

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01989

研究課題名(和文) 重縮合によるテレケリックポリマーの選択的合成における可逆反応の重要性

研究課題名(英文) Importance of reversible reaction for the selective synthesis of telechelic polymer by means of polycondensation

研究代表者

横澤 勉 (Yokozawa, Tsutomu)

神奈川大学・化学生命学部・教授

研究者番号：80182690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：重縮合でどちらかのモノマーを過剰に用いると、過剰に用いたモノマーがポリマー両末端に結合したテレケリックポリマーが生成すると一般的に考えられているが、実際は環状ポリマーが混入する。本研究では同様な重縮合で選択的にテレケリックポリマーだけが生成する合成手法の開発を目的とした。その結果、可逆的結合生成反応の重縮合で得られるポリエステルやポリエーテルスルホンだと過剰に用いたモノマーが両末端に反応したポリマーが、環状ポリマーを生成せずに得ることができた。また、等量のモノマーに対して主鎖結合と同じ結合を持つ末端官能基化剤を加えて可逆的重縮合を行うと、両末端に官能基を持つポリマーが得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

重縮合において環状ポリマーを含まずに選択的にテレケリックポリマーを合成するための手法を開発するという問題提起がこれまで行われていなかった。さらにはこれまで常識的に良く行われていた、どちらかのモノマーを過剰に用いる重縮合において不可逆反応を用いると環状ポリマーが混ざるが、可逆反応にすれば選択的にテレケリックポリマーが生成するという可逆反応の重要性を明らかにした。この手法によって純度の高いテレケリックポリマーを社会に提供できるようになった。

研究成果の概要(英文)：Quantitative end-functionalization in the polycondensation of difunctional nucleophilic monomer and difunctional electrophilic monomer ($A_2 + B_2$ polycondensation) is not necessarily easy, because the polymer ends A and B undergo cyclization in competition with propagation even when any of the two monomers is used in excess. In this research, we investigated a simpler approach to end-functionalized polymer by means of unstoichiometric reversible polycondensation of two monomers. The use of an excess of one monomer resulted in the formation of linear polymer end-capped with the excess monomer at both ends without formation of cyclic polymer. Furthermore, the reversible polycondensation of equimolar monomers in the presence of a small molecule, having the same functional group as that of the main chain, afforded a variety of telechelic polymers with the functional groups derived from the small molecule at both ends.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：重縮合 テレケリックポリマー 可逆反応 平衡重合 末端官能基化 ポリエステル ポリカーボネート ポリエーテルスルホン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

二官能性求核性モノマーと二官能性求電子モノマーの重縮合 ($A_2 + B_2$ 重縮合と呼ぶ) によってテレケリックポリマーを合成する場合、例えばヒドロキシ基を両末端に持つポリエステルを合成するには、一般的にはジカルボン酸誘導体に小過剰のジオールを作用させる。しかし、実際には Kricheldorf らが提言しているように (*Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, 359) 重縮合ではポリマー両末端の分子間反応 (ポリマー成長反応) と分子内環化反応とが競争的に起こるため、どちらかのモノマーを小過剰用いてテレケリックポリマーを合成しようとしてもポリマーの両末端が求核種と求電子種となった時に分子内で反応して、環状ポリマーも生成する。応募者の予備的な実験として、ジオールとジカルボン酸塩化物の重縮合において 20 mol% 過剰のジオールを用いても両末端ヒドロキシ基のポリエステルだけではなく、環状ポリエステルも生成していることをマトリックス支援レーザー脱離イオン化 - 飛行時間型 (MALDI-TOF) 質量分析から明らかにしている。しかしながら、高分子化学の教科書に重縮合では環状ポリマーが生成しやすいと書かれていないため学術的にはこの事実はあまり知られていない。例えば、どちらかのモノマーを過剰にして重縮合で合成したテレケリックポリマーからトリブロック共重合体やマルチブロック共重合体を合成すると、テレケリックポリマー合成時に生成した環状ポリマー (ホモポリマー) がこれら共重合体中に混入してしまう。

