法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-02

水酸基とカルボキシル基を有するα,ω-ヘテロテレケリックポリマーの合成

芝崎, 毅 / SHIBAZAKI, Tsuyoshi

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学・工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
55
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2014-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00010436

水酸基とカルボキシル基を有する α,ω-ヘテロテレケリックポリマーの合成

SYNTHESIS OF α,ω-HETERO TELECHELIC POLYMERS BEARING WITH HYDROXYL AND CARBOXYL GROUPS

芝崎毅
Tsuyoshi SHIBAZAKI
指導教員　杉山賢次

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

α,ω-Hetero-telechelic polystyrene end-functionalized with both hydroxyl and carboxyl groups (**HO-PS-COOH**) was synthesized by the living anionic polymerization with functional initiator and the quantitative end-capping reaction. The resulting **HO-PS-COOH** possessed narrow molecular weight distribution and almost quantitative end-functionality of carboxyl group. Furthermore, **HO-PS-COOH** was applied for chain extention reaction under Mitsunobu reaction conditions.

***Key Words** : Living anionic polymerization, End-functionalized polymer, Hetero-telechelic polymer*

１．緒言

高分子合成化学において、ポリマーの物性を左右する分子量や分子量分布といった一次構造を厳密に制御することは重要な課題である。それに加えて、近年の研究によりポリマー鎖末端へ導入された官能基もまた、ポリマー自身の物性に影響を与える因子であることが明らかになってきている。一次構造の明確な鎖末端官能基化ポリマーの最も有用な合成法としてリビングアニオン重合が挙げられる。

現在までに、リビングアニオン重合を用いて鎖末端へ様々な官能基の導入されたポリマーや、ポリマー末端に複数の官能基を有する鎖末端”多”官能性ポリマーの合成例が数多く報告されている。また、これらのポリマーはブロックコポリマーやスターポリマーといった、より複雑な構造のポリマーを合成する上での構成単位(ビルディングブロック)としての応用もされている。

しかしながら過去の多くの研究例を見ていくと、ポリマー鎖中に導入される官能基は一種であるものが多く、ポリマー内に複数種の官能基を同時に有するポリマーの合成例は少なく、ビルディングブロックの更なる発展といった点からも更なる研究の発展が望まれる。

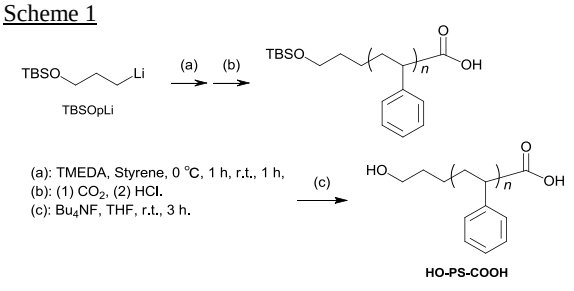
そこで本研究では、両末端非対称性官能基化ポリマーとして開始末端に水酸基、停止末端にカルボキシル基を有するポリスチレンとポリメタクリル酸メチルの合成を試みる。

２．実験

高真空下、*t*-BuBz 溶液中、シリル保護された水酸基を有する有機リチウム試薬 (TBSOpLi) を開始剤とし、TMEDA 存在下でスチレンのリビングアニオン重合を行った。開始剤とスチレンの反応により調製したポリスチリルアニオン溶液を、CO_2 を充満させたナス型フラスコ内に素早く注ぎ込み反応を停止した。溶媒をポンプアップし、THF に溶解させ少量の HCl によって末端のカルボキシラートの中和を行った。反応溶液を MeOH に注ぎ込み、ポリマーを沈殿させてろ過した。冷 MeOH への再沈殿操作を 3 回行った後、benzene 溶液からの凍結乾燥により精製した。

次いで脱保護反応を行った。ポリマーを少量の THF に溶解させ、保護基に対して 5 等量の Bu_4NF を加え、室温下で撹拌した。反応溶液を MeOH に注ぎ込み、ポリマーを沈殿させてろ過した。冷 MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、benzene 溶液からの凍結乾燥により **HO-PS-COOH** を得た。

Scheme 1



３．結果と考察

得られたポリマーは重合系内のわずかな不純物により一部の活性種の失活が起きたため、^{1}H-NMR 測定、GPC 測定から求めた分子量の実測値と計算値は一致しなかった。しかしながら、得られた GPC カーブは単峰性であり、M_w/M_n = 1.02 と狭い値を示した。^{1}H-NMR 測定より、TBS 基の隣接メチレン基(Si-O-C*H*$_2$-, 3.3-3.5 ppm)を基準とし、TBS 基の 2 つのメチル基、及びカルボキシル基の隣接メチン基(C*H*(Ph)-COOH, 3.1-3.2 ppm)との積分強度比より官能基導入率を計算した結果、開始末端の TBS 保護された水酸基は定量的に導入されていた。さらに停止末端のカルボキシル基もほぼ定量的(74%)に導入されていた。以上より、一次構造の明確なポリマーが得られたことが示された。

次に TBS 基の脱保護反応を行った。生成ポリマーの ^{1}H-NMR 測定より TBS 基由来のシグナル(0.1-1.0 ppm)は完全に消失し、GPC 測定よりメインカーブは低分子量体領域へシフトした。以上より、定量的な脱保護反応の進行を確認し、両末端に水酸基、カルボキシル基を有する **HO-PS-COOH** の合成に成功した。

