重縮合 —最近の進展—

過去5年間の重縮合系高分子合成の進歩について、重合触媒、分子量および分子量分布の精密制御方法、重縮合反応で生成するポリマーのトポロジー、新規な縮合系高分子のアプローチとしての多重水素結合からなる熱可逆性ポリマーの合成、デンドリマーの簡便な合成に焦点を絞って紹介した。

上 田 充

1. はじめに

21世紀の到来とともに、重縮合分野の研究に新しい展開を感じさせる報告が矢継ぎ早になされ始めた。すなわち、これまでの Carothers や Flory の理論式に従った合成の範疇を超える重合例や重縮合を促す触媒の報告である。これらの研究は重縮合の分野の新たな切り口としてたいへん興味深い。そこで、本稿ではこれらの重合に焦点をあてて紹介する。これらの研究例を通じてこの分野の研究の新しい展開を感じていただきたい。なお、非等モルのモノマー仕込みからの高分子量ポリマーの合成はすでに本誌で紹介されているので、そちらを参照されたい¹⁾。

2. ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート用触媒

芳香族系ポリアミドは融点が高く、また芳香族ジアミンの低い求核性のため熔融重合を適用することが難しい。したがって、酸塩化物のような活性ジカルボン酸誘導体とジアミンの溶液重合や縮合剤を用いた重合が適用されている。この合成をアトムエコノミカルに行うには活性なカルボン酸誘導体を重合系内で生成させ、重合反応を促進させる触媒を見いだす必要がある。最近、3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸を触媒に用いることにより、テレフタル酸と *p*-フェニレンジアミンの高温溶液重合 (300°C) によりポ

リ (*p*-フェニレンテレフタルアミド) が得られている^{2), 3)}。

この重合の活性アシル中間体はカルボン酸ホウ酸無水物と考えられている。

脂肪族系ポリエステルは一般的に、触媒存在下、脂肪族ジカルボン酸と過剰のジオールの熔融重合を減圧条件で行うことで得られる。よりアトムエコノミカルなポリエステル合成は等モルのジカルボン酸とジオールを用い、より微量の触媒でしかも常圧で行うことである^{4), 5)}。最近、生分解性ポリエステルであるポリ(ブチレンサクシネート) が等モルのコハク酸とブタンジオールの重合により効率的に合成できることが報告された。重合は数 ppm のジスタノキサン触媒存在下、常圧下、ポリマーを溶解しないデカリン中、共沸で水を除去することで進行し、数平均分子量が 10 万を超えるポリエステルが得られている⁶⁾。

UEDA, Mitsuru 東京工業大学大学院理工学研究科 (152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 H-120)・教授、工学博士。1972年千葉大学大学院工学研究科修士課程修了。専門は高分子合成。

Recent Progress in Synthesis of Condensation Polymers

汎用エンジニアリングプラスチックであるポリカーボネート (PC) はホスゲンとビスフェノール A の重縮合によって生産されている。しかし、よりアトムエコノミカルな方法で PC を合成する方法の開発が望まれている。その方法のひとつである、一酸化炭素をカルボニル源とする PC の合

成法はこれまで多くの研究者によって検討されてきたが、触媒の活性が低く、高分子量 PC は得られていなかった。最近、Pd-カルベン錯体を触媒に用いるとビスフェノール A の酸化的カルボニル化が効率的に進行し、重量平均分子量で 24,000 の PC が生成することが報告された⁷⁾。

3. 分子量および分子量分布の精密制御

一般に重縮合における生成ポリマーの分子量分布は Flory の理論式に従い、重合の進行とともに広がり、理論的に 2 に近づくことが知られている。 $M_w/M_n = 1 + p$ (p : 反応度) これは重縮合反応が逐次的に進行するためである。そのために重縮合において、リビング重合に見られるような単分散ポリマーの合成に関してほとんど報告されていなかったが、重縮合反応にリビング重合の概念を取り入れ、すなわち、重合を成長末端とモノマー間で進行させ、分子量および分子量分布の制御に成功した報告が出されている^{8)~16)}。これらの連鎖重縮合の詳細は総論論文¹⁷⁾を参照されたい。

モノマー **1** は単独重合しにくい。この重合系に Grignard 試薬を加えると **1** のアミノ基からプロトンが引き抜かれた中間体 **2** を生成する。この中間体の活性アミドは、窒素陰イオンの強い電子供与性により共鳴安定化し、単独重合は起こりにくい。これに、開始剤の *p*-ニトロ安息香酸クロリドを添加すると、**2** との反応生成物アミド-活性アミド **3** を与える。この **3** は *p* 位のアミド基の電子供与性が弱いので求核剤と通常の反応性を示し、中間体 **2** と反応を繰り返す。

重合結果を図 1 に示した。分子量は重合時間に対して、直線的に増大し、さらに得られるポリアミドの分子量はモノマー/開始剤のモル比から計算される分子量と良い一致を示す。また、得られるポリアミドの分子量分子量分布は 1.1 と非常に狭いまでである。そこでは成長末端の官能基の反応性をモノマーの官能基の反応性に比べて非常に高くする分子設計が必要であった。最近、この考えと異なった観点からの報告、すなわち、1-ブロモ-3-ヘキシル-5-ヨードチオフェンのカップリング重合により分子量分布の制御されたポリ(3-アルキルチオフェン)合成が報告された^{18)~20)}。

