

重縮合系高分子合成の最近の進歩

(東工大名誉教授) 上田 充

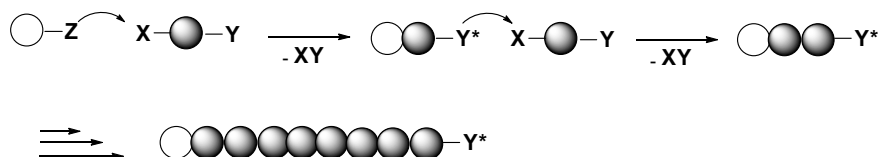
1. はじめに

重縮合系高分子はその高い耐熱性と機械特性を生かして、繊維、フィルム、包装、エンジニアリングプラスチックなどの構造材料分野で幅広く使用されている。近年、それらの応用分野はより機能性の高まった光・電子デバイス、エネルギー、環境材料などへ広がっている。これらの高分子先端材料を開発するためには新規な合成方法の創成も重要である。そこで、本講演では、重縮合系高分子の1次構造を精密に制御する最近の研究を中心に紹介する。具体的には、分子量、分子量分布、配列、分岐度制御などである。更には興味ある合成方法として、簡便な共役系高分子合成、非等モル下での高分子量ポリマーの合成も取り上げる。2010年以前のこの分野の研究は他の総説を参考にされたい。¹⁾

2. 分子量および分子量分布制御²⁾

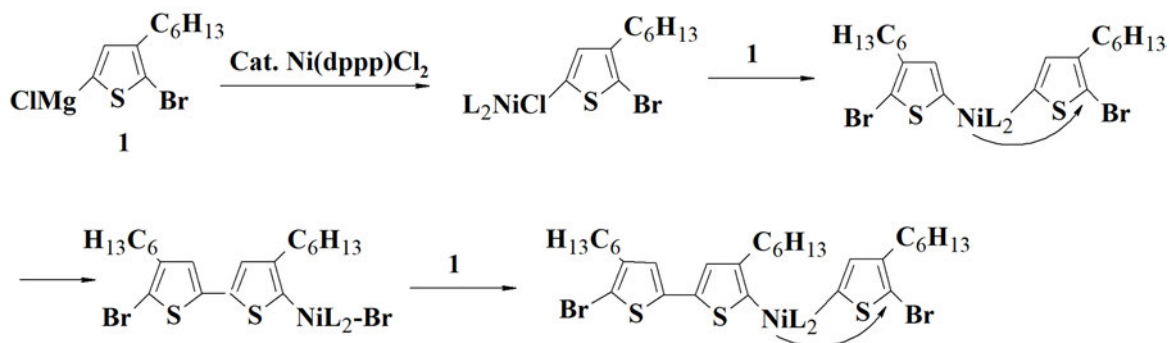
(1) 縮合的連鎖重合(Condensative Chain Polymerization)

下に概念図を示す。官能基 X、Y を持つモノマーに開始剤を加えると官能基 Z はモノマーの X と反応する。生成した化合物の官能基 Y* の反応性は非常に増大する(できれば、100 倍以上)とこの Y* は他のモノマーと反応し、再び反応性の高い Y* を生成する。すなわち、重合は常に成長末端とモノマー間で起こることになる。従って、この反応が繰り返されると、開始反応に比べて成長反応が同じ、もしくは速い場合に分子量分布の狭いポリマーが生成する。



