

# スルホ基を有する 両親媒ホモポリマーの合成

令和5年度

三重大学大学院地域イノベーション学研究科  
博士前期課程 地域イノベーション学専攻

志波 佑菜

## 目次

第一章 緒言	1
第二章 実験	7
<2-1> $\alpha$ -置換アクリル酸 (5) の合成	8
<2-1-1> <i>tert</i> -Butyl 2-(Hydroxymethyl)acrylate (2) の合成	9
<2-1-2> <i>tert</i> -Butyl 2-(Bromomethyl)acrylate (3) の合成	10
<2-1-3> <i>tert</i> -Butyl 2-Dodecyloxymethyl acrylate (4) の合成	11
<2-1-5> 2-Dodecyloxymethyl acrylic acid (5) の合成	12
<2-2> アタクチックポリマー (6) の合成	13
<2-2-1> Poly(2-Dodecyloxymethyl acrylic acid) (6) の合成 (Scheme 5)	14
<2-4> 使用溶媒	15
<2-5> 使用試薬	16
<2-6> 使用装置	17
第三章 結果と考察	36
<3-1> methyl 3-hydroxyprop-1-ene-2-sulfonate (8) の合成	37
<3-2> 3-((2-((dodecyloxy)methyl)acryloyl)oxy)propane-1-sulfonic acid (10) の合成	38
<3-3> 3-(isobutoxysulfonyl)propyl 2-(hydroxymethyl)acrylate (12) の合成	38
<3-4> 3-((2-((dodecyloxy)methyl)acryloyl)oxy)propane-1-sulfonic acid (14) の合成	39
<3-5> 2-(Dodecyloxymethyl)acrylic Acid の溶液ラジカル重合	40
<3-6> ポリマーの抽出実験	42
第四章 総括	45
参考文献	47
謝辞	48

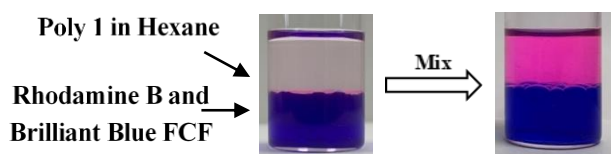
# Synthesis of Vinyl Sulfonic Acid Derivatives with Hydrophobic Groups

Yuna Shiba  
March 2024

## 1. Introduction

Amphiphilic polymers have attracted much attention in recent years because they form various aggregates and exhibit stimuli-responsive properties through the interaction between hydrophilic and hydrophobic moieties. In general, preparation of amphiphilic block copolymers requires precise synthesis techniques such as living copolymerization. On the other hand, amphiphilic homopolymers can be simply synthesized by polymerization of amphiphilic monomers that have both hydrophilic and hydrophobic groups in one molecule, and expected to be able to achieve a good balance between hydrophilic and hydrophobic properties.

Previously, we have synthesized amphiphilic homopolymers (Poly-1) having carboxy groups as hydrophilic groups and dodecyl groups as hydrophobic groups, and investigated their amphiphilic properties. As a result, Poly-1 was found to form reverse micelles in a hydrophobic solvent (oil) such as hexane and to be able to extract Rhodamine B, a water-soluble dye, from water to oil, suggesting the possibility of using Poly-1 to remove toxic substances and recover effective resources from sea or river water. However, highly polar water-soluble dyes such as Brilliant Blue are not extracted at all, and while we have found that there is selectivity for dyes extracted by Poly-1, the details of this selectivity have not been clarified.



In this study, we investigated the synthesis of amphiphilic monomers with sulfo groups or their derivatives instead of carboxy groups, which have been investigated as hydrophilic.

## 2. Results and Discussion

Firstly, we tried to synthesize novel amphiphilic homopolymer with sulfo group (Poly-2) from ethyl vinylsulfonate by the same synthetic route as Poly-1. However, Morita-Baylis-Hillman reaction, which was

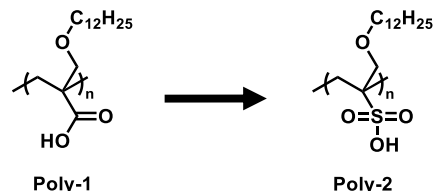
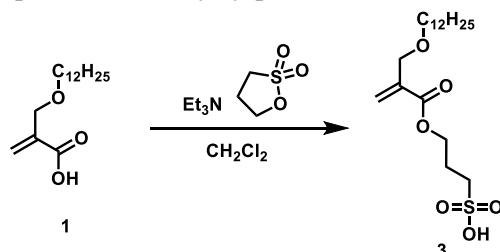


Figure 1. Chemical structures of amphiphilic homopolymers.

performed to introduce a hydroxyl group, against ethyl vinylsulfonate did not proceed.

Therefore, we carried out the reaction of the monomer of Poly-1 with 1,3-propanesultone to synthesize the amphiphilic monomer with sulfo group (3) from the monomer of Poly-1 (1) by changing carboxy group to sulfo group (Scheme 1). The generation of objective amphiphilic monomer with sulfo group (3) was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR measurement, but the isolation of objective monomer was not achieved due to the presence of many by-products.



Scheme 1. Synthetic from the monomer of Poly-1

In addition to Rhodamine B and Brilliant Blue, we also tried to investigate the extraction ability of Poly-1 in detail by using a number of water-soluble dyes, but all dyes were difficult to extract, suggesting that the extraction ability of Poly-1 is insufficient.

## 3. Conclusions

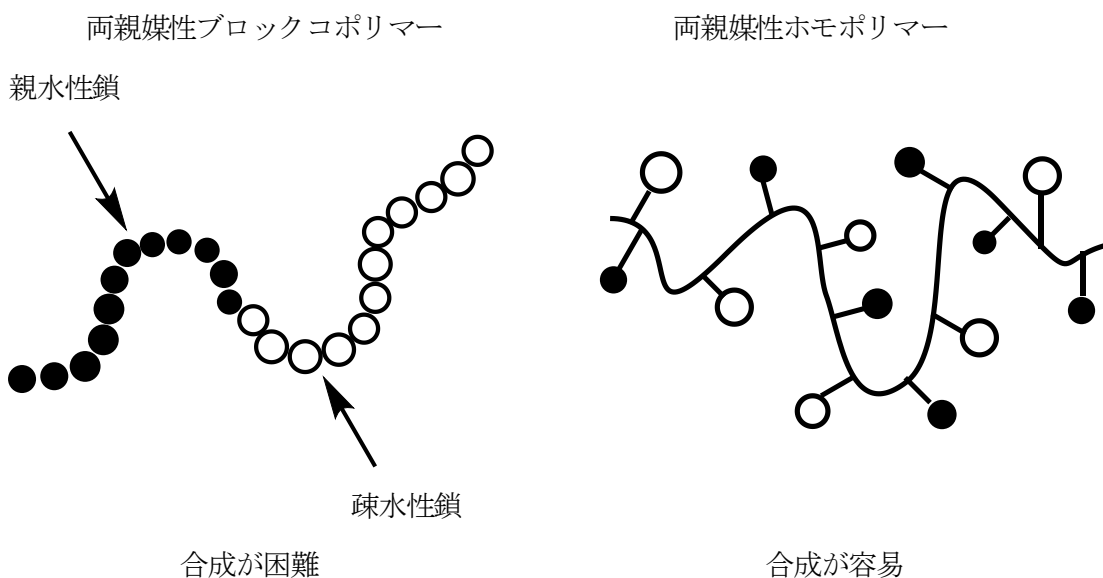
We attempted to synthesize amphiphilic homopolymers with sulfo groups introduced as hydrophilic groups. However, the syntheses of amphiphilic monomer with sulfo group were difficult. Since the extractability of Poly-1 was insufficient, it was suggested the usefulness of amphiphilic homopolymers with sulfo groups.

# 第一章 緒言

同一の高分子鎖中に疎水性と親水性と言う相反する 2つの部分を同時に持つポリマーは両親媒性ポリマーと呼ばれ、界面活性剤、表面改質剤、増粘剤などとして利用されている。近年、両親媒性ポリマーがその疎水性部分と親水性部分のそれぞれの、あるいは相互の作用により、様々な形態の集合体形成や刺激応答性を示すことが見出され、両親媒性ポリマーを用いたナノ組織体の機能についての研究が活発に行われている。特に、タンパク質や核酸などの生体高分子がいずれも両親媒性ポリマーであり、その両親媒性と他の弱い相互作用を利用することにより、様々な機能が巧みに制御されていることが明らかとなってきたことから、機能性バイオマテリアルとしての応用が検討されている。

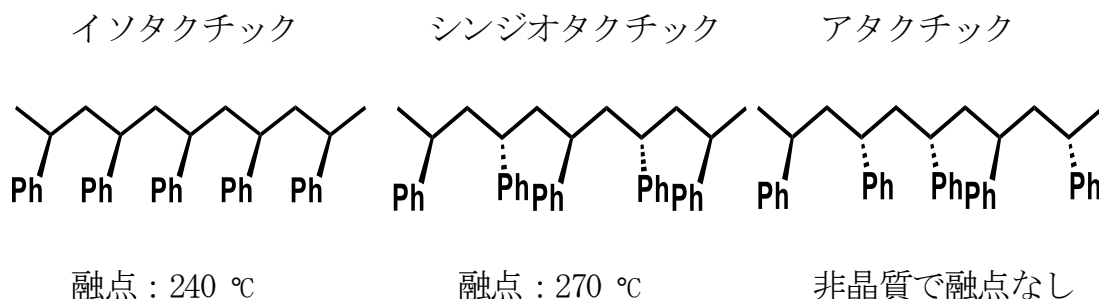
両親媒性ポリマーの合成法の 1 つとして、親水性のポリマー鎖と疎水性のポリマー鎖を繋げることで両親媒性ブロックコポリマーを合成するという方法がある。その構造は、疎水性の相互作用や、溶媒と親水部の相互作用などのバランスにより規制されており、ミセル体やラメラ構造など様々な形態を構築することができる。しかし、一般的に両親媒性ブロックコポリマーの合成にはリビング重合法などの精密合成技術が必要であり、容易に得ることはできない。一方、一分子中に親水性基と疎水性基を導入した両親媒性モノマーの重合を行うことでも両親媒性ポリマーを合成することが可能であり、この場合両親媒性ブロックコポリマーと比べて比較的容易に合成でき、かつ親水性と疎水性を両立させるためには有利であると考えられる。

### 両親媒性高分子



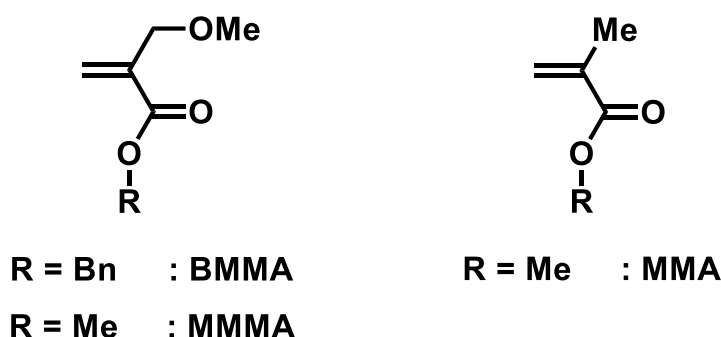
当研究室では以前に、疎水性で高酸素透過性のシロキシ基と親水性のエチレンオキシド基を有する両親媒性フマル酸エステル誘導体 (ESiF) を分子設計し、そのソフトコンタクトレンズ材料としての応用について検討を行った。その結果、ESiF は種々のモノマーと良好な共重合反応性を示し、親水性モノマーとの共重合により調製した膜が、ソフトコンタクトレンズ材料として有望であることを見出している。しかし、単独重合性が低いため、両親媒性ホモポリマーとしての特性などを評価することはできなかった。

ビニルポリマーには立体規則性と呼ばれる構造異性体が存在する。例えばポリスチレンの場合、側鎖フェニル基が主鎖に対して全て同じ向きに配列したイソタクチック、交互に配列したシンジオタクチック、およびランダムに配列したアタクチックがあり、イソタクチックポリスチレンの融点は 240 °C 程度であるのに対して、シンジオタクチックポリスチレンではより高温の 270 °C に融点を示し、一方、アタクチックポリスチレンは非晶質で融点を示さない。このように立体規則性はポリマーの物性に大きな影響を与えるため、その制御はポリマー設計において重要な課題である。



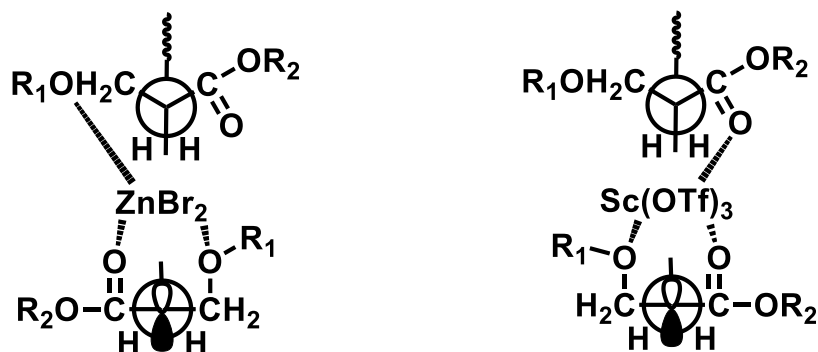
$\alpha$ -置換アクリル酸エステルであるベンジル  $\alpha$ -メトキシメチルアクリレート (BMMA) やメチル  $\alpha$ -メトキシメチルアクリレート (MMMA) は、通常のラジカル重合を行うとアタクチックなポリマーを生成するが、ルイス酸である  $\text{ZnBr}_2$  を添加するとシンジオタクチックリッチなポリマーが、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  を添加すると逆にイソタクチックリッチなポリマーが得られ、ルイス酸の種類を変化させることでポリマーの立体規則性を変化させることができると報告されている。また、アニオン重合では重合溶媒の極性によらず高度にイソタクチックなポリマーが得られ、重合における立体制御が可能であることが知られている。

一方、メタクリル酸メチル (MMA) の場合では、 $\text{ZnBr}_2$  の添加による立体規則性の変化は見られなかった。このことから  $\alpha$  位の官能基、特にエーテル酸素のルイス酸への配位が立体制御において重要な役割を果たしていると言える。また、BMMA に  $\text{ZnBr}_2$  を添加した場合、無添加のものに比べ重合速度が増加した。ハロゲン化亜鉛は AIBN の分解速度に影響を与えないことが知られているため、モノマーがルイス酸との相互作用により活性化された可能性が考えられる。また、 $\text{ZnBr}_2$  を添加した重合で得られたポリマーの立体規則性は、重合の初期~後期においてもほぼ同じであるため、常に  $\text{ZnBr}_2$  が重合生長末端付近に存在し、立体制御していることを示唆している。



