

# 精密重縮合

山形大学大学院工学研究科 上田 充

## 1. はじめに

ポリマーの配列規制, 分子量, 分子量分布, 立体規則性および分岐構造の制御などを目的として, 精密重合に関する研究が精力的に展開されている。重縮合は連鎖重合であるラジカル重合やイオン重合とは異なり, 逐次反応であるので一次構造制御は可能である。例えば, シークエンスの揃った(定序性)縮合系高分子としてポリペプチドやポリヌクレオチドなどがあり, また分岐構造が制御されたポリマーとして dendrimer が挙げられる。これらの合成は, 保護-脱保護反応を伴う逐次合成で, 保護アミノ酸, 保護ヌクレオチドや dendron を1個もしくは1世代か, もしくは2つのオリゴマー間の反応で行われている。しかし, このような方法はポリマー合成に多段階を要し, また新たな合成反応の展開は生まれ難い。もしこの方法に代わる, すなわち, 一段で非対称モノマー間の重合により定序性ポリマーを得る重合方法が開発されれば, 縮合系高分子合成の分野に新たな展開が期待される。一方, 縮合系高分子合成では, 分子量分布は Flory の理論式に従い, 重合度の増大とともに広がり, 2 に近づく。従って, この基本概念を根本から打破し, 重縮合反応による単分散ポリマーの合成を可能にする重縮合法を開発することも重要な研究課題である。

そこで, 本講演では, 直接重縮合法により精密配列制御された(定序性)縮合系ポリマーを合成する方法と分子量分布の制御に関するこれまでの研究について紹介する。

## 2. 精密配列制御(定序性)されたポリマーの合成

### 2-1. 対称モノマーと非対称モノマーからの定序性ポリマーの合成<sup>1)</sup>

まず, 非常に簡単なモノマーの組み合わせである非対称モノマー XabX と対称モノマー YccY からの定序性ポリマーの合成を考える。その際に生成する diad 結合は -acca-, -accb-, -bccb- である。ここで -accb-, -bccb- は区別できない。そこで, 規則性を表す  $s$  (-accb- と並ぶ割合) を次のように定義する。

$$s = [accb] / ([acca] + [accb] + [bccb])$$

ここで, [accb] は -accb-, -bccb- 配列を含む。この系で生成するポリマーの典型配列は Fig. 1 のようになる。

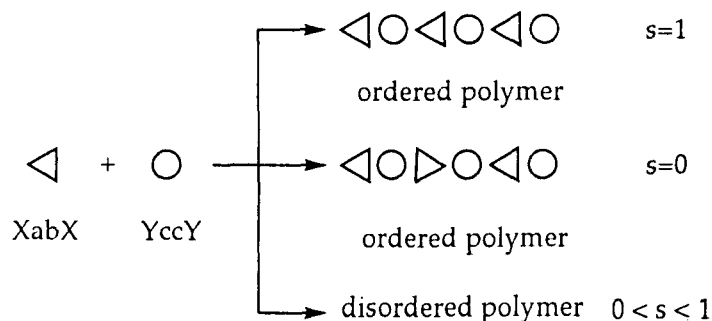
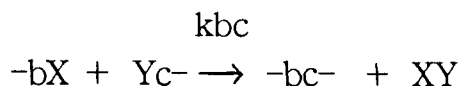
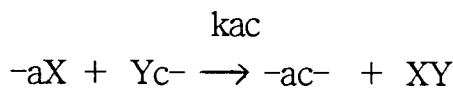


Fig. 1. Schematic representation of polymers with different values of  $s$ .

