

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月15日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究（B）

研究期間：平成22年度～平成23年度

課題番号：22750104

研究課題名（和文）逐次重合を経由する高分子末端の100%官能基変換と普遍性の追求

研究課題名（英文）100% Functional Group Conversion of Polymer Termini via Step Polymerization and the Universality

研究代表者

高須 昭則 (TAKASU AKINORI)

名古屋工業大学 大学院工学研究科 准教授

研究者番号：30303697

研究成果の概要（和文）：高分子末端の化学変換効率は、過剰の反応試薬を用いても非常に低い。また、重縮合など逐次重合は、反応度が90%に達しても重合度は10にすぎない(Floryの理論 JACS 1936)。この2つの課題（欠点）を学術的進歩（長所）に変換すべく、逐次重合を経由する高分子の末端基変換法を提案した。この手法の普遍性を提示し、末端官能基変換を行うためには“つないで一切る”という斬新な概念の確立に努めた。

研究成果の概要（英文）：We synthesized polyesters *via* dehydration polycondensation of 3,3'-dithiodipropionic acid with diols and  $\alpha,\omega$ -dihydroxyl polymers including polycaprolactonediol ( $M_n = 1.6 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.8$ ) using scandium catalysts (0.5 mol%). Subsequently, we performed cleavage of the disulfide linkage to give expected dithiol in good yields. The conversions of the functional group were confirmed by  $^1\text{H}$  NMR and MALDI-ToF spectra. We also performed the conversion of 1,2-bis(2-azideethoxy)ethane for the corresponding dithiol *via* “click” polymerization (yield 94 %).

交付決定額

(金額単位：円)

|      | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|------|-----------|---------|-----------|
| 22年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 23年度 | 800,000   | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度   |           |         |           |
| 年度   |           |         |           |
| 年度   |           |         |           |
| 総計   | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：逐次重合・官能基変換・脱水重縮合・ポリエステル・ジオール・還元・ジチオール

## (1) 研究開始当初の背景

高分子末端の化学変換は、テレケリックポリマーに代表されるように、学術的、工業的に関心が高い。しかし、末端の反応性の低さおよび高分子全体が反応条件にさらされるので、適用した条件が末端以外の部位に対し

ても影響し、完全に変換を行うことが困難になる。よって、その部位に対して過剰の試薬や厳密な反応条件（窒素下、超低温など）を必要とする。簡便かつ高効率の変換手法の確立は高度に成長した高分子化学分野に残された課題である。本研究では、申請者の独創

性に基づいて、逐次縮合を経由する、超高効率の末端官能基変換システムを提案する。

「逐次重合は重合速度が遅い」が定説であるが、本研究では、図1に示すように、逐次重合における重合度が3でも高分子末端の官能基変換率は100%になる。このような試みは世界で初めてであり、高分子化学を基盤にした新学術領域の創成のみならず逐次重合理論(Floryの理論)の欠点を補うことができる革新的なアプローチといえる。

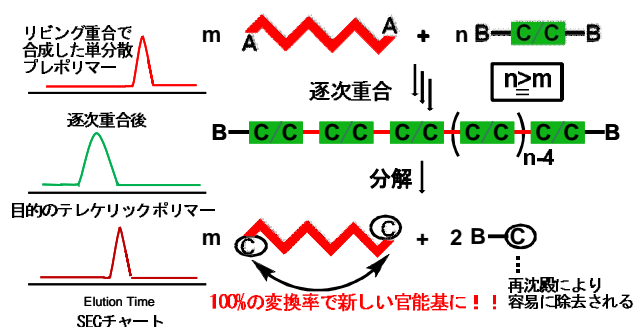


図1. 逐次重合を経由する官能基変換の概念図

## (2) 研究の目的

高分子末端の化学変換効率は、過剰の反応試薬を用いても非常に低い。また、重縮合など逐次重合は、反応度が90%に達しても重合度は10にすぎない(Floryの理論 JACS 1936)。この2つの課題(欠点)を学術的進歩(長所)に変換すべく、逐次重合を経由する高分子の末端基変換法を提案する。期間内にこの手法の普遍性を提示し、末端官能基変換を行うためには“つないで一切る”という斬新な概念を確立する。環境科学やナノテクノロジーとの融合を視野に、“高分子化学”を基盤とする新学術領域の創成の一翼を担いたい。