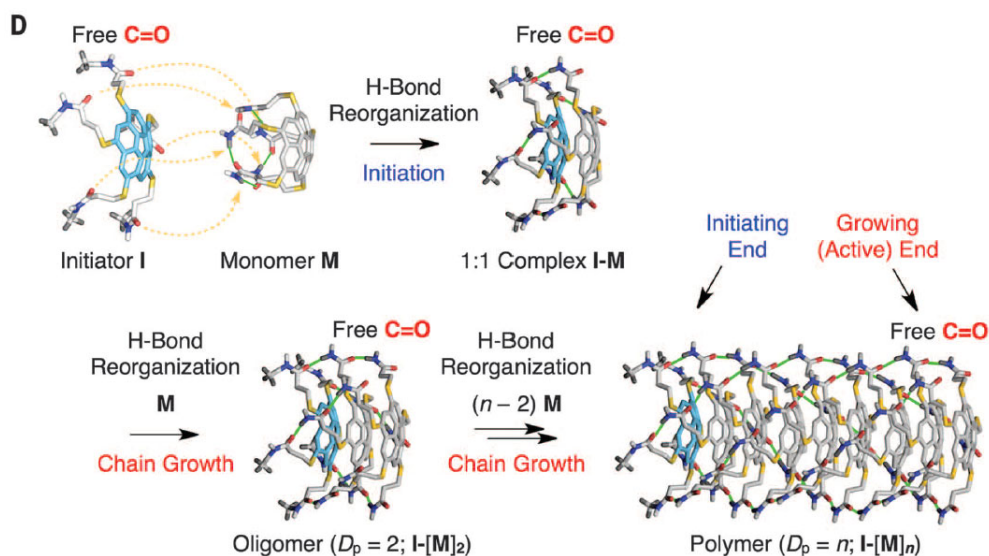
(2) 触媒移動重合(Catalyst-transfer Polycondensation)

この重合では下式に示すようにニッケル触媒が還元的脱離の際に成長末端に移動して(酸化的付加をする)、成長末端とモノマーのカップリングで重合が進行し、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。



(3) 超分子の“連鎖型超分子重合”³⁾

コランヌレン骨格を有するモノマーの重合例を示す。



(Reproduced with permission from ref. 3. Copyright 2020 American Association for the Advancement of Science).

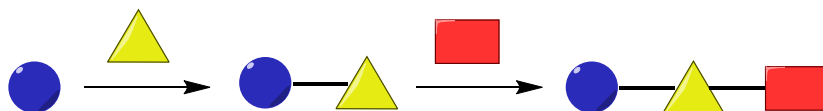
モノマー(M)中のカルボニル基は分子内水素結合で重合を阻止しているが、フリーなカルボニルを有する開始剤(I)を加えるとモノマー中の分子内水素結合が壊され、開始剤とモノマーとの2量体 I-M が形成され、新たなフリーなカルボニル基が再生される。この I-M がモノマーと分子間水素結合形成を促し、これが繰り返されることにより重合が進行し、分子量および分子量分布の制御された超分子ポリマーが得られる。

3. 配列精密制御

これまで、対称モノマーと非対称モノマー、さらには非対称モノマー間の重合により、定序性のポリマーを一段で合成する方法は主に速度論に基づいて合成されてきた。⁴⁾この合成法と異なり、多成分モノマーから一段階で配列制御されたポリマーを得る多成分連結重合 (Multi-component Polymerization) が開発されている。

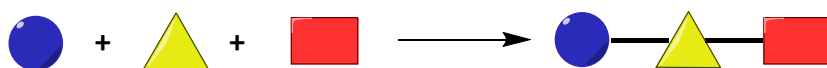
従来は3種の成分 (A,B,C) から定序性の化合物を合成するには、まず保護基を導入したモノマー-Bを使用し、Aと結合させた後、保護基を外して、A-Bの化合物を合成する。次に保護基を持ったCと反応させた後、保護基を外し、逐次反応で ABC の定序性を有する化合物を合成する方法で得られてきた。