ここで、それぞれの反応速度比 (r) を次のように定義する。

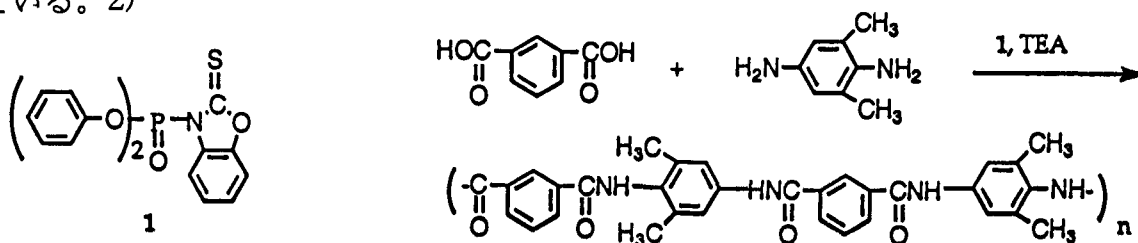


$$r = k_{bc}/k_{ac} \quad 0 < r < 1$$

### 2-1-1. 頭一頭または尾一尾定序性ポリマーの合成

XabXモノマーのYccYモノマーに対する反応性を $Xa \gg Xb$ とする。定序性ポリマーを得るには、まずYccYをXabXにゆっくり加え、半分加えた時点でXabXがすべてXbaccabXになるようにする。そうすれば残り半分のYccYを加えて新しく生成する結合は-bccb-のみであり、結果的に $s = 0$ の頭一頭または尾一尾の定序性ポリマーが得られる。

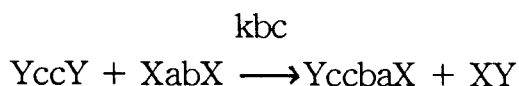
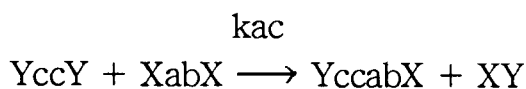
縮合剤(1)の存在下、アニリン誘導体と安息香酸の反応が検討され、2,6-ジメチルアニリンと安息香酸の反応速度比が $r = 0.01$ と求められた。この知見を基にイソフタル酸と2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミンの直接重縮合が行われ、 $s = 0$ のポリアミドが得られている。2)



同様に縮合剤(1)の存在下、アニリンとフェネチルアミンの安息香酸に対する反応性比が $r = 1 \times 10^{-5}$ と見積られ、2-(4-アミノフェニル)エチルアミンとイソフタル酸の重合により、 $s = 0$ のポリアミドが得られた。3)

### 2-1-2. 頭一尾型定序性ポリマーの合成

頭一尾構造( $s = 1$ )に近い定序性ポリマーを合成するには、さらに次の点を考慮する必要がある。対称モノマー(YccY)が非対称モノマー(XabX)と反応した時、



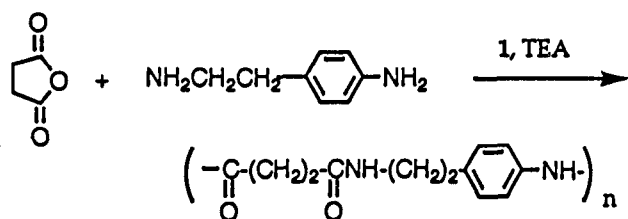
最初のYccYのcYの反応性と反応後に生じるYccabX, YccbaxXのcYの反応性が異なる場合が生じる。そこで、以下の式で定義される反応性比、 $g_a, g_b$ を導入する。

$$g_a = k_{cY, \text{second}}/k_{cY, \text{first}} (-aX), \quad g_b = k_{cY, \text{second}}/k_{cY, \text{first}} (-bX)$$

これらの反応性の変化は電子的、立体的要因によって引き起こされる。 $r = 0.01$ として、 $g_a, g_b$ を変えた場合、 $s$ がどのように変化するかをFig. 2に示した。

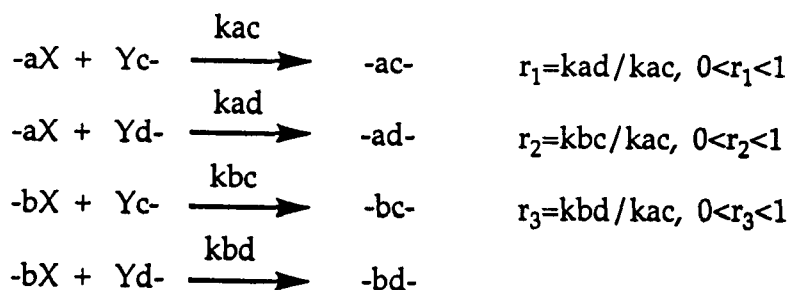
例えば、 $g_a = g_b = 0.067$ の時、 $YccY$ を  $XabX$ に加える速度を変えると  $s = 0.049$ から  $s = 0.864$ に変わる。  $s = 1$ に近い頭一尾ポリマーを合成するには、 $r \ll 1$ で  $g_a \ll 1$ の条件を満たすモノマーを選択し、一度に両モノマーを混ぜることが必要である。