## (3) 研究の方法

まず、低分子ジオールおよびオリゴマー(PEG)の逐次重合を行い、あらかじめ導入した分解性のシントンを分解し、設計どおりに目的のテレケリックポリマーを合成できることを確認する。逐次重合としては、従来の重付加・重縮合反応に加え、最近、研究例が多く見られるクリック重合(例えば、高須ら *Macromol. Rapid Commun.* 2009)なども活用する。また、多種多様なオリゴマーや官能基変換にこの手法を拡張することで普遍性を追求した。得られるテレケリックポリマーの物理的性質も調べ、塗料・接着剤などの産業分野への応用も視野に研究を展開した。

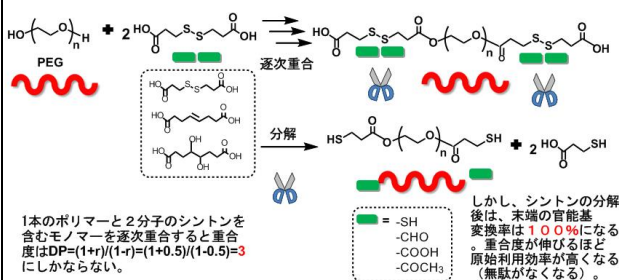


図2. 重縮合を経由するジオールのジチオールへの官能基変換の概念図

## (4) 研究成果

### ① 官能基を有するモノマーの重縮合とリンカー部位(切断部位)の導入

リンカー部位(切断部位)を自在に導入するために、室温での重縮合システムを活用して、重合に関与する官能基以外の種々の官能基を有するモノマー(図3)の重縮合を検討した。イタコン酸(IA)やその異性体であるシトラコン酸(CA)は、サトウキビなどを原料に発酵合成を経由して合成でき、その重合反応により主鎖およびその側鎖に二重結合を有するポリエステルを合成できる。しかし、過酷な重合条件では、異性化やゲル化を併発してしまい、構造制御が大変困難であった。一方、スカンジウムトリフラート[Sc(OTf)<sub>3</sub>]

を触媒に用いて、60°Cで重合を進行させると異性化やゲル化を併発することなく、主鎖に二重結合を有するポリエステル ( $M_n = 1.41 \times 10^4$ ) が合成できた。

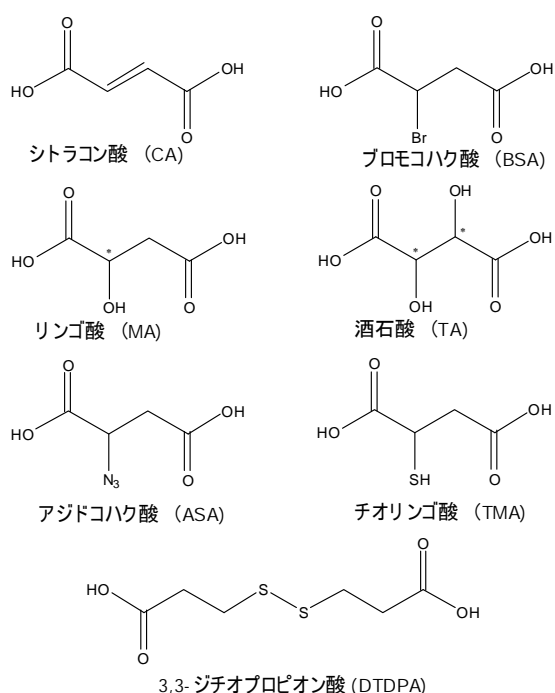


図3 官能基を有するモノマー

また、主鎖にハロゲン (カルボニルの $\alpha$ 位) を導入したポリエステルの合成は、リビングラジカル重合の開始点となるなど種々の化学修飾を可能にし、生分解性ポリエステルと汎用高分子からなる複合材料の設計に有効である。しかし、ブロモコハク酸(BSA)とジオールとの重合は、180°Cではほとんど脱臭化水素反応がおこってしまい、設計通りのポリエステルを合成することができなかった。一方、重合温度を40°Cに下げて重合を行うと

主鎖にハロゲンを導入したポリエステル ( $M_n$  は  $6.7 \times 10^3$ ) が合成できた。導入したブロモ基は、アジド基に官能基変換し、ポリエステルの基盤とする光架橋材料の設計も報告した。

さらに、二級のアルコールを有するジカルボン酸(リンゴ酸および酒石酸)とジオールの化学選択的脱水重縮合も可能になり、保護基を用いることなく側鎖に水酸基を有するポリエステルが合成できた。