ではどうやって重縮合においてテレケリックポリマーだけを合成するのか。この学術的「問い」は、これまで誰も考えてこなかった。応募者は環状ポリマーの生成は避けられないと考え、まずは重縮合によってすべて環状ポリマーとした後に主鎖結合と同一官能基を持つ低分子化合物との可逆的交換反応によって環状ポリマーをテレケリックポリマーに変換することを検討した。具体的には炭素 - 炭素二重結合を持つ環状ポリエステルと官能基を持つアルケンとの交換メタセシス反応 (*Macromolecules*, **2017**, 50, 9589; **2019**, 52, 1125) 環状ポリエステルと官能基を持つエステルとのエステル交換反応 (*Polym. Chem.*, **2019**, 10, 4973) そして環状ポリエーテルスルホンと官能基を持つエーテルスルホンとのエーテル交換反応 (*J. Polym. Sci.*, **2024**, 62, 1323) によって両末端に官能基を持つテレケリックポリマーを環状ポリマーを含むことなく合成できた。

2. 研究の目的

上記テレケリックポリマーの合成法は、いったん環状ポリマーを合成してから低分子化合物との交換反応を行っている。最初に述べたようにもっと単純に 2 種のモノマーのどちらかを過剰に用いる重縮合によって過剰に用いたモノマーがポリマー両末端に反応したテレケリックポリマーを、環状ポリマーを含まずに合成する手法はないかと考えた。これが本研究の目的である。すなわち、重合途中で環状ポリマーが生成しても過剰モノマーと反応してテレケリックポリマーに変換できる手法である。この環状ポリマーとモノマーとの反応によってテレケリックポリマーに変換することは、先に報告した環状ポリマーと低分子化合物の主鎖官能基の可逆的交換反応が適用できるはずである。そうすると、同一可逆反応でポリマーを作ることができれば目的が達成できる。すなわち、先の報告では環状ポリマーを二官能性酸塩化物とジオールとの不可逆反応によって合成して単離した後に、低分子エステルとのエステル - エステル交換反応によってテレケリックポリマーを合成していたことから、ポリマーの合成もエステル - エステル交換反応の可逆反応で行えば良いことになる。

このような観点からエステル - エステル交換反応によるポリエステルの合成を検討し、ジオールギ酸エステルとジカルボン酸メチルエステルが、アルコキシド触媒下、ギ酸メチルを減圧下除去すると、十分な分子量のポリエステルを与えることを見出した (*J. Polym. Sci.*, **2021**, 59, 787) 。そこで本研究では、まずポリエステル合成においてモノマーであるジオールギ酸エステルまたはジカルボン酸メチルエステルを過剰に用いた時に環状ポリマーを含まずにギ酸エステルまたはメチルエステルを両末端に持つテレケリックポリマーが選択的に生成するかを検討した。

3. 研究の方法

まずは応募者が開発したエステル - エステル交換反応によるポリエステル合成において、どちらかのモノマーを過剰に用いた時に選択的にテレケリックポリマーが生成するかを検討した。次に両モノマーを等量使う重縮合に官能基を持つ低分子エステルを加えて、その官能基が両末端に入ったテレケリックポリマーの合成を検討した。さらにこのアプローチによるテレケリックポリマーの合成を可逆反応で重縮合が進行するポリエーテルスルホンで得られるポリマーへと展開した。具体的な研究方法は以下のとおりである。

1. 非等モル下重縮合によるテレケリックポリエステルの合成

ジオールギ酸エステルとジカルボン酸メチルの脱ギ酸メチル重縮合において、どちらかのモノマーを過剰にした場合に環状ポリマーが生成せずに、過剰に用いたモノマーがポリマー両末端に反応したポリマーが選択的に生成するかを検討した。また、重合反応を追跡し、一旦は環状ポリマーが生成した後に過剰モノマーと反応してテレケリックポリマーが生成する提案反応機構で進行しているかを確認した。ここで重要なのは、すべて可逆的な平衡反応であることから環

状ポリマーを含まずに選択的にテレケリックポリマーを合成するために最適な反応溶液濃度を検討することである。さらに選択的にテレケリックポリマーが得られた反応濃度において、不可逆反応であるジオールとジカルボン酸塩化物の重縮合を行い、環状ポリマーが混入するかを比較検討した。

2. 等モル下重縮合において末端官能基化剤を加えたテレケリックポリエステル合成

上記重合系において、等量の両モノマーとジオールエステル末端官能基化剤またはジカルボン酸エステル末端官能基化剤を加えて、テレケリックポリマーの合成を検討した。さらに後者の末端官能基化剤のエステル部位にポリエチレングリコール(PEG)を導入したものをを用いて、PEG-*b*-ポリエステル-*b*-PEG トリブロック共重合体の合成も目指した。

