

ポリイソプレンの機械的架橋反応に 関する研究

平成 22 年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
高分子設計化学講座
井上 就可

2-9-1	開始剤に <i>n</i> -BuLi と <i>t</i> -BuOK を用いた環状 PSt (St- <i>c</i> -PSt)存在下での isoprene のアニオン重合	22
2-9-2	開始剤に <i>n</i> -BuLi と <i>t</i> -BuOK を用いた環状 PEG (St- <i>c</i> -PEG)存在下での isoprene のアニオン重合	22
	溶媒・試薬の精製	23
	使用した装置	24
	スキーム集	25
	スペクトル集	40
第3章 結果と考察		
3-1	環化剤の合成	
3-1-1	3,5-dihydroxybenzalchol (2) の合成	91
3-1-2	3,5-dihydroxybenzaldehyde (3) の合成	91
3-1-3	3,5-bis-(<i>tert</i> -butyl-dimethyl-silanyloxy)-benzaldehyde (4) の合成	91
3-1-4	methyltriphenylphosphonium iodide (7) の合成	91
3-1-5	3,5-bis-(<i>tert</i> -butyl-dimethyl-silanyloxy)-benzaldehyde (4) の wittig 反応	92
3-1-6	3,5-dihydroxystyrene (9) の合成	92
3-2	polyethyleneglycol (PEG) に基づく環状マクロモノマー (St- <i>c</i> -PEG) の合成	
3-2-1	tosylated-polyethyleneglycol (TsO-PEG) (12) の合成	93
3-2-2	polyethyleneglycol (PEG) に基づく環状マクロモノマー (St- <i>c</i> -PEG) の合成	93
3-3	環状 polyethyleneglycol (St- <i>c</i> -PEG) 存在下でのイソプレンの cis-1,4 重合	94
3-3-1	バルク条件下での isoprene の cis-1,4 重合	94
3-3-2	環状 Polyethyleneglycol (St- <i>c</i> -PEG) 存在下でのイソプレンの cis-1,4 重合	94
3-4	2 官能性開始剤の合成	
3-4-1	1,4-benzenediethanol (17) の合成	95
3-4-2	1,4-bis-(1-bromo-ethyl)-benzene (18) の合成	95
3-5	dibrominated polystyrene の合成	96
3-5-1	styrene の ATRP	96
3-6	polystyrene (PSt) に基づく環状マクロモノマー (St- <i>c</i> -PSt) の合成	97
3-6-1	高度希釈条件による dibrominated polystyrene (19) と 3,5-dihydroxybenzaldehyde (3)の 1 : 1 縮合反応	97
3-6-2	polystyrene (PSt) に基づく環状マクロモノマー (St- <i>c</i> -PSt) の合成	98
3-7	環状 polystyrene (St- <i>c</i> -PSt) 存在下での isoprene の cis-1,4 重合	99
3-7-1	環状 polystyrene (St- <i>c</i> -PSt) 存在下での isoprene の cis-1,4 重合	99
3-7-2	バルク条件下における isoprene と styrene のアニオン重合	100
3-8	isoprene と styrene の共重合反応性の調査	101

3-8-1	THF 中における isoprene と styrene のアニオン重合	102
3-8-2	開始剤に n-BuLi と t-BuOK を用いた isoprene と styrene のアニオン重合	102
3-9	開始剤に n-BuLi と t-BuOK を用いた環状マクロモノマー (St-c-PSt, St-c-PEG) 存在下での isoprene のアニオン重合	103
3-9-1	開始剤に n-BuLi と t-BuOK を用いた環状 PSt (St-c-PSt)存在下での isoprene のアニオン重合	103
3-9-2	開始剤に n-BuLi と t-BuOK を用いた環状 PEG (St-c-PEG)存在下での isoprene のアニオン重合	103
第4章	総括	104
	参考文献	106
	謝辞	107

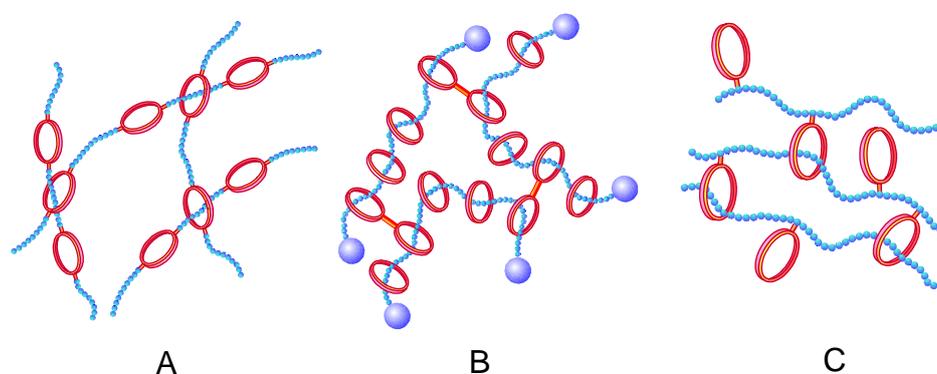
第 1 章

緒 言

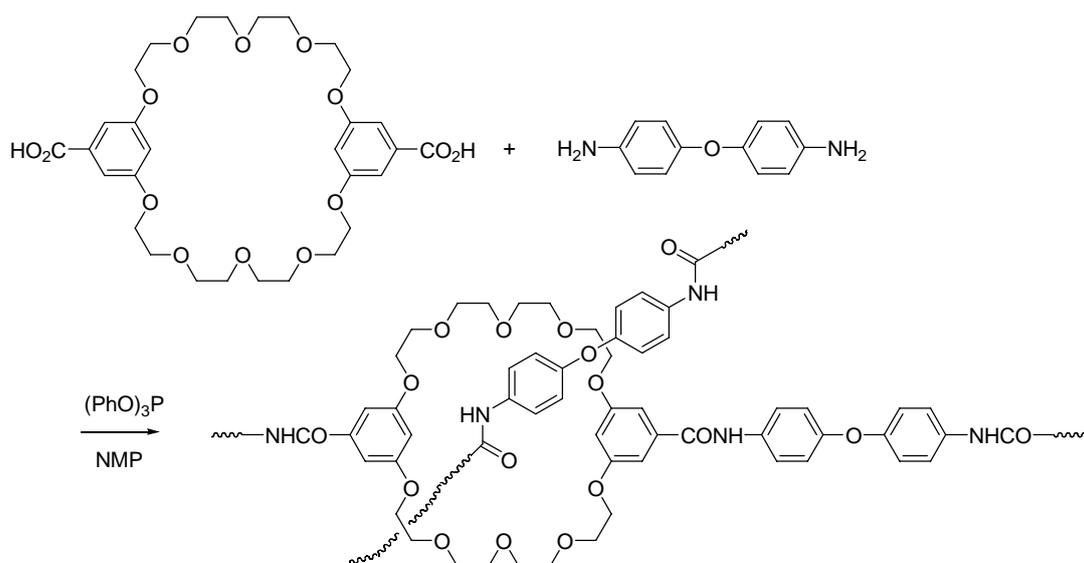
緒言

3次元構造を形成するための架橋反応は、化学的架橋と物理的架橋に大別される。化学的架橋は、高分子鎖を共有結合によって結びつけるものであり、通常は、多官能性化合物を重合系に添加し、架橋剤として作用することによって、ネットワーク構造が形成する。一方、物理的架橋の場合、高分子鎖を結びつけているのは、共有結合よりも弱い可逆的な相互作用である。直鎖状高分子鎖の局所的な規則構造、例えば、結晶構造やヘリックス構造あるいは高分子鎖と溶媒との相互作用によってネットワーク構造が形成されている。すなわち、疎水相互作用、イオン相互作用、水素結合あるいは配位相互作用が架橋に関与している。

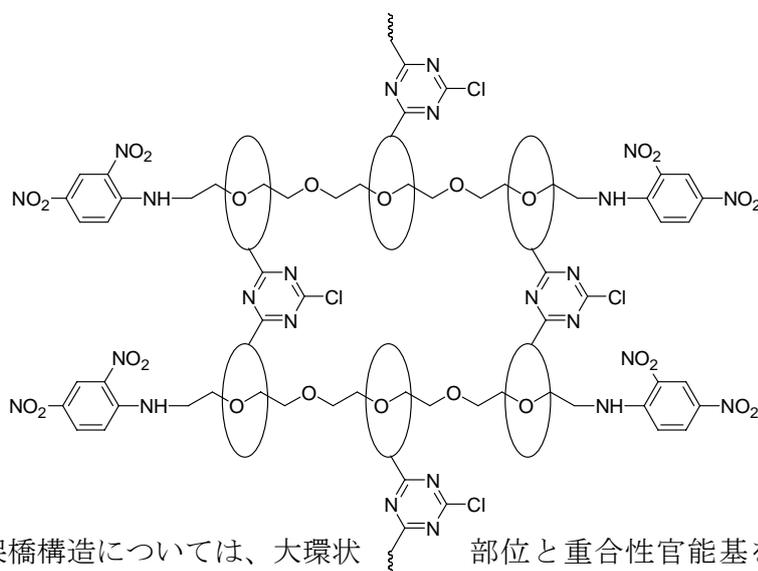
最近になって、化学的架橋や物理的架橋とは異なる新しい範疇に属する架橋構造が提案された。このような架橋形式は、機械的架橋あるいはトポロジカルな架橋と呼ばれており、環状分子への糸通しが重要な役割を果たしている。すなわち、環状分子に幹高分子が糸通しすることによって、機械的な連結が形成され、高分子鎖同士が拘束されている。高分子鎖間に共有結合をはじめとする化学結合が存在しないにもかかわらず、3次元構造が形成されている。このようにして得られた3次元構造においては、架橋点が移動することができるので、高分子の鎖セグメントの運動性が高く、良好な膨潤性や耐衝撃性の優れた材料として機能することが期待される。



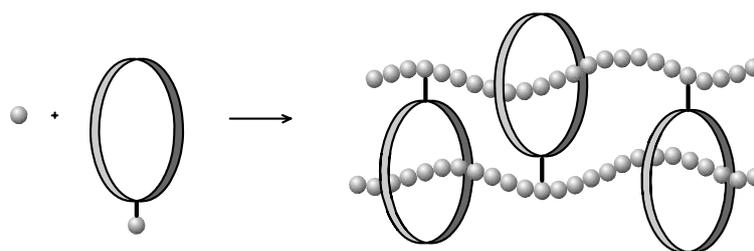
機械的な架橋構造を網目状高分子に導入する手法としては、その架橋構造に応じて、いくつかのやり方が提案されている。タイプ A の場合には、糸通し可能な十分な大きさの内孔を有する2官能性モノマーを利用する縮合重合が有効である。例えば、Gibson らは、32員環クラウンエーテル部位を有するジカルボン酸と芳香族ジアミンとの重縮合を行った。¹⁾重合中にポリマー鎖セグメントがクラウンエーテル部位を糸通しすることによって、ネットワーク構造が形成される。すなわち、クラウンエーテルを含むジカルボン酸が、結果的には、非結合型の架橋剤として機能していることになる。



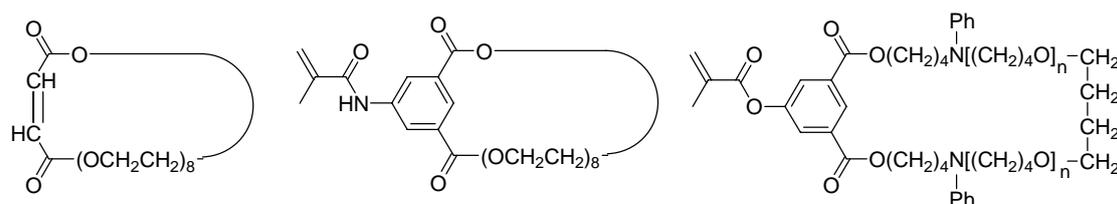
タイプ B の架橋構造については、あらかじめ可溶性のポリロタキサンを調製し、環状部位同士を多官能性試薬で結合することによって得ることができる。伊藤らは、ポリエチレングリコールと α -シクロデキストリンの反応によって生成する擬ポリロタキサンの両末端をジニトロフェニル基のようなサイズの大きい置換基で止めてから、塩化シアヌルと反応させ、ロタキサン鎖同士が 8 の字架橋点によって拘束された 3 次元構造を得た。²⁾



タイプ C の架橋構造については、大環状 部位と重合性官能基を有する化合物を非結合型架橋剤として利用することで得られる。非結合型架橋剤は、環状ポリマー中に重合性官能基が含まれているので、環状マクロモノマーに相当する。重合成長鎖が環状部位を糸通しすると、結果として機械的な架橋構造が形成されるというものである。このような手法は、いったん環状マクロモノマーを合成すれば、比較的多くのビニルモノマーに応用できるので、移動架橋を有するネットワークポリマーを合成するための一般性の高い手法であると考えられる。