この例として、対称モノマーにコハク酸無水物、非対称モノマーに2-(4-アミノフェニル)エチルアミンを用いる頭一尾型の定序性ポリアミド合成 ( $s = 1$ )が挙げられる。4)

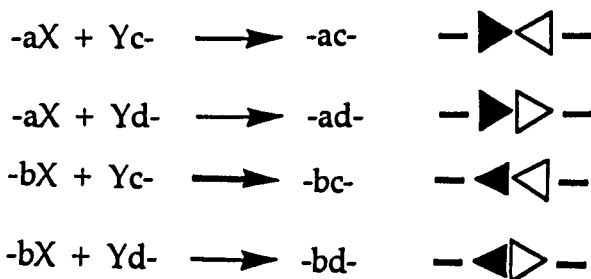


2-1-3. 2種の非対称モノマーからの定序性ポリマーの合成

2種の非対称モノマー( $XabX$ ,  $YcdY$ )からの定序性ポリマーの素反応を以下に示す。5)



ここで生成する diad の結合配列は、 $-ac-$ 、 $-ad-$ 、 $-bc-$ 、 $-bd-$ である。この系で生成するポリマーの配列は次のようになる。



二つのモノマーが同一方向に並ぶ確率を  $s$  とすると

$$s = ([bc] + [ad]) / ([ac] + [ad] + [bc] + [bd])$$

更に、二つのパラメーター  $s_1$ ,  $s_2$  を以下のように定義する。  $s_1$ ,  $s_2$  はそれぞれ二つの近接の  $-ab-$  単位、もしくは  $-cd-$  単位が同一方向に並ぶ確率を表す。

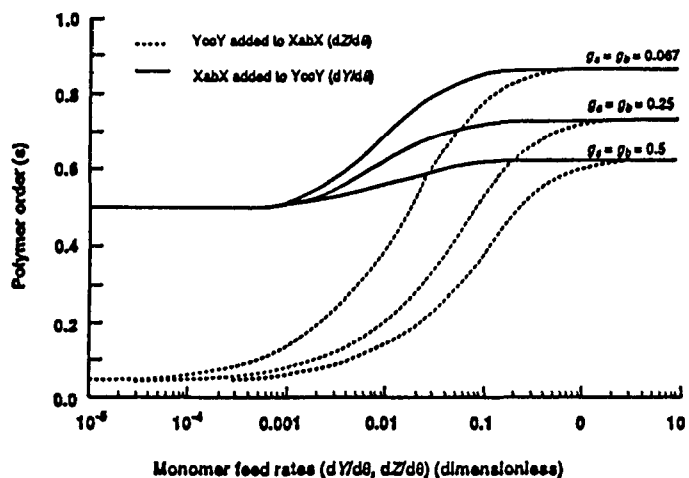


Fig. 2.  $s$  as a function of monomer feed rates  $dY/d\delta$  (when  $XabX$  is fed continuously) and  $dZ/d\delta$  (when  $YccY$  is fed continuously) for  $r = 0.01$ . The functional groups on the symmetric monomer  $YccY$  are dependent on each other, but show equal degrees of induction ( $g_a = g_b$ ).

