

Living Radical Polymerization Guidebook:
Reaction Control for Materials Design

リビング ラジカル重合 ガイドブック

材料設計のための
反応制御

Akikazu Matsumoto
松本章一 [著]

「高性能材料」研究・開発の必須技術

高分子を思いどおりに
合成しよう!! 基礎から合成法まで徹底解説

- ・ゴム ・シーリング ・粘／接着剤 ・塗料／インク ・化粧品 ・保湿剤
- ・医療用材料 ・トライボロジー材 ・分解性ポリマー ・クリックケミストリー
- ・1分子サイエンス ・工業化／応用技術 ・環境問題

講談社

ISBN978-4-06-536955-5
C3043 ¥5500E

定価：本体5500円(税別)



KODANSHA



9784065369555



1923043055006

Living Radical Polymerization Guidebook:
Reaction Control for Materials Design

本書で扱うおもな

**リビング
ラジカル
重合**

ニトロキシド媒介ラジカル重合 (NMP) → 第4章

原子移動ラジカル重合 (ATRP) → 第5章

可逆的付加開裂型連鎖移動ラジカル重合 (RAFT重合) → 第6章

有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合 (TERP) → 第7章

ヨウ素移動重合 (ITP) → 第8章

有機触媒を用いるリビングラジカル重合 (RTCP/RCMP) → 第8章

炭素-金属結合の解離を利用するリビングラジカル重合 (OMRP) → 第9章

はじめに.....	iii
-----------	-----

第I編 ラジカル重合の基礎.....1

第1章 ラジカル反応の基礎.....2

1.1 ラジカル反応の利点.....	2
1.2 ラジカル反応の歴史.....	3
1.3 ラジカルの安定性.....	5
1.4 ラジカル反応の分類と特徴.....	7
1.5 ラジカル連鎖反応の制御.....	19
1.6 ラジカル反応の立体制御.....	24
参考文献.....	28

第2章 ラジカル重合の特徴と反応制御.....31

2.1 重合の分類と特徴.....	31
2.2 ラジカル重合の速度式と生成ポリマーの分子量.....	33
2.3 ラジカル重合の形態.....	35
2.4 ラジカル重合の開始.....	36
2.5 ラジカル重合の反応選択性.....	39
参考文献.....	53

第3章 リビング重合の発見とその後の展開.....54

3.1 リビングアニオン重合の発見.....	54
3.2 リビング重合の定義と特徴.....	56
3.3 さまざまなリビング重合の開発.....	58
3.4 リビングラジカル重合の開発.....	60
3.5 リビングラジカル重合の名称(呼称).....	67
参考文献.....	79

第II編 各種リビングラジカル重合の特徴 81

第4章 ニトロキシド媒介ラジカル重合 82

- 4.1 NMPの発見 82
- 4.2 NMPの反応制御 84
- 4.3 NMPの反応機構の解析 90
- 4.4 アルコキシアミンの合成 93
- 4.5 アルコキシアミンのラジカル解離速度 95
- 4.6 ポリマーの末端基構造の変換 99
- 4.7 NMPによるブロック共重合体の合成 100
- 4.8 NMPの工業化・応用技術 103
- 参考文献 105

第5章 原子移動ラジカル重合 107

- 5.1 ATRPの発見 107
- 5.2 ATRPの反応機構 109
- 5.3 さまざまな金属触媒を用いる重合反応制御 112
- 5.4 Cu触媒系の配位子設計 117
- 5.5 改良型ATRPの開発(触媒失活の抑制) 122
- 5.6 反応機構に関する論争 125
- 5.7 ATRPの工業化・応用技術 127
- 参考文献 130

第6章 可逆的付加開裂型連鎖移動ラジカル重合 133

- 6.1 可逆的付加開裂型の連鎖移動 133
- 6.2 RAFT重合の反応機構 135
- 6.3 RAFT剤の種類と特徴 140
- 6.4 RAFT重合の実用面での特徴 142
- 6.5 RAFT重合によるポリマー構造制御 144