この重合では下式に示すように成長末端にニッケル触媒

図 1 $[M]_0/[I]_0$ に対する M_n と M_w/M_n

が存在して、成長末端とモノマーのカップリングで重合が進行すると考えられ、連鎖的重縮合のより広範な展開を示唆させる^{21), 22)}。

4. 重縮合反応で生成するポリマーは線状か？

Carothers の重合度 (DP: Degree of Polymerization) と反応度 (p : Extent of Reaction) の関係は式 $DP = 1/(1-p)$ で表される。したがって、重縮合反応では p が限りなく 1 に近づくと非常に重合度の大きな線状の高分子を与えると教科書には記述され、環化反応は副反応として取り扱われてきた、ところが、最近、重縮合で生成する高分子は線状でなく大部分が大環状高分子であるという報告がなされた^{23)~27)}。各種ジカルボン酸塩化物とジオール、カテコール類の塩基存在下の低温溶液重合で生成したポリエステル分子量が MALDI-TOF MS を用いて測定された。

図 2 に 1,4-ブタンジオールとアジピン酸塩化物から得られたポリエステルの MALDI-TOF MS スペクトルを示す。環状 30 量体くらいまでのポリエステルの生成が認められる。さらに高分子量のポリマーもあるはずであるが、この

図2 Poly(1,4-butanediol adipate)のMALDI-TOF mass スペクトル

機器の検出限界で検知できなかったのであろう。この重合挙動については、実は古くから重合濃度に関わらず、転化率が上がると100%の環化物になることが理論的な予測がされていた。さらに、ハイパーブランチのポリ(エーテルケトン)合成においてもコアの水酸基と分岐鎖のフルオロフェニル基との反応が起こり、最終的に環状のコアとハイパーブランチの星型アームを有する星型ポリマーが生成することがMALDI-TOF MS スペクトルデータから結論されている^{30), 31)}。今後、多くの高分子合成でMALDI-TOF MS測定が行われることにより、生成物は環状ポリマーであることが明らかになっていくであろう。

5. 多重水素結合からなる熱可逆性ポリマーの合成

これまでの共有結合により構成されるポリマーと異なり、熱的に解離・会合が可能な結合であり、かつ通常の水素結合に比べて強固な多重水素結合を含む結合で構成されるポリマーの合成が報告され始めた³²⁾。たとえば、エンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレート(PBT)が多重水素結合能を有する単位を末端に導入したポリエステルオリゴマーどうしの会合で合成された。このポリマーは成型温度付近では多重水素結合が解離し、低分子量ポリマーの特徴である高流動性を示し、解離温度以下ではPBTと同様の高い機械特性をもつことが見いだされている。

高分子量ポリマーの様な高い機械特性

低分子量ポリマーの様な高流動性

6. デンドリマーの合成

デンドリマーは、AB_x型デンドロン of 段階的な反応の繰り返しにより合成され、規則的な分岐構造をもち、分子量分布はなく、分子形状や分子サイズが制御されたトポロジーをもつ精密高分子である³³⁾。しかし、その合成は煩雑であり大量合成には不適である。代表的なデンドリマーの合成方法であるDivergent法を下記に示す。

コア分子にAB₂型のBを保護したデンドロンを結合し精製する。次に、脱保護反応を行いBを再生、精製する。この第一世代デンドリマーにさらに上記の反応を繰り返す。そこで、デンドリマーを工業材料にするために新しい簡便なデンドリマー合成方法の開発を目指して、double-stage, double-exponential growth, orthogonal methodなどが報告されている³⁰⁾。完全な分岐構造を有しないがOne-pot法による簡便なデンドリチックポリマーの合成が報告されている³⁴⁾。コア分子にデンドロンを加え、第一世代を合成する。つづいてデンドロンを加え、第二世代を合成する。これを繰り返すので、非常に簡単に、短時間でデンドリマーに近いポリマーができる。具体的には、まずカルボキシル基を縮合剤1で活性化する(30分)。次に、デンドロンを加え室温で30分かくはんする。これで、第一世代が生成する。この反応を繰り返し、末端をジエチルアミンで封止する。第4世代で20,000を超える分子量をもち、さらに、分岐度0.91, 分子量分布1.08のデンドリチックポリマーが合成された。

最近、保護-脱保護やカラム精製プロセスのない簡便なデンドリマー合成が報告された³⁵⁾。カルボン酸の活性化を等量の塩化チオニルで行った後、デンドロンを加えかくはん後、再沈殿で各世代のデンドロンは単離されている。

