

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008年度  
 課題番号：19550124  
 研究課題名（和文） 末端官能性均一ポリエステルおよび均一ブロックポリマーの合成および物性の研究  
 研究課題名（英文） Studies on the synthesis and characterization of uniform telechelic polyesters and uniform block copolymers  
 研究代表者  
 右手 浩一・徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授  
 (UTE KOICHI)  
 30176703

研究成果の概要：分子量の分布を持たない（均一な）合成高分子のモデル化合物として、エチレンテレフタレートオリゴマーの合成をめざした。繰り返し単位に相当する化合物の水酸基を  $\alpha$ -ブチル基で、カルボキシル基をベンジル基でそれぞれ保護し、それらの選択的脱保護と脱水縮合を繰り返すことによって純粋な 2、4 および 8 量体がそれぞれ合成できた。また、これらをハードセグメントとし、エチレングリコール 6 量体をソフトセグメントとする均一なブロック共重合体し、それらが興味深い熱物性を有することを見出した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ポリエステル，均一ポリマー，オリゴマー，ブロック共重合体，保護基，重縮合，熱分析，X線結晶構造解析

## 1. 研究開始当初の背景

リビング重合をはじめとする精密重合法の進歩によって、高分子の分子設計と構造規制は大きな発展を遂げた。しかし、現在の高分子化学をもってしても、化学構造が均一で分子量分布のない「均一ポリマー」を自在に合成することは容易でない。

これまでに報告されている均一ポリマー

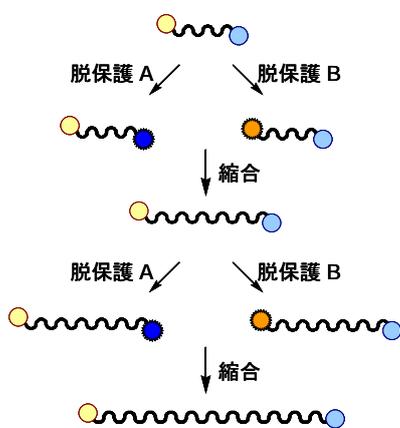
の合成例には、ポリメチレン（ $n$ -アルカン） $C_{390}H_{782} = 5473$ ，ポリオキシエチレン  $C_{108}H_{218}O_{55} = 2397$ ，ポリ乳酸： $C_{391}H_{584}O_{193} = 8429$ ， dendrimer： $C_{391}H_{584}O_{193} = 40689$  などがある。また、ペプチド自動合成ではアミノ酸残基数 72（分子量 8386）、遺伝子工学ではアミノ酸残基数 486（分子量 42123）のポリペプチドが合成されている。いずれの研究

においても、保護基を利用した縮合反応を繰り返すことにより、目的の均一ポリマーが合成されている点は共通している。

研究代表者らはこれまで、上記とは異なるアプローチによって均一ポリマーを得る研究を行ってきた。すなわち、リビング重合により合成したポリマーを超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) を用いて分別することにより、PMMA の場合で 100 量体 (分子量 10070) を単離している。この方法で得られる均一ポリマーは、希薄溶液物性や熱物性の測定、あるいは、高分子分析のための標準試料として用いることができる。しかし、実験室レベルの SFC 分取では、数ミリグラムから数十ミリグラムを得るのが限界である

## 2. 研究の目的

本研究では、両末端官能性ユニフォームポリマーをベースとした高分子合成によって、より高分子量で均一なポリマーを得るための初期的検討を行う。その合成戦略としては、2種類の官能基と各々の保護基を適切に選び、下記のスキームにしたがって両末端官能性ユニフォームポリマーをまず数グラム～数十グラム合成する。一回の縮合反応によって分子鎖は2倍の長さに伸長するから、n回の縮合によって $2^n$ 倍の分子鎖が得られる。



水色の末端基は青色で示した末端基の保護基、淡黄色の末端基は橙色で示した末端基の保護基をそれぞれ表す。

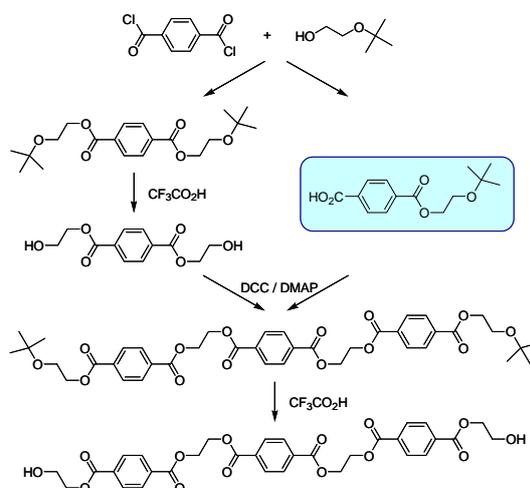
このようなスキームによって分子量 2000～5000 程度の両末端官能性均一ポリエステル、および、両末端官能性均一ポリエーテルを複数合成する。つぎに、これらを組み合わせて縮合させることにより、マルチセグメントの均一ポリマーを合成する。また、得られた両末端官能性均一ポリマーならびにマルチセグメントの均一ポリマーのキャラクタリゼーションを行うとともに、その構造と物性を明らかにする。