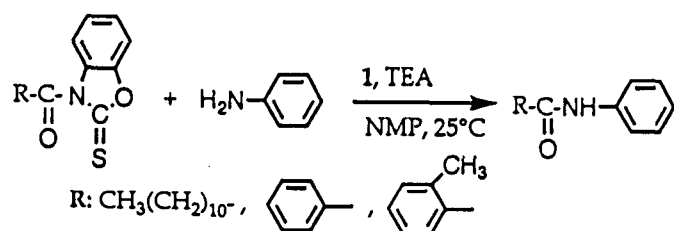
$$s_1 = ([acdb] + [adcb]) / ([acda] + [acdb] + [adcb] + [bcdcb])$$

$$s_2 = ([cabd] + [cbad]) / ([cabc] + [cabd] + [cbad] + [dabd])$$

$r_1=10^{-2}$ ,  $r_2=10^{-2}$ ,  $r_3=10^{-4}$ の時にsがどのように変化するかをFig.3に示した。これからランダムポリマーを合成することが難しいことがわかる。

最も得易いポリマー、 $-bacd-$ の合成を考える。 $r_1, r_2$ 共に0.01より小さくすると、最初に生成する中間体はXbacdYであり、これがさらに重合すると定序性ポリマーが得られる。この例として以下の重合が報告されている。

これまで活性アシル中間体として、カルボン酸-リン酸混合酸無水物,  $[RCOOPO(OAr)_2]$ を用いられてきたが、求核剤に対する選択性を上げるためには反応性の劣る別の活性アシル中間体を考える必要がある。そこで、新しい活性アシル中間体の検討が行われ、下記の活性アミドが選ばれた。この化合物は $[RCOOPO(OAr)_2]$ と縮合剤(1)の脱離基である2-メルカプトベンゾオキサゾールとの反応で生成する。脂肪族と芳香族カルボン酸から誘導される以下の活性アミドとアニリンとのアミド化反応に200倍程の差があることが見いだされた。



縮合剤(1)の存在下、非対称モノマーとして一対のジカルボン酸、2,5-ジメチルテレフタル酸と4,4'-(オキシジ-p-フェニレン)ジブタン酸、他の非対称モノマーとして、4-アミノベンゾヒドラジドのOne-Pot重合法により定序性ポリマーが得られた。(6)

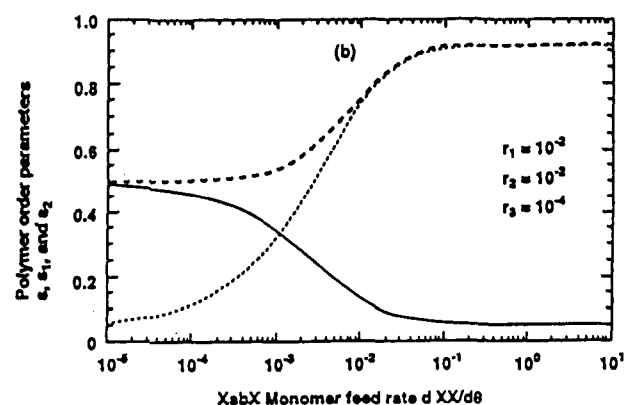
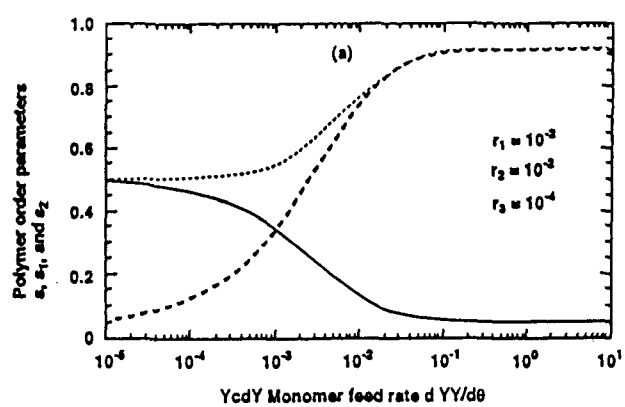
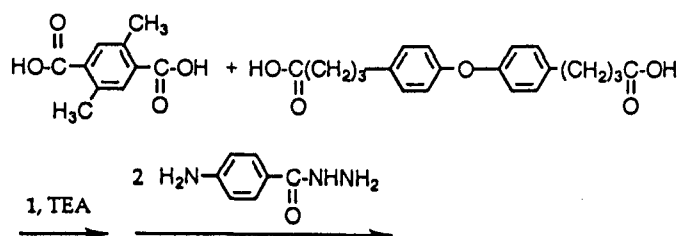
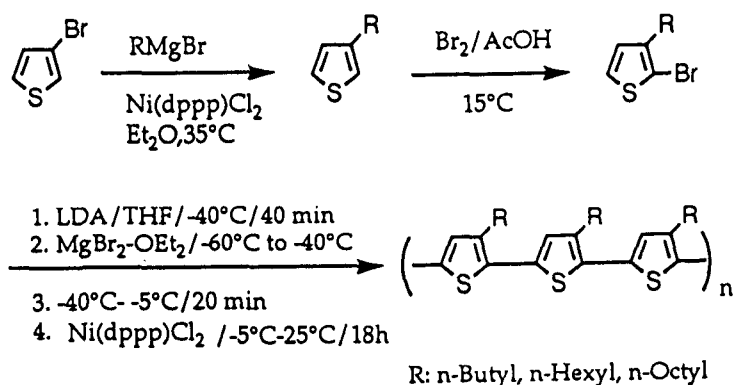


