室で重合反応を行う際の濃度よりも少し高くしたほうがESRスペクトルは観測しやすいが、高くしすぎると副反応が起こったりしてうまく観測できないことが多い。はじめ少し高い濃度にしておいて、スペクトルが観測できたら徐々に開始剤濃度を下げていくと条件の最適化を行いやすいことが多い。開始剤の構造式と名称の一覧を図4に示す。

2.2.2. モノマー

ここでは例としてスチレン、メタクリル酸エステル、ジエン類を代表的なモノマーとしてそれぞれの成長ラジカルの観測の例について述べる。

スチレンのモノマーは誘電損失が小さく、また、重合によって生成するスチレンのポリマーがモノマーに溶けるので、モノマーは溶媒としての役割も果たすため溶媒なしで測定することもある。

メタクリル酸エステル類は常温常圧で液体または固体的場合が多く、また、モノマー自体の極性が大きいため、多くの場合、低極性の溶媒にとがして測定する。ジエン類の場合は沸点が低いことが時々問題になる。とくに1,3-ブタジエンの場合は常温常圧で気体なので溶媒に溶解して重合させるとうまくいくことが多い。例としてスチレン、メタクリル酸メチル、1,3-ブタジエンのそれぞれの成長ラジカルのESRスペクトルを図5-7に示す。図5-7中の構造式に示すように、成長ラジカルの末端のモノマーユニット中のすべてのプロトン核による超微細分裂

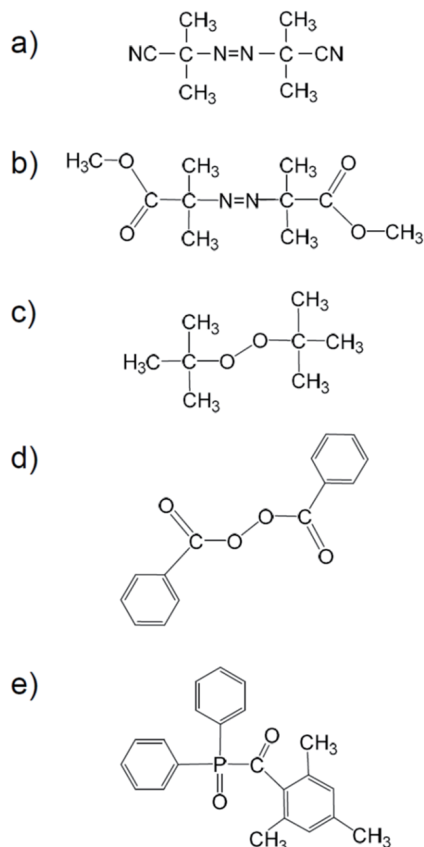


図4 種々のラジカル重合開始剤 a) 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (2,2'-Azobisisobutyronitrile, AIBN), b) (2,2'-Azobisisobutyronitrile, AIBN) と2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (Dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate, MAIB), c) 過酸化ジtertブチル (Di-tert-butyl peroxide, tBPO), d) 過酸化ジベンゾイル (Dibenzoyl peroxide), e) 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド (2,4,6-Trimethylbenzoyl Diphenyl phosphine Oxide, TMDPO)

定数が高精度で見積もられている。

2.2.3. 試料管

試料管の選択は測定の結果と密接に関連するので重要である。図5-7のスペクトルはすべて外径5 mm内径4 mmの円筒形の石英試料管で測定した。長さは10 cmほどで、そこに0.3 mLほどの試料溶液を入れて測定する。特に誘電損失の大きな試料を測定する場合には石英の平板セルを用いる。0.3 mmくらいの厚さの石英板 (4 mm × 40 mm) を2枚張り合わせたもので、板と板との間は0.1 mmくらいで、そこに試料溶液の液膜ができる。それくらい薄い試料溶液の場合は水溶液やアセトニトリル溶液など極性の大きな試料溶液でも測定可能である。平