メルカプト基は高い反応性を持っていることから、幅広い分野で多くの研究が報告されている。特に近年では高選択的な反応であるチオール-エンクリック反応を用いた機能性高分子材料設計が注目を浴びている。また、金属親和性が高いことから有機-無機ハイブリッド材料への応用も期待できる。実際、チオリンゴ酸(MSA)と1,4-ブタンジオール(1,4-BD)を  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  存在下、80°Cで重合を行うと、目的とするポリエステルが得られた ( $M_n=1.39 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.5$ )。この他、3-メチルペンタンジオール(MPD)や1,5-ペンタンジオールなど種々のジオールを用いても同様に側鎖にメルカプト基を有するポリエステルが得られた ( $M_n=1.32 \times 10^4 - 1.62 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.5-1.8$ )。

主鎖にジスルフィド結合を有するポリエステル合成は、3,3'-ジチオジプロピオン酸(DTDPA)とMPDを  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  を触媒に用いて行った(図4)。ジスルフィド結合は、化学および生物化学的手法により切断でき、リンカーとして有用である。80°C 減圧下で6時間反応させると目的のポリエステルが得られた ( $M_n=8.4 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.9$ )。ガラス転移

温度( $T_g$ )と結晶化点( $T_c$ )はそれぞれ $-51^\circ\text{C}$ 、 $26^\circ\text{C}$ であり、脂肪族ポリエステルと比較してそれぞれ $16^\circ\text{C}$ 、 $8^\circ\text{C}$ ほど高い値をとることから、ジスルフィド結合を導入することでポリエステルの熱的性質が変化することがわかった。

② 重縮合を経由するジオールからジチオールへの官能基変換

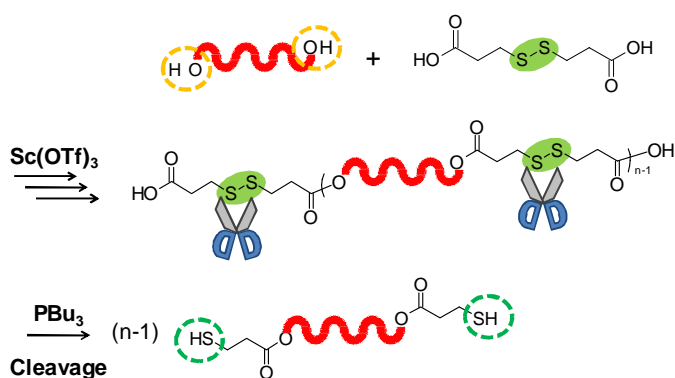


図4 逐次重縮合を経由するジオールからジチオールへの官能基変換

まず、3,3'-ジチオジプロピオン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールを1:1で仕込み、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (0.5 mol %)を加えバルクで $80^\circ\text{C}$ 、 $0.3-3\text{ mmHg}$ で6時間重合した。得られた重合体( $M_n=8.4 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.9$ )をクロロホルムに溶解させトリブチルホスフィン(TBP)を添加し、室温で24時間反応させジチオール誘導体( $M_n=0.76 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.1$ )を得た。 $^1\text{H NMR}$ から官能基の変換率は95%と高変換率であることが分かった。ポリカプロラクトンジオール( $M_n=1.6 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.8$ )、ポリ乳酸ジオール( $M_n=2.8 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n=1.3$ )も同様に実験を行い、高変換率でジチオール誘導体が得られた(図5)。

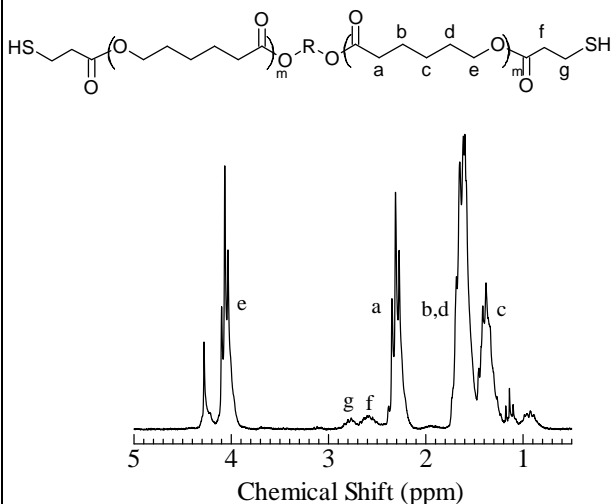


図5  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz) spectrum of PCL dithiol in  $\text{CDCl}_3$ .

