

ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

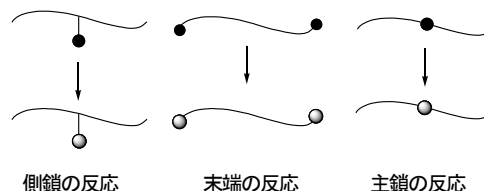
大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-11. 高分子の反応
小項目	1-11-2. 官能基変換

概要（200字以内）

高分子の側鎖、主鎖及び末端に存在する様々な官能基に対して、効率よく変換する反応が数多く開発されている。高分子の反応では副反応が生じたり、架橋が併発する反応を避ける必要があるため、できる限り定量的な反応を選ぶことが重要である。穏和な反応条件下で副反応無く、高い選択性を与える反応を用いてできるだけ短時間で反応が完結することが望ましい。溶媒の選択、スペーサーの導入なども重要である。

高分子反応に求められる条件

定量的反応、短い反応時間
副反応が無い、高い選択性、穏和な反応条件

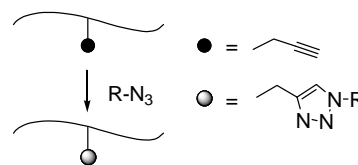


高分子の官能基変換反応

現状と最前線

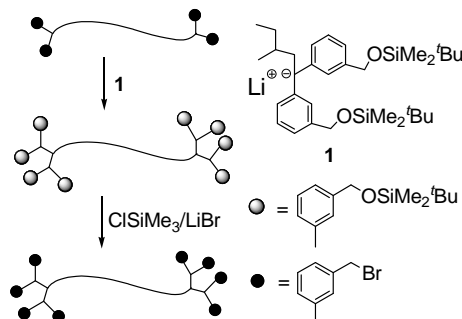
高分子の側鎖、主鎖、末端に存在する官能基の変換反応は、基本的には低分子化合物の変換反応と同等であり、反応条件を選べば多くの反応が可能である。ただし、高分子の官能基変換反応では、副反応が生じると、副生成物が高分子に取り込まれたり、架橋構造を形成してしまう場合がある。これらを取り除くことは通常極めて困難であるため、高分子の官能基変換反応には定量的かつ副反応の起こらない反応を用いる必要がある。

非常に多くの官能基変換反応が報告されているが、その中で最近の成功例の一つとして Sharpless タイプのクリック反応を上げることができる。多くのクリック反応は高分子にも適用することができ、重要な官能基変換反応として注目されている。例えばアジドとアルキンのクリック反応は 1,2,3-トリアゾールを生成する。この反応は高分子の側鎖及び末端で行うことができ、定量的かつ副反応無しで進行する。クリック反応は多くのビニルポリマー、及び縮合系ポリマーの側鎖および末端の官能基変換に使われている。



リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、リビングラジカル重合、ATRP などの重合反応では末端は常に活性な官能基であり、変換反応が可能で、その反応は通常定量的に進行する。例えばリビングアニオン重合は反応性の高いカルバニオンを高分子鎖末端に有するため、これを用いて他の官能基へと変換することが容易である。

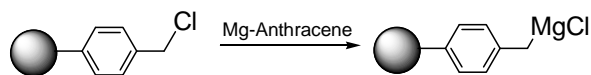
また末端ベンジルブロミド型高分子とカルバニオン1との反応も定量的な反応であり、シロキシ基はさらにブロミドへと定量的に変換される。この反応を高分子上で繰り返すことが可能で、デンドリティック構造構築の有力な手法となっている。リビング重合で得られる高分子は分子量分布が狭く、分子量の制御も容易であり、これらを利用した高分子変換反応は高分子の精密設計には欠かせない手法となっている。



主鎖中の官能基の変換反応の例は比較的少なく、場合によっては主鎖の切断を伴うこともあるが、ポリ(エチレンスルフィド)の酸化反応などは定量的に進行する。

以上のように高分子の官能基変換では、クリック反応やカルバニオンの反応で見られるように高収率、穏和な反応条件、短い反応時間、高い選択性などが要求され、副反応のない、定量的な反応を選ぶ必要がある。実際にはこれらの条件をすべて満足する高分子反応はそれほど多くはなく、目的とする官能基変換反応について素反応の十分な改良が必要とされる。

さらに、架橋高分子などの不溶性高分子の官能基変換反応では厳しい反応条件を必要とする場合が多く、利用できる定量的な反応は可溶性高分子に比べると限られる。しかしながら架橋高分子の官能基変換反応も膨大な例が報告されており、その多くは Merrifield 樹脂の反応に代表されるクロロメチル基に対する各種求核剤の反応である。一方、親電子剤との反応を可能にするためには有機金属試薬の構造を高分子に生成する必要があるが、このような有機金属型高分子も開発されている。例えば、Mg-アントラセン錯体を用いると、架橋高分子からでも容易に Grignard 試薬を調整できる。この高分子 Grignard 試薬は親電子剤との反応により種々の官能基へと変換が可能である。



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

いくつかの反応についてはすでに実現しているが、多くの変換反応について、分子量低下や架橋反応を伴わない定量的変換反応を高密度で実現できる反応の開発。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

不斉誘導を伴う官能基変換反応は、高分子についても高度な制御法の開発が望まれる。また、それに伴って高分子不斉の評価法の確立も重要な課題である。

キーワード

リビング重合、クリック反応、側鎖官能基、主鎖官能基、末端官能基