6.6 RA

6.7 RA

参考文献

第7章 有機リビング

7.1 T

7.2 重

7.3 T

7.4 ラ

7.5 多

7.6 T

参考文献

第8章 ヨウリビング

8.1 ヨ

8.2 IT

8.3 可

8.4 可

8.5 IT

参考文献

第9章 炭素リビング

9.1 C

9.2 金

9.3 ニ

9.4 フ

参考文献

6.6	RAFT 重合の工業化・応用技術	147
6.7	RAFT 重合に関する書籍	147
	参考文献	149

第7章 有機テルル化合物を用いる リビングラジカル重合 150

7.1	TERP の反応機構と重合の特徴	150
7.2	重合制御剤の種類と構造	152
7.3	TERP によるポリマーの構造制御	153
7.4	ラジカル重合の反応機構解析への応用	158
7.5	多分岐ポリマーの構造制御と機能開拓への応用	160
7.6	TERP の工業化・応用技術	162
	参考文献	165

第8章 ヨウ素や有機触媒を用いる リビングラジカル重合 166

8.1	ヨウ素移動重合 (ITP) の発見	166
8.2	ITP の反応機構	167
8.3	可逆連鎖移動触媒重合 (RTCP)	171
8.4	可逆錯体形成媒介重合 (RCMP)	173
8.5	ITP と RTCP (RCMP) の工業利用	175
	参考文献	179

第9章 炭素—金属結合の解離を利用する リビングラジカル重合 181

9.1	OMRP の発見	181
9.2	金属ポルフィリン錯体を用いる重合制御	182
9.3	コバルトポルフィリン錯体を用いる OMRP	183
9.4	その他の OMRP の開発	187
	参考文献	190

第Ⅲ編 ポリマーの精密構造制御と材料設計 191

第10章 重合活性種の変換と外部因子による反応制御 192

- 10.1 逐次法による重合活性種の変換 192
- 10.2 単一反応系の重合活性種の逐次変換 193
- 10.3 リビングラジカル重合中の活性種変換 196
- 10.4 タンデム同時重合 198
- 10.5 光触媒によるリビングラジカル重合の制御 200
- 参考文献 205

第11章 ポリマーの精密配列制御 207

- 11.1 ポリマー材料設計の戦略 207
- 11.2 ポリマー材料の分類 209
- 11.3 共重合体の分類 210
- 11.4 配列構造の制御 213
- 11.5 1分子成長による精密配列制御 216
- 11.6 リビングラジカル重合の立体規則性制御 217
- 11.7 ルイス酸による反応制御 219
- 参考文献 223

第12章 高分子反応を利用したポリマー材料設計 226

- 12.1 高分子反応の特徴 226
- 12.2 ネットワークポリマーの材料設計 227
- 12.3 ラジカル解離平衡型の動的共有結合を用いる材料設計 231
- 12.4 クリック反応を用いるポリマー材料設計 235
- 参考文献 243

第13章

第14章

第15章

第13章 ポリマー構造制御による高機能材料の設計.....245

13.1 ポリマーブラシの合成と材料の機能化.....	245
13.2 金属・無機ナノ微粒子の表面修飾.....	248
13.3 両親媒性モノマーを利用した表面特性制御.....	250
13.4 水媒体不均一系リビングラジカル重合とポリマー微粒子.....	252
13.5 ポリマーコンジュゲート.....	257
参考文献.....	260

第14章 分解機能をプログラムしたポリマーの合成.....262

14.1 ポリマーの分解.....	262
14.2 ビニルポリマーの分解反応機構.....	263
14.3 解重合の精密制御.....	268
14.4 ポリマー主鎖への分解性ユニットの導入.....	271
参考文献.....	277

第15章 リビングラジカル重合を用いた ポリマー合成の実験.....279

15.1 ポリマーの精製.....	279
15.2 モノマーと開始剤の取り扱い.....	281
15.3 ラジカル重合の基本操作.....	283
15.4 ポリマー合成の実験例.....	284
【実験例1】メタクリル酸メチルのバルク重合.....	284
【実験例2】スチレンの懸濁重合.....	284
【実験例3】ルイス酸を用いる <i>N</i> -イソプロピルアクリルアミドの 立体特異性ラジカル重合.....	285
【実験例4】スチレンとメタクリル酸メチルのラジカル共重合と モノマー反応性比の決定.....	285
【実験例5】イニファーターを用いる光グラフト重合による ポリマーフィルムの表面修飾.....	286