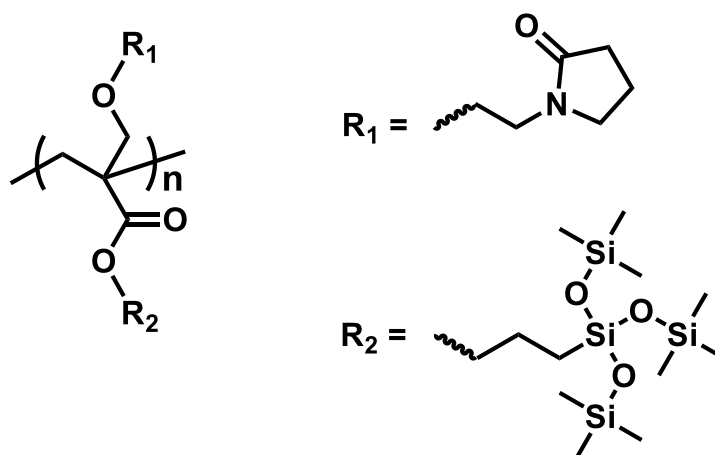
これらの結果からルイス酸を用いた  $\alpha$ -アルコキシメチルアクリルレートの立体特異性ラジカル重合系の触媒機構を以下に示す。

- ① モノマーは、ルイス酸との相互作用により活性化され、ルイス酸の配位したモノマーが優先的に重合する。
- ② 重合生長末端付近に常にルイス酸が存在し、立体規則性が制御される。
- ③ ルイス酸は、ポリマーから容易にはずれ、モノマーと相互作用することができ、モノマーにふたたび配位する。



以上のことから立体制御が困難であると考えられてきたラジカル重合においても、触媒量のルイス酸を用いることにより、立体制御が可能であることが報告されている。<sup>4)</sup>

以上の背景から当研究室では、1,2-二置換オレフィンである ESiF と比べて高い重合反応性を示す 1,1-二置換オレフィンモノマーである  $\alpha$ -置換アクリル酸エステルに親水基と疎水基を導入することを考えた。これらのモノマーの重合において立体制御が可能であるならば、その立体規則性に基づいた両親媒性の変化が期待できる。そこで、親水基にピロリドン系置換基、疎水性に嵩高いシロキサン系置換基を有する両親媒性  $\alpha$ -置換アクリル酸エステルを合成し、その重合反応性と生成ポリマーの立体規則性について検討した。その結果、バルク条件下でのラジカル重合において重合反応性を示し、特に低温での重合反応性が高いことが明らかとなったが、ルイス酸添加による立体制御はほとんど起こらなかった。また、アニオン重合ではシロキサン系置換基との副反応によりポリマーは得られなかったため、立体規則性と両親媒性に関する検討はできなかった。<sup>2)</sup>

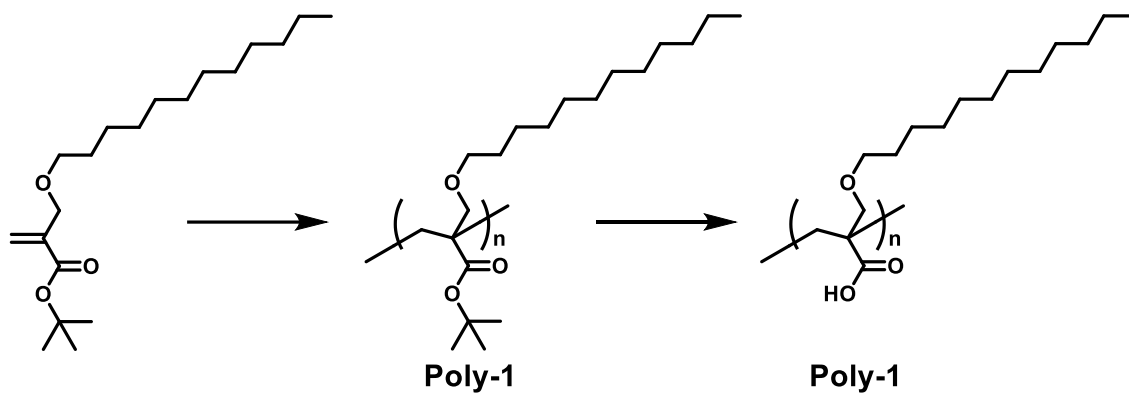


次に、よりシンプルな親水基としてエチレンオキシド鎖、疎水基として長鎖アルキル基を有する両親媒性  $\alpha$ -置換アクリル酸エステルの重合反応性と生成ポリマーの立体規則性について検討した結果、アニオン重合では高度にイソタクチックなポリマーが、ラジカル重合ではアタクチックなポリマーが得られ、疎水基としてドデシル基、親水基としてトリエチレングリコールメチルエーテルを有する下記のポリマーでは、生成ポリマーの両親媒性(ミセル形成能)に立体規則性が影響する可能性が示唆された。しかし、生成ポリマーの親水性が低いため十分な議論が困難であった。<sup>3)</sup>

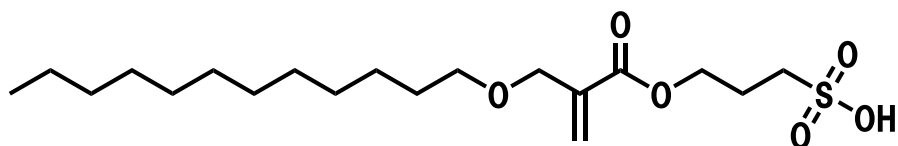




あるブリリアントブルーの水溶液ではブリリアントブルーをヘキサン層へ抽出することが出来ず、逆ミセル抽出可能な色素には選択性があることを見出しているが、その詳細は明らかになっていない。

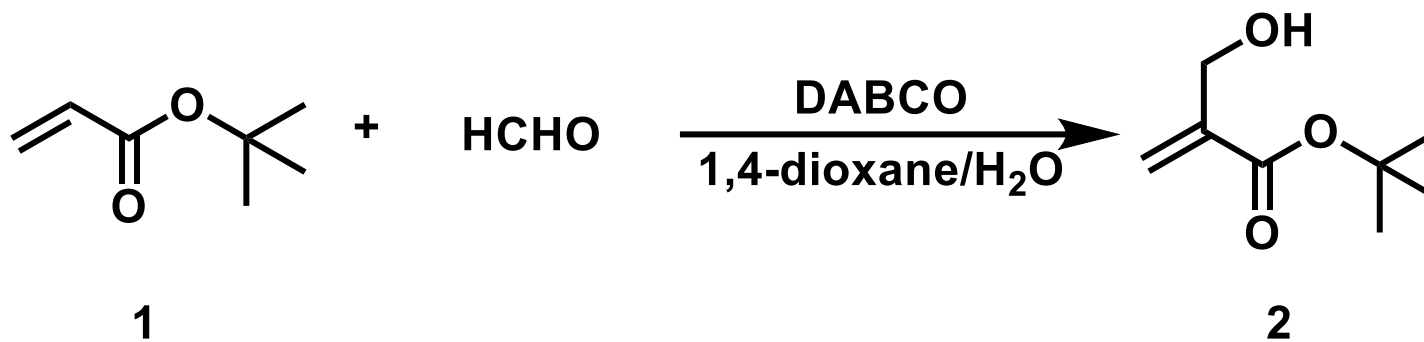


そこで本研究では、親水性としてこれまで検討を行ってきたカルボキシ基に替わってスルホ基またはその誘導体を有する両親媒性モノマーの合成について検討を行った。

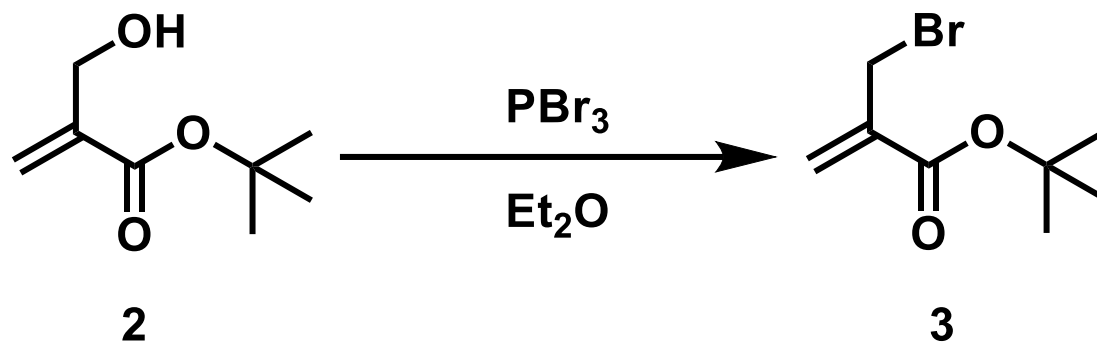


## 第二章 実験

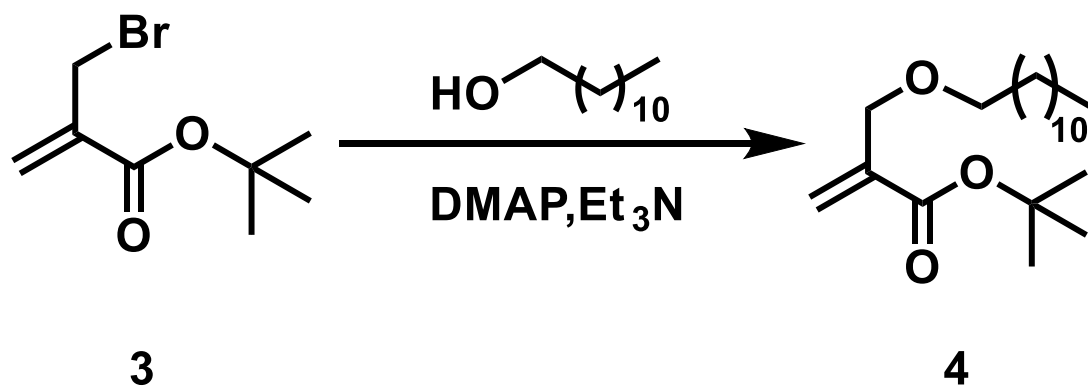
∞



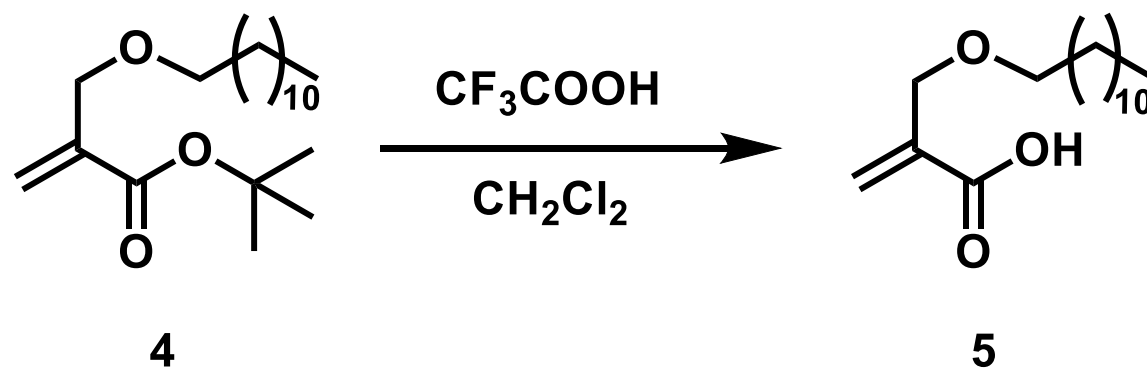
Scheme 1



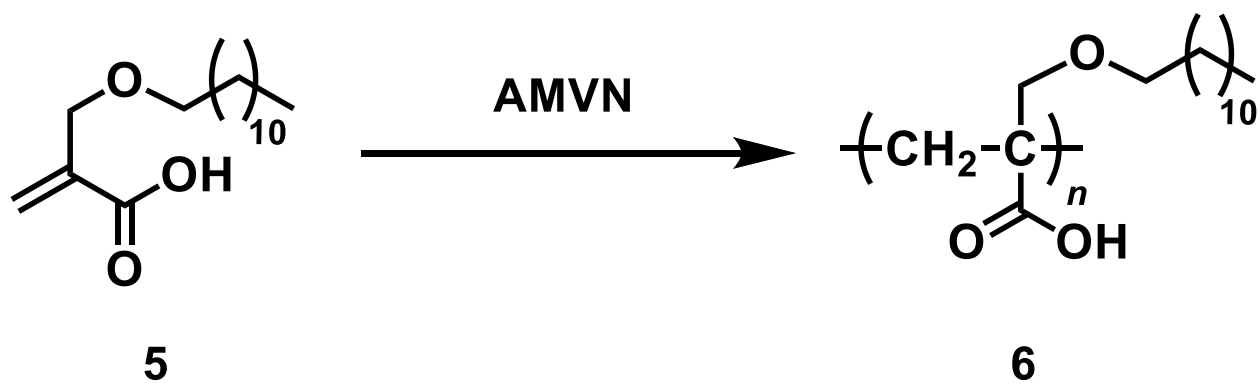
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5



## <2-1> $\alpha$ - 置換アクリル酸 (**5**) の合成

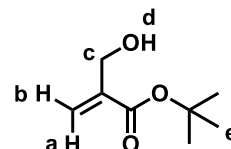
### <2-1-1> *tert*-Butyl 2-(Hydroxymethyl)acrylate (**2**) の合成 (Scheme 1)

マグネティックスターラーを装備した 500 ml ナスフラスコに *tert*-ブチルアクリレート (**1**) 20.0 g (156 mmol)、ホルマリン 12.7 g (156 mmol)、1,4 -ジアザビシクロ [2.2.2]オクタン (DABCO) 17.5 g (156 mmol)、1,4-ジオキサン 200 ml、蒸留水 200 ml を量り取り、室温で 48 時間攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテルで抽出、蒸留水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (クロロホルム) により第 2 成分を分取し、無色透明液体として *tert*-Butyl 2-(Hydroxymethyl)acrylate (**2**) を得た。

Yield 6.32 g (25.6 %)

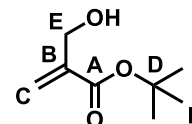
•  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm

- a) 6.14 (s, 1H)                      b) 5.73 (s, 1H)  
c) 4.27 (d,  $J=6.4\text{Hz}$ , 2H)          d) 2.35 (t,  $J=6.4\text{Hz}$ , 1H)  
e) 1.50 (s, 9H)



•  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm

- A) 162.0      B) 139.0      C) 124.0  
D) 81.8      E) 62.8      F) 28.1



• IR (NaCl),  $\text{cm}^{-1}$

- 3566 ( $\nu_{\text{O-H}}$ )      2980 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )      1699 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )      1151 ( $\nu_{\text{C-O}}$ )