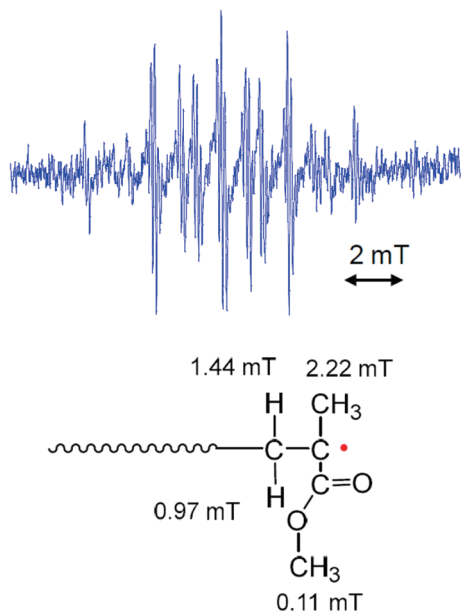


図5 メタクリル酸メチル(MMA)の成長ラジカルのESRスペクトル(トルエン中60°C)とその構造

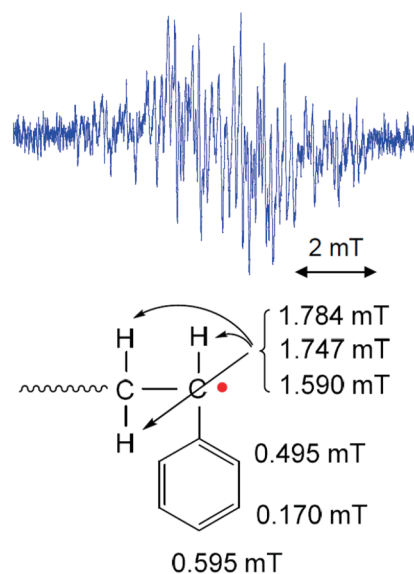


図6 スチレンの成長ラジカルのESRスペクトル(トルエン中5°C)とその構造

板セルはフローセルとして市販されている。

2.2.4. 空洞共振器 (cavity, キャビティ)

空洞共振器 (キャビティ) は、もっとも一般的に用いられているユニバーサルキャビティを用いる。以前は成長ラジカルの測定を目的として高感度キャビティ (TMモードキャビティ) が開発され、今も市販されているが、最近では特殊なキャビティを用いなくても、また特殊な試料管 (セル) を用いなくても高感度、高解像度の測定ができるようになってきている。

2.2.5. 脱気

溶液状態の試料を測定する場合、溶液に含まれる可能性のある酸素を取り除いておくことは測定を実施するうえで重要である。酸素はラジカルとしての性質を持ち、溶液中で発生したラジカルと反応する場合がある。脱気の方法としては、窒素やアルゴンなどの不活性な気体を通じる方法と、凍結脱気が主な方法である。厳密な速度論の研究をする場合には凍結脱気をするのが理想である。

2.3. 測定のための分光計の準備

試料溶液が準備できたら、次は測定に入る。測定は、Q-dipの調整、位相の調整、マイクロ波のエネルギー、測定範囲の磁場、磁場変調幅、time-constant、などの数値を調整したのちに行う。中でも重要なのがQ-dipを見つけることで、教科書⁽¹⁾には狭く深いディップ (窪み)

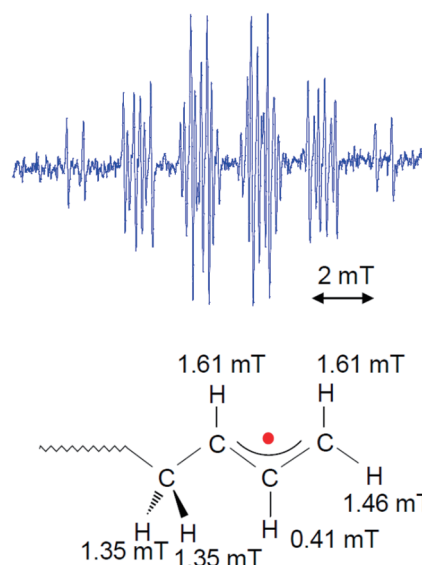


図7 1,3-ブタジエンの成長ラジカルのESRスペクトル(ベンゼン中5°C)とその構造

を見つけることが必要であるとあるが、常にそのような理想的な条件で測定できるわけではない。一方、Q-dipが見えない条件ではスペクトルは観測できない。Q値が大きければ大きいほど測定感度は向上する。ここの調整は測定上かなり大きな比重を占める部分である。メタクリル酸エステルのようにモノマーそのものが極性を持つ場合が多く、極性の低い溶媒、たとえばトルエンなどで薄めるとQは改善するが、その分発生するラジカルが少