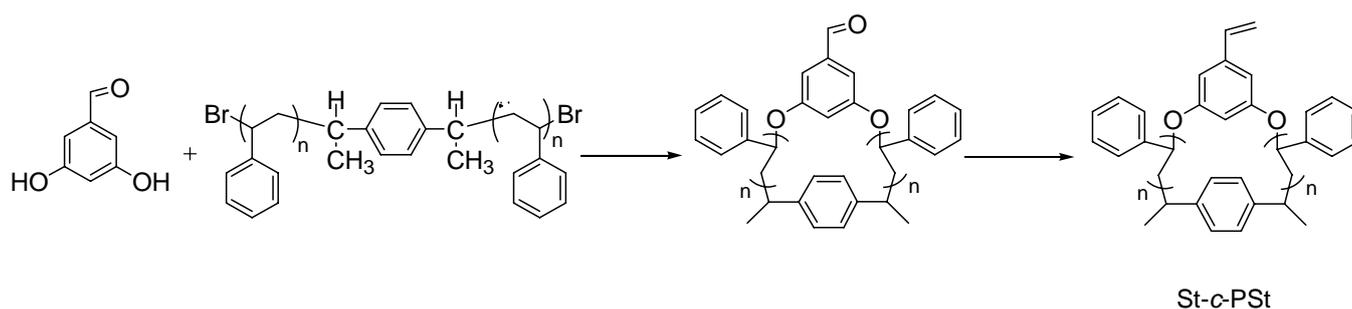
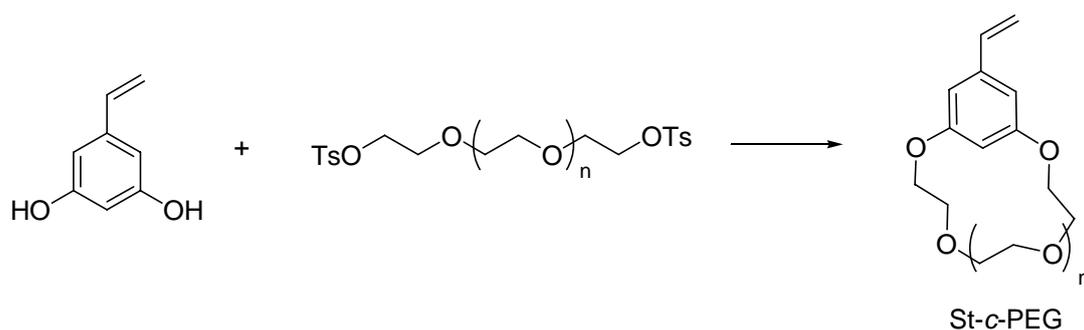
これまでのところ、この方法によって機械的な架橋高分子を合成した報告例は少なく、イスラエルの Zilkha らの研究グループと東京工業大学の手塚らの研究グループが報告しているに過ぎない。Zilkha らは、オリゴエチレングリコールとマレイン酸との 1:1 縮合によって合成した環状モノマーとスチレンあるいはメタクリル酸メチルとのラジカル共重合によってゲル形成を報告した。^{3,4,5)}さらに、手塚らは環状ポリテトラヒドロフラン中に重合性官能基としてメタクリル基を導入し、メタクリル酸メチルとのラジカル共重合によってゲル形成を観測した。いずれのゲルにおいても大きな膨潤挙動が確認されている。⁶⁾



当研究室では、これまでに、環状マクロモノマーの共重合を利用することで、ポリスチレンやポリ酢酸ビニルなどのビニルポリマーやヒドロゲルあるいはポリジメチルシロキサン (PDMS) に可動性架橋を導入してきた。

本研究では、可動性架橋を有するソフトマテリアルを新たに開拓するという観点から、ポリイソプレン (PIP) ゴムに注目した。ゴムに代表される弾性材料 (エラストマー) は、防振材料や緩衝材料をはじめとし、多くの分野で用いられている重要な高分子材料である。ゴムは天然ゴムと合成ゴムに分類され、天然ゴムは、ゴムの木の樹液に含まれる炭化水素で、その化学構造はシス-1,4-ポリイソプレンである。樹液からとった生ゴムに硫黄を加えて加熱し、架橋させる。また、合成ゴムとしては、スチレンブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴムなど代表的なものである。ゴムとしての性質を示す高分子は、分子鎖が柔らかくてコンホメーション変化が起こりやすく、しかも、分子間の相互作用の弱いものである。このような分子の間に化学架橋を導入することで、弱い力をかけても大きな変化が起こり、力をかけるのをやめると、分子鎖がなるべく多様な形をとろうとして元にもどろうとするので、結果として弾性を示すこととなる。すなわち、ゴム弾性を発現する鍵となるのが、架橋反応である。これまで硫黄以外の化学架橋剤についての研究例は知られているが、可動性架橋をポリイソプレンに導入した例は知られていない。

そこで、スチリル基を有する環状マクロモノマーの存在下において、イソプレンモノマーの重合を行うことで、共重合中の糸通しによって、機械的な架橋反応が進行し、可動性架橋構造を有する PIP を得ることができると考えた。可動性架橋を有する PIP ゴムは、ゴム弾性や機械的強度といった点で、硫黄架橋 PIP ゴムとは異なる物性を示すことが期待される。本研究では、スチリル基が導入された様々な環状マクロモノマー (St-c-PEG、St-c-PSt) を合成し、イソプレンモノマーとの共重合を検討した。



第 2 章

実験項

2-1 環化剤の合成

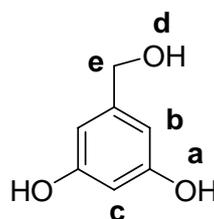
2-1-1 3,5-dihydroxybenzalchol (2) の合成 (Scheme 1)

マグネチックスターラーを備え付けた 100 mL 三つ口フラスコに水素化ホウ素ナトリウム 3.8 g (100 mmol)を加え窒素置換し、精製 THF 80 mL を入れ、0°C に冷却した。そこに dimethyl sulfate 9.4 mL (100 mmol)を滴下し、0°C で 1 時間、室温で 4 時間攪拌した。その後、3,5-dihydroxybenzoic acid (1) 5.6 g (40 mmol)、Trimethyl borate 12.4 g (120 mmol)、精製 THF 40 mL を滴下し、室温で 4.5 時間攪拌した。その後、0°C に冷却し、蒸留水 40 mL を注ぎ、30 分攪拌後、酢酸エチルで 3 回抽出、飽和食塩水で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体 (2) を得た。

Yield 5.4 g (97%)

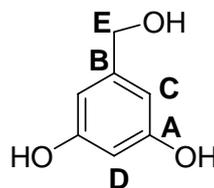
$^1\text{H NMR}$ (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 1)

- a) 9.03 (s, 2H)
- b) 6.15 (d, $J=2.2$ Hz, 2H)
- c) 6.03 (t, $J=2.2$ Hz, 1H)
- d) 4.95-5.0 (t, $J=5.5$ Hz, 1H)
- e) 4.28 (d, $J=5.1$ Hz, 2H)



$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 2)

- A) 158.1
- B) 144.3
- C) 104.3
- D) 100.7
- E) 62.9



IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 3)

3419 ($\nu_{\text{O-H}}$) 3213 ($\nu_{\text{O-H}}$) 2880 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1471 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1197 ($\nu_{\text{O-H}}$) 1066 ($\nu_{\text{C-O}}$)

mp 182-184°C

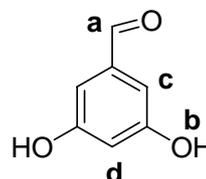
2-1-2 3,5-dihydroxybenzaldehyde (**3**) の合成 (Scheme 2)

マグネチックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに 3,5-dihydroxybenzyl-alcohol (**2**) 4.3g (31 mmol)、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) 0.49 g (3.1 mmol)、copper chloride (I) 0.31 g (3.1 mmol)、dimethylformamide (DMF) 31 mL を加え、酸素でバブリングを行いながら 3 時間攪拌した。反応後、DMF を減圧留去し、酢酸エチルを加え、copper chloride (I) をろ過により除去した。その後、ろ液を 1M HCl aq で 2 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去して得られた黒色液体を再結晶 (toluene / 酢酸エチル) して茶色粉末として (**3**) を得た。

Yield 3.4 g (81%)

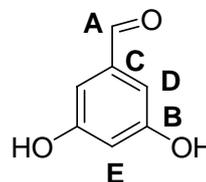
^1H NMR (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 4)

- a) 9.81 (s, 1H)
- b) 9.77-9.73 (m, 2H)
- c) 6.72-6.69 (d, $J=8.1$ Hz, 2H)
- d) 6.51-6.49 (t, $J=2.7$ Hz, 1H)



^{13}C NMR (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 5)

- A) 193.2
- B) 159.0
- C) 137.4
- D) 109.3
- E) 107.2



IR (NaCl) cm^{-1} (Fig. 6)

3491 ($\nu_{\text{O-H}}$) 2833 ($\nu_{\text{C-H}}$) 2715 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1681 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1384 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1170 ($\nu_{\text{O-H}}$)

mp 164-165°C

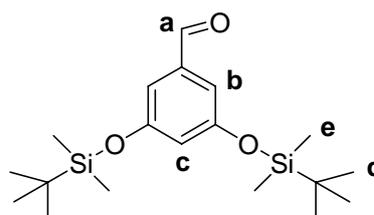
2-1-3 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-benzaldehyde (**4**) の合成 (Scheme 3)

マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコに 3,5-dihydroxybenzaldehyde (**3**) 1.5 g (11 mmol) を加え、窒素雰囲気下にした。そこに dry dimethylformamide 15 mL、*N,N*-diisopropylethylamine 3.9 mL (22 mmol) を加え、15 分室温で攪拌した。その後、*tert*-butyldimethylsilylchloride 3.8 g (25 mmol) を加え、16 時間攪拌した。反応後、塩化メチレンに溶解させ、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた黄色透明油状物質をシリカゲルカラム (ヘキサン / 酢酸エチル = 8 / 2) で第 1 成分を分取後、さらにシリカゲルカラム (塩化メチレン) で精製し、黄色透明油状物質 (**4**) を得た。

Yield 3.6 g (89 %)

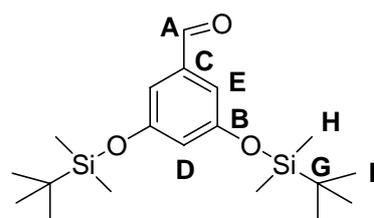
$^1\text{H NMR}$ (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 7)

- a) 9.77 (s, 1H)
- b) 6.73-6.71 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 2H)
- c) 6.51 (t, $J=2.0\text{ Hz}$, 1H)
- d) 1.02 (s, 18H)
- e) 0.08 (s, 12H)



$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 8)

- A) 193.5
- B) 159.0
- C) 138.3
- D) 118.1
- E) 114.5
- F) 25.4
- G) 21.6
- H) 18.8



IR (NaCl) cm^{-1} (Fig. 9)

2955 ($\nu_{\text{C-H}}$) 2858 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1703 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1384 ($\nu_{\text{C-H}}$) 936 ($\nu_{\text{Si-O}}$)

2-1-4 Methyltriphenylphosphonium iodide (**7**) の合成 (Scheme 4)

マグネチックスターラーを備え付けた 300 mL ナスフラスコに Triphenylphosphine (**5**) 39.0 g (0.15 mmol) を入れ、benzene 120 mL に溶解させた。そこに室温で、Iodomethane (**6**) 10.0 mL (0.16 mmol) を滴下した。滴下後、反応系が固まったが、そのまま 12 時間反応させた。所定時間終了後、反応系を吸引ろ過し、ろ物を benzene で洗浄した。ろ物をデシケーター内で真空乾燥することで、白色粉末として (**7**) を得た。

Yield 59.9 g (99%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 10)

a) 7.86-7.66 (m, 15H)

b) 3.26-3.21 (d, $J=13.2$ Hz, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) (Fig. 11)

A) 134.9

B) 132.9

C) 132.8

D) 130.3

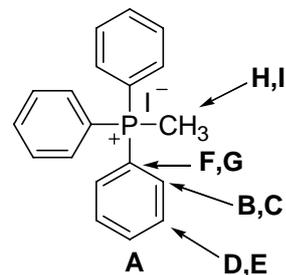
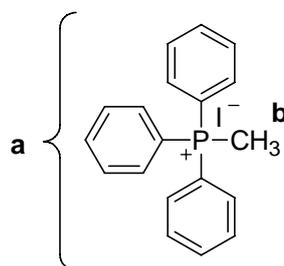
E) 130.1

F) 119.0

G) 117.7

H) 11.5

I) 10.7



IR (NaCl) cm^{-1} (Fig. 12)

1483 ($\text{V}_{\text{P-C}}$) 1114 ($\text{V}_{\text{P-C}}$) 996 ($\text{V}_{\text{P-C}}$)

mp 187-188°C

2-1-5 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy)-benzaldehyde (**4**) の wittig 反応 (Scheme 5)

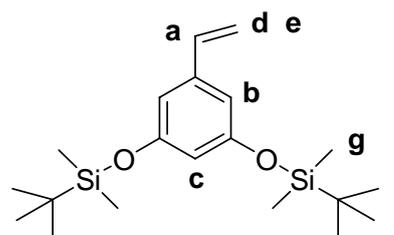
マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコに、methyltriphenylphosphonium iodide (**7**) 2.1 g (5.2 mmol)を加え、窒素雰囲気下にした。そこに dry tetrahydrofuran (THF) 10 mL を加え、0°Cに冷却した。その後、*n*-butyllithium (1.62 M in hexane) 3.2 mL (5.2 mmol) を加え、室温で4時間攪拌した。

その後、3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy)-benzaldehyde (**4**) を滴下し、20 時間還流した。反応後、反応系を室温にもどし、沈殿物を吸引ろ過し、ろ物をジエチルエーテルで洗った後、ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた黄色液体をシリカゲルカラム (塩化メチレン) で第1成分を分取し、黄色透明油状物質 (**8**) を得た。

Yield 1.6 g (83 %)

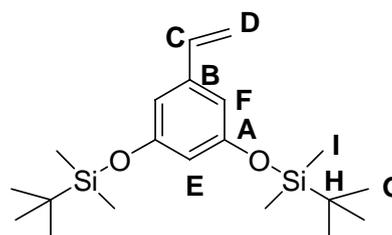
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 13)

- a) 6.6-6.2 (q, 1H)
- b) 6.53 (d, *J*=2.4 Hz, 2H)
- c) 6.25 (t, *J*=2.2 Hz, 1H)
- d) 5.69-5.62 (d, *J*=18.9 Hz, 1H)
- e) 5.22-5.18 (d, *J*=10.8 Hz, 1H)
- f) 1.00 (s, 18H)
- g) 0.21 (s, 12H)



¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 14)

