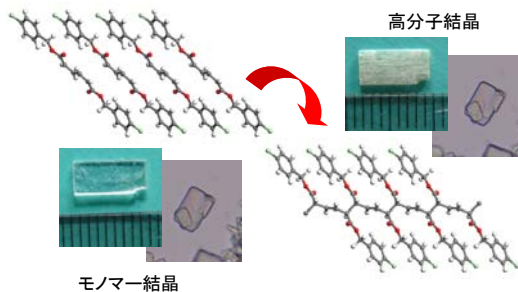


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	3. 反応
中項目	—
小項目	3-0-2. 固相重合

概要（200字以内）

固相重合には、モノマー単独で結晶を構成している結晶重合と、ホスト結晶に取り込まれたモノマーが反応する包接重合があり、いずれも反応場の影響を強く受ける。特に、トポケミカル重合では、モノマーの結晶構造がポリマーに結晶構造に反映される。ジオレフィン、ジアセチレン、ジエンなど不飽和化合物のトポケミカル重合が知られている。非トポケミカルな固相重合縮合も見出され、高分子量のポリエーテルやポリエステルが合成されている。

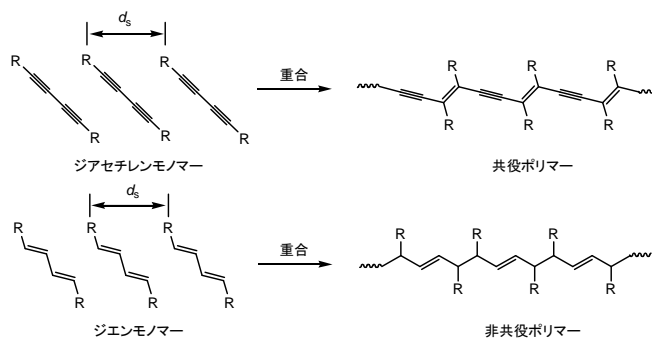


現状と最前線

固相重合とは、固体状態で進行する重合であり、結晶状態を保って反応が進行する場合に反応場の影響を強く受け、溶液中の反応と異なる特徴が見られる。モノマー自身が結晶である結晶重合や、ホスト化合物のキャビティやチャンネル内で空間的な束縛を受けながらモノマー分子が反応する包接重合がある。このうち、ジアセチレンは最も古くから固相重合に用いられ、生成するポリジアセチレンの特異な π 共役構造が非線形光学材料などに応用されている。重合に適したモノマーは、結晶中で共通するスタッキング構造、すなわち、スタッキング距離が約5Å、モノマー分子の傾きが約45°をとることが知られている。重合中に分子の回転運動が起こりやすいようにジアセチレンの両端にメチレン Spacer を介してカラム構造を形成しやすい極性基を導入するのがよいとされてきたが、最近、主鎖の共役骨格に側鎖官能基を直接導入したポリマーの物性制御が試みられている。

ジアセチレンの重合と異なり、ジエンモノマーの重合はごく限られていたが、1990年代半ばに、ムコン酸やソルビン酸誘導体の重合が見つかって以来、多くの種類のモノマーの重合が見出されている。ジアセチレンと同様、ジエンモノマーも5Åの距離でカラム状にスタッキングしたときに重合が進行する。このことは、5Åルールとして統一的

に扱われている。効率よく分子設計を進めるには、水素結合や配位結合などの強い分子間相互作用と、CH/ π やCH/Oなどの弱い分子間相互作用が利用される。トリエン、トリアセチレン、キノジメタンなど π 系を拡張したモノマーへの適用は可能であるが、ビニルモノマーの固相重合は依然として難しく、厳密に結晶構造を保ったまま進む反応は見出されていない。また、重縮合では反応に伴う脱離成分があるため、トポケミカルな反応は難しいが、広義の固相重合は可能で固相重縮合によって高分子量のポリエーテルやポリエステルが合成できる。



最近の10年の間に、固相重合に関する数多くの新しくかつ重要な知見が得られ、反応機構の詳細が明らかになってきた。今後は、固相重合の特異性をさらに追求するだけでなく、環境調和型反応の利点を活かした方向性も求められる。また、できるだけ広範囲のモノマーや重合法への適用が求められ、特にビニルモノマーの立体特異性重合の実現が望まれている。さらに、固体表面上に形成された単分子膜、固体吸着膜、ラングミュア・ブロッジレット膜などの二次元集合体、テンプレート、ベシクルや液晶中での重合などの様々な形態での異方的な反応場への展開が期待される。

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
 - ビニルモノマーのトポケミカル重合の実現
 - 重縮合・付加縮合系固相重合の確立と適用範囲の拡大
 - 三次元構造が精密制御されたネットワークポリマーの合成
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 予測される物性をもつ有機高分子系結晶材料の効率的な合成方法の確立
 - 環境調和型高分子合成プロセスとしての固相重合法の確立と普及
 - 分子構造からの情報に基づく結晶構造予測と固相重合反応の制御

キーワード

構造制御、結晶性高分子、立体規則性、固相反応、環境調和型プロセス

(執筆者：松本 章一)