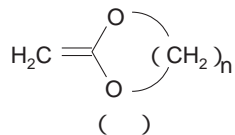


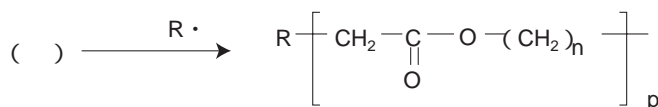
で分かったことであるが、半減期の長いラジカル種（トルエン中、100 において24時間）がラジカル開環重合に有効であることを知った。

有機化学、高分子合成化学の知識があれば、アリル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ）をもつモノマー（ ）は一般にラジカル重合しない。何も知らない者がわずかな期待をもって実験を行った結果である（アングラ実験）。後になってもっともらしく、二重結合をもつこと、開環異性化後、安定な結合をつくること、環ひずみエネルギーを開放すること、以上3つの条件を作業仮説として、数多くのモノマーを設計し、ラジカル開環重合の道を拓いてきた。思い出深いモノマー（ ）である。

電子供与性の大きい環状ケテンアセタール（ ）は水の求電子性によっても重合が進行するモノマーである。（ ）のカチオン重合性は著しく大



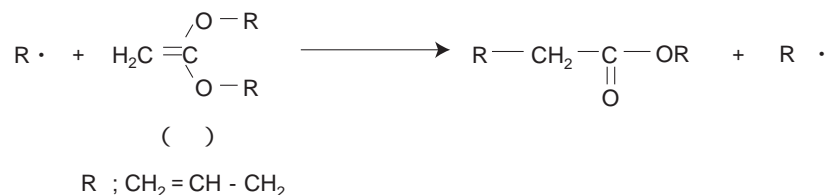
きいため、その合成には苦労する。たいていは蒸留中あるいは保存中に重合してしまうからである。くる日もくる日も（ ）の合成に悩まされ、中断したことも度々ある。あるとき、蒸留装置の表面をシランカップラー試薬で塩基性とし、保存にはアミン類（アンモニアやトリエチルアミンなど）を共存させれば有効であろうという単純な考えが浮かんだ。すぐに実行に移すと、面白いように（ ）の蒸留を行うことができ、保存できることがわかった。そのおかげで双性イオン重合やラジカル開環重合によるポリエステル合成を達成することができた。



独り言：わずかな期待である実験ならすぐ実行する（アングラ実験）
 ：直感-解析のプロセスをとらえ、ストーリーが書けるようにする
 ：明るさと粘り強さを身につけプラス思考をする

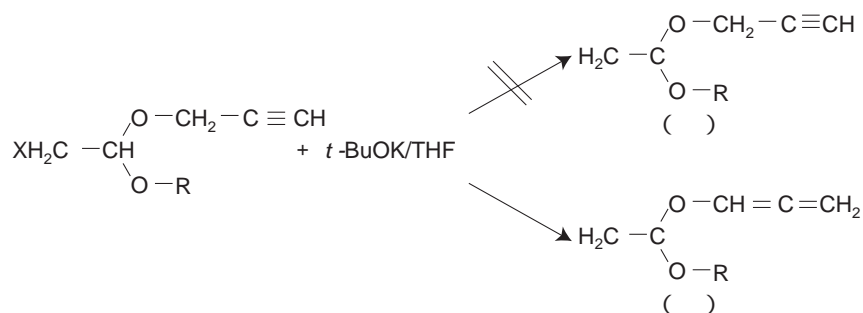
2．有機化学の無知から高分子合成へ

環状ケテンアセタール類のラジカル開環異性化反応について知った後、非環状ケテンアセタール類をラジカル重合の連鎖移動剤すなわち、あるラジカル種を別のラジカル種に変換する試薬としてとらえようとした。その中で、プロパギルラジカル（ $\text{CH}_2\text{-C}(\text{O-R})_2\cdot$ ）を発生することを検討しようと考えた。まず、モノマーの合成である。を単離することはできず、



IRスペクトルから $2,200\text{cm}^{-1}$ 付近にアレンに起因する吸収帯が観察された。有機化学の基本を知っていれば、の合成はしなかつたろう。なぜならこの反応は有機化学においては常識だからである。

すべてを取り払い、アレン類のラジカル重合、カチオン重合、双性イオン重合を展開した。現在も π -アリルニッケル系を触媒とするリビング重合が精力的に展開されている。



3．基本（教科書）にも宝がある

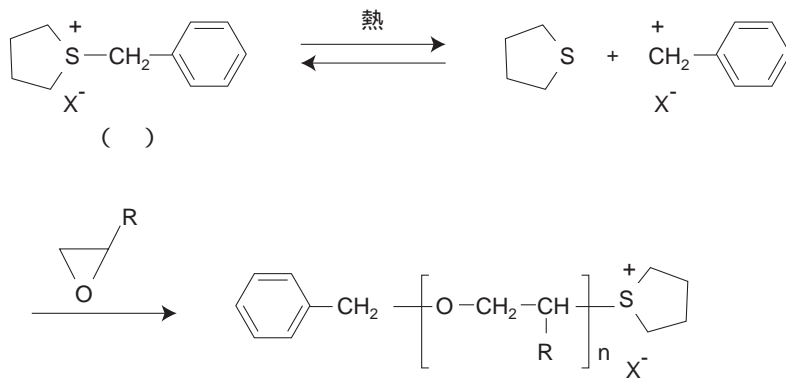
われわれの生きざまには以下のような三態があろう。

Living Sleeping Dead

大切なことはLiving Sleepingである。反応にもある外部刺激（熱，光）で、Sleeping したものをLivingに変換する潜在性（Latency）が重要である。合成化学において試薬が分解などでDeadしてしまうとあとが続かない。



今まで知られていた潜在性カチオン開始剤としてH⁺が発生するものがある。H⁺は代表的な求電子試薬であるが、もう少し一般化するにはR⁺の発生が必要である。最初の実験として以下に示すようなスルホニウム塩(VI)を開始剤として用いたエポキシドの開環重合を80℃において行ってみた。ここに示したような重合機構により重合反応が進行すれば、重合反



応にリビング性が観察されるはずである。重合後、測定室へ走りGPCを測定した。単分散のポリマーが得られていることを期待したが、幅広い分子量分布を有するポリマーが得られていることがわかった。後で考えてみると、比較的高温でのカチオン重合は連鎖移動反応が起こり、重合反応にLiving性を期待するなどんでもないことであった。無知(失敗)の恥ずかしさで穴に入りたい気持ちであった。これを機に、どうせ連鎖移動反応が起こるのであれば、多官能性モノマーへの応用を考え、多くのオニウム塩を設計し、有機化学的見地から構造-活性相関マップを作製し、新しいネットワークポリマー硬化剤の設計指針として確立できたことは幸運であった。

最後に実験屋としての体験から以下の提言を行いたいと思う。

1. 思いついたらすぐに実験する。
2. フラスコにchargeし反応したものはきちんとした観察と解析(機器分析)をする。
3. その結果の位置づけ(柔軟性が大切)を行う。
4. 最初からLuckyを求めず、Fortunateを求めよう。