Fig. 3. Polymer order parameters  $s$  (—),  $s_1$  (---) and  $s_2$  (.....) as a function of the monomer feed rate for the XabX + YcdY system with  $r_1=10^{-2}$ ,  $r_2=10^{-2}$ ,  $r_3=10^{-4}$  and  $X_n=100$ . (a) YcdY added to XabX ( $d YY/d\theta$ ) and (b) XabX added to YcdY ( $d XX/d\theta$ )

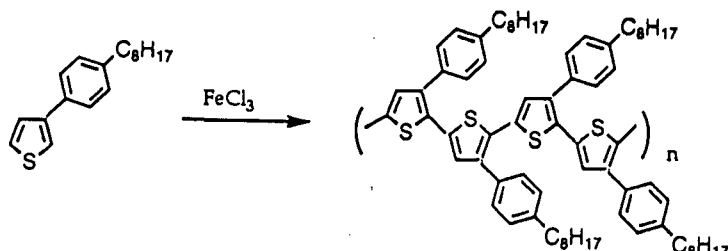


## 2-2. 位置選択的重縮合

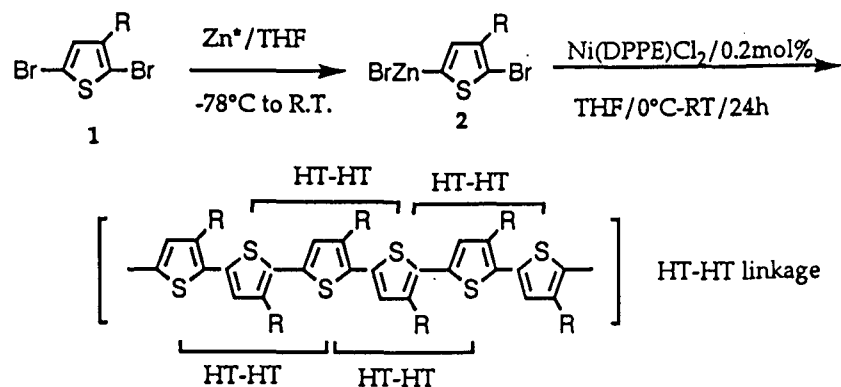
導電性ポリマー、非線形光学ポリマー、エレクトロルミネッセンス材料として、ポリチオフェンの合成が活発に行われている。ポリチオフェンは溶解性が悪いので、その向上のため、一般に3-位にアルキル鎖を導入した非対称チオフェン誘導体がモノマーとして用いられている。最近、これらの非対称チオフェンの位置選択的重合が報告されている。McCulloughらは以下に示すモノマーのクロスカップリング重合により、93-97%の頭-尾結合を有するポリチオフェンを得ている。(10)



モノマーの構造は限定されるが、3-(4-オクチルフェニル)チオフェンの酸化カップリング重合を徐々に塩化鉄を加える方法で行うと、95%程度の頭-尾結合を有するポリチオフェンが得られる。(11)