(1) 逐次反応

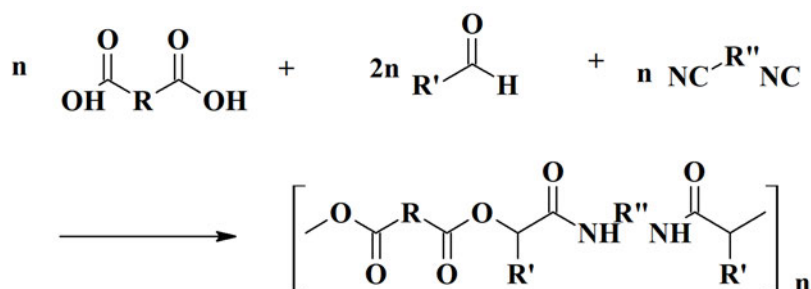


一方多成分連結反応 (Multi-component Reaction) では一度に幾つかの化合物を混合して、一挙に定序性化合物を得る方法である。

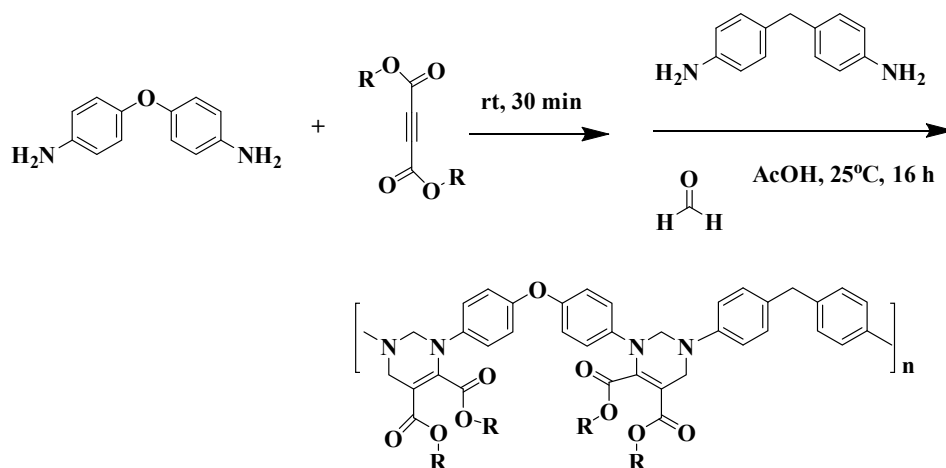
(2) 多成分連結反応



この多成分連結反応を重縮合に応用し、多くの定序性ポリマー合成が報告されてきた。代表例として、Passerini 反応を用いた定序性ポリ(エステル-アミド)合成例を示す。ジカルボン酸、アルデヒド、ジイソシアニドから one-pot で配列制御されたポリマーが生成する⁵⁾

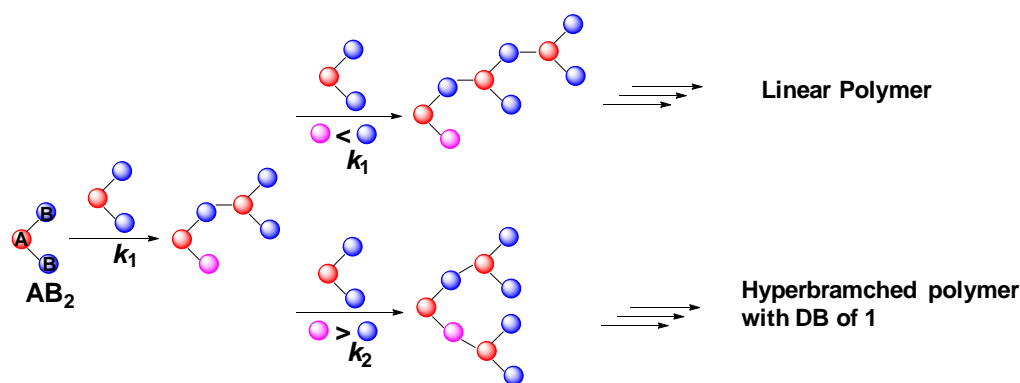


最近、アルキン、アミン(2種類)、ホルムアルデヒドの4成分からの多成分重合による定序性ポリマーが合成された。⁶⁾



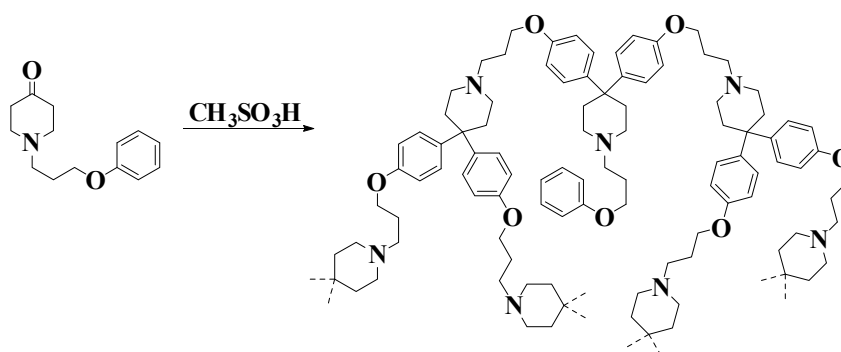
4. 分岐構造精密配列制御: (多分岐ポリマー:Hyperbranched Polymerの合成)