- A) 156.6
- B) 139.3
- C) 136.7
- D) 113.8
- E) 111.6
- F) 111.4
- G) 25.6
- H) 18.2
- I) -4.4



IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig. 15)

2833 (ν_{C-H}) 1092 (ν_{C=C}) 1058 (ν_{C-H}) 938 (ν_{Si-O}) 914 (ν_{C-H})

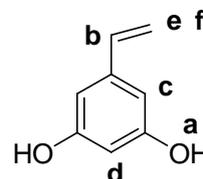
2-1-6 3,5-dihydroxystyrene (**9**) の合成 (Scheme 6)

マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ナスフラスコに 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-styrene (**8**) 1.1 g (3.1 mmol)、tetrahydrofuran (THF) 20 mL、tetrabutylammonium fluoride (TBAF) を加え、室温で 19 時間攪拌した。反応後、塩化メチレンに溶解させ、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた黄色油状物質をシリカゲルカラム (クロロホルム→ジエチルエーテル) で精製し、赤色透明油状物質 (**9**) を得た。

Yield 0.33 g (79 %)

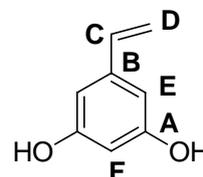
$^1\text{H NMR}$ (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 16)

- a) 9.22 (s, 2H)
- b) 6.58-6.44 (q, 1H)
- c) 6.29 (d, $J=2.2$ Hz, 2H)
- d) 6.15-6.13 (t, $J=2.2$ Hz, 1H)
- e) 5.65-5.58 (d, $J=18.9$ Hz, 1H)
- f) 5.17-5.13 (d, $J=10.8$ Hz, 1H)



$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 17)

- A) 158.4
- B) 138.8
- C) 137.1
- D) 113.5
- E) 104.2
- F) 102.3



IR (NaCl) cm^{-1} (Fig.18)

3403 ($\nu_{\text{O-H}}$) 1692 ($\nu_{\text{C=C}}$) 1150 ($\nu_{\text{C-O}}$) 1058 ($\nu_{\text{C-H}}$) 914 ($\nu_{\text{C-H}}$)

2-2 Polyethyleneglycol (PEG) に基づく環状マクロモノマー (St-c-PEG) の合成

2-2-1 tosylated-polyethyleneglycol (TsO-PEG) (12) の合成 (Scheme 7)

マグネチックスターラー、滴下ロートを備え付けた 200 mL ナスフラスコに polyethylene glycol hydroxyl terminated (**10**) 8.0 g (8.0 mmol)、tetrahydrofuran (THF) 16 mL、60%水酸化ナトリウム水溶液 16 mL を加え、水浴で冷却した。そこに THF 43 mL に溶解させた p-toluenesulfonyl chloride 4.5 g (34 mmol) を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。反応後、塩化メチレンに溶解させ、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 1 回洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた透明粘性液体をシリカゲルカラム (酢酸エチル→塩化メチレン / メタノール = 8 / 2) で精製し、透明粘性液体 (**12**) を得た。

Yield 10.1 g (97 %)

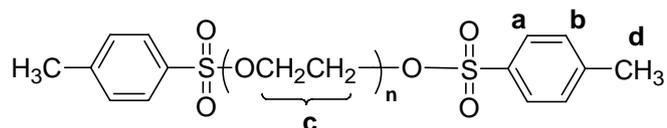
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 19)

a) 7.81-7.78 (d, $J=8.1$ Hz, 4H)

b) 7.36-7.33 (d, $J=8.1$ Hz, 4H)

c) 3.68-3.65 (s, $4 \times n$ H)

d) 2.45 (s, 6H)



$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 20)

A) 144.7

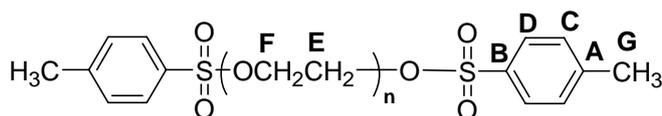
B) 129.7

C) 127.9

D) 70.6

E) 70.4

F) 69.1



MALDI-TOF MS (dithranol, NaI) (Fig. 21)

IR (NaCl) cm^{-1} (Fig.22)

1355 ($\nu_{\text{S=O}}$) 1177 ($\nu_{\text{S=O}}$) 1032 ($\nu_{\text{S-O-C}}$) 965 ($\nu_{\text{S-O-C}}$) 769 ($\nu_{\text{S-O-C}}$)

2-2-2 Polyethyleneglycol (PEG) に基づく環状マクロモノマー (St-c-PEG) の合成 (Scheme 8)

マグネチックスターラー、ジムロート冷却器、メタロールポンプを装備した 500 ml 三口フラスコに、炭酸セシウム 1.0 g (3.2 mmol)、アセトニトリル 174 ml を加え、還流させた。そこにメタロールポンプを用いて、アセトニトリル 100 ml に溶解させた TsO-PEG (12) 2.0 g (1.6 mmol)、3,5-dihydroxystyrene (9) 0.2 g (1.6 mmol) を 3 時間かけて滴下し、その後、18 時間還流しながら攪拌を続けた。反応後、溶媒を減圧留去し、クロロホルムに溶解させ、蒸留水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた赤色透明油状物質をジエチルエーテルで 2 回、IPE で 3 回再沈殿を行うことで多分子環化体を除去し、シリカゲルカラム (酢酸エチル→塩化メチレン / メタノール = 8/ 2) で精製し、赤色透明油状物質 (13) を得た。

Yield 0.61 g (26 %)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (Fig. 23)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) (Fig. 24)

MALDI-TOF MS (dithranol, CF_3COOAg) (Fig. 25)

IR (NaCl) cm^{-1} (Fig. 26)

2-3 環状 Polyethyleneglycol (St-c-PEG) 存在下でのイソプレンの cis-1,4 重合

2-3-1 バルク条件下での isoprene の cis-1,4 重合 (Scheme 9)

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 50ml ナスフラスコを真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し窒素置換をする操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。その後、isoprene (**14**) 10 mL (210 mmol) をエアタイトシリンジを用いて加えた。反応容器を氷浴した後、n-butyllitium (1.62 M in hexane) 0.1 ml (0.17 mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え、室温、30°Cそれぞれで攪拌子が静止するまで攪拌を続けた。反応終了後、得られた粘性液体をトルエンに溶解させ、アセトンで再沈殿することにより黄色透明粘性液体 (**14**)を得た。

Yield 30°C : 10.5 g (74 %) rt : 11.5 g (81 %)

• 30°C

¹H NMR (CDCl₃) (Fig. 27)

¹³C NMR (CDCl₃) (Fig. 28)

IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig. 29)

• rt

¹H NMR (CDCl₃) (Fig. 30)

¹³C NMR (CDCl₃) (Fig. 31)

IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig. 32)

2-3-2 環状 polyethylene glycol 存在下での isoprene の cis-1,4 重合 (Scheme 10)

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 10 mL サンプル瓶を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、n-butyllitium (1.62 M in hexane) 1 滴 (約 5 μl) をエアタイトシリンジを用いて加え、78°Cに冷却した。その後、環状 polystyrene (**21**) 40 mg (0.013 mmol)、isoprene 0.24 ml (2.4 mmol) をシリンジを用いて加え、室温に戻し、その後 30°Cで 24 時間加熱した。

2-4 2 官能性開始剤の合成

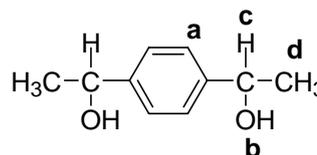
2-4-1 1,4-benzenediethanol (**17**) の合成 (Scheme 11)

滴下ロート、マグネチックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに p-diacetylbenzene (**16**) 6.4 g (40 mmol)、メタノール 30 mL を加え、0°C に冷却した。その後、メタノール 15 mL に溶かした水素化ホウ素ナトリウム 1.9 g (50 mmol) を滴下し、滴下終了後、室温でさらに 18 時間攪拌を続けた。反応終了後、塩化メチレンで 3 回で抽出、希塩酸で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去することによって得られた無色透明油状物質を isopropylether (IPE) を用いて再結晶することにより、白色粉末 (**17**) を得た。

Yield 5.0 g (75%)

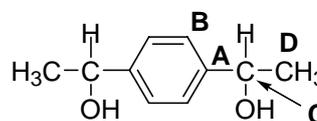
$^1\text{H NMR}$ (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 33)

- a) 7.26 (s, 4H)
- b) 5.07-5.05 (d, $J=5.4$ Hz, 2H)
- c) 4.73-4.64 (m, 2H)
- d) 1.31-1.28 (d, $J=8.1$ Hz, 6H)



$^{13}\text{CNMR}$ (DMSO- D_6) δ ppm (Fig. 34)

- A) 145.6
- B) 124.9
- C) 67.9
- D) 25.9



IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 35)

3329 ($\nu_{\text{O-H}}$) 2966 ($\nu_{\text{C-H}}$) 2914 ($\nu_{\text{C=H}}$) 1126 ($\nu_{\text{C-O}}$)

mp 108-109°C

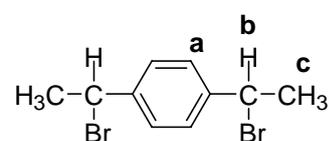
2-4-2 1,4-bis-(1-bromo-ethyl)-benzene (**18**) の合成 (Scheme 12)

マグネチックスターラーを備え付けた 200 mL 丸型ナスフラスコに 1,4-benzenediethanol (**17**) 3.6 g (22 mmol)、三臭化リン 3.1 ml (33 mmol)、ベンゼン 74 mL を加え、室温で 19 時間攪拌した。反応後、蒸留水で 3 回抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することによって得られた白色固体をヘキサンを用いて再結晶を行うことにより白色針状結晶 (**18**) を得た。

Yield 4.6 g (71%)

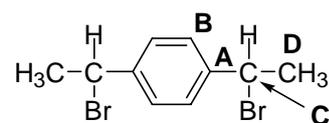
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 36)

- a) 7.43 (s, 4H)
- b) 5.23-5.16 (q, $J=6.9$ Hz, 2H)
- c) 2.05-2.00 (d, $J=13.5$ Hz, 6H)



$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 37)

- A) 143.3
- B) 127.1
- C) 48.8
- D) 26.7



IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 38)

3029 ($\nu_{\text{C-H}}$) 2966 ($\nu_{\text{C-H}}$) 2914 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1909 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1510 ($\nu_{\text{C-H}}$) 599 ($\nu_{\text{C-Br}}$)

mp 92-93°C

2-5 dibrominated polystyrene の合成

2-5-1 styrene の ATRP (Scheme 13)

マグネチックスターラーを備え付けた 50 ml ニロフラスコに copper bromide (I) 0.86 g (6.0 mmol)を加え、窒素雰囲気下にした。そこに、styrene 16.6 mL (144 mmol)、*N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) 1.22 mL (5.9 mmol)を加え、窒素でバブリングを行った。そこに、精製アニソール 1.7 mL に溶かした 1,4-bis-(1-bromo-ethyl)-benzene (18) 0.86 g (2.9 mmol) を加え、70°Cで 2.5 時間攪拌した。

反応後、室温にもどし、THF を加えて反応を停止させ、酢酸エチルに溶解させ、蒸留水で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。その後、シリカゲルカラム (塩化メチレン) により臭化銅を除去し、メタノールに再沈殿することで白色粉末 (19) を得た。

Yield 2.6 g (24 %)

¹H NMR (CDCl₃) (Fig. 39)

¹³C NMR (CDCl₃) (Fig. 40)

MALDI-TOF MS (dithranol, NaI) (Fig. 41)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 42)

3060 (ν_{C-H}) 2922 (ν_{C-H}) 2848(ν_{C-H}) 1492 (ν_{C=C}) 1450 (ν_{C=C}) 698 (ν_{C-Br})

2-6 Polystyrene (PSt) に基づく環状マクロモノマー (St-c-PSt) の合成

2-6-1 高度希釈条件による dibrominated polystyrene (19) と

3,5-dihydroxybenzaldehyde (3) の 1 : 1 縮合反応 (Scheme 14)

メカニカルスターラー、メタロールポンプを装備した 500 ml 三口フラスコに、炭酸セシウム 5.6 g (17 mmol)、dimethylformamide 75 ml を加えた。そこにメタロールポンプを用いて、dimethylformamide 40 ml に溶解させた 3,5-dihydroxybenzaldehyde (3) 0.1 g (0.72 mmol)、dibrominated polystyrene (19) 2.5 g (0.72 mmol) を 2 時間かけて滴下し、その後、72 時間 30°C で攪拌させた。反応終了後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルに溶解させ、蒸留水で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。メタノール / 塩化メチレン = 1 / 1 の混合溶媒を用いて再沈殿を行うことで分子間環状生成物を除去し、シリカゲルカラム (塩化メチレン / ヘキサン = 2 / 1) により第 1 成分を回収した。溶媒を減圧留去することで白色粉末として (20) を得た。

Yield 0.38 g (15%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (Fig. 43)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) (Fig. 44)

MALDI-TOF MS (dithranol, CF_3COOAg) (Fig. 45)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 46)

2849 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1726 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1183 ($\nu_{\text{C-O-C}}$) 1026 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)

2-6-2 Polystyrene (PSt) に基づく環状マクロモノマー (St-*c*-PSt) の合成 (Scheme 15)

マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコに、methyltriphenylphosphonium iodide (**7**) 0.06 g (0.15 mmol)を加え、窒素雰囲気下にした。そこに dry tetrahydrofuran (THF) 0.3 mL を加え、0°Cに冷却した。その後、n-butyllithium (1.62 M in hexane) 0.09 mL (0.15 mmol) を加え、室温で 4 時間攪拌した。その後、dry THF 0.3 mL に溶解させた環状 polystyrene (**20**) 0.18 g (0.05 mmol)を滴下し、19 時間還流した。反応後、反応系を室温にもどし、沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を酢酸エチルで洗った後、ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた黄色液体をシリカゲルカラム (塩化メチレン/ヘキサン = 1/ 1) で第 1 成分を分取し、白色粉末 (**21**) を得た。

