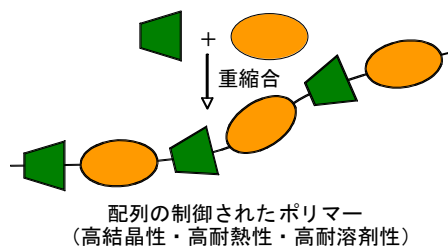


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-5. 重縮合
小項目	1-5-2. 配列制御

概要（200字以内）

重縮合における配列制御は精密構造高分子合成の重要な課題の一つである。非対称型モノマーの設計および重縮合条件の工夫により、配列の制御されたポリマーの合成が可能であり、このポリマーはランダムな配列のポリマーに比べて優れた物性を示すと期待される。



現状と最前線

1. 定序性ポリマーの合成

酢酸ビニル，塩化ビニル，メタクリル酸メチルなどのビニルモノマーのラジカル重合においてはモノマー単位の配列として，頭－尾構造のみならず，頭－頭構造，尾－尾構造を含むポリマーが生成する。配列が高度に制御されたポリマーの合成は，分子量，分子量分布，タクティシティーの制御と共に近年の精密高分子合成化学の重要な課題の一つである。重縮合により生成するポリマーにおいてもモノマー単位の配列に規則性が発現する場合がある。例えば非対称型モノマー（ $x-AA'-x$ ）と対称型モノマー（ $y-BB-y$ ）との重縮合で生成するポリマーの隣接ユニットの結合配列として，図1に示すように頭－尾，頭－頭－尾－尾，ランダムの3種類がある。

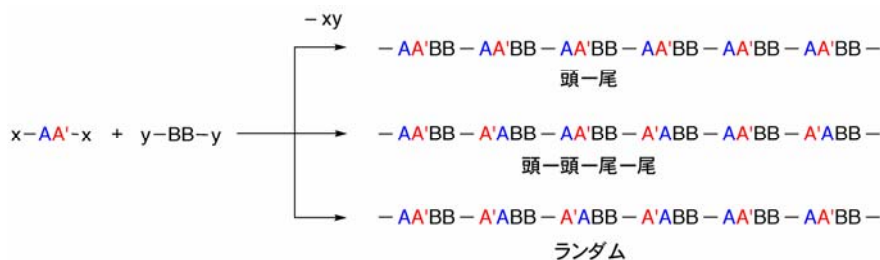


図 非対称型モノマーと対称型モノマーの重縮合により生成するポリマーの配列

上田（東京工業大学）らは2-(4-アミノフェニル)エチルアミンとイソフタル酸の重縮合による頭－頭－尾－尾の定序性を有するポリアミドの合成を，同アミンと無水コハク酸の重縮合による頭－尾型定序性ポリアミドの合成に成功している。定序性発現のポイントは，2種類のアミ

ノ基の  $pK_a$  値の差ならびに両モノマーの添加順序と供給速度の制御である。

## 2. Acyclic diene metathesis (ADMET) 重縮合

ADMET 重縮合は、置換ポリオレフィン誘導体を重縮合により与える興味深い重合手法である。Wagener (フロリダ大学) らは、3-メチル-1,5-ヘキサジエンのモリブデン触媒による ADMET 重縮合により生成するポリマーのモノマー単位の配列は 62%が頭-尾型であり、尾-尾型配列部の二重結合は 92%トランスであるのに対し、頭-尾型配列部ではわずか 8%がトランスであるという興味深い現象を見いだしている。図 2 に示すように ADMET 重縮合により得られるポリマーの水素添加により、アルキル基、水酸基、エーテル基などの種々の官能基が規則正しい周期でポリマーの側鎖、または主鎖に導入されたポリオレフィン合成でき、これらのポリマーは機能性高分子材料への応用展開が期待される。

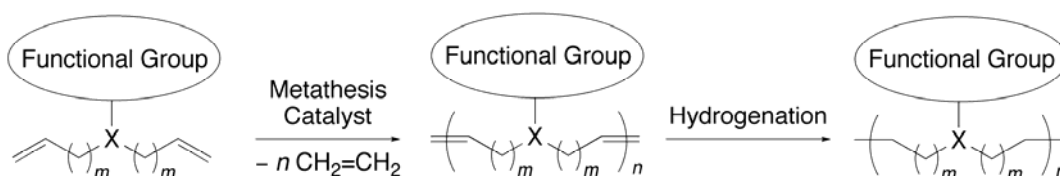


図 2 ジエンの ADMET 重縮合と生成するポリマーの水素添加によるポリオレフィン誘導体の合成

### (参考文献)

- 1) 今井淑夫, 上田 充「重縮合における配列規制 — 定序性縮合系ポリマーの合成」季刊化学総説「精密重合」6章, 日本化学会編, 学会出版センター (東京) 1993 年.
- 2) Stephen E. Lehman, Jr., Kenneth B. Wagener "ADMET Polymerization" Handbook of Metathesis" Chapter 3.9, Robert H. Grubbs Ed., Wiley-VCH (Weinheim) 2003.

### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
モノマーユニットの配列が定量的に制御されたポリマーの合成
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
モノマーの一次構造によらない配列構造の制御されたポリマー合成手法の実現と、エンジニアリングプラスチックとしての応用

### キーワード

配列制御, ポリアミド, 定序性, ADMET, ポリオレフィン

(執筆者: 三田 文雄)