3. 他の可逆的重縮合によるテレケリックポリマーの合成

エンジニアリングプラスチックであるポリエーテルスルホンやポリエーテルケトン、フッ化物イオン存在下、エーテル結合が切断され環状オリゴマーが生成することから(H. M. Colquhoun *et al.*, *Macromolecules*, **2002**, 35, 6875)ビスフェノールとビス(4-フルオロフェニル)スルホンまたはケトンとの塩基存在下の重縮合においてもどちらかのモノマーを過剰にして選択的にテレケリックポリマーが生成するかを検討した。

4. 研究成果

(1) ジオールギ酸エステルとジカルボン酸メチルの脱ギ酸メチル重縮合において、どちらかのモノマーを過剰にした場合に環状ポリマーが生成せずに、過剰に用いたモノマーがポリマー両末端に反応したポリマーが選択的に生成するかを検討した。その結果、ジオールギ酸エステルまたはジカルボン酸メチルのどちらを過剰にした場合にも環状ポリマーは生成せずに選択的にテレケリックポリマーが得られた。しかし、前者のモノマーを過剰に用いた場合は、後者のモノマーを過剰に用いた場合より反応溶液濃度を高くしないと環状ポリマーが混入した。

(2) 選択的にテレケリックポリマーが得られた上記反応濃度において、不可逆反応であるジオールとジカルボン酸塩化物の重縮合を行い、環状ポリマーが混入するかを比較検討した。その結果、ジオールまたはジカルボン酸塩化物のどちらを過剰にした場合にも目的とするテレケリックポリマー以外に環状ポリマーが生成することを明らかにした。

(3) ジオールギ酸エステルとジカルボン酸メチルの両モノマーを等量用いて、さらにエステル結合を持つ低分子化合物を加えてアルコキシド触媒存在下、重合を検討した結果、低分子化合物の持つ官能基を両末端に持つテレケリックポリエステルが合成できた。また、PEG 鎖を2つもつジエステル存在下で重縮合を行った場合は、PEG-*b*-ポリエステル-*b*-PEG トリブロック共重合体が得られた。

(4) ジオールギ酸エステルとジアルキルカーボネートとの脱ギ酸アルキル重縮合において、どちらかのモノマーを過剰にした場合に環状ポリマーが生成せずに、過剰に用いたモノマーがポリマー両末端に反応したポリマーが選択的に生成するかを検討した。その結果、ジオールギ酸エステルまたはジアルキルカーボネートのどちらを過剰にした場合にも環状ポリマーは生成せずに選択的にテレケリックポリマーが得られた。特に同様なポリエステル合成と比較して、ポリカーボネート合成では、バルク重合が可能であり、ジオールギ酸エステル過剰下において分子量1万を超す両末端ヒドロキシ基のポリカーボネートを得ることができた。

(5) ポリカーボネートの合成において、ジオールギ酸エステルとジアルキルカーボネートの両モノマーを等量用いて、さらにカーボネート結合を持つ低分子化合物を加えてアルコキシド触媒存在下、重合を検討した結果、低分子化合物の持つ官能基を両末端に持つテレケリックポリカーボネートが合成できた。

(6) ポリカーボネートをジオールギ酸エステルとジアルキルカーボネートのエステル-カーボネート交換反応で合成する代わりに環状カーボネートにアルコキシド触媒を作用させた結果、環状ポリカーボネートが得られた。この系に(5)で用いたカーボネート結合を持つ低分子化合物を加えると、低分子化合物の持つ官能基を両末端に持つテレケリックポリカーボネートが合成できた。