ハイパーブランチポリマーは、多段階の合成ステップを必要とする dendrimer 合成に比べて、AB_x モノマーの重合で得られるので、その合成は非常に簡便である。しかし、その分岐度(DB: degree of branching)は0.5程度の乱れた構造を有している。最近、この分岐度を1にする合成がいくつか報告されている。分岐度を1にするには、第一段階の反応が第二段階の反応を促進する必要があり、概念図を下記に示す。

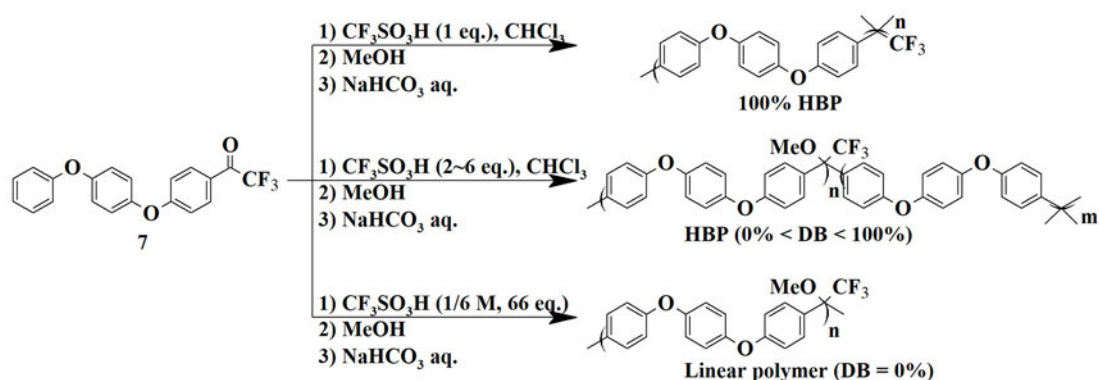


Requirement : $k_2 \gg k_1$

代表的な例として、4-ピペリジノン誘導体を用いた分岐度1のポリマー合成を示す。この重合では、カルボニル基の窒素原子へのプロトン化により、そのジアリール化が促進されることを利用している。⁷⁾