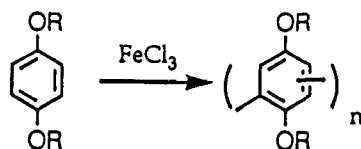


Riekeらは2,5-ジブromo-3-アルキルチオフェンの選択的な亜鉛の挿入反応、引き続きニッケル触媒を用いるカップリング反応により、98%の頭-尾結合を有するポリチオフェンの合成に成功している。(12)

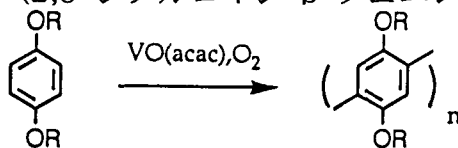


芳香族ポリマーの原点はポリフェニレンの合成であり、多くの合成方法が提案されている。その中で、ベンゼン環同士の脱水素カップリング反応が一番重要で簡便な合成方

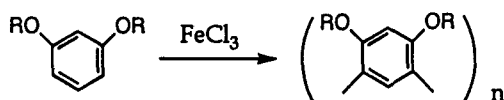
法である。しかし、これまでの脱水素カップリング反応を利用したポリフェニレン合成では、得られたポリマーの構造が明確でなく、また低分子量体である。最近、2,5-ジアルコキシベンゼンの重合は酸化剤兼ルイス酸としての塩化鉄(FeCl<sub>3</sub>)存在下に容易に進行し、高分子量のポリフェニレンを与えることが見いだされた。しかし、得られたポリマーは*m*-,*p*-異性体の混合物である。13)



ところが、塩化鉄の代わりに触媒量のバナジル錯体/酸素系を用いると上記の重合は位置選択的に進行し、ポリ(2,5-ジアルコキシ-*p*-フェニレン)を与える。14)

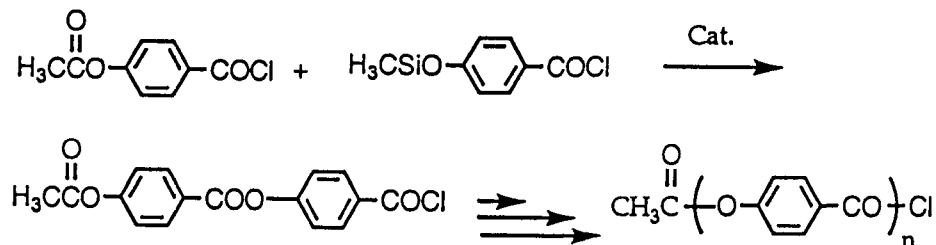


一方、1,3-ジアルコキシベンゼンの重合では、FeCl<sub>3</sub>を用いても位置選択的な重合が進行して、ポリ(4,6-ジアルコキシ-1,3-フェニレン)が生成する。15)

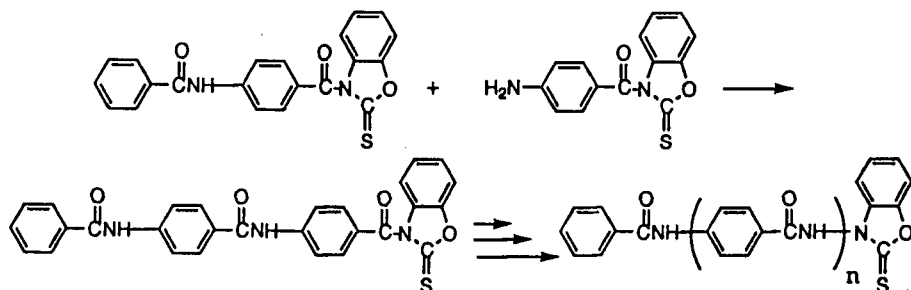


### 3. 分子量分布の制御

縮合系高分子合成では、分子量の規制は仕込モノマーのモル比を変えたり、単官能性化合物の添加により行われる。一方、分子量分布の制御に関する研究はこれまでほとんどなされていなかったが、最近、重縮合反応にリビング重合の概念を取り入れ、分子量分布の制御を試みた報告が出された。17) すなわち、開始剤として、*p*-アセトキシ安息香酸クロリドを用いて、モノマーの*p*-トリメチルシリルオキシ安息香酸クロリドを連鎖的に重合させる試みである。電子吸引性の置換基を有する開始剤の塩化物は電子供与性の置換基を有するモノマーより求核性は高い。開始剤がモノマーを求核攻撃するとトリメチルシリルクロリドが脱離し、エステル結合が生成する。この化合物の求核性は開始剤と変わらないので、モノマーと反応する。16) 現在のところ、予想通りの結果は出していない。