(7) ビスフェノールジシリルエーテルとビス(4-フルオロフェニル)スルホンの重縮合におけるポリエーテルスルホンの合成において、前者のモノマー過剰時には炭酸カリウム、後者のモノマー過剰時にはフッ化セシウムを塩基として用いると、それぞれ両末端がヒドロキシ基とフッ素のポリエーテルスルホンが得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kato Takayoshi, Saso Maai, Ohta Yoshihiro, Yokozawa Tsutomu	4. 巻 54
2. 論文標題 Synthesis of polycarbonates and polycarbonate/polyester copolymers through an ester-carbonate exchange reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1063 ~ 1069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00663-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kato Takayoshi, Ohta Yoshihiro, Yokozawa Tsutomu	4. 巻 60
2. 論文標題 Functionalization of poly(methyl acrylate) with formate esters and polyester through ester ester exchange reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 2591 ~ 2596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20220013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 横澤勉, 岡林龍一, 加藤顕禎, 太田佳宏	4. 巻 58
2. 論文標題 重縮合における最近の進歩	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 322 ~ 330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yokozawa Tsutomu, Ohta Yoshihiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Control of Polycondensation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Engineering, 2nd Edition	6. 最初と最後の頁 1 ~ 71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/9783527815562.mme0013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katoh Takayoshi、Suzuki Tomoya、Ohta Yoshihiro、Yokozawa Tsutomu	4. 巻 13
2. 論文標題 Importance of a reversible reaction for the synthesis of telechelic polymers by means of polycondensation using an excess of one monomer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 794 ~ 800
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1py01498f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katoh Takayoshi、Ogawa Yukiko、Ohta Yoshihiro、Yokozawa Tsutomu	4. 巻 59
2. 論文標題 Synthesis of polyester by means of polycondensation of diol ester and dicarboxylic acid ester through ester-ester exchange reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 787 ~ 797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20210032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okabayashi Ryouichi、Shirai Ken ichiro、Ohba Ryo、Katoh Takayoshi、Ohta Yoshihiro、Yokozawa Tsutomu	4. 巻 62
2. 論文標題 Introduction of end groups into cyclic poly(ether sulfone) by means of transesterification with bis(aryloxyphenyl) sulfone	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1323 ~ 1330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pol.20230779	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 T. Yokozawa
2. 発表標題 Synthesis of telechelic polymer free from cyclic polymer
3. 学会等名 Polycondensation 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Yokozawa
2. 発表標題 Synthesis of telechelic polymer free from cyclic polymer in polycondensation
3. 学会等名 15th Japan-Belgium Symposium on Polymer Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Yokozawa
2. 発表標題 Importance of reversible reaction for the synthesis of telechelic polymer free from cyclic polymer in polycondensation
3. 学会等名 17th Pacific Polymer Conference (PPC 17) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加藤顕禎
2. 発表標題 ジオールエステルとジアルキルカーボネートの重縮合によるポリカーボネートの合成
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加藤顕禎
2. 発表標題 アルコキシ交換反応に基づく高分子合成及び高分子反応
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Yokozawa
2. 発表標題 Importance of Reversible Reaction for the Synthesis of Telechelic Polymer in Polycondensation
3. 学会等名 IUPAC-MACRO2020+ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Yokozawa
2. 発表標題 Importance of Reversible Reaction in Polycondensation
3. 学会等名 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横澤勉
2. 発表標題 縮合系高分子を用いる接着剤の耐熱化・高強度化
3. 学会等名 接着学会西部支部令和3年度第二回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤顕禎
2. 発表標題 エステル-エステル交換反応によるポリアクリレート側鎖の修飾
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤顕禎
2. 発表標題 種々のエステルとポリ(メチルアクリレート)とのエステル-エステル交換反応による高分子反応
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Katoh
2. 発表標題 Synthesis of Telechelic Polyester through Unstoichiometric Polycondensation
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林菜緒
2. 発表標題 エステル-カーボネート交換反応を利用した可逆的非等モル下重縮合による選択的鎖状ポリカーボネートの合成
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大和怜央
2. 発表標題 エーテル-エーテル交換反応を利用した可逆的非等モル下重縮合による選択的鎖状ポリエーテルスルホンの合成
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Katoh
2. 発表標題 Polymer reaction of poly(methyl acrylate) with various esters via ester-ester exchange reaction
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 N. Kobayashi
2. 発表標題 Selective synthesis of linear polycarbonate by reversible unstoichiometric polycondensation through ester-carbonate exchange reaction
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林菜緒
2. 発表標題 エステル-カーボネート交換反応を利用したポリカーボネートの末端官能基化
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>当研究室の業績と論文 http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/yokozawalab/frame.html 研究室・教職員の紹介 分子アーキテクチャー研究室 http://www.apchem.kanagawa-u.ac.jp/staff/012.html</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------