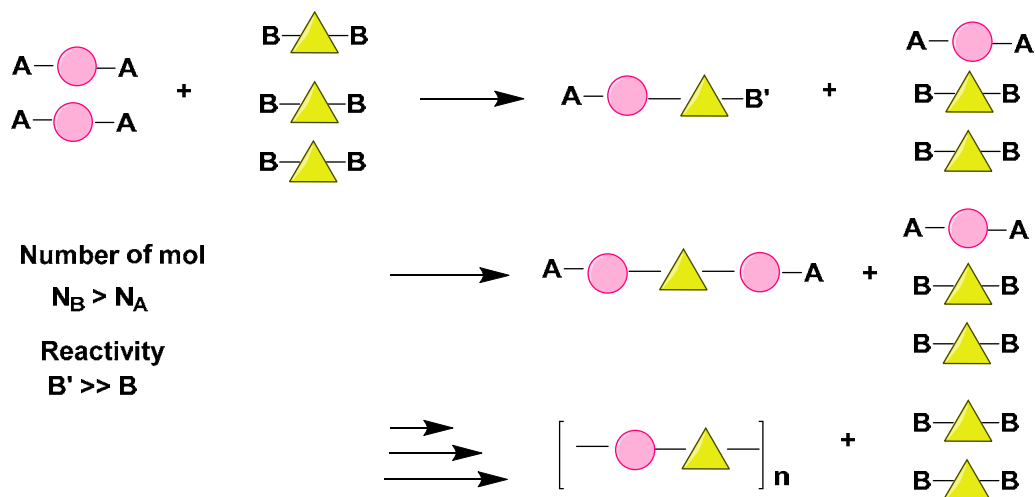


更には下記のように分岐構造を任意にコントロール出来る合成例も報告されている。^{8,9)}

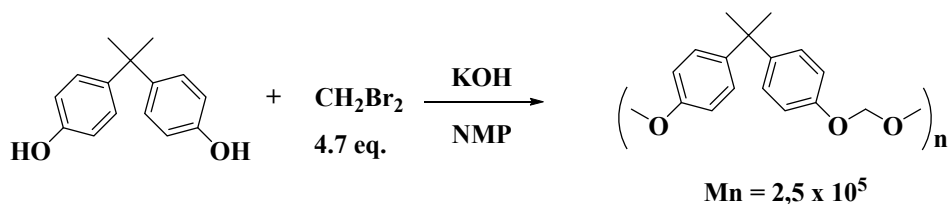


5. 非等モル下での高分子量ポリマーの合成

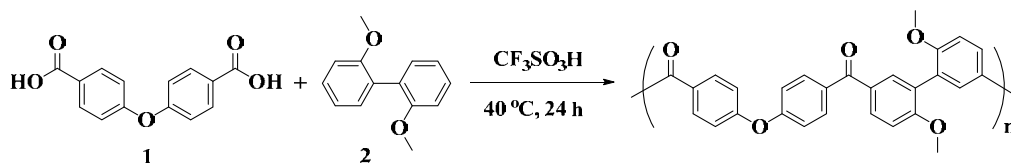
重縮合反応による高分子合成では、高分子量ポリマーを得るには両モノマーを厳密に等モルにする必要がある。しかし、二官能性モノマーの反応性が一段目に比べて2段目の方が高くなる場合、この等モル性を崩しても分子量の高いポリマーが得られる報告が21世紀に入りいくつかなされている。下記に概念図を示す。



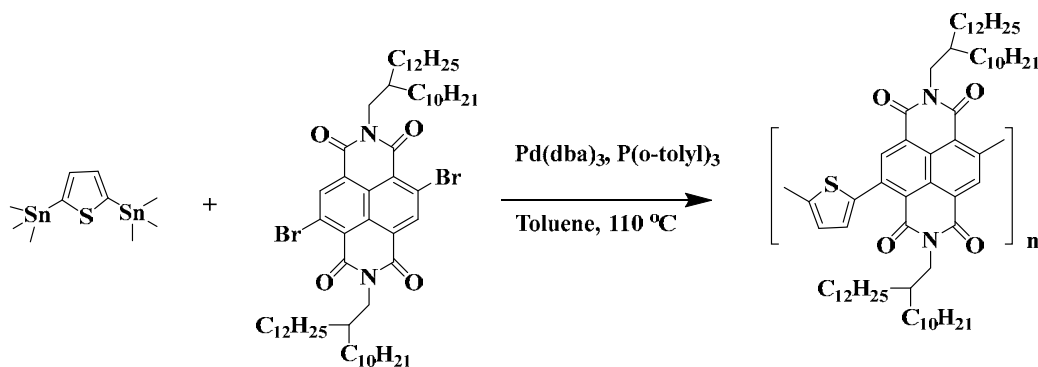
一方のモノマーを過剰に用いても、中間体の官能基は過剰に用いた B でなく、モル数の少ないモノマーの官能基 A であり、少ないモノマー A がなくなるまでこの重縮合が継続するので、等モルでなくても高分子量のポリマーが生成する。代表例を示すと、ジブロメタンをビスフェノール A の 4.7 倍用いても高分子量のポリエーテルが生成する。¹⁰⁾