③ クリック重縮合を経由するジオールからジチオールへの官能基変換

次に、ジスルフィド結合を有するジアルキレンモノマーと1,2-ビス(2-アジドエトキシ)エタンを1:1で仕込み、窒素雰囲気下で $\text{CuBr}$  (2.4 mol %)を加えた。 $\text{DMF}$ に溶解させ $50^\circ\text{C}$ オイルバス中で30hクリック重合し( $M_n=1.4 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=7.1$ )、同様にTBPを用いてポリマーを還元すると、ジチオール誘導体が得られた(収率94%)。

まとめ

目的どおり、ポリエステル中のジスルフィド結合を還元することでジチオールを得ることができた。これは重縮合を経由する官能基変換という新しい手法であり、重合度が低くても従来の官能基変換法の欠点であった原子効率や反応条件の改善が期待できる。さらに、得られたジチオールを用いてポリエステルチオウレタンやビニルポリマーとのブロック共重合体も合成できた。

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 9 件)

- ① Yamamoto, K.; Takasu, A.  
Preparation of Gelatinous Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Agents “RAFT Gel” via Chemoselective Polycondensations of a Dicarboxylic Acid Containing a Mercapto Group and Diols, *Macromolecules*, **2010**, *43*(20), 8519-8523.
- ② Sato, Y.; Takasu, A.  
Conversion of Diols to Dithiols via a Dehydration Polycondensation with a Dicarboxylic Acid Containing a Disulfide and Subsequent Reduction, *Polym. J.*, **2010**, *42*(12), 956-959.
- ③ Oshimura, M.; Tang, T.; Takasu, A.  
Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Using Perfluoroalkanesulfonates and Perfluoroalkanesulfonimides as Organic Catalysts, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2011**, *49* (5), 1210-1218.
- ④ Shibata, Y.; Tanaka, H.; Takasu, A.; Hayashi, Y.  
Azidation of polyesters having pendent functionalities by using  $\text{NaN}_3$  or DPPA-DBU and photo-crosslinking of the azidopolyesters, *Polym. J.*, **2011**, *43*(3), 272-278.
- ⑤ 押村 美幸・高須 昭則,  
希土類Lewis酸またはパーフルオロアルカンスルホンイミドを触媒に用いた  $\epsilon$ -カプロラクトンの開環重合,  
*高分子論文集*, **68**(5), 257-270(2011).
- ⑥ 高須 昭則・山田 真司・佐藤 友香,  
省エネルギー型ポリエステル合成,  
*ケミカルエンジニアリング*, **56**(6), 458-466(2011).
- ⑦ Takasu, A.; Kondo, S.; Ito, A.; Furukawa, Y.  
Artificial Extracellular Matrix Proteins Containing Phenylalanine Analogues Biosynthesized in Bacteria Using T7 Expression System and the PEGylation, *Biomacromolecules*, **2011**, *12*(10),

3444-3452.

- ⑧ Yamada, S.; Takasu, A.  
Microwave-assisted low-temperature dehydration polycondensation of dicarboxylic acids and diols, *Polym. J.*, **2011**, *43*(12), 1003-1007.
- ⑨ Nagao, Y.; Takasu, A.; Boccaccin, A.  
Anode-selective Electrodeposition of a Bioactive Glass/Sulfone-Containing Click Polyester Composite, *Macromolecules*, **2012**, in press. DOI: 10.1021/ma300396p

[学会発表] (計 5 件)

- ① 高須昭則、Energy-Saving Synthesis for Sulfur-Containing Polyesters、1st International Symposium of GREEN Map Center、平成 24 年 1 月 20 日、山形大学
- ② 芳村 大輝・山本 研・高須 昭則  
Preparation of “RAFT Gel” via Polycondensation of Dicarboxylic Acid Containing Mercapto Group and Controlled Radical Polymerization of Vinyl Monomers、The 12<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference、平成 23 年 1 月 14 日、濟州島
- ③ 山田 真司・高須 昭則  
Microwave-Assisted Low Temperature Dehydration Polycondensation of Dicarboxylic Acids and Diols Catalyzed by Lewis Acids、The 12<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference、平成 23 年 1 月 14 日、濟州島
- ④ 佐藤 友香・高須 昭則、ジスルフィド結合を有するモノマーとの逐次重合を経由するジチオール化合物への官能基変換第 60 回高分子討論会、平成 23 年 9 月 29 日、岡山大学
- ⑤ 佐藤 友香・高須 昭則、Functional Group Conversion of Diols via Dehydration Polycondensations with a Dicarboxylic Acid Containing a Disulfide Linkage、アメリカ化学会 Pacific Chem2010 (ホノルル, USA) 平成 22 年 12 月 15-20 日

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：有機触媒によるポリエステル合成

発明者：高須 昭則

権利者：名古屋工業大学

種類：PCT

番号：S2011-0298-N0

出願年月日：2011年

12月28日

国内外の別：外国

[その他]  
ホームページ等

<http://polychem.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高須 昭則 (TAKASU AKINORI)

名古屋工業大学 大学院工学研究科

准教授

研究者番号：30303697