Yield 0.16 g (89 %)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 47)

¹³C NMR (CDCl₃) (Fig. 48)

MALDI-TOF MS (dithranol, NaI) (Fig. 49)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 50)

3059 (ν_{C-H}) 3025 (ν_{C=C}) 1026 (ν_{Ar-O-CH₂}) 965 (ν_{C-H}) 835 (ν_{C-H})

2-7 環状 polystyrene (St-*c*-PSt) 存在下での isoprene の cis-1,4 重合

2-7-1 環状 polystyrene (St-*c*-PSt) 存在下での isoprene の cis-1,4 重合 (Scheme 16)

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 10 mL サンプル瓶を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、n-butyllithium (1.62 M in hexane) 1 滴 (約 5 μl) をエアタイトシリンジを用いて加え、78°Cに冷却した。その後、環状 polystyrene (**21**) 40 mg (0.013 mmol)、isoprene 0.24 ml (2.4 mmol) をシリンジを用いて加え、室温に戻し、その後 30°Cで 24 時間加熱した。

2-7-2 バルク条件下における isoprene と styrene のアニオン重合 (Scheme 17)

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した試験管を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、n-butyllithium (1.62 M in hexane) 0.05 ml (0.08 mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え-78°Cに冷却した。その後 styrene (**22**) 0.4 ml (3.5 mmol) と isoprene 3.1 ml (31 mmol) の混合物をシリンジを用いて加え、室温で重合を行った。

反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

2-8 isoprene と styrene の共重合反応性の調査

2-8-1 THF 中における isoprene と styrene のアニオン重合 (Scheme 18)

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した試験管を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、THF 7 ml、n-butyllithium (1.62 M in hexane) 0.05 ml (0.08 mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え-78°Cに冷却した。その後 styrene (**22**) 0.4 ml (3.5 mmol) と isoprene 3.1 ml (31 mmol) の混合物をシリンジを用いて加え、様々な反応時間で室温で重合を行った。

反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

2-8-2 開始剤に n-BuLi と t-BuOK を用いた isoprene と styrene のアニオン重合 (Scheme 19)

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した試験管を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、n-butyllithium (1.62 M in hexane) 0.05 ml (0.08 mmol) と t-BuOK (0.033 M in THF) 0.01 ml (0.33 mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え-78°Cに冷却した。その後 styrene (**22**) 0.4 ml (3.5 mmol) と isoprene 3.1 ml (31 mmol) の混合物をシリンジを用いて加え、様々な反応時間で室温で重合を行った。反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

2-9 開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いた環状マクロモノマー (St-*c*-PSt, St-*c*-PEG)存在下での isoprene のアニオン重合

2-9-1 開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いた環状 PSt (St-*c*-PSt)存在下での isoprene のアニオン重合 (Scheme 20)

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 10 mL サンプル瓶を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、*n*-butyllithium (1.62 M in hexane) 3 滴 (約 15 μ l, 0.02 mmol) と *t*-BuOK (0.033 M in THF) 2 滴 (約 10 μ l, 3.3×10^{-4} mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え -78°C に冷却した。その後、環状 polystyrene (**21**) 40 mg (0.013 mmol)、isoprene 0.24 ml (2.4 mmol) をシリンジを用いて加え、室温に戻し、その後 24 時間攪拌を続けた。反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

2-9-2 開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いた環状 PEG (St-*c*-PEG)存在下での isoprene のアニオン重合 (Scheme 21)

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 10 mL サンプル瓶を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、*n*-butyllithium (1.62 M in hexane) 3 滴 (約 15 μ l, 0.02 mmol) と *t*-BuOK (0.033 M in THF) 2 滴 (約 10 μ l, 3.3×10^{-4} mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え -78°C に冷却した。その後、環状 polyethyleneglycol (**13**) 20 mg (0.013 mmol)、isoprene 0.24 ml (2.4 mmol) をシリンジを用いて加え、室温に戻し、その後 24 時間攪拌を続けた。反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

2-10 溶媒・試薬の精製

(1) テトラヒドロフラン (THF)

市販の THF に金属ナトリウム及びベンゾフェノンを加えて窒素雰囲気下で数時間還流後、蒸留した。

bp 65.4°C

(2) アニソール

市販のアニソールを 2M 水酸化ナトリウム水溶液で 3 回、蒸留水で 2 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、蒸留した。

bp 43.0°C (27 mmHg)

(3) スチレン

市販のスチレンに水素化カリウムを加えて予備乾燥を行い、減圧蒸留し、アンプル管に取り分け封管後、冷暗所に保存した。

bp 51~52°C (27 mmHg)

(4) イソプレン

市販のイソプレンを窒素雰囲気下で蒸留し、アンプル管に封管した。

bp 34.0°C

(5) *t*-ブトキシカリウム (*t*-BuOK)