得られた α,ω-ヘテロテレケリックポリマーの特徴であるビルディングブロックとしての有用性を示すため、**HO-PS-COOH** の光延反応による鎖延長反応を行った。得られた GPC カーブを Fig.1 に示す。

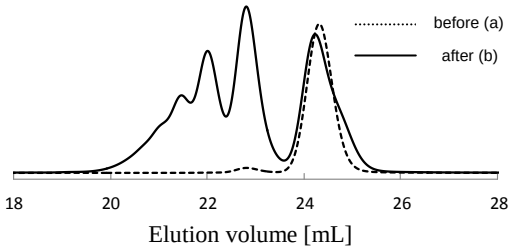
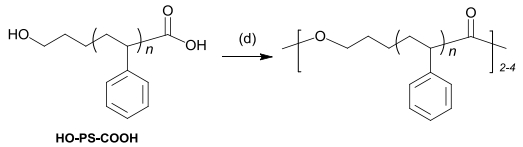


Fig.1 GPC curves of polymers before (a) and after (b) Mitsunobu reaction.

反応前後の GPC カーブを比較すると、反応後には高分子量体領域に新たなピークが確認された。GPC 測定より反応後のピークの分子量を測定すると、**HO-PS-COOH** と比較して 2-4 倍であることを確認した。以上より、**HO-PS-COOH** は両末端官能基同士の光延反応によって鎖延長反応に利用できることが示された。

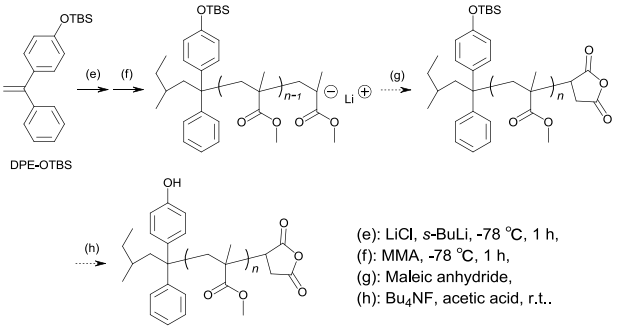
Scheme 2



しかし、GPC 測定により光延反応後にも未反応の **HO-PS-COOH** が残存していることが確認された。これはカルボキシル基の反応性が低いことが原因として考えられる。カルボキシル基よりも反応性の高い官能基である酸無水物の導入を試みた。

高真空下、THF 溶液中、シリル保護された水酸基を有するジフェニルエチレン誘導体(DPE-OTBS)と *s*-BuLi により調製した 1,1-ジフェニルアルキルアニオンを開始剤とし、LiCl 存在下でメタクリル酸メチルのリビングアニオン重合を行った。十分な生長反応を行った後、鎖末端カルバニオンに対して 2-5 等量の maleic anhydride を加え反応を停止した。反応溶液を濃縮後、大量の hexane に注ぎ込み、ポリマーを沈殿させてろ過した。大量の冷 hexane への再沈殿操作を 2 回行った後、benzene 溶液からの凍結乾燥によりポリマーを精製した。

Scheme 3



得られた PMMA_1 の ^{1}H-NMR 測定よりカルボキシル基の隣接メチレン基のシグナルは観察されなかった。PMMA_2 では反応時間を延長、PMMA_3 では酸無水物の等量を増やし、更に反応温度を-78 ℃から 0 ℃変更して重合を行った。しかしながら、いずれの PMMA においてもカルボキシル基の隣接メチレン基由来のシグナルを観察されなかった。

４．結言

両末端に水酸基とカルボキシル基を有する一次構造の明確なポリスチレンの合成を行った。保護・脱保護反応によって開始末端に水酸基、ポリスチリルアニオンと CO_2 の反応によって停止末端へのカルボキシル基の導入に成功した。また、得られた **HO-PS-COOH** は光延反応により両末端官能基同士の鎖成長反応に応用することが示唆された。

Table.1 Synthesis of α,ω-hetelo-telechelic polymers

type	initiator [mmol]	monomer [mmol]	TMEDA [mmol]	DPE-OTBS [mmol]	LiCl [mmol]	Maleic anhydride [mmol]	time [h]	temp. [℃]	MA[a] / I	$M_n \times 10^{-3}$ calc.	$M_n \times 10^{-3}$ ^{1}H-NMR	$M_n \times 10^{-3}$ GPC	M_w/M_n [b]	functionality [%] [c] -OH (-OTBS)	functionality [%] [c] -COOH
PS	0.15	18.2	1.4	—	—	—	2	0, r.t.	—	12.8	18.1	17.6	1.02	100	74
PMMA_1	0.12	5.2	—	0.18	0.29	0.24	2	-78	2.0	4.7	6.1	5.7	1.06	100	—
PMMA_2	0.21	10.0	—	0.32	0.58	0.44	4	-78	2.1	5.2	7.2	6.9	1.04	100	—
PMMA_3	0.12	6.3	—	0.18	0.24	0.66	4	-78, 0	5.5	5.5	6.4	6.3	1.13	100	—

[a] MA = maleic anhydride [b] Determined by GPC [c] Determined by ^{1}H-NMR