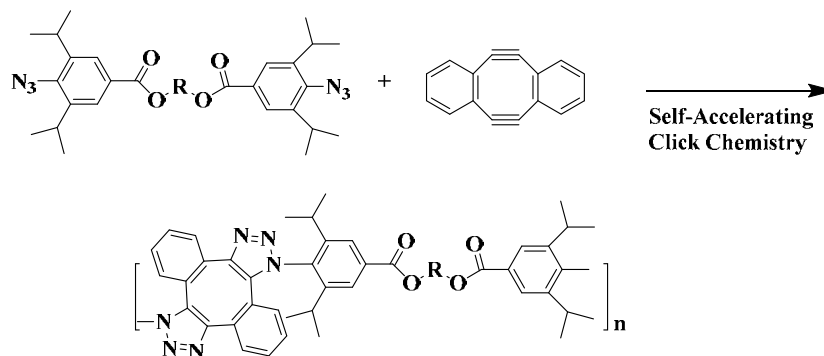
最近の例を以下に示す。モノマー2 に対する 2 段階目のアシル化速度が 1 段階目のアシル化速度より速いため、モノマー2 をモノマー1 に対して 1.5 倍モル用いても高分子のポリ(エーテルケトン)が生成する。¹¹⁾



また、Stille カップリング反応を用いた非等モル重合も報告されている。この重合機構は触媒移動重合である。¹²⁾



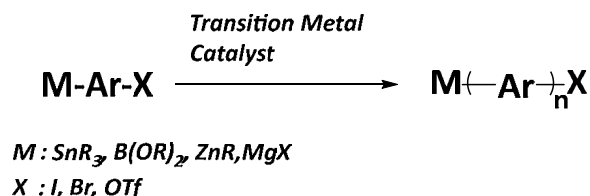
最近、アジド基が sym-dibenzo-1,5-cyclooctadiene-3,7-diyne (DIBOD)と反応すると DIBOD の歪が増大し、2段目のアジド基との反応性を高める。これを利用して下記の非等モル重合が報告された。¹³⁾



6. 遷移金属触媒を用いる重縮合系高分子合成:直接 C-H アリール化重合

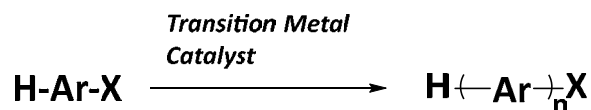
近年の遷移金属触媒を用いた有機合成の進展により、数多くの C-C 結合生成による縮合系高分子が合成できるようになり、導電性材料、有機半導体、有機 EL、有機薄膜太陽電池、センサー材料などに幅広く用いられている。その合成方法を下記に示す。典型的な芳香族系共役高分子の合成はモノマーに脱離基とメタルを導入したクロスカップリング重合である。

Typical Cross Coupling

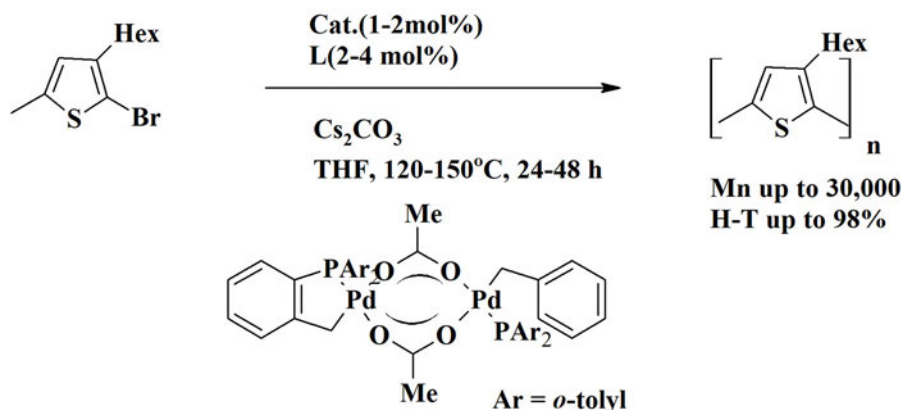


しかし、この方法では多くの副生成物が生じ、原子利用効率が悪い。そこで、次に開発されたのがモノマーにメタルの導入なしで、すなわち、下記に示す直接 C-H アリール化重合である。