なくなつて、見かけの感度が低下する。モノマーの比率を高めればラジカルは多く発生させられるが、Qが低下して、その結果感度も低下する。この両者がちょうどバランスする部分を見つけることが肝要である。

Q-dipが見えたら、位相を調整する。位相が調整できたら、マイクロ波の強度をたいていは1 mWに設定する。そして中心磁場と磁場範囲を決める。スペクトルの中心が取れるように中心磁場を設定する。また、磁場変調の値も設定する。この磁場変調の値は大きくするとS/N比 (signal/noise比) が向上するが、解像度は低下する。小さくすると解像度は向上するがその代わりにS/N比が低下して、ノイズが大きくなる。ここまで出来たら、バランスがほぼ真ん中あたりにあることと、Detector Currentが振り切れていないことを確認する。ここも丁寧に調整したほうが良い。しかも、ラジカル重合系を観測する場合、重合の進行とともに系の様子、特にポリマーの生成によって系の極性が変化することによって、このQ-dipの形も時々刻々と変化する。測定中はバランスをよく見ておいて、あまりにずれるようであれば、測定中に修正する必要がある場合もある。

2.4. 重合反応の開始

ここまで準備ができたら、重合反応を開始する。開始は加熱か光照射によって行う。熱開始は温度が徐々に変化することと適用できる範囲が狭いことが短所である。光照射による開始は、開始のタイミングを計りやすいことと、一度にたくさんのラジカルを発生させることができることから比較的観測しやすい長所がある。しかし、どちらを選ぶかは何を調べたいかによって変わってくる。本学の装置では光照射の効率を上げるために、光照射用のレンズの筒を5 mmほど長くした特注品を用いている。これによって、試料管の光が当たる範囲が縦に18 mmから21 mmへと広がった。このことは高効率化に寄与していると考えている。

2.5. 磁場の掃引

磁場を低磁場から高磁場へ掃引して測定を行う。その間、加熱か光照射あるいはその両方をしながら測定するので、試料管の中ではラジカル重合反応が進んでいる。掃引時間は通常は2分から30分くらいの間で行う。たいていは一回のみの掃引でスペクトルを記録し、積算は行わない。それにはいくつか理由があるが、「積算して見えるスペクトルは1回積算でも見える。」ことと積算を繰り返すとどうしても解像度がやや低くなってしまふことが大きな理由である。こうして成長ラジカルのESRスペクトルが観測できる。

2.6. 測定温度について

本学のESR分光計では測定温度を液体ヘリウム温度(4.2K) から+200℃まで変化させることができる。ラジカル重合系の観測には-100℃くらいから+150℃くらいの範囲で測定することが多い。測定温度を変えるとその変化がスペクトルに現れ、さまざまな情報が得られる。特に分子動力学に関する情報は成長ラジカルの性質を調べるのに非常に重要である。温度可変測定の結果の例を図8に示す。これはメタクリル酸*tert*ブチルの成長ラジカルのスペクトルである。温度が変化することにより、一部のスペクトル線の強度が変化していることが分かる。これは、末端のラジカルの部分の化学結合が振り子のように動いていて、温度とともにその振り子運動の速さが変化することによると解釈できる。その解釈に基づいて、末端の回転の活性化エネルギーが (21.1 ± 0.6) kJmol⁻¹であることも本研究室の研究で明らかにした⁽²⁾。