市販の *t*-BuOK を 100°C の油浴で加熱しながら真空ポンプでひくことで乾燥させた。

2-11 使用した装置

(1) ^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトル測定

JOEL JNM-EX270 型 高分解能核磁気共鳴装置

(2) IR スペクトル測定

JASCO IR-700 型 赤外分光光度計

(3) FT-IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計

(4) MALDI-TOF MS (マトリックス支援レーザーイオン化飛行時間型質量分析) 測定

SHIMADZU 製 Kompact-2 型 レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置

(5) GPC 測定

高分子用 : ポンプ JASCO PU-1580

検出器 TOSOH UV-8011

JASCO RI-930

カラム TOSOH TSKgel MultiporeH_{XL}-M×2

低分子用 : ポンプ JASCO PU-2080

検出器 TOSOH UV-8020

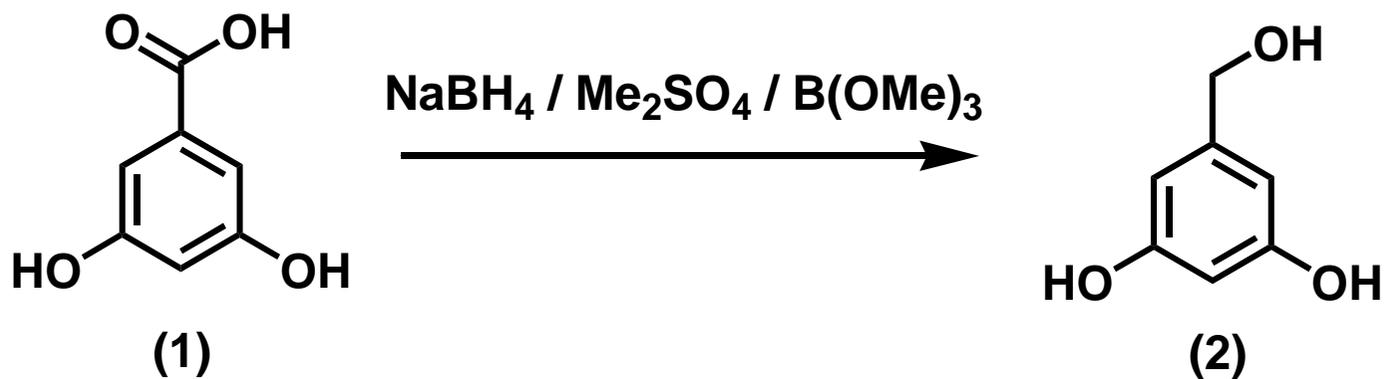
カラム TOSOH TSKgel G2500H + TSKgel G3000H

eluent : THF

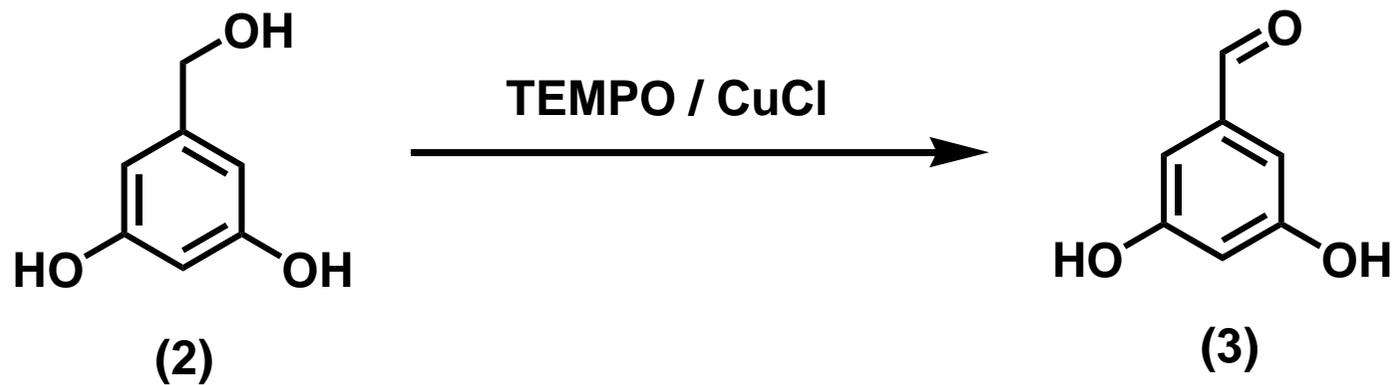
standard : Polystyrene

(6) 融点測定

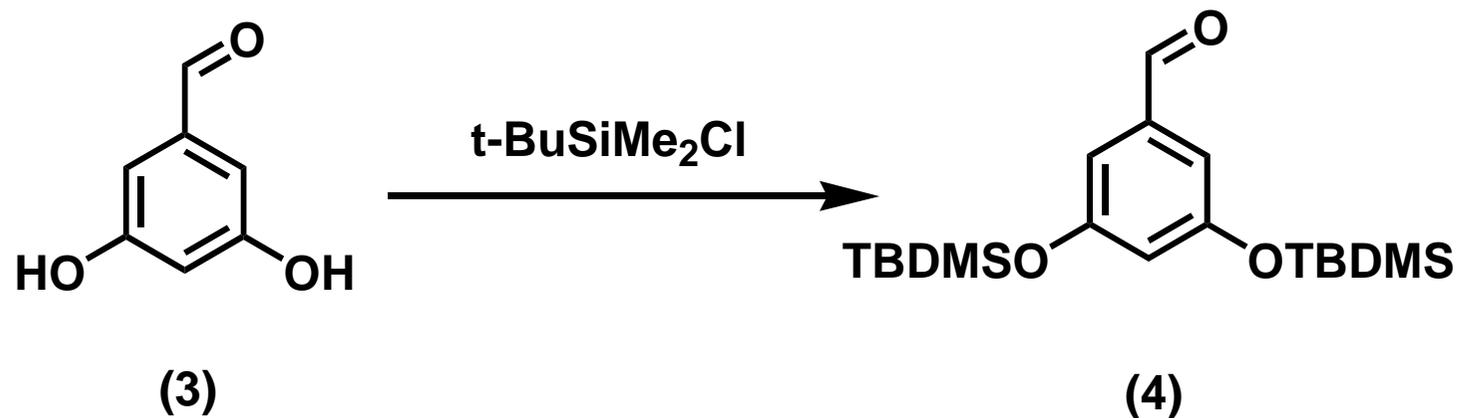
Yanaco MP-S3 型 融点測定装置



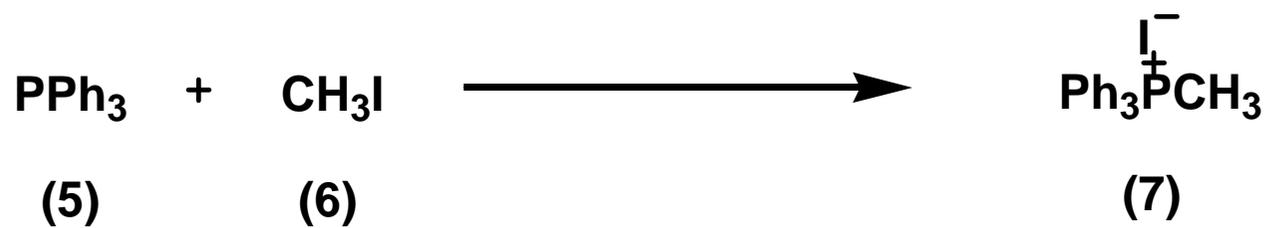
Scheme 1



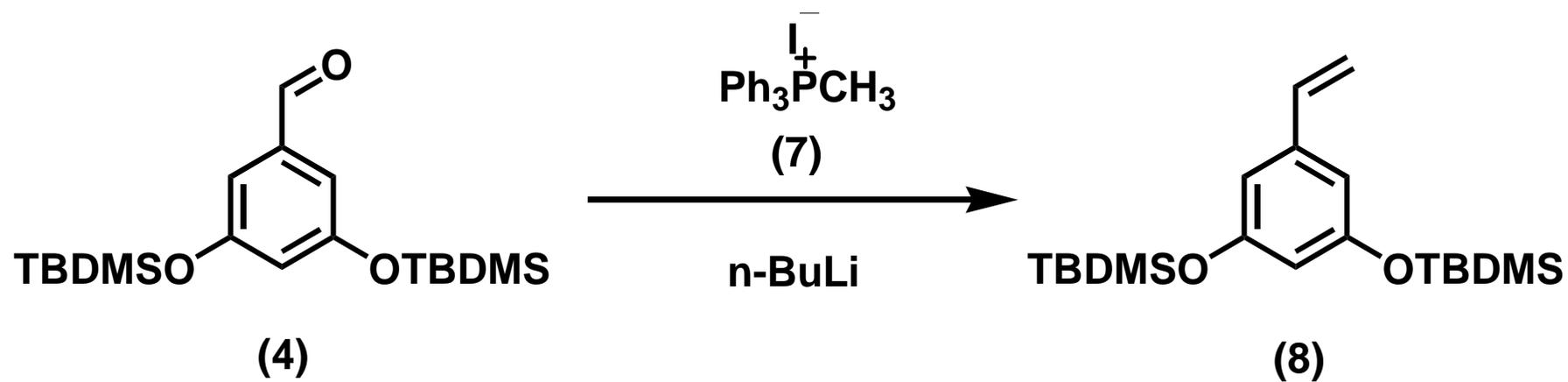
Scheme 2



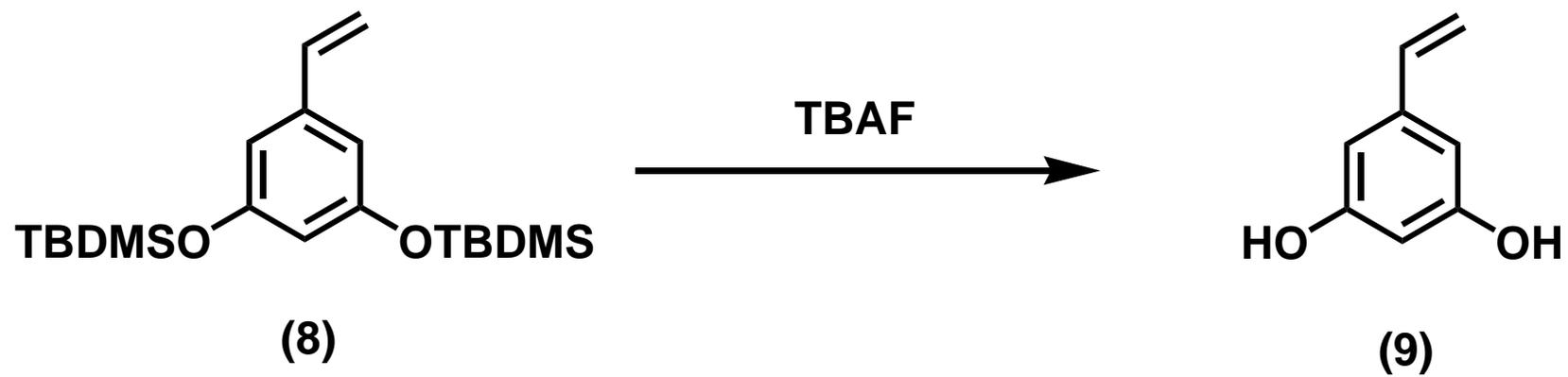
Scheme 3



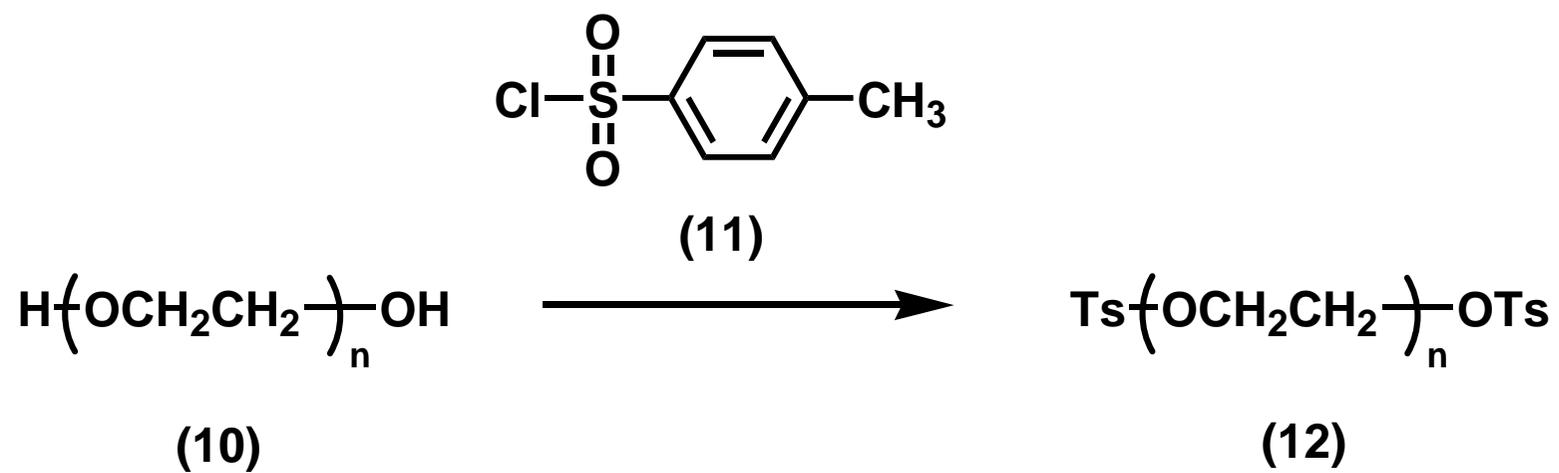
Scheme 4



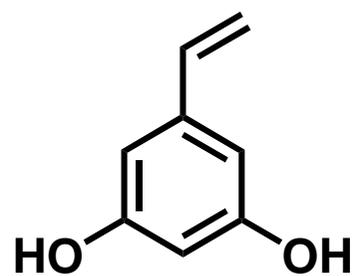
Scheme 5



Scheme 6



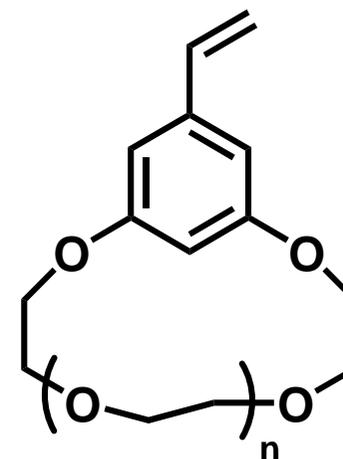
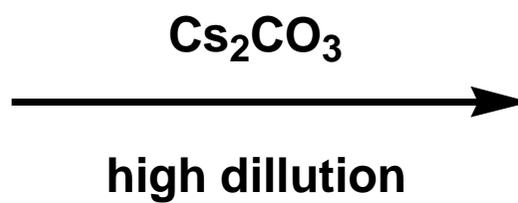
Scheme 7



(9)

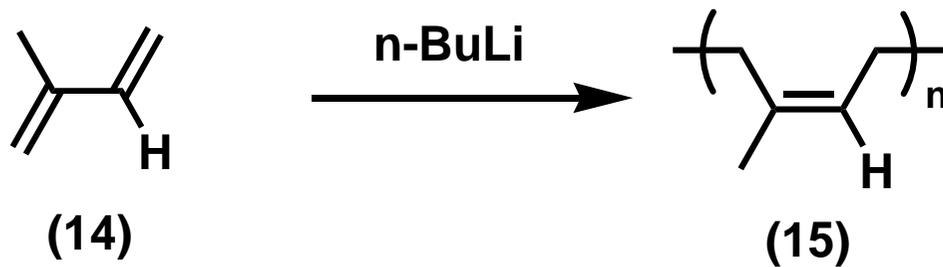


(12)

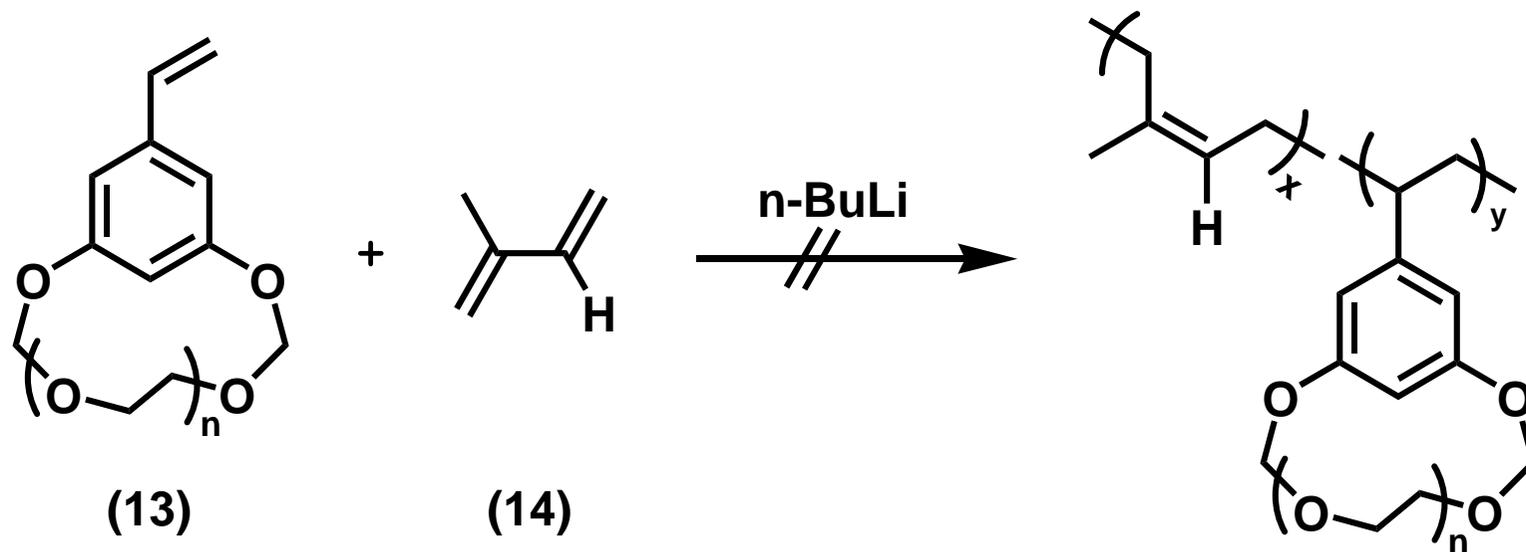


(13)

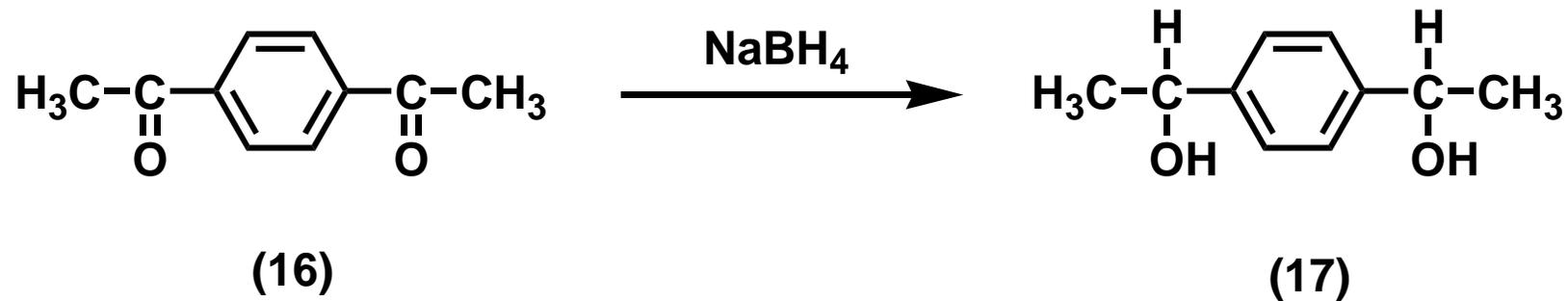
Scheme 8



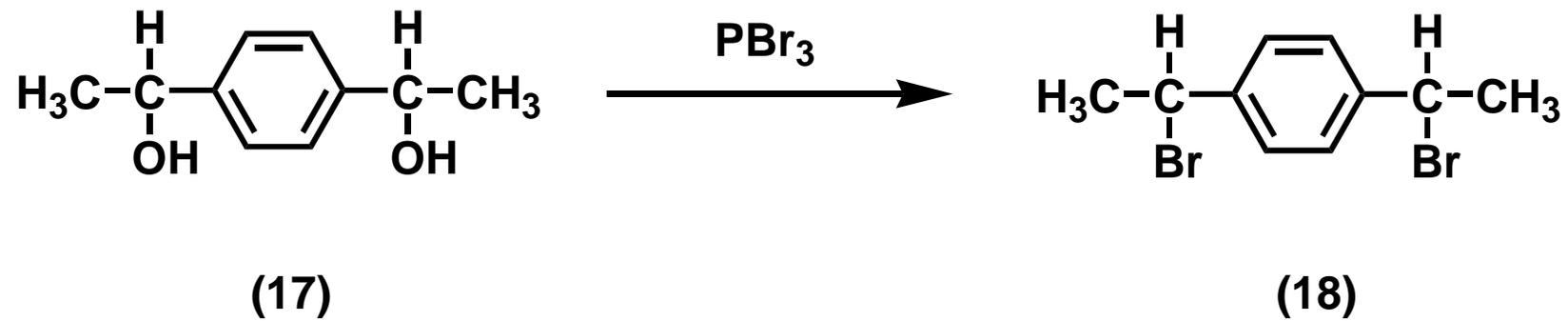
Scheme 9



Scheme 10



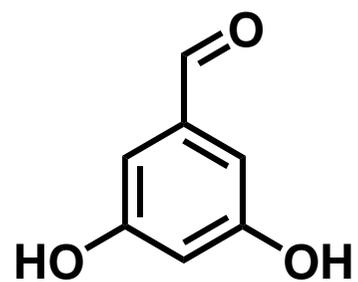
Scheme 11



Scheme 12

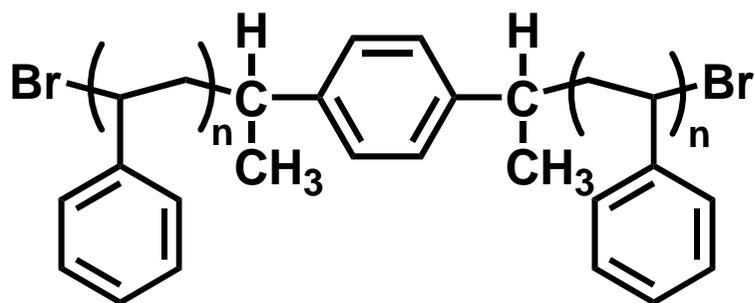


Scheme 13

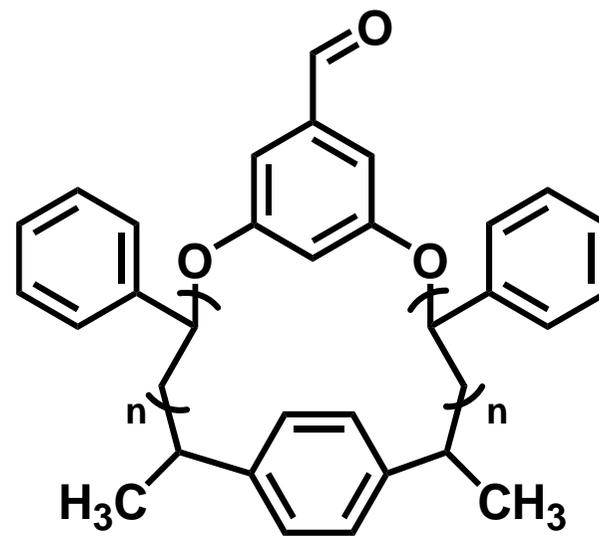
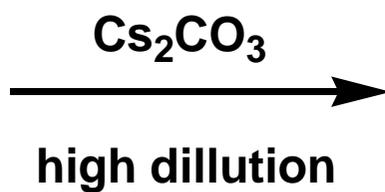