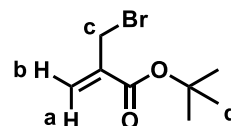
<2-1-2> *tert*-Butyl 2-(Bromomethyl)acrylate (**3**) の合成 (Scheme 2)

マグネティックスターラーを装備した 200 ml ナスフラスコに *tert*-Butyl 2-(Hydroxymethyl)acrylate (**2**) 3.12 g (20.2 mmol)、ジエチルエーテル 25 ml を量り取った。反応系を  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  にし、三臭化リン 2.56 g (10.1 mmol) を加え、そのまま窒素下で 6 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え塩基性にし、ジエチルエーテルで抽出、蒸留水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、無色透明液体として *tert*-Butyl 2-(Bromomethyl)acrylate (**3**) を得た。

Yield 3.12 g (74.3 %)

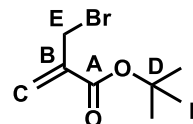
•  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm

a) 6.22 (s, 1H)      b) 5.85 (s, 1H)  
c) 4.15 (s, 2H)      d) 1.53 (s, 9H)



•  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm

A) 164.1      B) 139.0      C) 128.0  
D) 81.8      E) 29.9      F) 28.1



• IR (NaCl),  $\text{cm}^{-1}$

2979 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )      1716 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )      1370 ( $\nu_{\text{C-Br}}$ )      1153 ( $\nu_{\text{C-O}}$ )

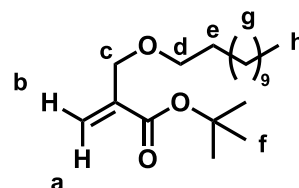
<2-1-3> *tert*-Butyl 2-Dodecyloxymethyl acrylate (**4**) の合成 (Scheme 3)

マグネティックスターラーを装備した 100 ml ナスフラスコに *tert*-Butyl 2-Bromomethylacrylate (**3**) 7.41 g (33.5 mmol)、ジクロロメタン 43 ml、DMAP 0.41 g (3.35 mmol)、トリエチルアミン 10.2 g (101 mmol) を量り取り、1 - Dodecanol 12.5 g (67.0 mmol) を加え、窒素下、室温で 7 日間攪拌した。反応終了後、1*N* HCl aq を加え酸性にし、ジクロロメタンで抽出、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (クロロホルム) により第 1 成分を分取し、無色透明液体として *tert*-Butyl 2-Dodecyloxymethyl acrylate (**4**) を得た。

Yield 2.92 g (39.6 %)

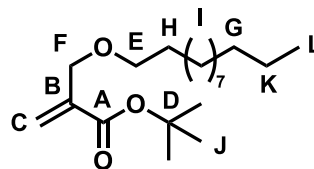
•  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm (Fig. 7)

- |                   |                                      |
|-------------------|--------------------------------------|
| a) 6.18 (s, 1H)   | b) 5.78 (s, 1H)                      |
| c) 4.13 (s, 2H)   | d) 3.47 (t, $J = 6.8\text{Hz}$ , 2H) |
| e) 1.57 (br, 2H)  | f) 1.49 (s, 9H)                      |
| g) 1.29 (br, 18H) | h) 0.88 (t, $J = 6.8\text{Hz}$ , 3H) |



•  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm (Fig. 8)

- |          |          |          |         |
|----------|----------|----------|---------|
| A) 165.4 | B) 139.2 | C) 124.3 | D) 80.9 |
| E) 71.9  | F) 69.0  | G) 32.0  | H) 29.9 |
| I) 29.4  | J) 28.9  | K) 22.8  | L) 14.2 |



• IR (NaCl),  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 9)

- |                             |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 2925 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ) | 1709 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) | 1109 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|

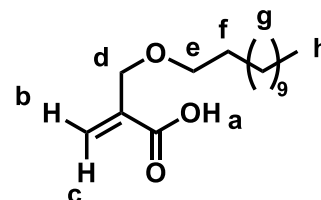
<2-1-5> 2 - Dodecyloxymethyl acrylic acid (**5**) の合成 (Scheme 4)

マグネティックスターラーを装備した 100 ml ナスフラスコに *tert*-Butyl 2-Dodecyl oxymethyl acrylate (**4**) 2.92 g (8.94 mmol)、トリフルオロ酢酸 3.06 g (26.8 mmol)、ジクロロメタン 3.00 ml を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、1*N* HCl aq を加え、ジクロロメタンで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、白色固体として 2 - Dodecyloxymethyl acrylic acid (**6**) を得た。

Yield 1.20 g (49.6 %)

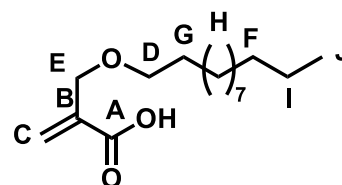
• <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ, ppm (Fig. 13)

a) 11.1 (s, 1H)	b) 6.41 (s, 1H)
c) 5.97 (s, 1H)	d) 4.18 (s, 2H)
e) 3.49 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz, 2H)	f) 1.61 (m, 2H)
g) 1.27 (m, 18H)	h) 0.88 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H)



• <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ, ppm (Fig. 14)

A) 171.3	B) 136.9	C) 128.0	D) 71.2
E) 68.5	F) 32.0	G) 29.7	H) 29.5
I) 22.7	J) 14.1		



• IR (KBr), cm<sup>-1</sup> (Fig. 15)

2400 ~ 3500 (ν <sub>O-H</sub> )	2913 (ν <sub>C-H</sub> )	1696 (ν <sub>C=O</sub> )	1121 (ν <sub>C-O</sub> )
---------------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

## <2-2> アタクチックポリマー (6) の合成

### <2-2-1> Poly (2-Dodecyloxymethyl acrylic acid) (6) の合成 (Scheme 5)

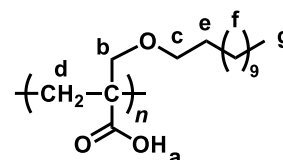
モノマー (5) 500 mg (1.85 mmol)、開始剤である 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4 ジメチルバレロニトル) (AMVN) 285 mg (0.925 mmol) をアンプル管に量り取り、窒素下にした状態で精製ジクロロメタン 1.85 ml を加えた。その後、freeze-thaw 法により 5 回脱気し、封管したアンプル管にアルミホイルを巻いて遮光し、30 °C で 48 時間反応させ、アセトニトリルにより再沈殿を行うことで白色固体のポリマー (6) を単離した。

Yield 221 mg (44.2 %)

• GPC : Mn = 7,600 , Mw / Mn = 1.44

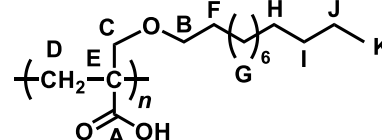
• <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> , δ, ppm (Fig. 19)

a)	b) 3.35 (br, 2H)
c) 3.15 (br, 2H)	d) 2.03 (br, 2H)
e) 1.57 (br, 2H)	f) 1.26 (br, 18H)
g) 0.88 (br, 3H)	



• <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25°C), δ, ppm (Fig. 17)

A) 181.5	B) 77.4	C) 74.7
D) 49.1	E) 38.1	F) 32.1
G) 29.9	H) 29.5	I) 26.4
J) 22.8	K) 14.2	



• IR (NaCl), cm<sup>-1</sup> (Fig. 18)

2500 ~ 3500 (ν <sub>O-H</sub> )	2925 (ν <sub>C-H</sub> )	1718 (ν <sub>C=O</sub> )	1113 (ν <sub>C-O</sub> )
---------------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

#### <2-4> 使用溶媒

- ・トルエン (Toluene)

市販のトルエンを濃硫酸、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、ベンゾフェノンと金属ナトリウムを加え、終夜還流した後、蒸留したものを使用した。 bp 110.6 °C

以下に示す溶媒は市販品をそのまま使用した。

- ・クロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ )
- ・ジエチルエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ )
- ・1,4-ジオキサン
- ・メタノール ( $\text{MeOH}$ )
- ・塩化メチレン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
- ・ヘキサン (Hexane)
- ・酢酸エチル ( $\text{AcOEt}$ )

## <2-5> 使用試薬

- tert-ブチルアクリレート
- 1-ドデカノール
- 三臭化リン ( $\text{PBr}_3$ )
- 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP)
- 2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4 ジメチルバレロニトル) (AMVN)
- ホルマリン (ホルムアルデヒド 37% 含有)
- 1,4 -ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン (DABCO)
- トリエチルアミン ( $\text{Et}_3\text{N}$ )
- 塩酸 (conc.  $\text{HCl}$ )
- 塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )
- 炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ )
- 無水硫酸マグネシウム ( $\text{MgSO}_4$ )
- シリカゲル

## <2-6> 使用装置

- ・  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル測定

JEOL JNM-A500 型 高分解能核磁気共鳴装置

- ・ IR スペクトル装置

JASCO FT / IR-4100 型 赤外分光計

- ・ GPC 測定

(高分子用) ポンプ : JASCO PU-2080

検出器 : JASCO RI-2031

カラム : TOSOH TSKgel MultiporeH<sub>XL</sub>-M×2

eluent : THF

standard : Polystyrene



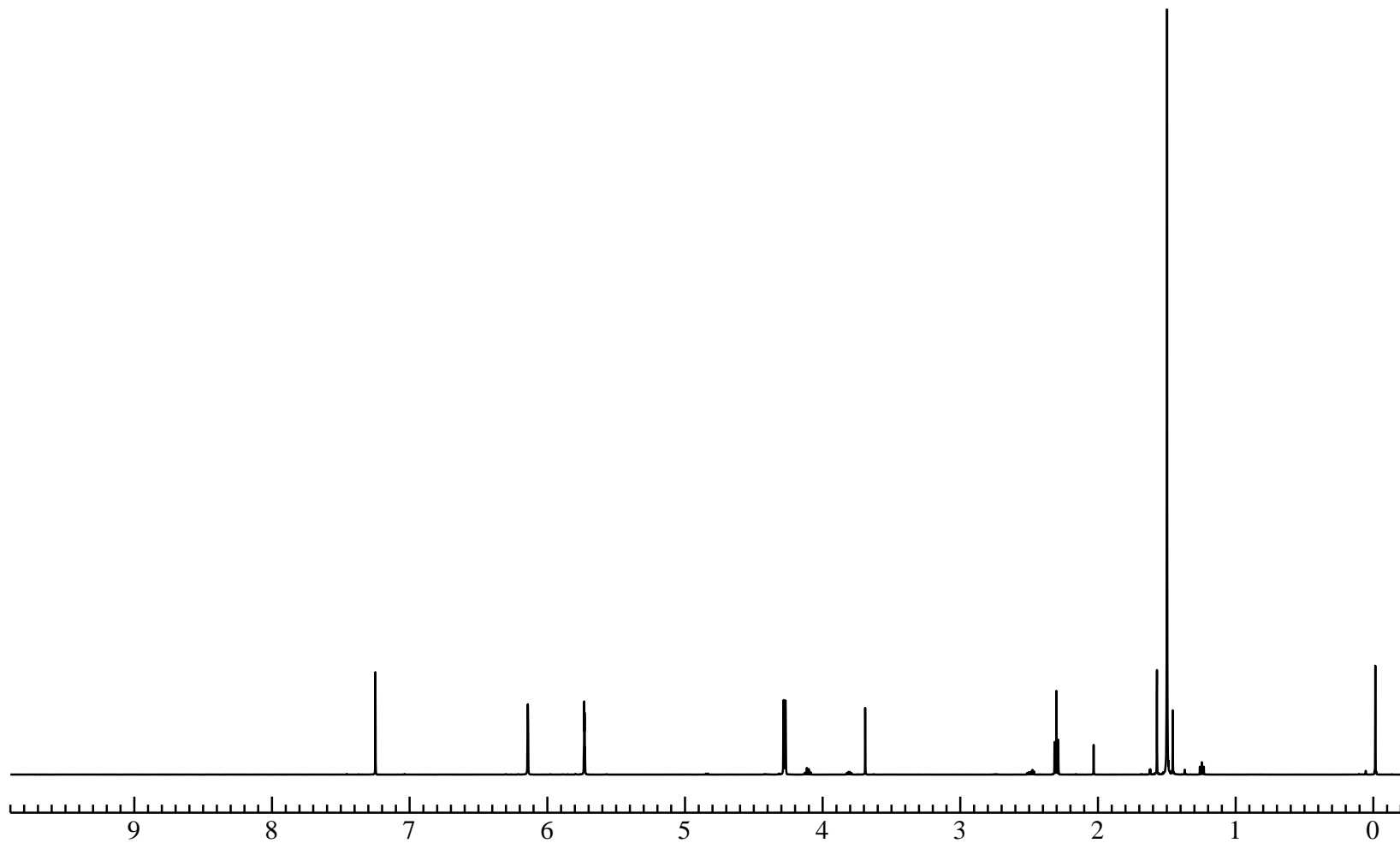


Fig. 1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of *tert*-Butyl 2-(Hydroxymethyl)acrylate (**2**) ( $\text{CDCl}_3$ )