7. おわりに

過去5年ほどの間に重縮合系高分子合成がかなり進展したことを理解していただけたと思う。今後の材料合成はグリーンケミストリーの考えを基本に行う必要がある。したがって、アトムエコノミカル重縮合法の開発は重要であり、その意味で、脱水反応を効率的に促進する触媒やハロゲンを導入する必要のない脱水素カップリング反応による炭素-炭素結合を可能にする触媒などの研究の推進が急がれる。機能材料としての高分子材料がわが国の産業発展に寄与する役割は大きい。新規な高分子合成法の開発は機能材料合成を支える基盤である。一方、機能材料開発からの要求は新しい高分子合成の種でもある。高分子化学工業の発展のためにも、いっそうの両者の連携とバランスの構築が必要である。今回のレビューでは材料開発について述べなかったが、有機トランジスター、有機EL、燃料電池材料などの先端材料分野で縮合系高分子が活発に検討されているのは頼もしいかぎりである。今後とも、新規な合成概念、合成法の開発により、この分野の研究がいっそう活性になることを期待する。

文 献

- 1) 野村信嘉: 高分子, **53**, 587 (2004)
- 2) K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto: *J. Org. Chem.*, **61**, 4196 (1996)
- 3) K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto: *Macromolecules*, **33**, 3511 (2000)
- K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto: *Science*, **290**, 1140

- (2000)
- 4) A. Takasu, Y. Oishi, Y. Ito, Y. Inai, T. Hirabayashi: *Macromolecules*, **36**, 1772 (2003)
- 5) A. Takatsu, Y. Iio, Y. Oishi, Y. Narukawa, T. Hirabayashi: *Macromolecules*, **38**, 1048 (2005)
- 6) M. Ishii, M. Okazaki, Y. Shibasaki, M. Ueda: *Biomacromolecules*, **2**, 1267 (2001)
- 7) K. Okuyama, J. Sugiyama, R. Nagahata, M. Asai, M. Ueda, K. Takeuchi: *Macromolecules*, **36**, 6953 (2003)
- 8) T. Yokozawa, T. Asai, R. Sugi, S. Ishigooka, S. Hiraoka: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8313 (2000)
- 9) Y. Shibasaki, T. Araki and M. Ueda: *Polym. J.*, **34**, 261 (2002)
- 10) T. Yokozawa, Y. Suzuki, S. Hiraoka: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9902 (2001)
- 11) Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, T. Yokozawa: *Macromolecules*, **36**, 4756 (2003)
- 12) T. Yokozawa, T. Taniguchi, Y. Suzuki, A. Yokoyama: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3460 (2002)
- 13) Y. Shibasaki, T. Araki, R. Nagahata, M. Ueda: *Eur. Polym. J.*, **14**, 2428 (2005)
- 14) T. Yokozawa, D. Maeda, N. Hiyama, S. Hiraoka, S. Macromol: *Chem. Phys.*, **202**, 2181 (2002)
- 15) A. Yokoyama, K. Iwashita, K. Hirabayashi, K. Aiyama, T. Yokozawa: *Macromolecules*, **36**, 4328 (2003)
- 16) T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, A. Yokoyama, D. Maeda, N. Hiyama, S. Hiraoka: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15158 (2002)
- 17) 横澤 勉: 有機合成化学協会誌, **60**, 52 (2002); 高分子, **49**, 849 (2000)
- 18) A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa: *Macromolecules*, **37**, 1169 (2004)
- 19) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1663 (2004)
- 20) E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough: *Macromolecules*, **37**, 3526 (2004)
- 21) 横澤 勉: 高分子学会予稿集, **54**, 2390 (2005)
- 22) M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough: *Macromolecules*, **38**, 8649 (2005)
- 23) H. R. Kricheldorf, M. Rabentein, M. Maskos, M. Schmidt: *Macromolecules*, **34**, 713 (2001)
- 24) H. R. Kricheldorf, S. Bohme, R. P. Kruger, G. Schulz: *Macromolecules*, **34**, 8886 (2001)
- 25) H. R. Kricheldorf: *Macromolecules*, **36**, 2302 (2003)
- 26) H. R. Kricheldorf, L. Vakhtangishvili, G. Schwarz, G. Schulz, R. P. Kruger: *Polymer*, **44**, 4471 (2003)
- 27) H. R. Kricheldorf, G. Schwarz: *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 359 (2003)
- 28) M. Gordon, W. R. Temple: *Makromol. Chem.*, **152**, 277 (1972)
- 29) J. L. Stanford, R. F. T. Stepto and D. R. Waywell: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **71**, 1308 (1975)
- 30) H. R. Kricheldorf, L. Vakhtangishvili, G. Schwarz, R. P. Kruger: *Macromolecules*, **36**, 5551 (2003)
- 31) H. R. Kricheldorf, R. Hobzova, L. Vakhtangishvili, G. Schwarz: *Macromolecules*, **38**, 4630 (2005)
- 32) K. Yamguchi, A. Kanomata, T. Inoue, T. E. Long: *Macromolecules*, **37**, 3519 (2004)
- 33) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vogtle "Dendromers and Dendrons," Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- 34) T. Hayakawa, Y. Yamakawa, M. Nomura, M. Okazaki, K. Takeuchi, M. Asai, M. Ueda: *Polym. J.*, **32**, 784 (2000)
- 35) I. Washio, Y. Shibasaki, M. Ueda: *Macromolecules*, **38**, 2237 (2005)