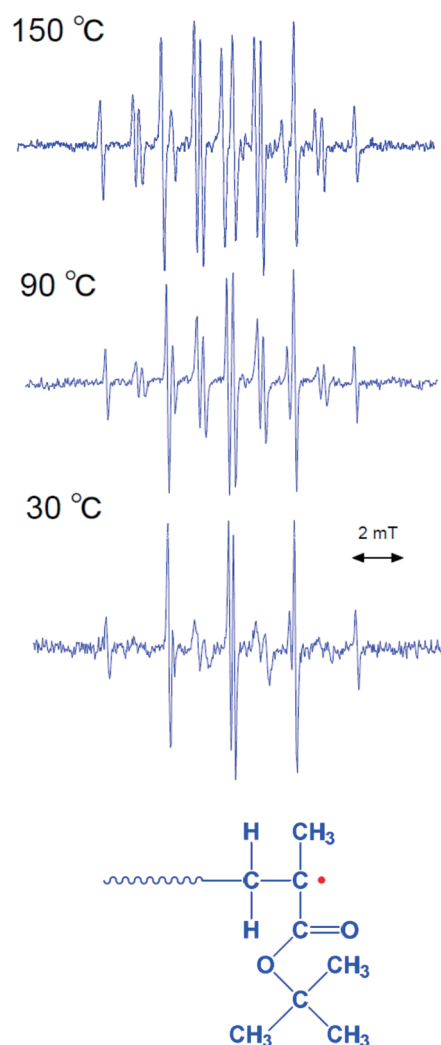


図8 メタクリル酸*tert*ブチルの成長ラジカルのスペクトルの温度変化とその構造

3. 高解像度スペクトルの測定

3.1. スペクトルの解像度

解像度の高いスペクトルを観測することは非常に重要である。例として解像度と分裂様式の異なるメタクリル酸メチル (Methyl Methacrylate, MMA) の成長ラジカルのスペクトルを図9に示す。MMAの成長ラジカルのスペクトルは顕著な温度依存性を示すので、同じ温度のスペクトルでの比較を示す。図9aは1980年代に蒲池らによってTMモードキャビティを用いて測定されたスペクトルである⁽¹⁰⁾。1980年代にこのスペクトルが観測されたときは、画期的であったが、解像度が不高いため、何本に分裂しているのかについて、その解釈とともに長く議論されてきた。測定条件によって13本に見えるときもあれば9本線に見えるときもあった。本来、12本または16本線ではないのか、という議論もあったが、当時16本線に見えるスペクトルは観測できていなかった。本稿で述べてきたように、測定条件の最適化を積み重ねてきた結果、図9bのような高解像度のスペクトルが得られるようになった。推定構造式に含まれるすべてのプロトン核による分裂が観測されている。しかし、このスペク

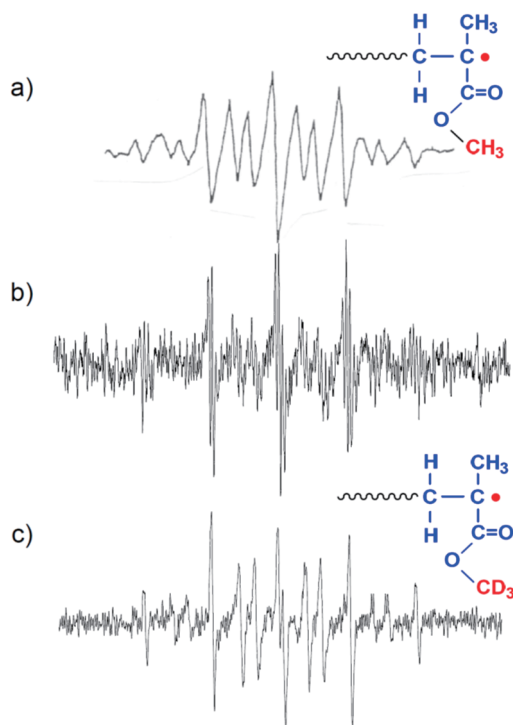


図9 メタクリル酸メチル (MMA) の成長ラジカルの ESRスペクトル すべて30°C a) 1980年代にTM-mode cavityで測定されたスペクトル b) 高解像度のスペクトル c) メタクリル酸のメチルエステルのメチル基のプロトンがすべて重水素に置き換えられたMMAモノマーの成長ラジカル

トルは複雑すぎてかえってわかりにくい。理論上は64本のスペクトル線に分裂していると考えられ、すべてのスペクトル線を同定するのは困難である。

その問題を解決するのは重水素化MMAの利用である。その成長ラジカルのスペクトルを図9cに示す。メチルエステルの水素を重水素に置き換えると超微細分裂定数が1/6の大きさになるので、線幅に含まれて、スペクトル線が単純化する。ここでやっと16本線であることが明確に分かる。

もう一つ、解像度向上の例を図10に示す。酢酸ビニルの成長ラジカルの例である。図10aが1980年代に蒲池らによってTMモードキャビティで測定されたスペクトルで、予想通りC_αのプロトンとC_βのプロトンの超微細分裂定数が同じような値で、結果として1:3:3:1の4本線が観測されている⁽¹⁰⁾。スペクトルが観測できない状態からここまで観測できるようになったことは画期的であった。