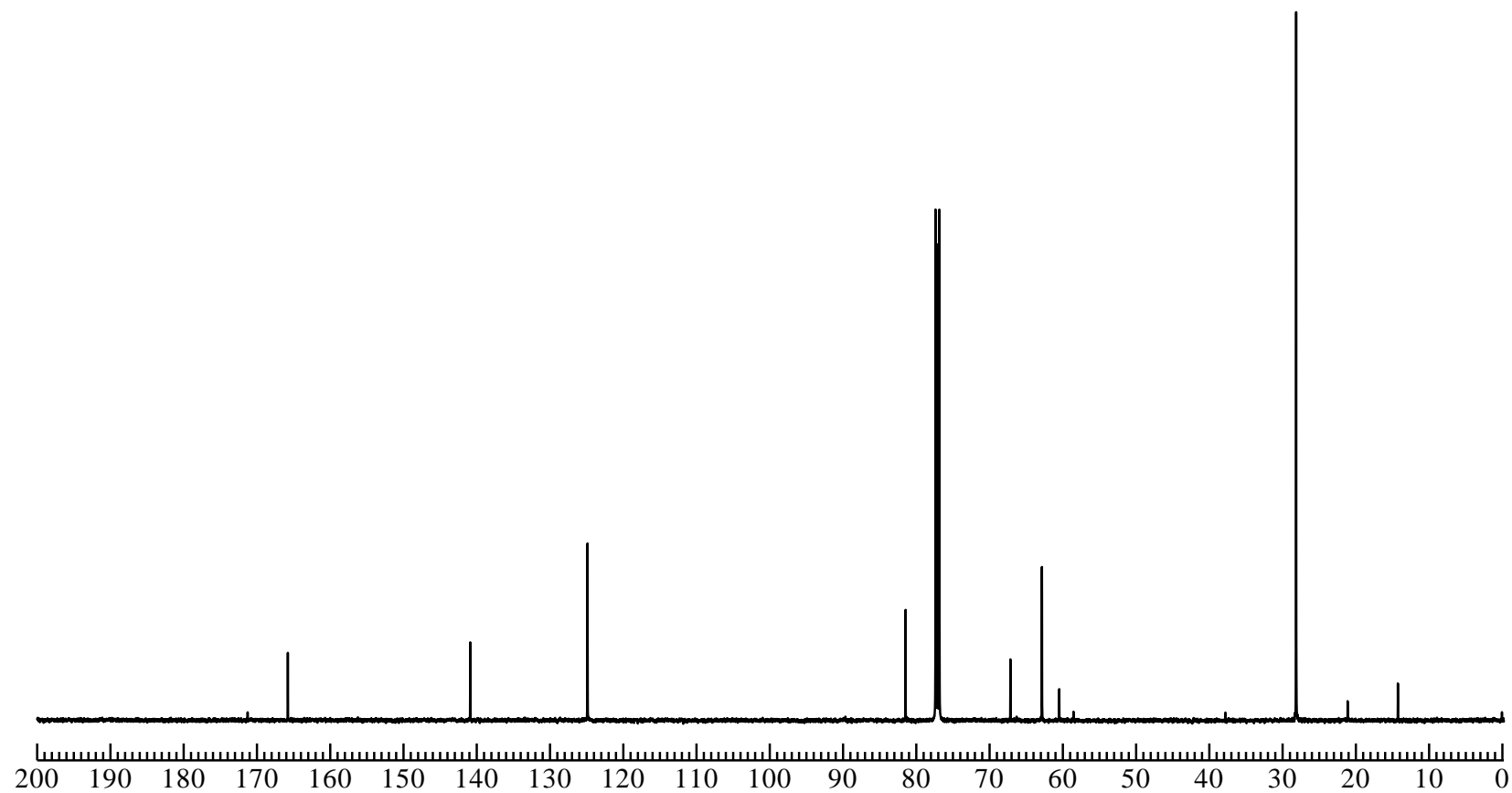


Fig. 2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of *tert*-Butyl 2-(Hydroxymethyl)acrylate (**2**) ( $\text{CDCl}_3$ )

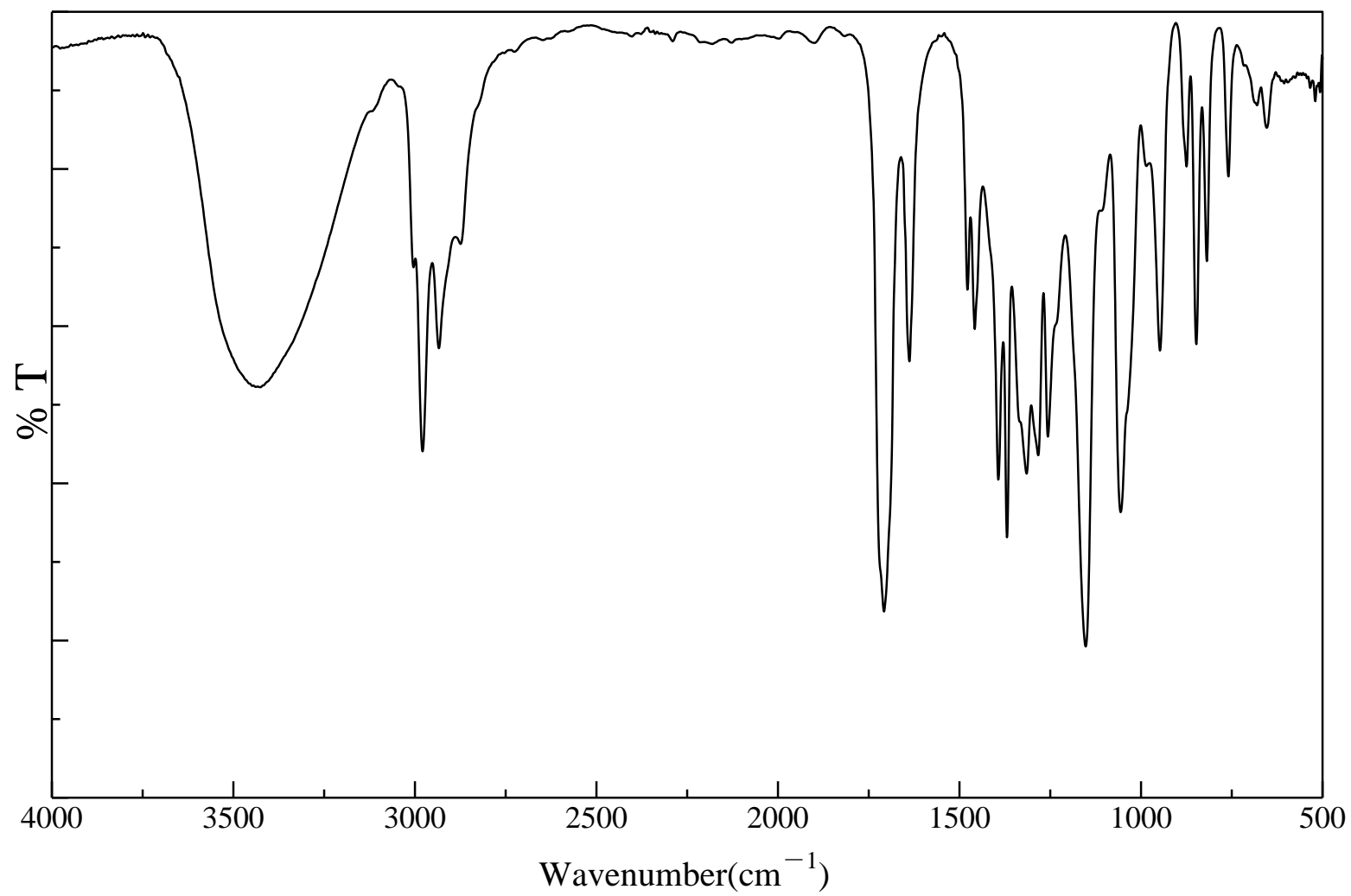


Fig. 3 IR spectrum of *tert*-Butyl 2-(Hydroxymethyl)acrylate (**2**) (NaCl)

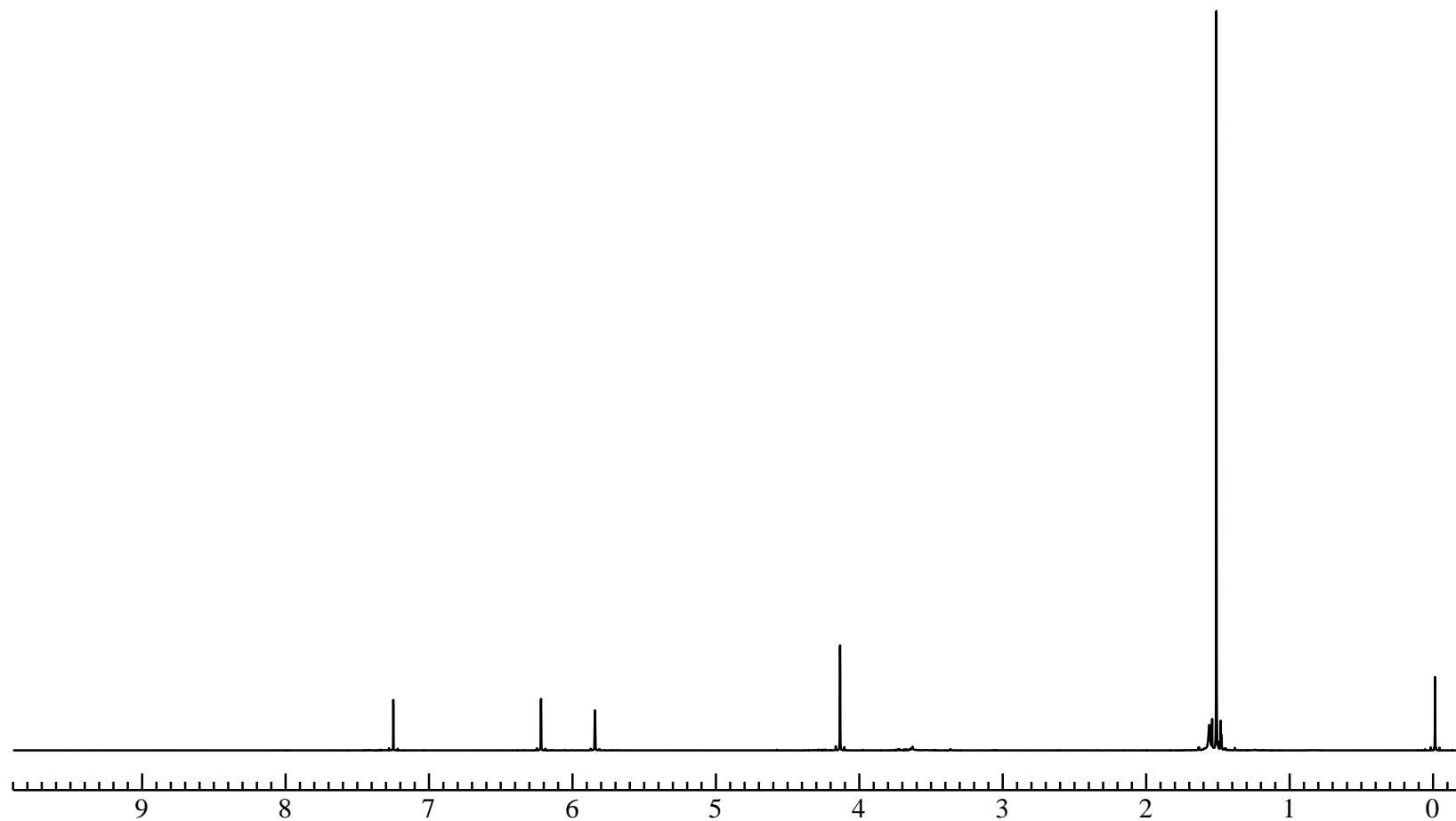


Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of *tert*-Butyl 2-(Bromomethyl)acrylate (**3**) ( $\text{CDCl}_3$ )

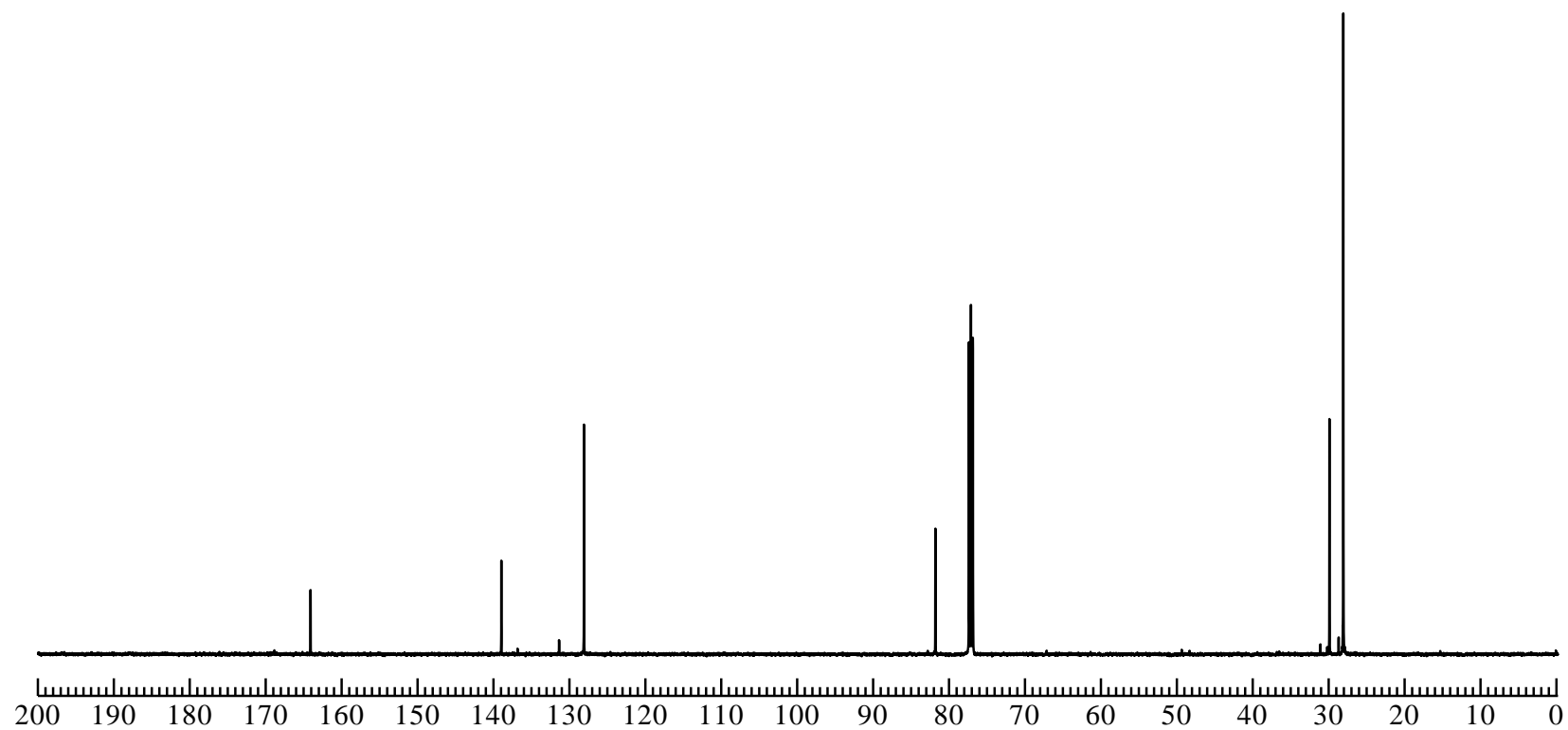


Fig. 5  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of *tert*-Butyl 2-(Bromomethyl)acrylate (**3**) ( $\text{CDCl}_3$ )