(3)

+

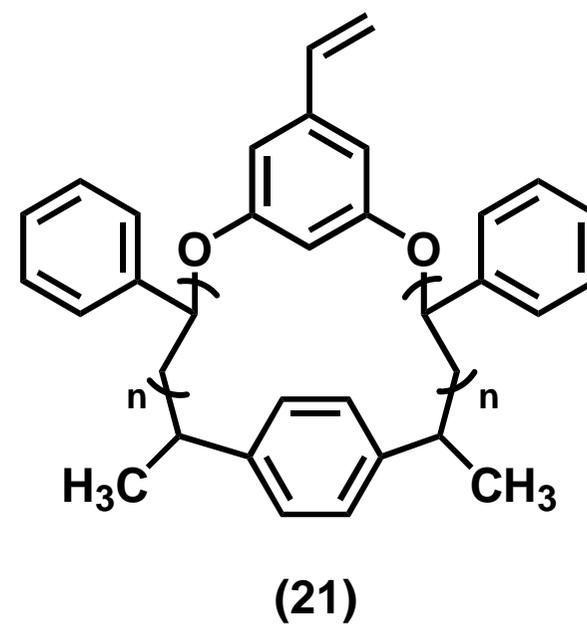
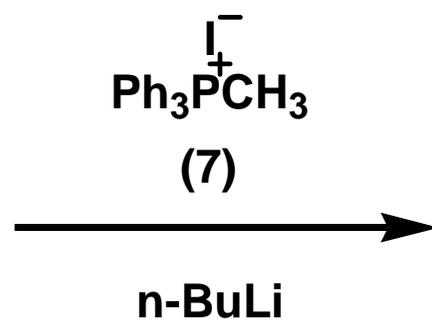
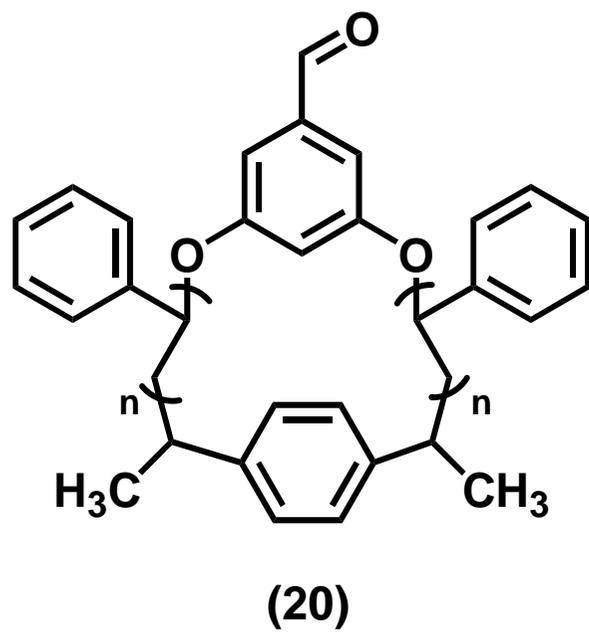


(19)

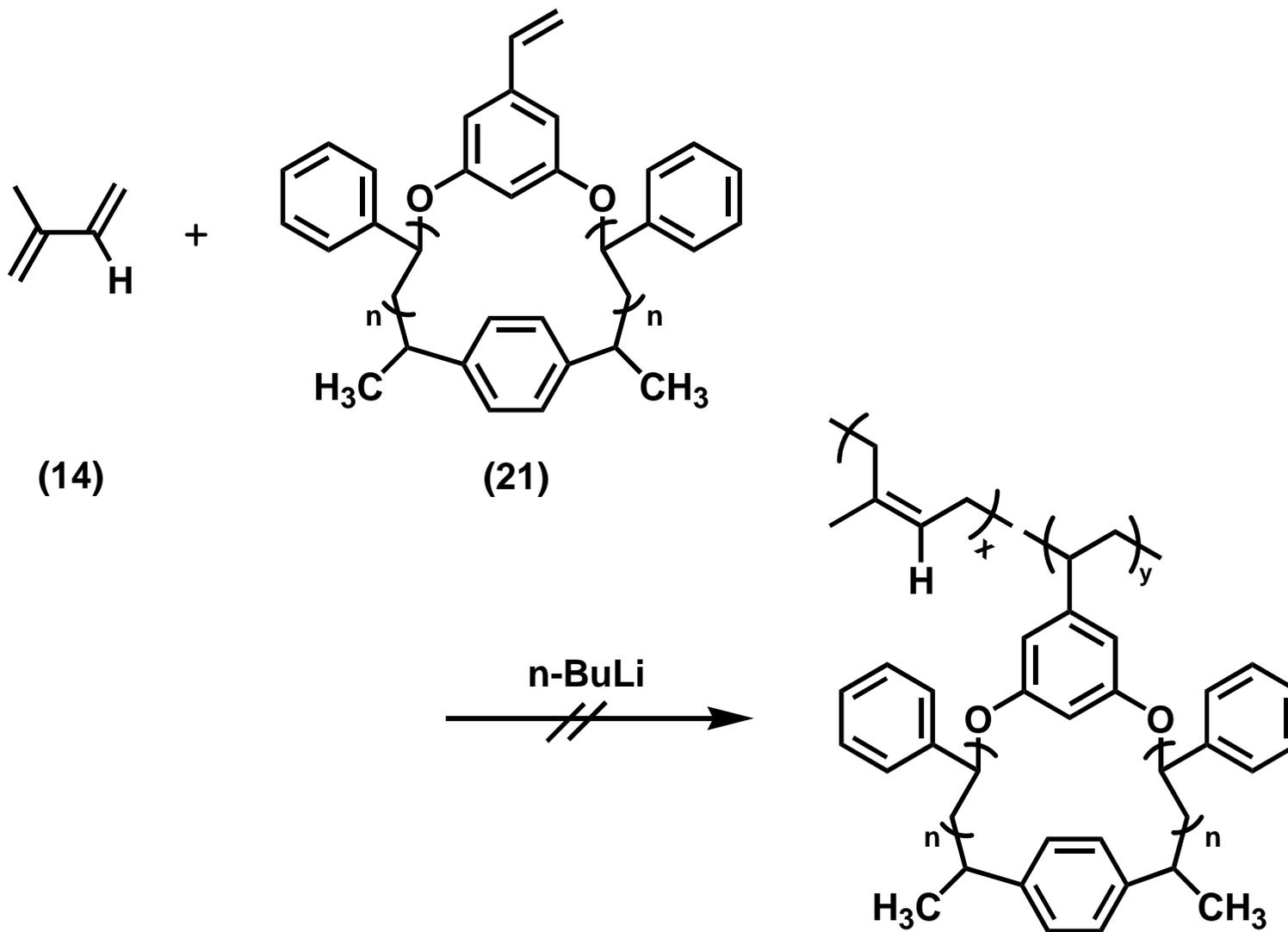


(20)