本研究における高分子合成は、比較的単純な反応の繰り返しにすぎない。しかし、各段階の反応率をいかに 100% に近づけるか、各段階の生成物をいかに分離精製するかなどの課題をクリアすることは必ずしも容易ではない。また、生成物の分子量が増大するにつれて溶解性が乏しくなり、反応溶媒の選択に高分子化学特有の困難が予想される。このような、均一ポリマーを合成するにあたってほとんど不可避の合成化学的諸問題を明らかにし、それぞれの対処法に関する知見を蓄積することは、高分子科学の発展にとって基礎的に重要と考えられる。

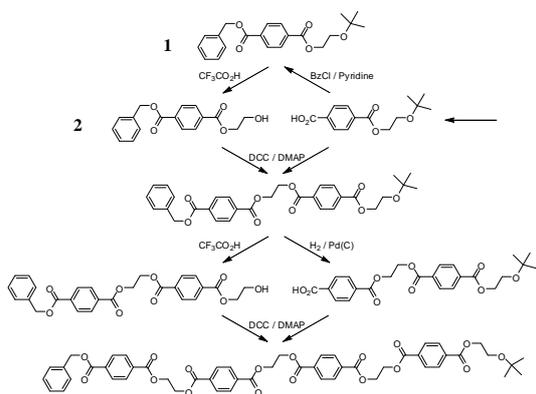
また、分子量数千の均一ポリマー、ならびに、マルチセグメントの均一ポリマーは、その化学構造には新規性がないとしても、物質としてはいわば新規ポリマーである。リビング重合など、従来の高分子合成法で得られるブロック共重合体の各セグメントには鎖長の分布が存在するが、マルチセグメントの均一ポリマーにはこのような分布が存在しない。その構造および物性は、従来のブロック共重合体とは異なる、ユニークな特徴を有することが期待される。

## 3. 研究の方法

(1) 市販のテレフタル酸塩化物およびエチレングリコールモノ *t*-ブチルエーテルを精製し、それらの縮合反応によってジエステルとモノエステルの混合物を合成する。ジエステルとモノエステルは、溶媒抽出および再結晶によって分離精製する。つぎに、ジエステルの *t*-ブチルをトリフルオロ酢酸を用いて脱離させる。この生成物 1 当量と、先のモノエステル 2 当量を縮合剤を用いて反応させ、エチレンテレフタレート 3 量体を合成する。この反応を n 回繰り返して、分子量  $254 + (2n \times 384)$  のユニフォームポリエステルを得る。



(2) (1)の合成の初期に得られたモノエステルの一部をベンジル化し、非対称のジエステル**1**を合成する。これをトリフルオロ酢酸と反応させて $t$ -ブチルを除去し、モノエステル**2**を得る。つぎに、元のモノエステルと**2**を縮合剤を用いて反応させ、非対称の2量体を合成する。この2量体の半分を選択的に脱 $t$ -ブチル化し、残りの半分を接触還元によって脱ベンジル化する。両者を縮合させれば4量体得られる。未反応の両2量体と目的の4量体は、再結晶などの方法によって比較的容易に分離精製できると考えられる。このような選択的脱保護と、その精製物間の縮合を繰り返すことにより、分子量 5000 を超える均一ポリエステルの合成をめざす。



(3) 市販のオキシエチレン 6 量体と(2)で得られた均一ポリエステル**2**あるいは4量体の脱ベンジル体との脱水縮合により、ABA型均一トリブロック共重合体を合成する。同様にして、市販の PEG600 と均一ポリエステル**2**量体の脱ベンジル体との脱水縮合により、ABA型トリブロック共重合体を合成する。これらの均一および均一でないトリブロック共重合体の精製を行った後、示差熱分析により両者の熱物性の相違を明らかにする。