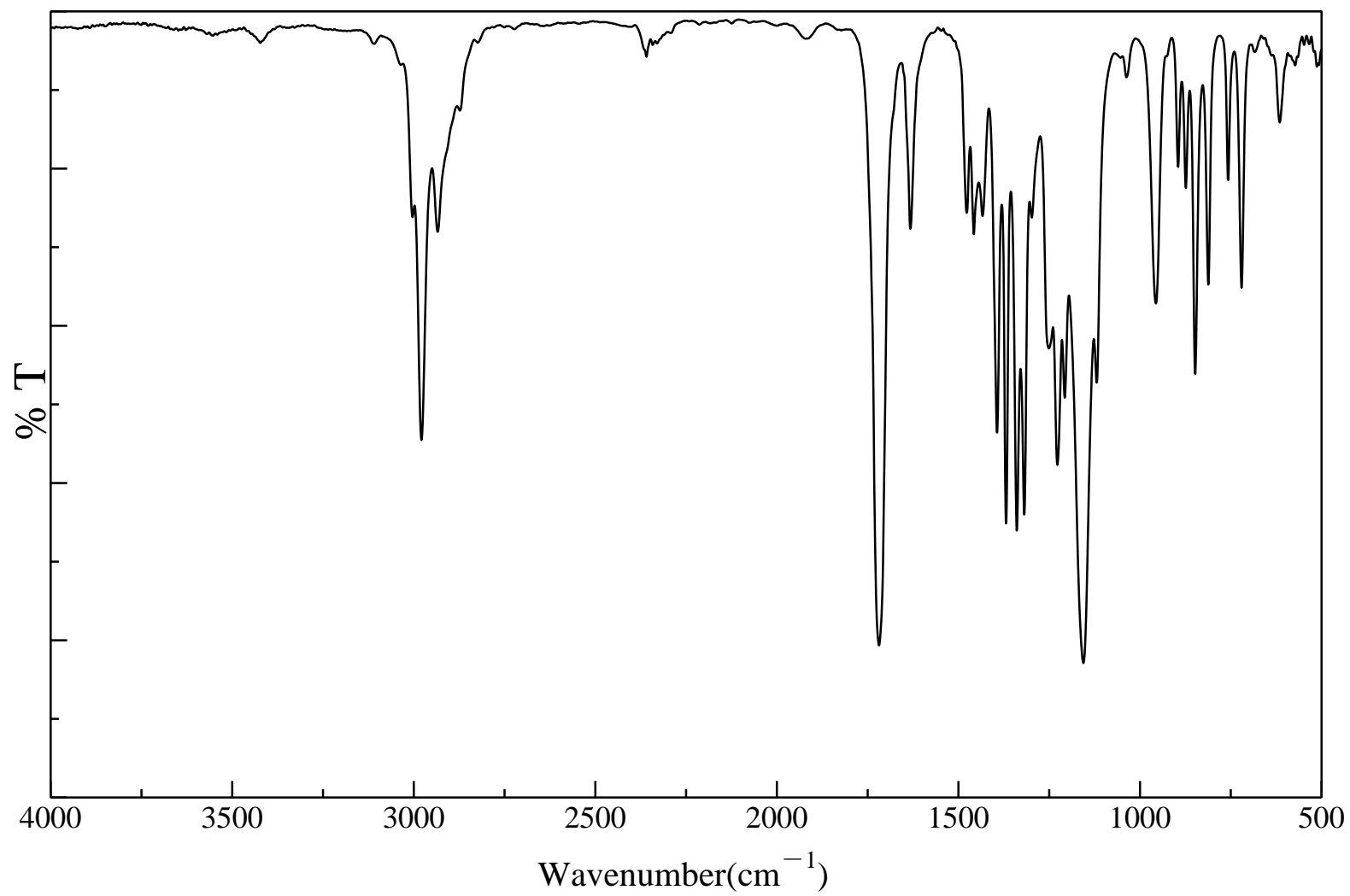


Fig. 6 IR spectrum of *tert*-Butyl 2-(Bromomethyl)acrylate (**3**) (NaCl)

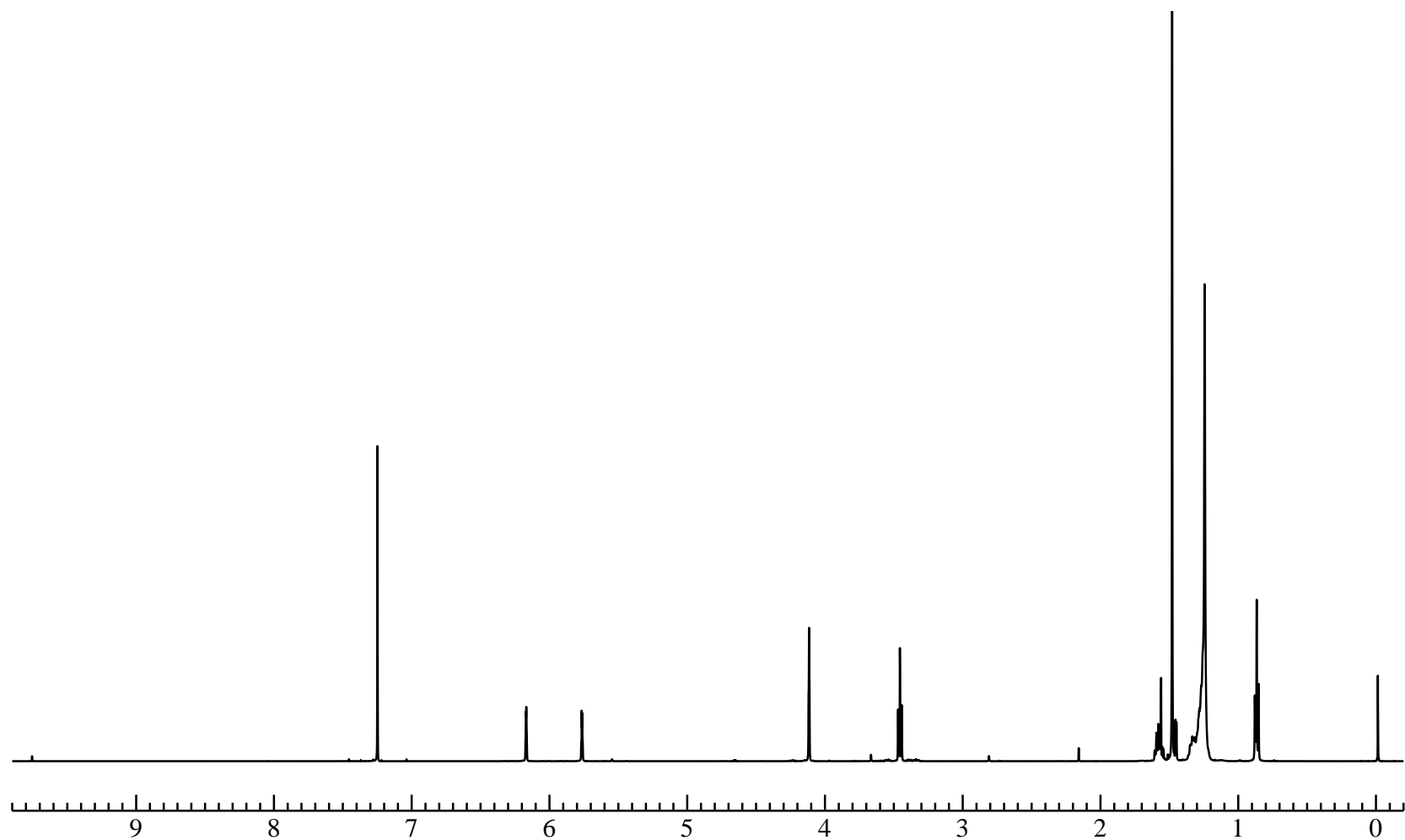


Fig. 7  $^1\text{H}$  NMR spectrum of *tert*-Butyl 2-Dodecyloxymethyl acrylate (**4**) ( $\text{CDCl}_3$ )

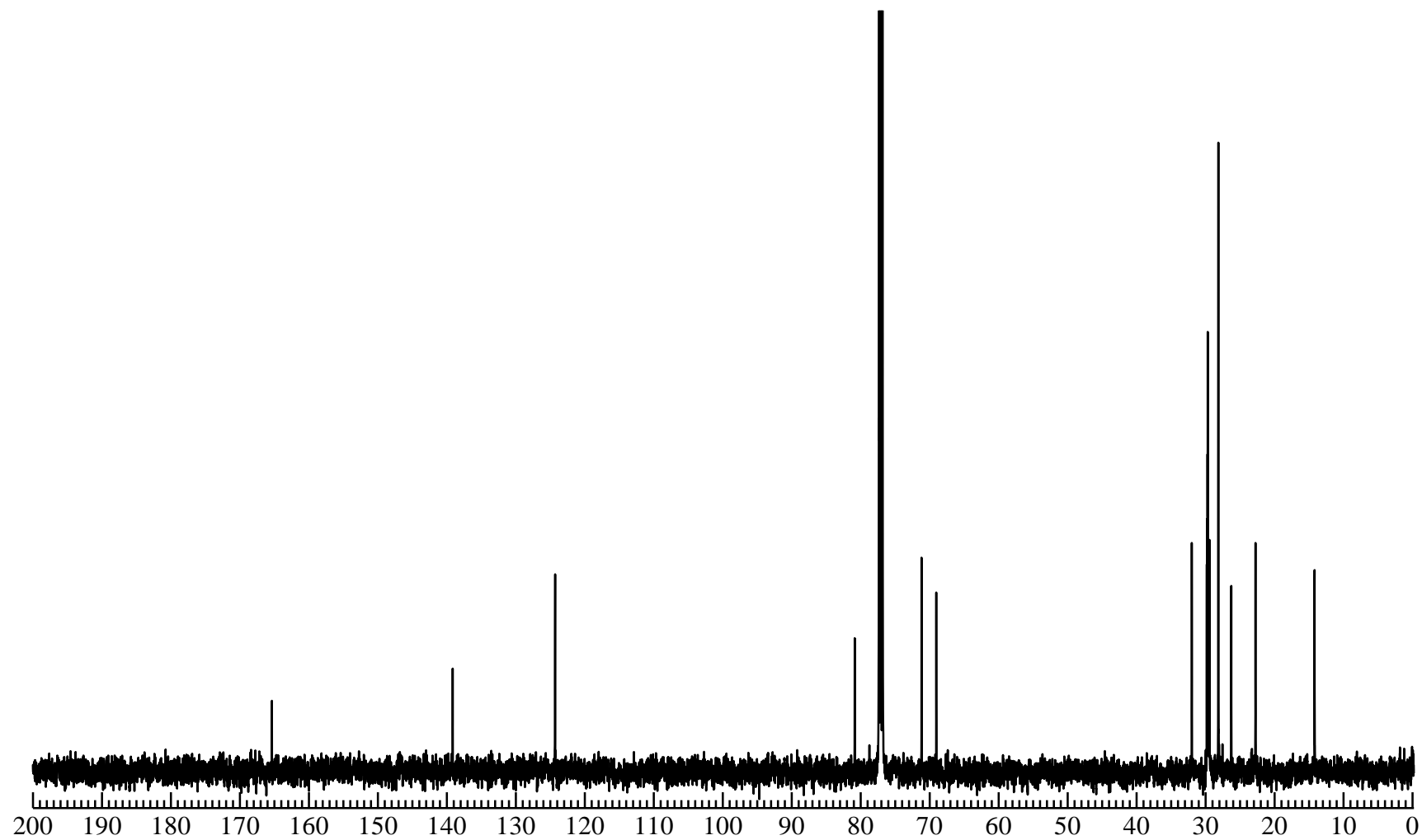


Fig. 8  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of *tert*-Butyl 2-Dodecyloxymethyl acrylate (4) ( $\text{CDCl}_3$ )



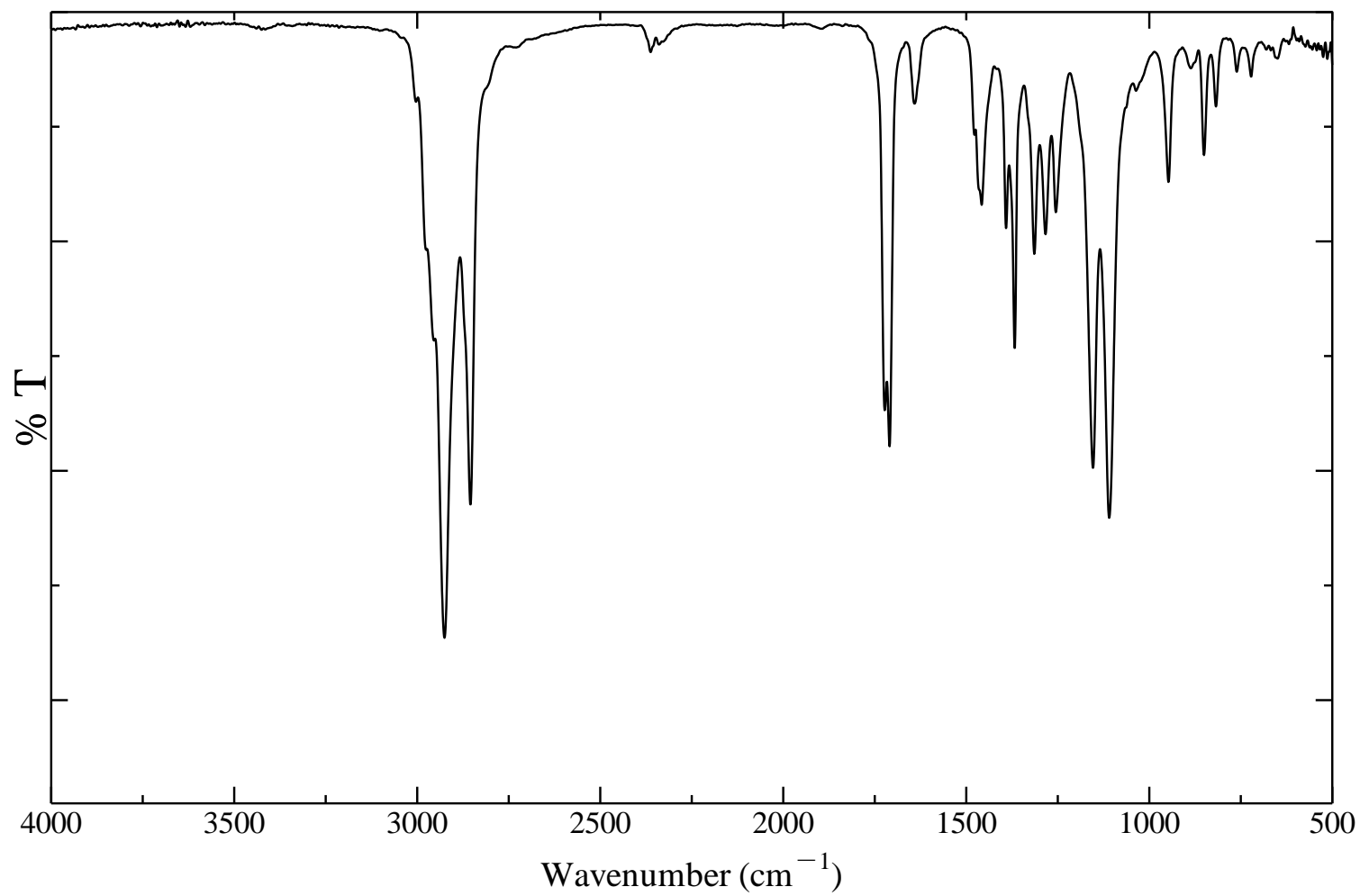


Fig. 9 IR spectrum of *tert*-Butyl 2-Dodecyloxymethyl acrylate (**4**) (NaCl)