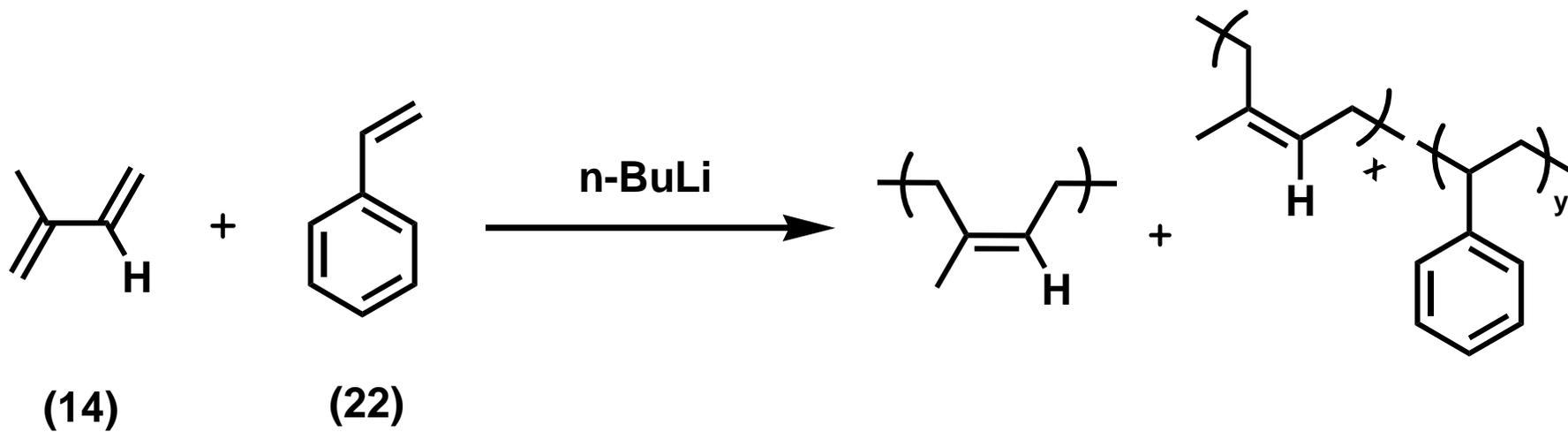
Scheme 14



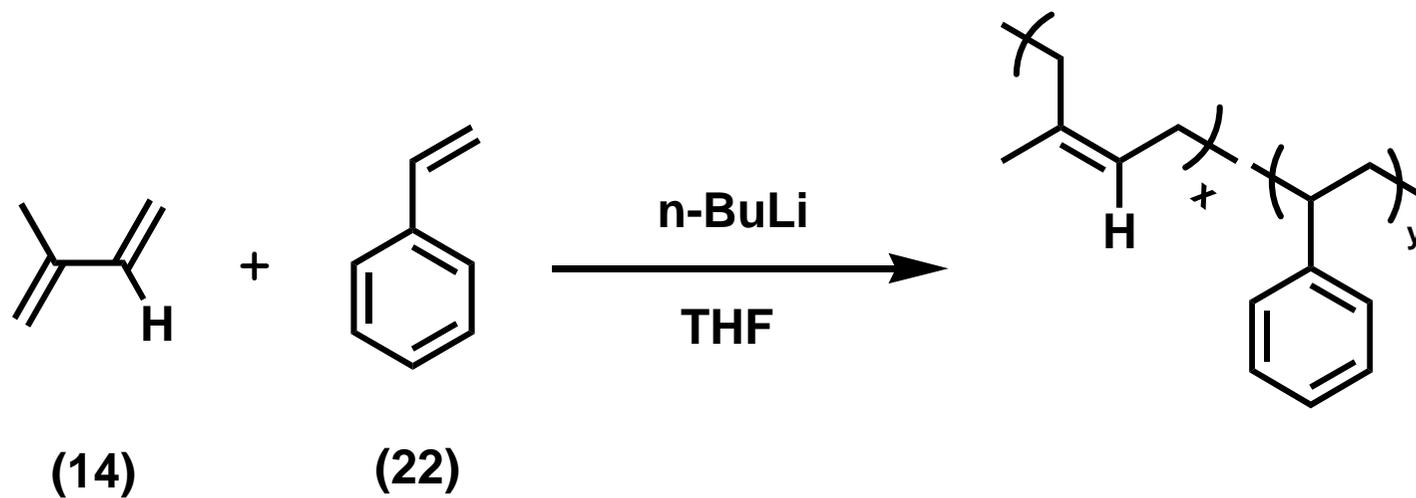
Scheme 15



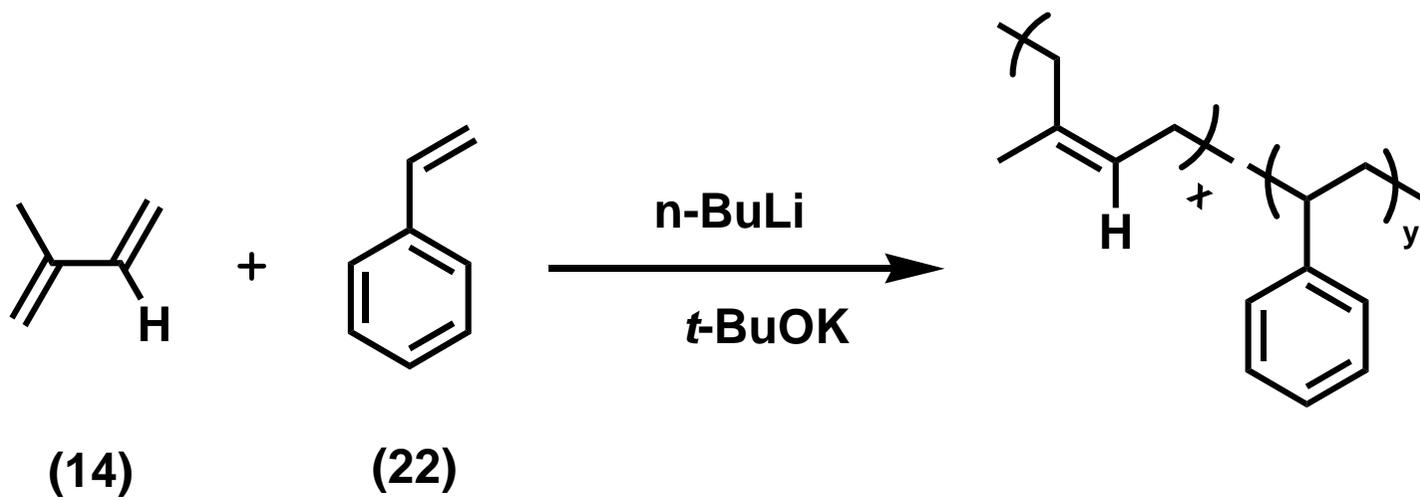
Scheme 16



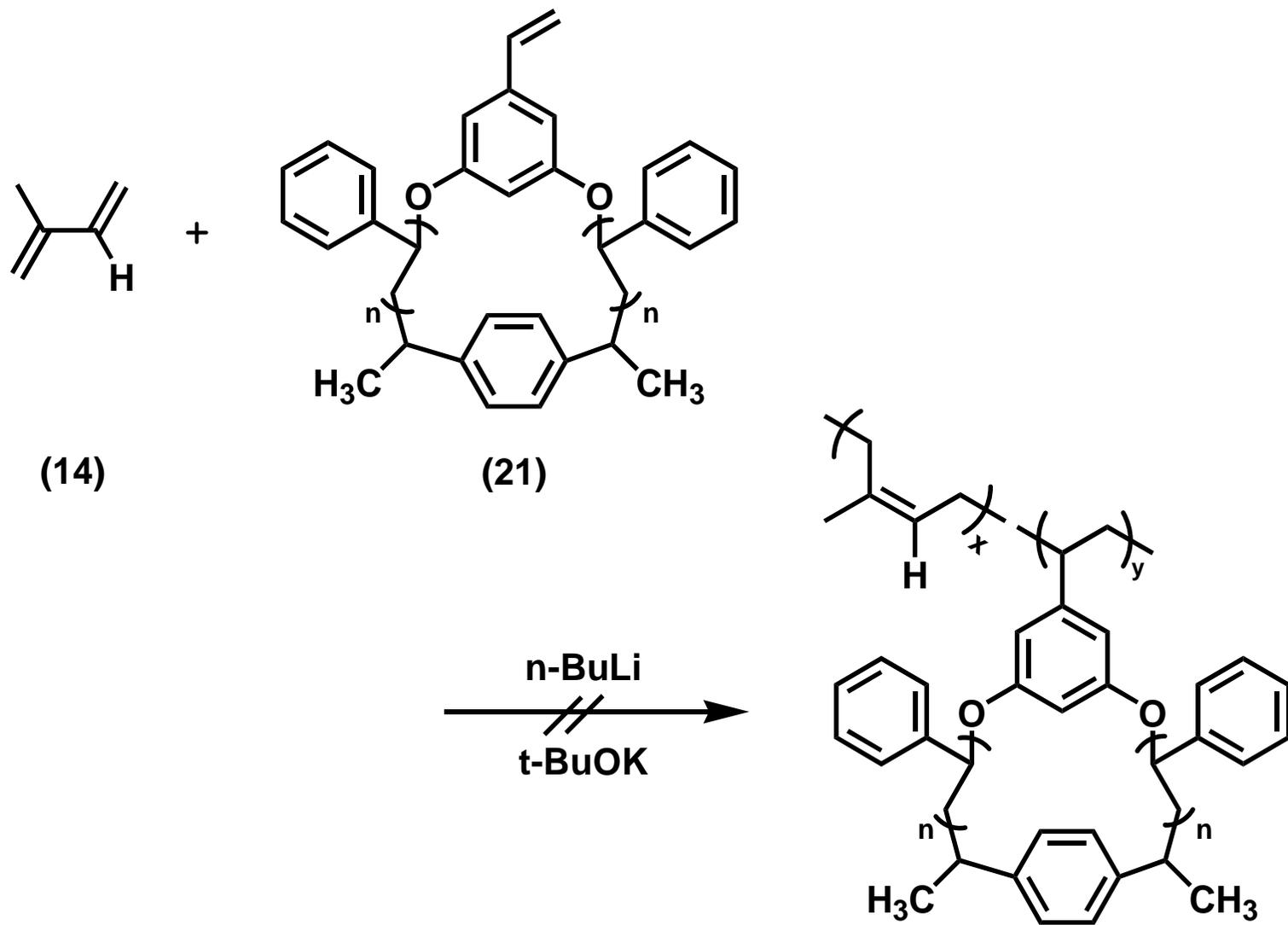
Scheme 17



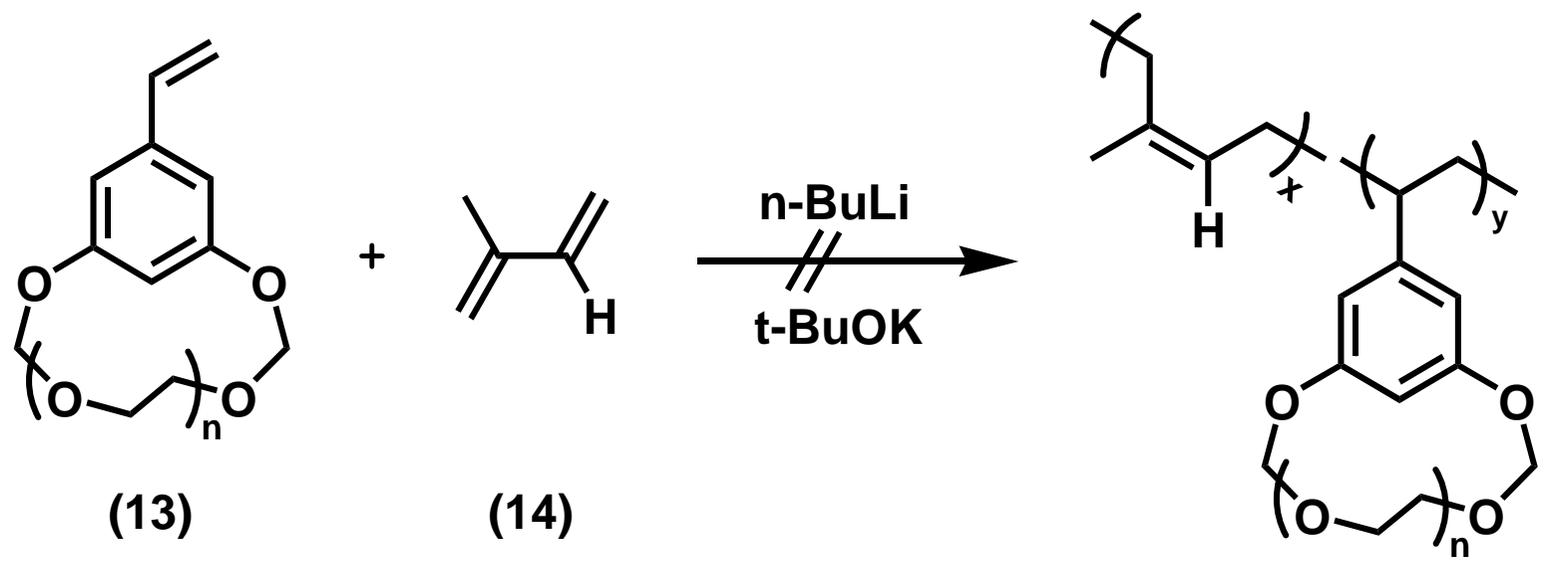
Scheme 18



Scheme 19



Scheme 20



Scheme 21

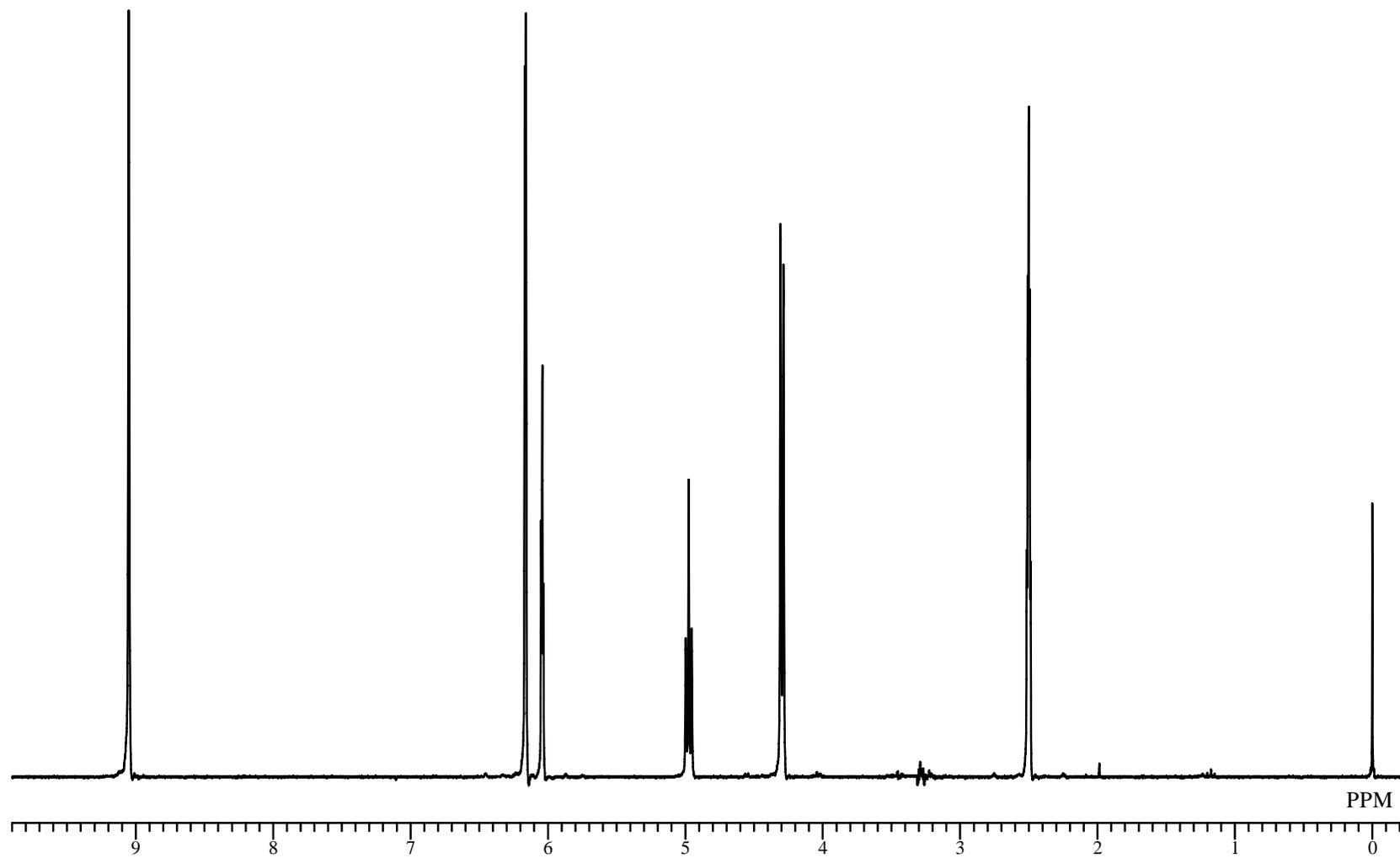


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of 3,5-dihydroxybenzyl-alcohol (2) (DMSO-d_6)