また、*p*-アミノ安息香酸の活性アミドをモノマーに下記のような重合も検討されている。この場合は*p*-アミノ安息香酸の活性アミドの自己重縮合反応が一部起こり、やはり分子量分布の制御には至っていない。17)



#### 4. おわりに

以上紹介してきたように、重合場でモノマーの活性化を行い、対称モノマー、非対称モノマー間の重縮合反応による精密配列制御されたポリマーの合成は着実に進歩している。今後は構造異性の研究の見地から、モノマーの官能基の反応性を利用したより広範なポリマー合成に展開を計る必要がある。また、芳香族モノマーの位置選択的重合は工業的に重要な材料合成方法として認識され始めたので、モノマーの反応性と構造、重合を円滑に進める触媒の研究が一段と活発になるだろう。一方、分子量分布制御の研究は始まったばかりであるが、最近のリビングラジカル重合の研究と同様に概念が提案されているので、多くの研究者の結集により、その課題が比較的早く実現されると予想される。

#### 文献

- 1) a) F.T.Gentle, U.W.Suter: *Comprehensive Polymer Science*, G.Allens, J.C.Bevington Ed: Pergamon Press (1989) Vol.5, p-97. b) 上田 充: *高分子*, 42, 911 (1993). c) 今井 淑夫, 上田 充: *精密重合*, 日本化学会編, 学会出版センター, (1993) p-85. d) 上田 充: *高分子の合成と反応(2)*, 高分子学会編, 共立出版, (1991) p-183. e) 上田 充: *高分子の合成・反応(2)*, 高分子学会編, 共立出版, (1996) p-387.
- 2) M.Ueda, M.Kakuta, T.Morosumi, R.Sato, *Polym. J.*, 23, 167 (1991). 3) M.Ueda, M.Morosumi, M.Kakuta, *Polym. J.*, 23, 1151 (1991). 4) M.Ueda, M.Morishima, M.Kakuta, J.Sugiyama, *Macromolecules*, 25, 6580 (1992). 5) F.T.Gentle, U.W.Suter, *Makromol. Chem.*, 192, 663 (1991). 6) M.Ueda, A.Takabayashi, H.Seino, *Macromolecules*, 30, 363 (1997). 7) M.Ueda, T.Okada, *Macromolecules*, 27, 3449 (1994). 8) M.Ueda, H.Sugiyama, *Macromolecules*, 27, 240 (1994). 9) M.Ueda, T.Okada, "Step-Growth Polymers for High-Performance Materials" J.L.Hedrick, J.W.Labadie (Ed), A. C. S. Symp. 624, 442 (1996). 10) R.D.McCullough, R.D.Lowe, M.Jayaraman, D.L.Anderson, *J. Org. Chem.*, 58, 904 (1993). 11) M.R.Anderson, D.Selse, M.Berggren, H.Jarvinen, T.Hjertberg, *Macromolecules*, 27, 6503 (1994). 12) a) T-A.Chen, X.Wu, R.D.Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 233 (1995). b) X.Wu T-A.Chen, R.D.Rieke, *Macromolecules*, 29, 7671 (1996). 13) M.Ueda, T.Abe, H.Awano, *Macromolecules*, 25, 5125 (1992). 14) T.Okada, T.Ogata, M.Ueda, *Macromolecules*, 29, 7645 (1996). 15) T.Okada, N.Fujiwara, T.Ogata, O.Haba, M.Ueda, *J. Polym. Sci., Part-A, Polym. Chem.*, 35, 2259 (1997). 16) T.Yokozawa, S.Horio, *Polym. J.*, 28, 633 (1996). 17) 未発表