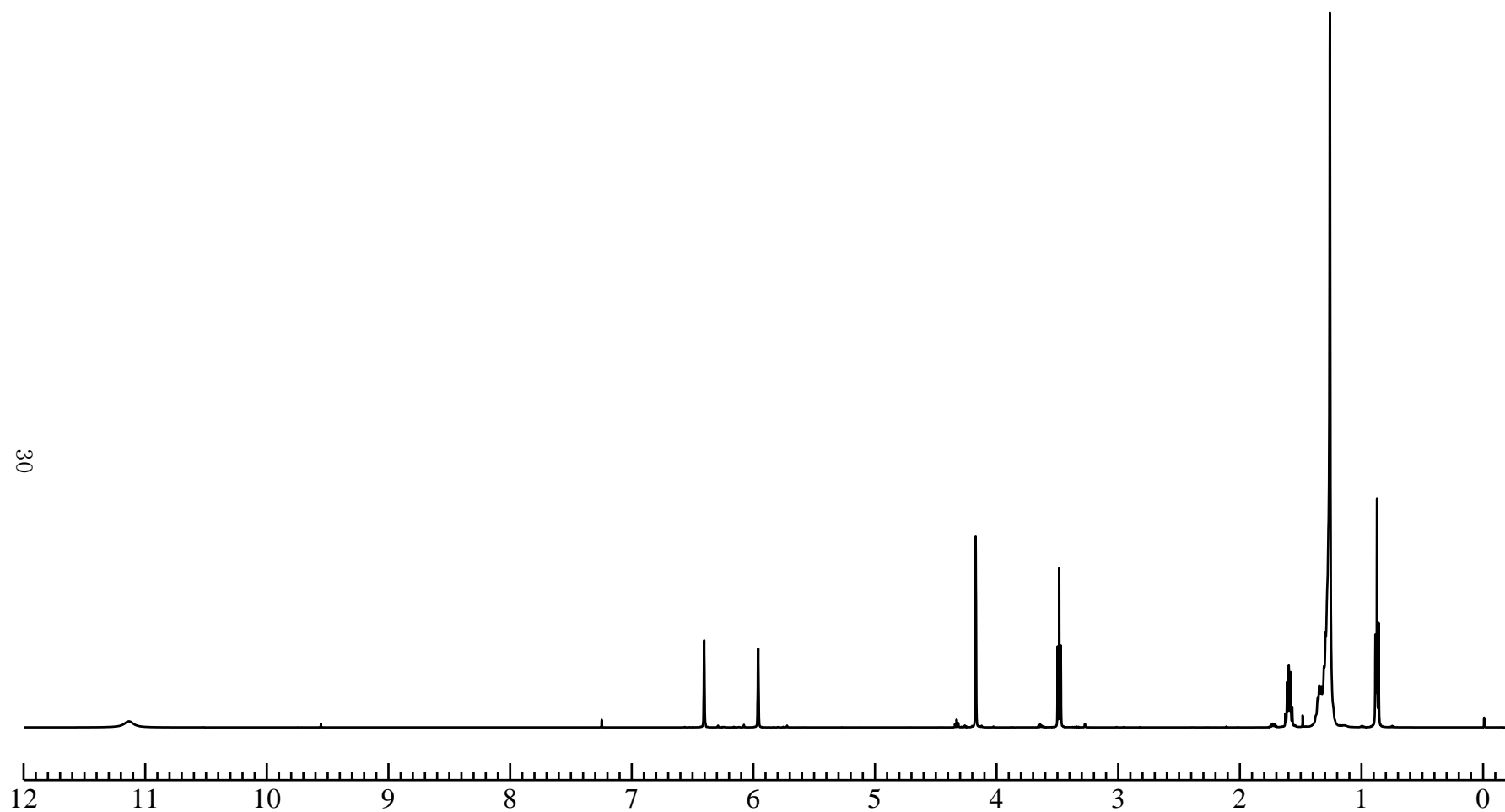


Fig. 13  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2 - Dodecyloxymethyl acrylic acid (**5**) ( $\text{CDCl}_3$ )

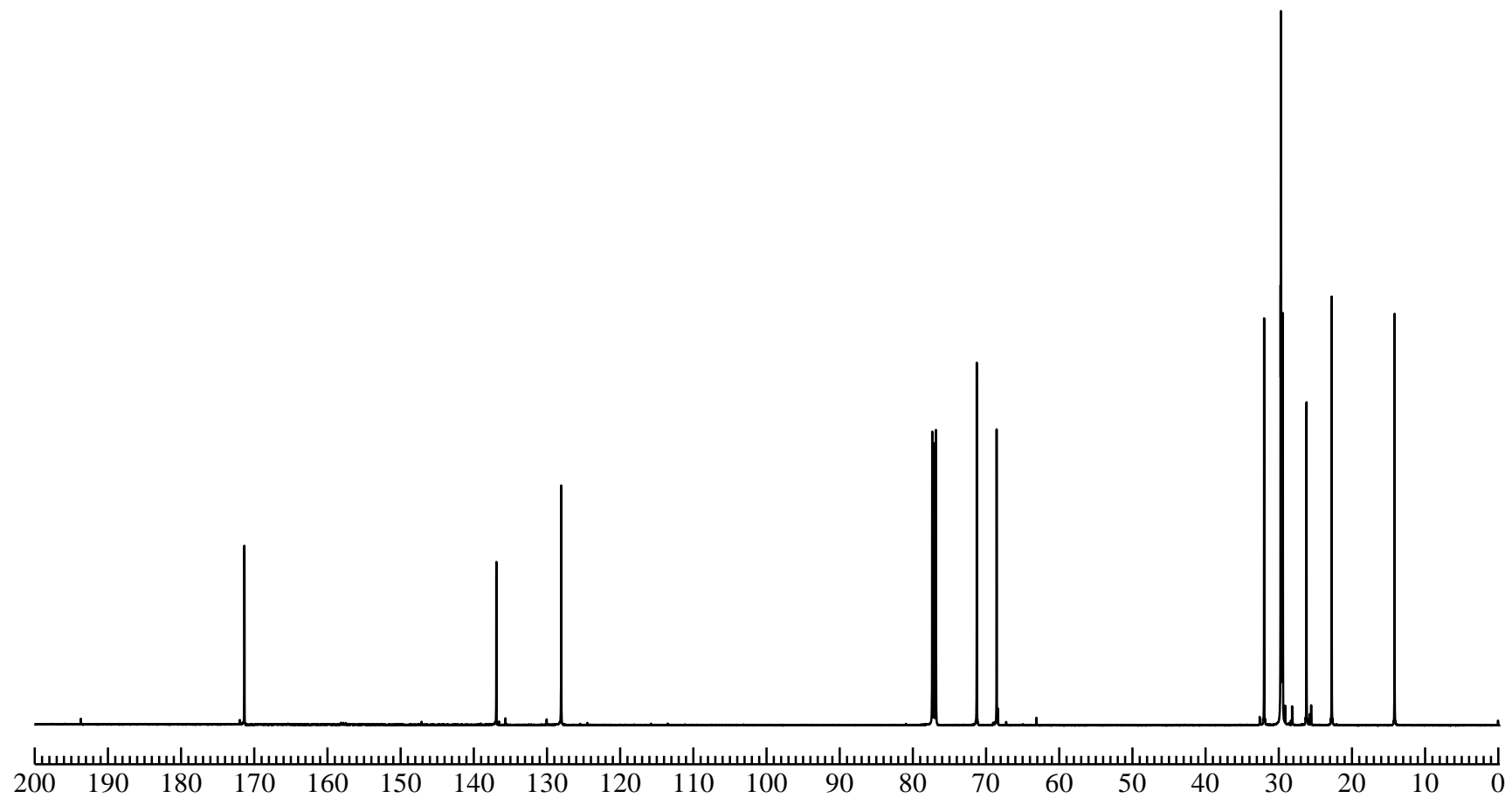


Fig. 14  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2 - Dodecyloxymethyl acrylic acid (**5**) ( $\text{CDCl}_3$ )

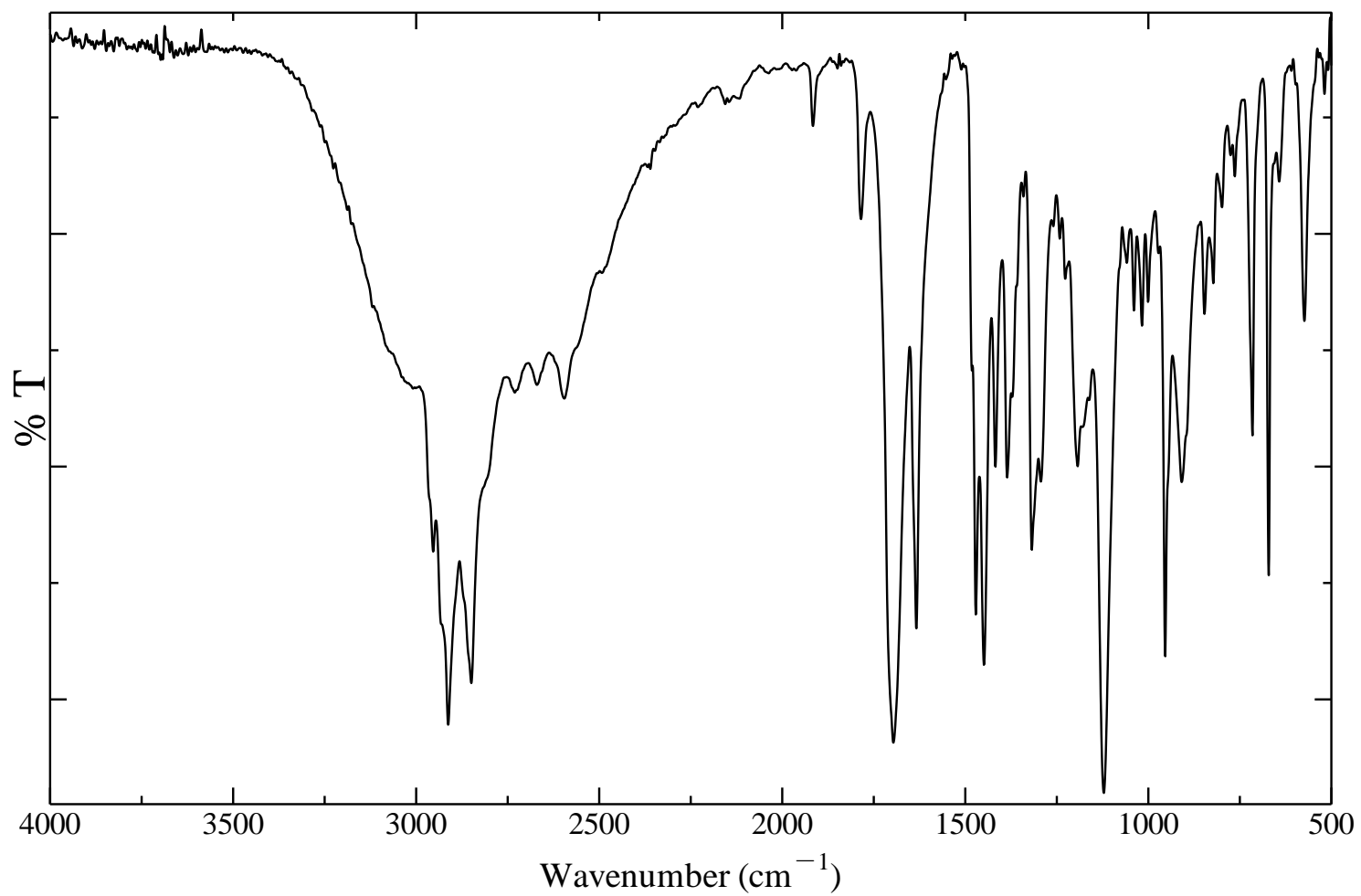


Fig. 15 IR spectrum of 2 - Dodecyloxymethyl acrylic acid (**5**) (KBr)

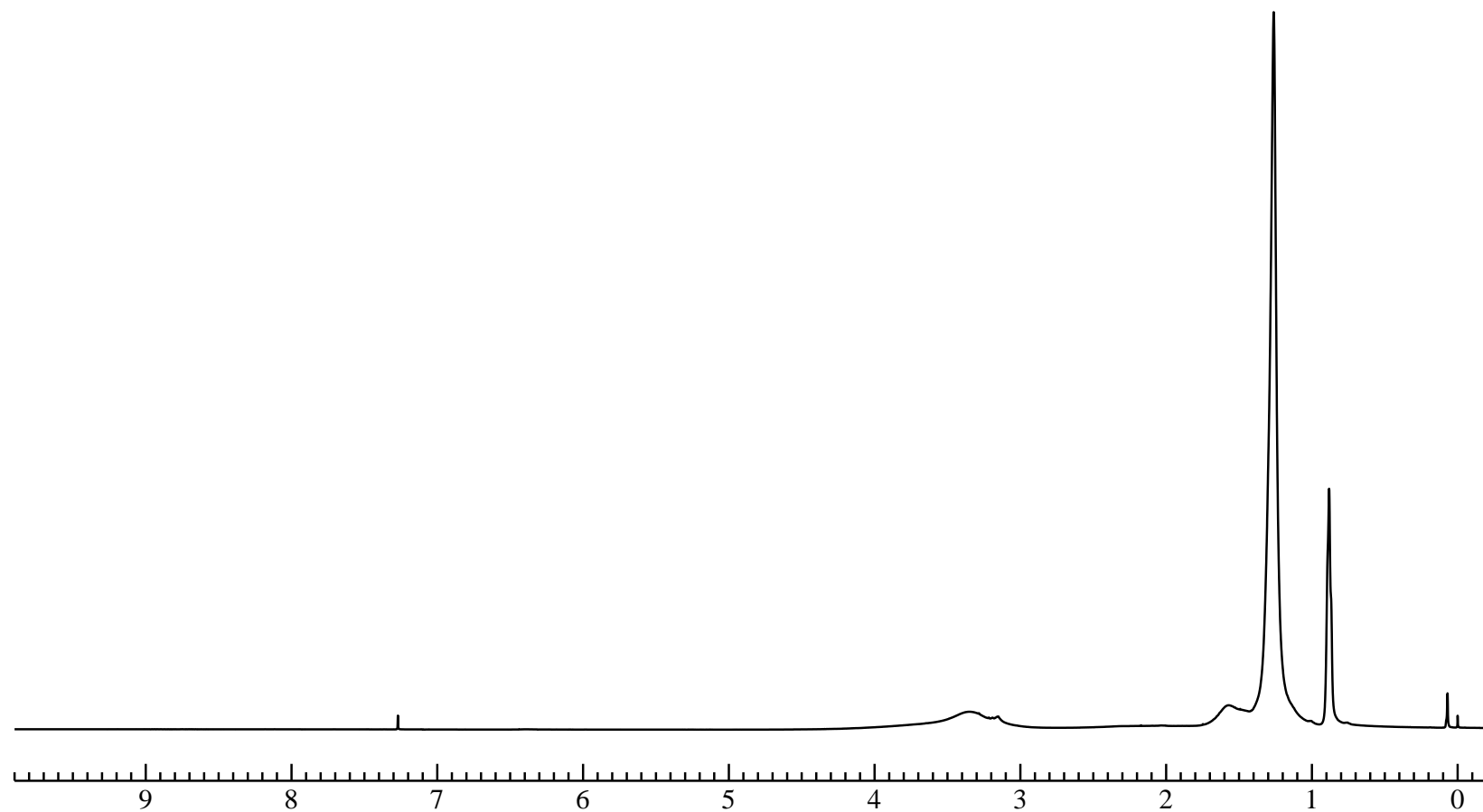


Fig. 19  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Poly (2-Dodecyl oxymethyl acrylic acid) (6) obtained by radical polymerization  
(CDCl<sub>3</sub>)