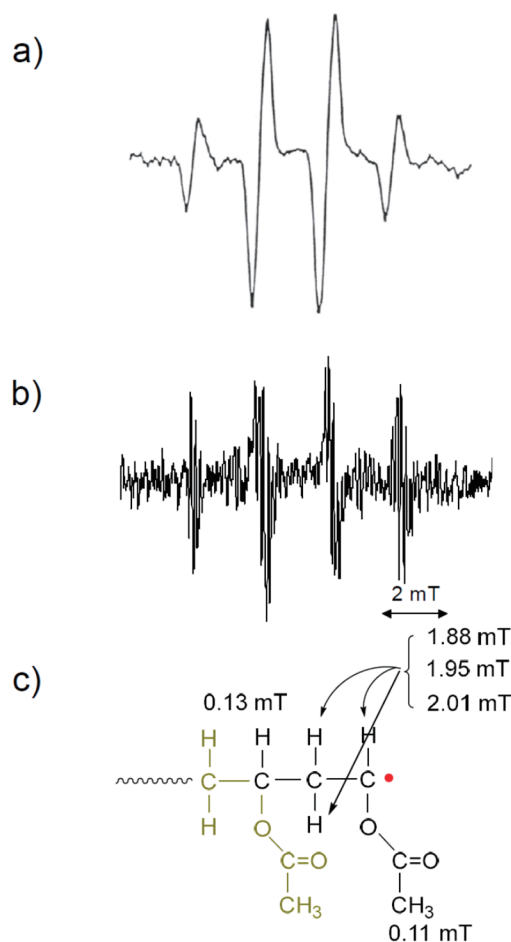


図10 酢酸ビニルの成長ラジカルのスペクトル a) TM-mode cavityによるスペクトル b) 高解像度のスペクトル c) 成長ラジカルの構造式と超微細分裂定数

近年は測定条件の最適化により、解像度はさらに上がっていて、酢酸のメチル基の3つのプロトン核による小さな1:3:3:1の分裂が見えているうえ、さらにスペクトル線が分裂していることが観測されている(図10b)。これは、成長ラジカルの成長末端の一つ前のモノマーユニットのプロトン核(成長ラジカルから見て γ の位置にあるプロトン核)による分裂であることが分かる(図10c)。この分裂まで観測できるのはビニルエステル類の成長ラジカルのスペクトルの特徴の一つである。

3.2. 成長ラジカルの定常濃度

スペクトルから成長ラジカルの定常濃度を見積ることができる。定常状態になっていることはスペクトル線の強度の時間変化を記録することで明確に示すことができる。スペクトルを2回積分してTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl Free Radical))のような安定ラジカルの濃度と比較することにより定常濃度の絶対値を求めることができる。MMAの場合は 10^{-6} から 10^{-7} M程度である。この値を用いて、ラジカル重合反応の反応速度論を議論することができる。この議論ができるようになったこともESRで成長ラジカルが観測できるようになったことの成果の一つである。

4. 実験項

電子スピン共鳴分光(ESR)スペクトルは日本電子JES-RE2X分光計とJES-X320分光計を用いて測定した。測定温度は日本電子DVT-2とDVT-5温度可変装置を用いて調整した。光照射はUSHIO UHD-500D超高压水銀ランプとUSHIO UHD-250D超高压水銀ランプを用いて行った。

モノマーは試薬会社から購入したものを精製して用いた。重水素化モノマー(メタクリル酸メチル- d_3 , Methyl- d_3 -methacrylate)はC-D-N Isotopes INC. から購入し、重合禁止剤をシリカゲルカラムを通して取り除いてから使用した。開始剤は試薬会社から購入したものをそのまま使用した。溶媒は蒸留・精製してから使用した。試料管は主に日本電子製外径5 mm、No. 193試料管を使用した。

5. おわりに

本稿で述べてきたように、一つ一つは小さな工夫の積み重ねであるが、それが集積されることによって他ではなかなか実現できない高感度、高解像度の測定ができるようになってきた。これは一朝一夕に実現したことではなく、20年以上にわたって、卒業研究や修士論文の研究

を行った学生や大学院生の努力に負うところも大きい。また、装置のメーカーである日本電子の技術者の皆さまに協力いただいたことも非常に大きいものがあった。また、本研究室で得られた結果に興味を持っていただき、ほかの実験の結果と比較して議論していただいた国内外の研究者の皆さまにも深く感謝している。