(4) (1)および(2)で得られた均一ポリエステルをそれぞれ MALDI-TOF MS で分析し、その構造確認と純度決定を行う。また、これらの均一ポリエステルを HPLC および再結晶等により繰り返し精製し、単結晶化をめざす。

#### 4. 研究成果

(1) 末端官能性均一ポリエステルおよび均一ブロックポリマーの基本的合成原料となる、高純度の非対称ジエステル  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  ( $t$ -Bu-ET-Bz) を収率良く合成する方法を確立し、これを約 100 g 合成した。 $t$ -Bu-ET-Bz を出発原料として、 $t$ -Bu または Bz 基の選択的脱保護と、それに続く縮合、および、再結晶による精製を繰り返すことにより2量体、4量体、8量体をそ

れぞれ収率良く得ることができた。4量体は、融点  $151.8\sim 154.3^\circ\text{C}$  の白色固体で、 $^1\text{H NMR}$  スペクトルによる分析では純度99%以上であった。再結晶を繰り返すことで単結晶を単離し、まもなくX線回折法による構造決定ができる予定である。8量体の構造は、HMBC等の2次元NMR測定によって確認できたが、精製が十分でないため現在のところ純度はおよそ90%である。目標であった16量体および32量体の合成は計画年度内に達成できなかったが、現在も引き続き検討を行っている。この間、4量体および8量体と、それぞれの選択的脱保護体について、溶解性等の知見が得られた。

具体的な手順は以下のとおり：市販のテレフタル酸塩化物およびエチレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテルを精製し、ヨウ化2-クロロ-1-メチルピリジニウム (CMPI) を縮合剤とするそれらの縮合反応によってジエステルとモノエステル ( $t$ -Bu-ET-H) の混合物を合成した。ジエステルとモノエステルは、溶媒抽出および再結晶によって分離精製できた。 $t$ -Bu-ET-Hの一部をベンジル化して $t$ -Bu-ET-Bzが得られ、トリフルオロ酢酸を用いた $t$ -Bu基の脱保護によりH-ET-Bzが得られた。つぎに、CMPI存在下で $t$ -Bu-ET-HとH-ET-Bzを縮合させ、均一な2量体 ( $t$ -Bu-(ET) $_2$ -Bz) が高収率で得られた。4量体の合成も同様である。

(2)  $t$ -Bu-ET-Hの $t$ -Bu基を脱保護して得られたH-ET-Hの重縮合を試みたところ、任意の平均重合度を有するポリエチレンテレフタレートが穏和な条件で得られることがわかった。この方法で得られる不均一なポリエステルは、対応する重合度の均一ポリエステルとの比較試料として有用と考えられる。

(3) (1)と同様の反応によって、これまで合成例が報告されていない芳香族ポリエステル dendrimer の合成をめざした。計画年度内にその中間生成物である第2世代 dendrimer までが合成できた。具体的手順は以下のとおり：1,3,5-ベンゼントリカルボン酸 1 当量とエチレングリコールモノ  $t$ -ブチルエーテル 2 当量を CMPI 存在下で反応させ、ジエステルとトリエステルの混合物を合成した。溶媒抽出によって両者を分離し、それぞれを再結晶して精製することができた。

(4) 2量体の脱ベンジル体  $t$ -Bu-(ET) $_2$ -H と、市販のエチレングリコール 6 量体  $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$  を 2 対 1 のモル比で反応させて、均一トリブロック共重合体のモデル化合物を収率 57% で得た。得られた共重合体は、目的のトリブロック共重合体と副生成物であるジブロック共重合体の 91 対 9 (モル比) 混合物であることがわかった。この反応に用い

る縮合剤としては、EDC (ethyl N,N-dimethylaminopropyl carbodiimide hydrochloride) が適していることがわかった。4量体の脱ベンジル体  $t\text{-Bu}-(\text{ET})_4\text{-H}$  と  $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$  の反応によるトリブロック共重合体の合成も試みた。組成物はトリブロック：ジブロック 87 対 13 の混合物であったが、塩化メチレンとヘキサンを用いた再結晶により、一般の低分子化合物と同様にほぼ純粋なトリブロック共重合体（融点  $141.7\sim 145.5^\circ\text{C}$ ）を単離することに成功した。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計0件）

〔学会発表〕（計1件）

田川泰之・中村公彦・田嶋良祐・右手浩一「オルトゴナルな保護基を利用した均一ポリエステルオリゴマーおよびポリエステルデンドリマーの合成」第 57 回高分子学会年次大会，平成 20 年 5 月 28 日，パシフィコ横浜

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

右手 浩一 (UTE KOICHI)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

3 0 1 7 6 7 0 3

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者