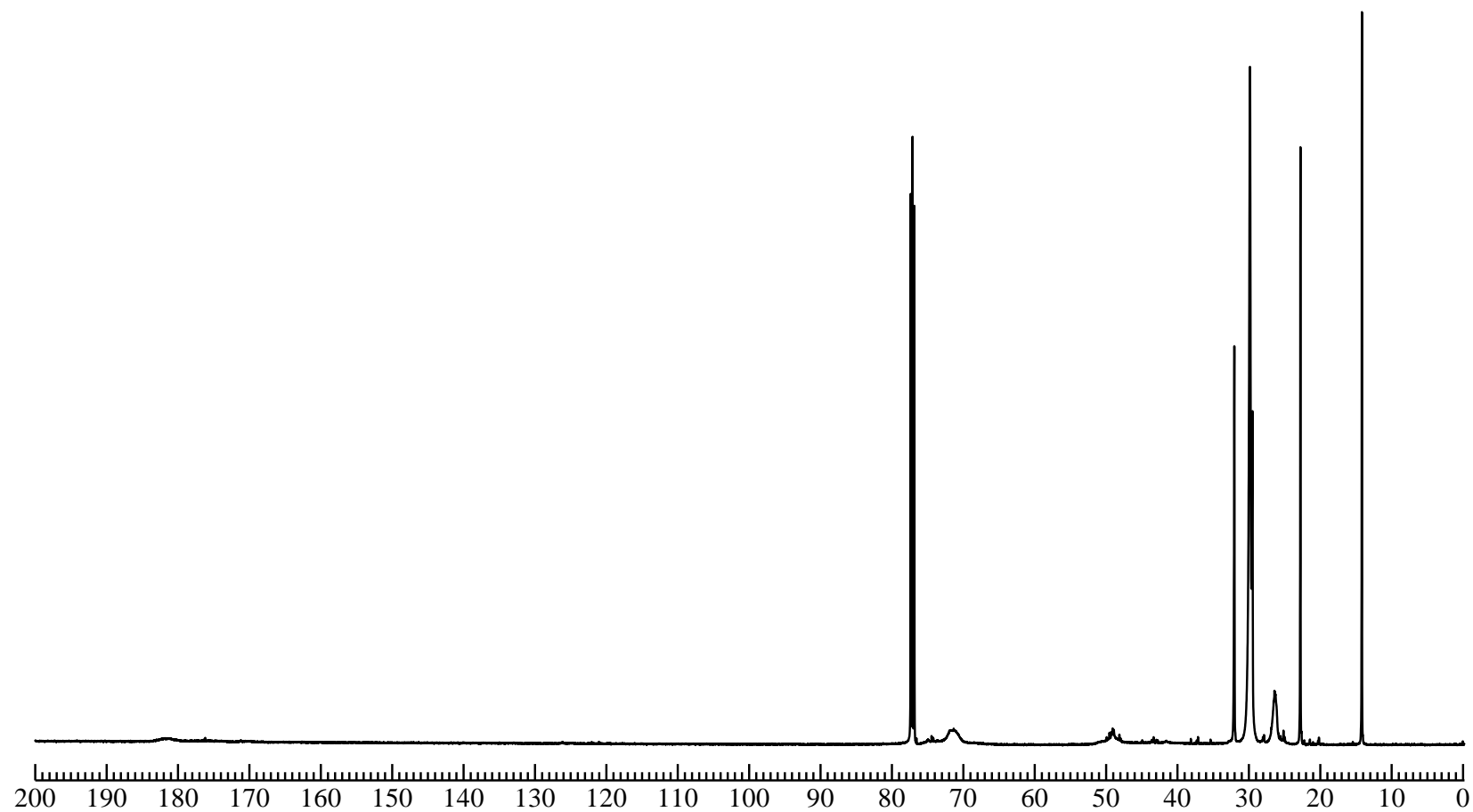


Fig. 20  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Poly (2-Dodecyl oxymethyl acrylic acid) (6) obtained by radical polymerization  
( $\text{CDCl}_3$ )

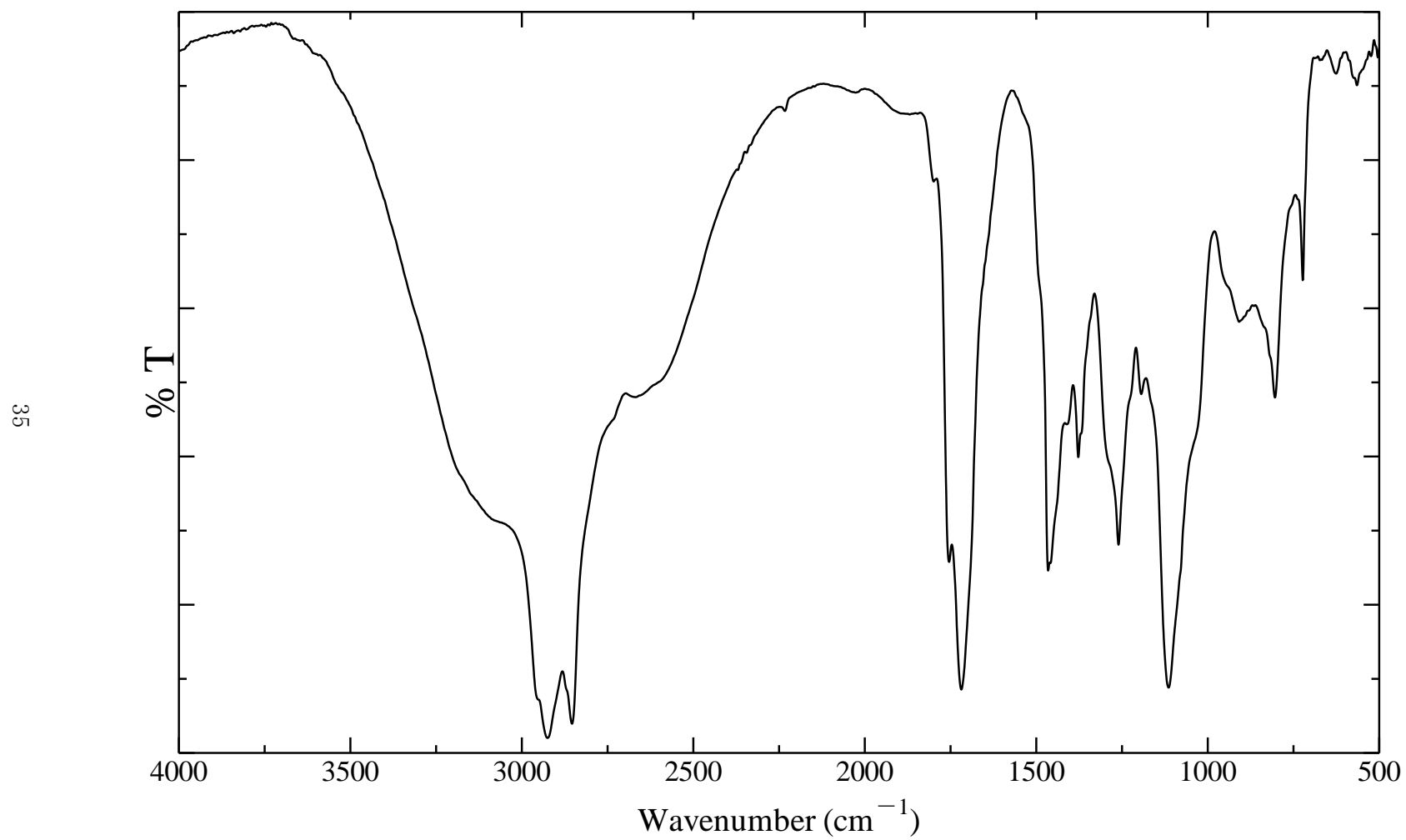
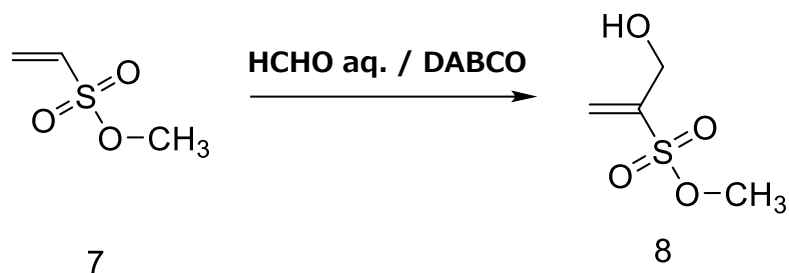


Fig. 21 IR spectrum of Poly (2-Dodecyl oxymethyl acrylic acid) (6) obtained by radical polymerization (KBr)  
(CDCl<sub>3</sub>)

## 第三章 結果と考察

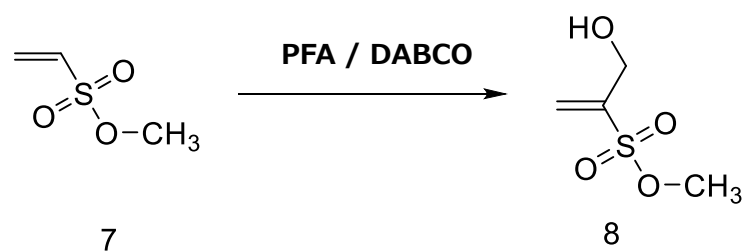


<3-1> methyl 3-hydroxyprop-1-ene-2-sulfonate (**8**) の合成



Run	Solvent	HCHO (eq)	DABCO (eq)	Temp. (°C)	Time (days)	Yield (%)
1	DO/H <sub>2</sub> O	1.0	1.0	rt	2	-
2	benzene	3.5	0.1	reflux	3	-

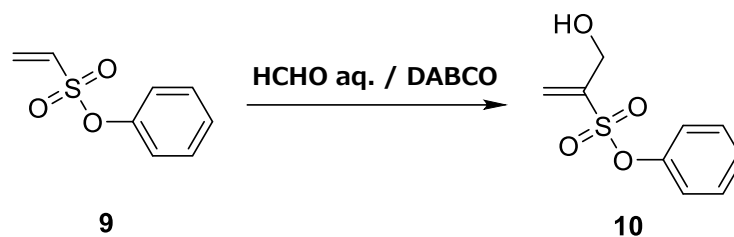
100ml ナスフラスコに、溶媒、HCHO、DABCO、合成した Methyl ethenesulfonate (**7**) 1.0g (8.2mmol)を測り入れ、それぞれ表のような条件で攪拌した。  
すべての Run で目的物は得られなかった。



Run	Solvent	PFA (eq)	DABCO (eq)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)
1	<sup>i</sup> PrOH/THF	1.4	0.2	rt	2	-
2	Benzene	3.0	0.1	reflux	120	-
3	<sup>t</sup> BtOH	1.0	0.1	55	120	-

100ml ナスフラスコに、溶媒、Paraholmaldehyde g (mmol) 、合成した Methyl ethenesulfonate (**7**) 1.0g (8.2mmol) を測り入れ、それぞれ表のような条件で攪拌した。  
すべての Ran で目的物は得られなかった。

<3-2> phenyl 3-hydroxyprop-1-ene-2-sulfonate (**10**) の合成

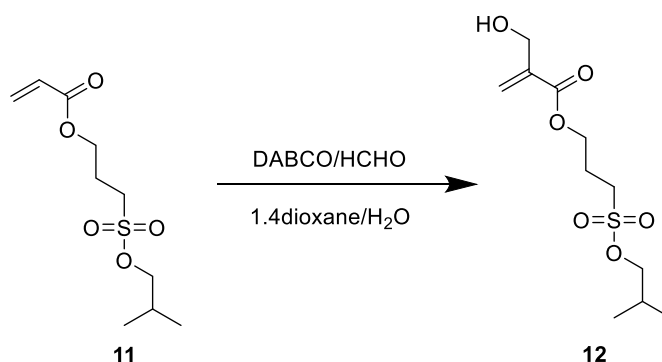


Run	Solvent	HCHO (eq)	DABCO (eq)	Temp. (°C)	Time (days)	Yield (%)
1	benzene	3.5	0.1	reflux	3	24

50ml ナスフラスコに、溶媒、HCHO、DABCO、合成した phenyl ethenesulfonate (**10**) を 1.0 g 測り入れ、加熱還流しながら 3 日間攪拌した。  
目的物として黄色透明液体が得られたが、不純物が多く、単離することができなかった。

methyl 3-hydroxyprop-1-ene-2-sulfonate (**8**) の合成では、オキシメチル基が電子不足であるため、メトキシ側に DABCO が攻撃してしまい、反応が進まなかったと考えられる。

<3-3> 3-(isobutoxysulfonyl)propyl 2-(hydroxymethyl)acrylate (**12**)の合成



Run	Solvent	HCHO (eq)	DABCO (eq)	Temp. (°C)	Time (days)	Yield (%)
1	1,4-dioxane/H <sub>2</sub> O	1.0	1.0	rt	3	-
2	1,4-dioxane/H <sub>2</sub> O	1.0	1.5	rt	3	-

300ml ナスフラスコに、溶媒、HCHO、DABCO、3-(isobutoxysulfonyl)propyl acrylate (11)を 1.0 g 測り入れ、室温で 3 日間攪拌した。