近年、制御ラジカル重合法の研究の進展により、基礎と応用の両面からラジカル重合による高分子合成の研究が進んでいる。多くの研究者が取り組んでいるが、ラジカルそのものを研究している研究者は非常に少ない。それはここまで述べてきた実験上の困難さ由来している部分が多い。しかし、それを乗り越えて直接観測することにより情報が得られると、さまざまな新しい議論を行うことができる。ラジカル反応だけでなく化学反応は一般に出発物質と生成物は明瞭であるが反応過程は不明確な場合が多い。ラジカルそのものの研究は従来明確でなかった反応経路の様子について明確な実験上の証拠の裏づけを与えようとするもので、このような研究が進むことによってラジカル重合化学だけでなく、より広く一般的なラジカル反応化学、ひいては化学反応全体の本質がより明らかになっていくものと考えている。

謝辞

共著者の大学院生だけでなく、研究室で卒業研究に取り組んだ多くの学生が少なからず寄与することによって全体の研究が成り立ってきた。ここに記して感謝したい。長年にわたって装置の維持管理や新しい測定法の開発で相談に乗っていただいている日本電子株式会社の技術者の皆さまにも深く感謝したい。

本稿で述べた専門用語のうち、いくつかの主要な用語の簡単な説明を以下に記す。

用語の説明

^{1*}ラジカル重合反応：プラスチック材料を合成する方法の一つ。石油化学工業の主要な化学反応で、現代社会で用いられているプラスチック材料のうち半分以上はラジカル重合反応で作られている。

^{2*}成長ラジカル：ラジカル重合反応の反応中に生成する反応活性種。

^{3*}制御ラジカル重合法：従来から知られているラジカル重合反応では、分子量や分子量の分布を制御することができなかった。1993年に、それまでラジカル重合禁止剤と考えられてきた、TEMPOを添加した系で110°C以上の高温にするとスチレンのラジカル重合を制御することができ、分子量が予測可能で、分子量分布が狭い高分子を合成する手法が報告された。これは、ニトロキシド媒介重合(Nitroxide Mediated Polymerization, NMP)と呼ばれる。その後、1995年に、これもそれまでラジ

カル重合禁止剤と考えられてきた2価の銅錯体の存在下で制御ラジカル重合が起こることが報告された。これは、原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) と呼ばれる。さらにその後、通常のラジカル重合系にRAFT試薬と呼ばれる添加剤を入れて重合を制御する、可逆的付加開裂連鎖移動重合 (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer, RAFT) と呼ばれる重合法が開発された。その後も、さらに研究は進み、いくつかの制御重合法が報告されている。

^{4*}ラジカル：1つ以上の不対電子を持つ分子または分子団。不対電子は常に電子対になろうとする性質を持つため、反応性が非常に高い。高等学校化学の教科書では有機ハロゲン化物の連鎖反応や光触媒の反応機構として説明される。ラジカルについては、文献 (13) も参照

文献

- (1) 山内 淳 磁気共鳴-ESR サイエンス社 (2006)
- (2) A. Kajiwara, K. Maeda, N. Kubo, and M. Kamachi, *Macromolecules*, 2003, 36, 526.
- (3) A. Kajiwara and K. Matyjaszewski, "Advanced ESR Methods in Polymer Research", John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2006, Chapter 5, pp. 101-132.
- (4) A. Kajiwara, *Pure App. Chem.* 2018, 90, 1237-1254.
- (5) A. Kajiwara, *Macromolecular Symposia*, 248, 2007, pp. 50-59.
- (6) A. Kajiwara, *Kobunshi Ronbunshu*, 2004, 61(4), 237-249.
- (7) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 1953.
- (8) B. Rånby and J. F. Rabek, *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer Verlag: Berlin Heidelberg, 1977
- (9) S. Schlick ed. *Advanced ESR Methods in Polymer Research*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2006.
- (10) M. Kamachi, *Adv. Polym. Sci.*, 1987, 82, 207-275.
- (11) M. Kamachi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 269.
- (12) H. Fischer, *Adv. Polym. Sci.*, 1968, 5, 463.
- (13) 梶原 篤, 化学と教育, 2023, 71, 384-387.