Direct (Hetero) Coupling



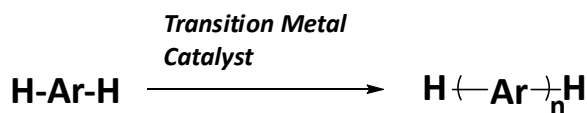
この重合では副生物はHXで、より原子利用効率の高い合成法になる。その例を紹介する。2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェンのパラジウム触媒を用いた脱ハロゲン化水素重縮合による高分子量のポリ(3-ヘキシルチオフェン)がその最初の合成例である。従来の強塩基でなく弱塩基の存在下、高分子量の頭一尾結合を有したポリ(3-ヘキシルチオフェン)が得られている。¹⁴⁾



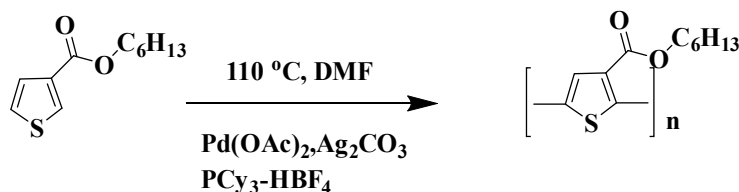
以後、この直接 C-H アリール化重合の研究が数多く発表されている。^{15,16)}

さらに簡便な CH カップリング重合方法は下記の酸化カップリング重合である。

Oxidative Coupling



最近、下記のようなチオフェン環に脱離基の導入を必要としない、簡便な CH カップリング重合が報告された。¹⁷⁾



7. 終わりに

最近の重縮合系ポリマーの合成について、主に精密重縮合、1)分子量・分子量分布制御 2)配列制御 3)分岐構造などの精密制御方法について紹介してきた。このように重縮合系高分子合成において一次構造精密制御法が最近非常に進歩してきたことが分かって頂けたと思う。今後は、この重合法の有用性を明らかにするためにも精密制御された高分子とそうでない高分子の物性、構造の違いを明らかにすること、およびこの合成技術を用いた各種機能材料を開発が重要である。また、5 で述べた直接、芳香環とのカップリング重合、すなわち、C-H の活性化を用いたアトムエコノミカルな重縮合系高分子合成も大切な課題でもある。最後に、高分子合成のスタンスをグリーンケミストリーの概念に置き、マテリアルの循環サイクルを取り入れた簡便な重合方法と材料の開発が積極的に展開されることを願う。

文献

- 1) 上田充、“最新ポリイミド・基礎と応用”日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編、NTS, 2010, p 29.
- 2) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **109**, 5595 (2009).
- 3) T. Aida, et al., *Science*, **347**, Issue 6222 (2015).

- 4) M. Ueda, *Prog. Polym. Sci.*, **24** (5), 699-730 (1999).
- 5) X-X. Deng, L. Li, Z-L. Li, A. Lv, F-S. Du, Z-C. Li, *ACS Macro Lett.*, **1**, 1300 (2012).
- 6) B. Wei, W. Li, Z. Zhao, A. Qin, R. Hu,, B. Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 5075 (2017).
- 7) W. Sinananwanich, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*. **46**, 2689 (2008).
- 8) Y. Segawa, T. Higashihara, M. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11000 (2010).
- 9) Y. Segawa, T. Higashihara, M. Ueda, *Polym. Chem.*, **4**, 1746 (2013).
- 10) K. Miyatake, A. R. Hill, A. S. Hay, *Macromolecules*. **34**, 4288 (2001).
- 11) K. Matsumoto, T. Ogawa, M. Jikei, *Polym. Chem.*, **8**, 7297 (2017).
- 12) E. Goto, S. Ando, M. Ueda, T. Higashihara, *ACS Macro Lett.*, **4**, 1004 (2015).
- 13) L. Zhang, X. Ren, Y. Zhang, Ke Zhang, *ACS Macro Lett.*, **8**, 948 (2019).
- 14) Q. W. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11420 (2010).
- 15) J-R. Pouliot, F. Grenier, J. T. Blaskovits, S. Beaupre[^], M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10056-10071 (2016), *Chem. Rev.*, **116**, 14225-14274 (2016).
- 16) K. Nakabayashi, *Polym. J.*, **50**, 475-483 (2018).
- 17) N. S. Gobalasingham, S. Noh, B. C. Thompson. *Polym. Chem.*, **7**, 1623 (2016).