目的物は得られたが、不純物が多く、取り除くことはできなかった。

#### <3-4> 3-((2-((dodecyloxy)methyl)acryloyl)oxy)propane-1-sulfonic acid (14) の合成

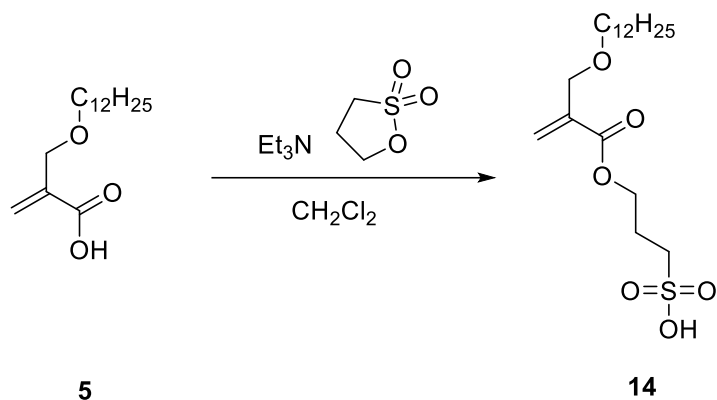


Table 1 合成条件

Run	<b>5</b> g (mmol)	Et <sub>3</sub> N g (mmol)	1,3 propanesultone g (mmol)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ml	Time Day	Temp. °C	Yield g (%)
1	1.0 (3.7)	0.37 (3.7)	0.45 (3.7)	3.0	1	rt	-
2	1.0 (3.7)	0.37 (3.7)	0.90 (7.4)	3.0	1	rt	-
3	1.0 (3.7)	0.37 (3.7)	0.90 (7.4)	3.0	4	rt	-
4	0.5 (1.9)	0.19 (1.9)	0.68 (4.6)	1.5	4	rt	-
5	0.5 (1.9)	0.19 (1.9)	0.90 (7.4)	4.0	4	rt	-
6	0.5 (1.9)	0.19 (1.9)	0.45 (3.7)	3.0	4	rt	-

10ml ナスフラスコに、溶媒、Et<sub>3</sub>N、DABCO、2 - Dodecyloxymethyl acrylic acid (5)を Table 1 の通り測り入れ、室温で攪拌した。

Run 1 : 反応終了後、反応物を NaCl aq、HCl で洗浄後、<sup>1</sup>H NMR にて構造を確認した。  
目的物のピークが得られていたが、未反応物と思われるピークが見られた。

Run 2-5 : 条件を変更し、反応を行った。反応終了後、反応物を NaCl aq、HCl で洗浄、構造を<sup>1</sup>H NMR で確認したところ、すべての条件で目的物のピークは見られたが、未反応物や不純物のピークがみられた。

Run 6 : 窒素下で反応を行った。反応終了後、反応物を NaCl aq、HCl で洗浄、<sup>1</sup>H NMR

で構造を確認したところ、目的物のピークは得られていたが、少し未反応物や不純物のピークがみられた。

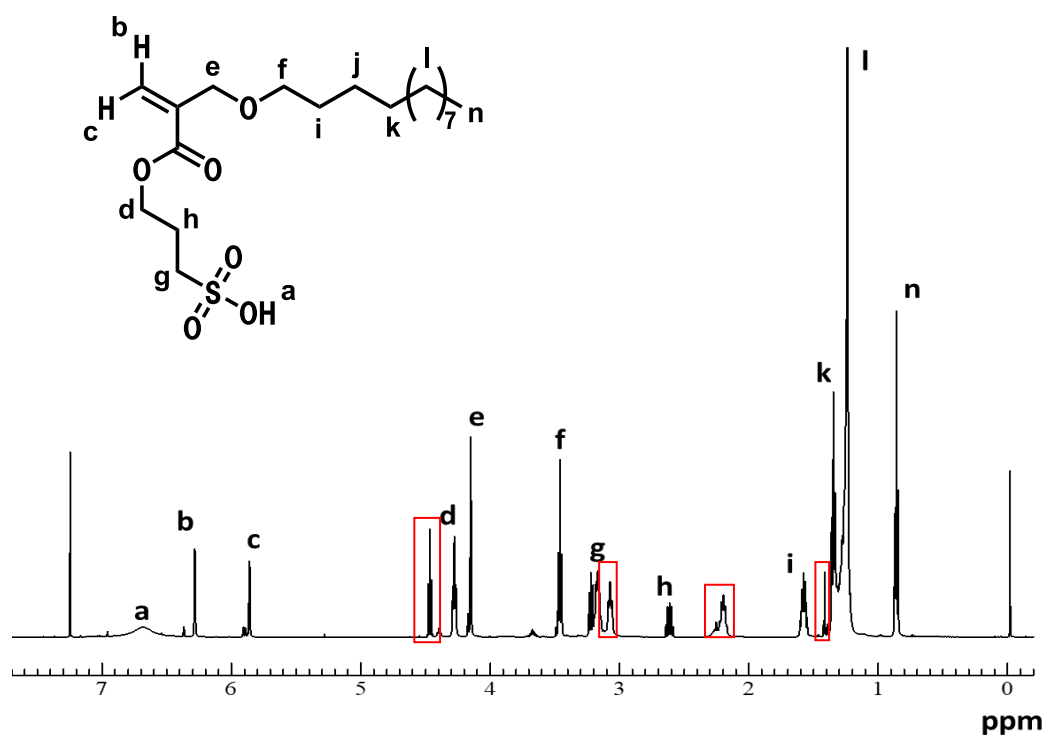
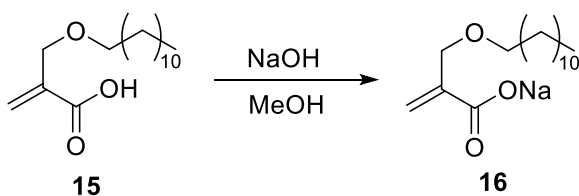
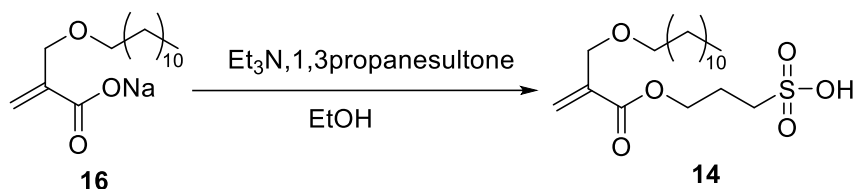


Fig. 1 Run6 で得られた(14)の  $^1\text{H}$  NMR



Run	Solvent	NaOH (eq)	Temp. (°C)	Time (h)
1	MeOH	1.3	rt	18



Run	Solvent	1,3 propanesultone (eq)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)
1	EtOH	1.1	90	8	-

10ml ナスフラスコに、溶媒、NaOH、2 - Dodecyloxymethyl acrylic acid (**5**)を測り入れ、室温で 18 時間攪拌した。10ml ナスフラスコに、溶媒、1,3 propanesultone、得られた白色固体 (**16**)を測り入れ、90℃で加熱還流しながら 8 時間攪拌した。目的物のピークは見られたが、不純物が多く、取り除くことはできなかった。

<3-5> 2-(Dodecyloxymethyl)acrylic Acid の溶液ラジカル重合

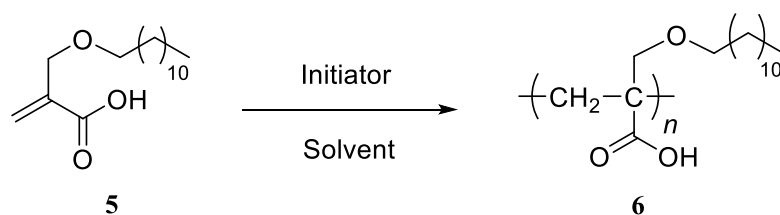
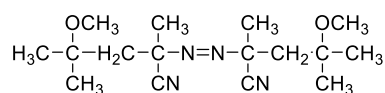


Table 2 2 - Dodecyloxymethyl acrylic acid (5) の溶液ラジカル重合

run	5 mg (mmol)	Solvent ml	Initiator mg	[5] / [I]	Temp. °C	Time h	Yield mg (%)	Mn	Mw / Mn
1	150 (0.555)	Toluene 2.22	AMVN 17.1	10	60	48	38.8 (25.9)	11,000	1.31



AMVN  
V-70

<3-6> ポリマーの抽出実験

Poly-1 (Mn = 11,000) を用いて抽出実験を行った。

・ Rhodamine B

以前、サンプル瓶に 0.01mM に調整した Rhodamine B 水溶液、ポリマー溶液 (1.0mM) をそれぞれ 2ml ずつ入れ、ボルテックスミキサーで 60 秒間、2 種類の溶液を攪拌し、静置後の様子を観察したところ、ヘキサン層への抽出が可能であることが見出された。

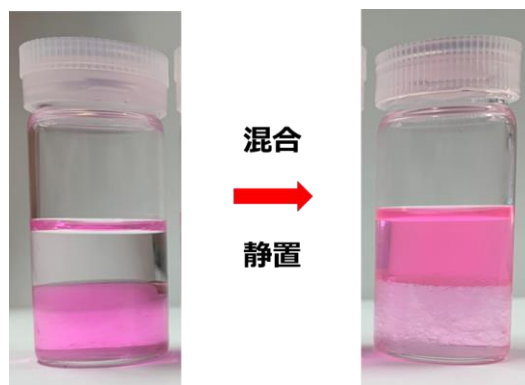


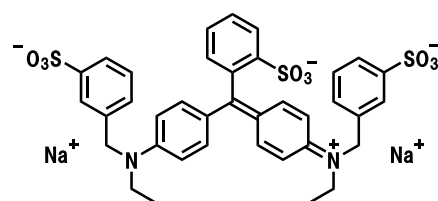
Fig. 2 Rhodamine B の抽出実験

作成したポリマーの抽出能についてさらに詳細な調査を行った。

Rhodamine B と同様の方法で抽出実験を行った。

- ・ブリリアントブルーFCF

サンプル瓶に 0.01mM に調整したブリリアントブルーFCF 水溶液、ポリマー溶液 (1.0mM) をそれぞれ 2ml ずつ入れ、ボルテックスミキサーで 60 秒間、2 種類の溶液を攪拌し、静置後の様子を観察した。

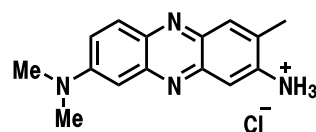


ブリリアントブルーFCF

Fig. 3 ブリリアントブルーFCF の抽出実験

- ・Nail red

サンプル瓶に 0.01mM に調整した Nail Red 水溶液、ポリマー溶液(1.0mM) をそれぞれ 2ml ずつ入れ、ボルテックスミキサーで 60 秒間、2 種類の溶液を攪拌し、静置後の様子を観察した。



Nail Red

Fig. 4 Nail Red の抽出実験

・メチルオレンジ

サンプル瓶に 0.01mM に調整したメチルオレンジ水溶液、ポリマー溶液(1.0mM)をそれぞれ 2ml ずつ入れ、ボルテックスミキサーで 60 秒間、2 種類の溶液を攪拌し、静置後の様子を観察した。

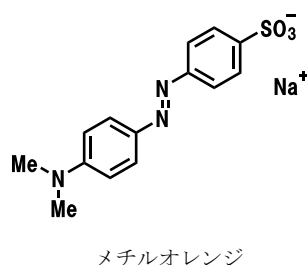
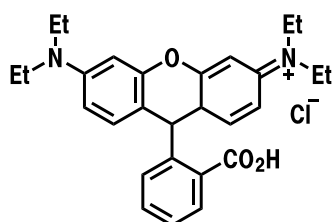


Fig. 5 メチルオレンジの抽出実験

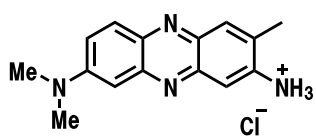
水溶性色素 抽出能	Rhodamine B	ブリリアントブルーFCF	Nail Red	メチルオレンジ
	○	×	△	×

Table 2 抽出実験

抽出可○

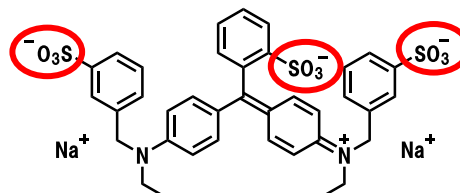


Rhodamine B

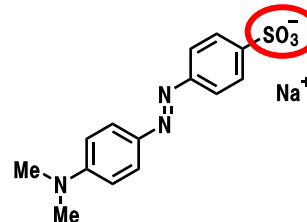


Nail Red

抽出不可×



ブリリアントブルーFCF



メチルオレンジ

抽出不可であった色素の構造を比較すると、いずれもスルホ基をふくんでいることが分かった。Poly-1 の抽出能に課題があることが示唆された。その選択性には色素構造内の官能基が深く関与していることが考えられた。



## 第四章 総括

以前までに合成していたPoly-1と同様の合成経路で反応を試みたところ、水酸基を導入するため行ったベイリスヒルマン反応は進まないことが分かった。そこで、Poly-1のモノマーから、親水部位であるカルボキシ基をスルホ基へと変更する反応を行うことでモノマーを得ることを試みた。いくつか条件を変更し合成したが、いずれも副反応物や未反応物がみられ、合成をすることができなかった。

また、Poly-1の抽出能力について詳しく調べることを目的に、Rhodamine B とブリリアントブルーの他に多数色素を用いて抽出実験を行ったところ、いずれの色素も抽出は難しかった。このことから、Poly-1では抽出能力が不足していることが示唆され、スルホ基を導入したポリマーの有用性が考えられる。

## 参考文献

- 1) 石原 駿                      平成 31 年度三重大学修士論文
- 2) 中村 真奈                  平成 26 年度三重大学修士論文
- 3) 上田 淳                      平成 23 年度三重大学卒業論文
- 4) 小林 奨                      平成 26 年度三重大学修士論文
- 5) 川井 一輝                  令和 4 年度三重大学修士論文
- 6) Shu-Zhong Wang , K.Yamamoto , H.Yamada , T.Takahashi , *Tetrahedron*, **48**, 2333 (1992).
- 7) T Pelras, *Macromolecules* 2022, **55**, 8795-8807

## 謝辞

本研究を行うにあたりまして、多大なご指導を頂きました教授方に心から感謝いたします。

特に、多大なご迷惑をお掛けしたにもかかわらず、ご助言して下さった久保雅敬教授、宇野貴浩助教、田村雅史技術専門員には感謝してもしきれません。

3年間充実した学生生活を送ることができたのは研究室の皆さんのおかげです。長い間、本当にありがとうございました。