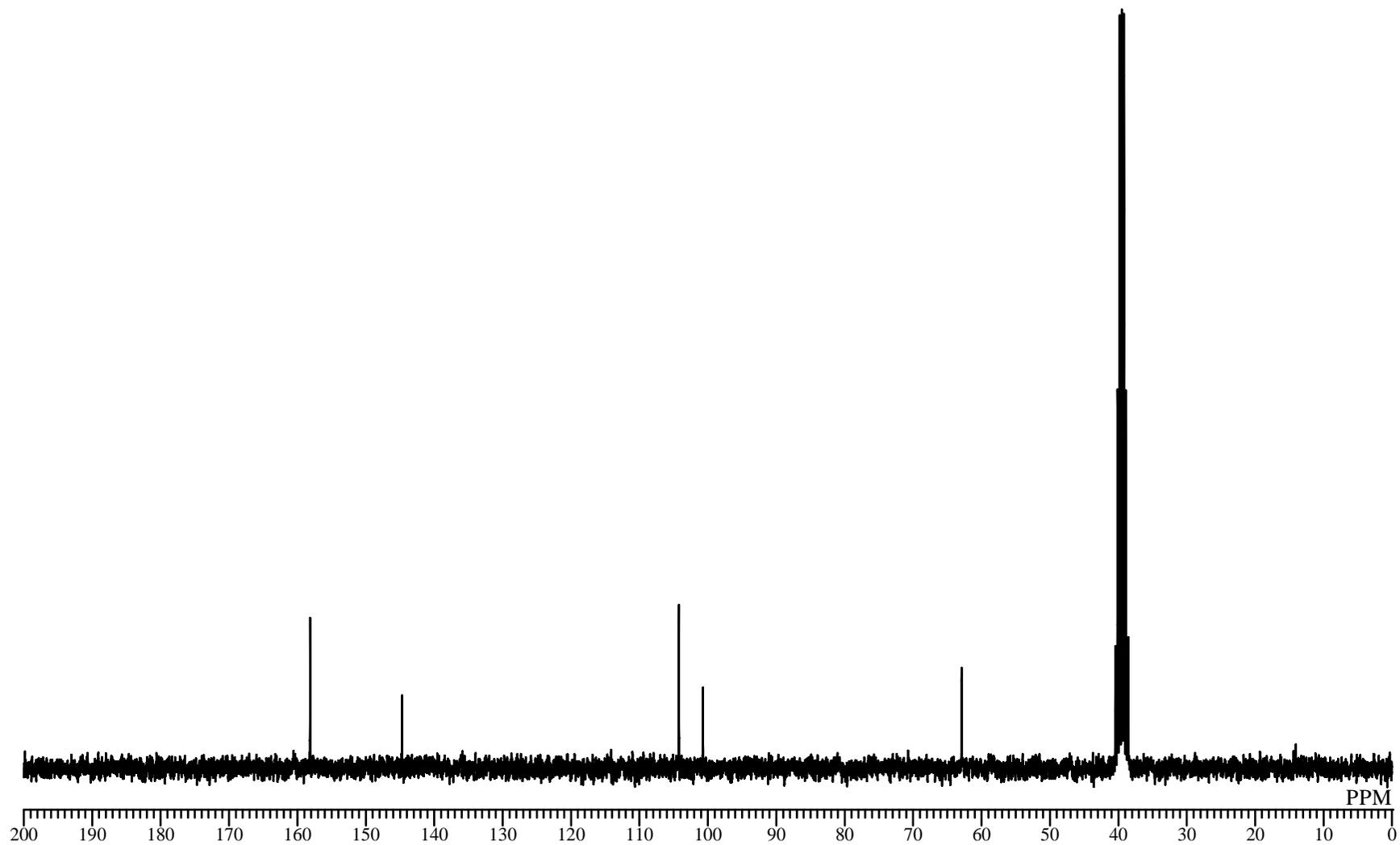


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of 3,5-dihydroxybenzyl-alcohol (2) (DMSO-d_6)

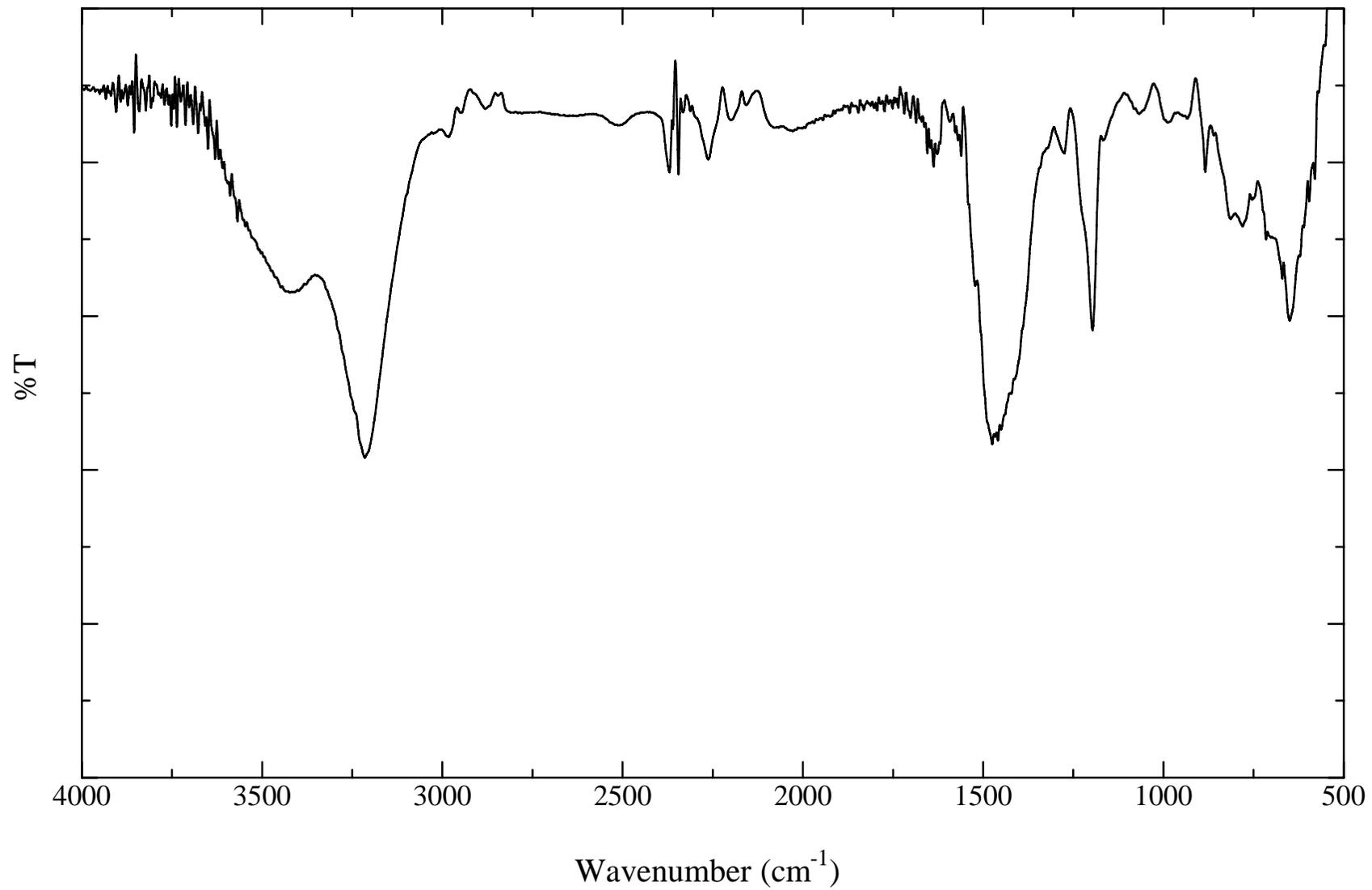


Fig. 3 IR spectrum of 3,5-dihydroxybenzalchol (**2**) (KBr)

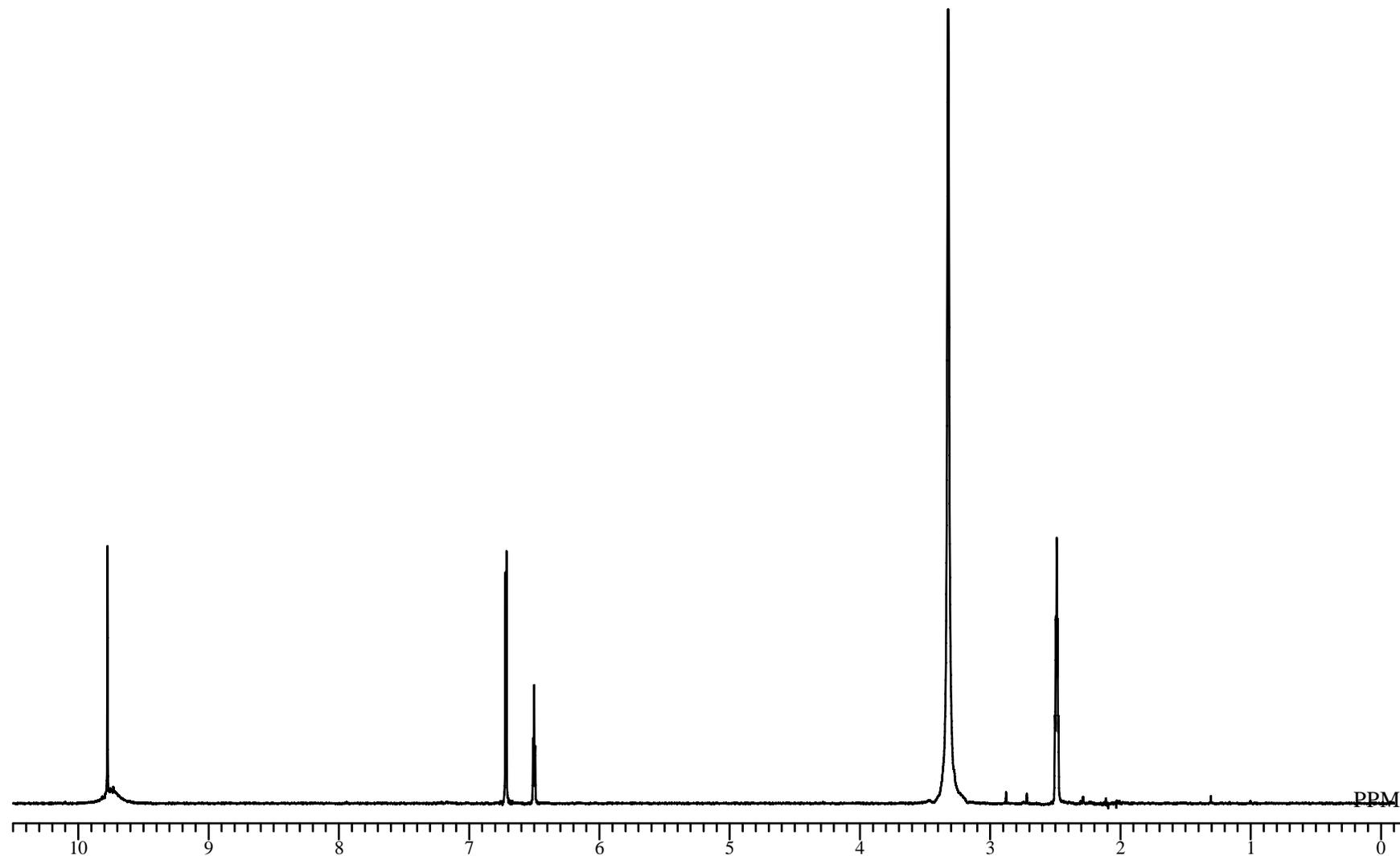


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of 3,5-dihydroxybenzaldehyde (**3**) (DMSO-d_6)

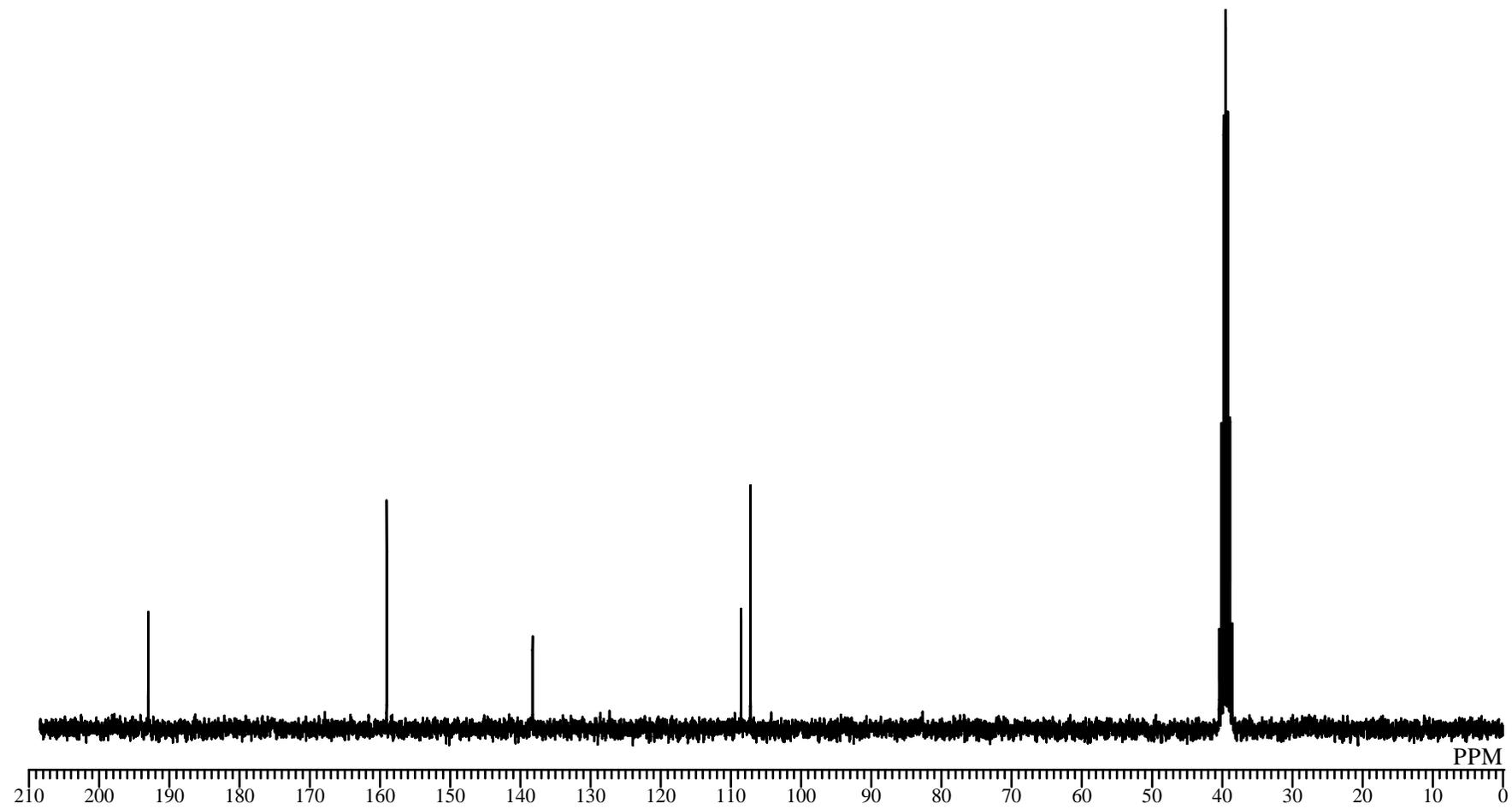


Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of 3,5-dihydroxybenzaldehyde (**3**) (DMSO-d_6)

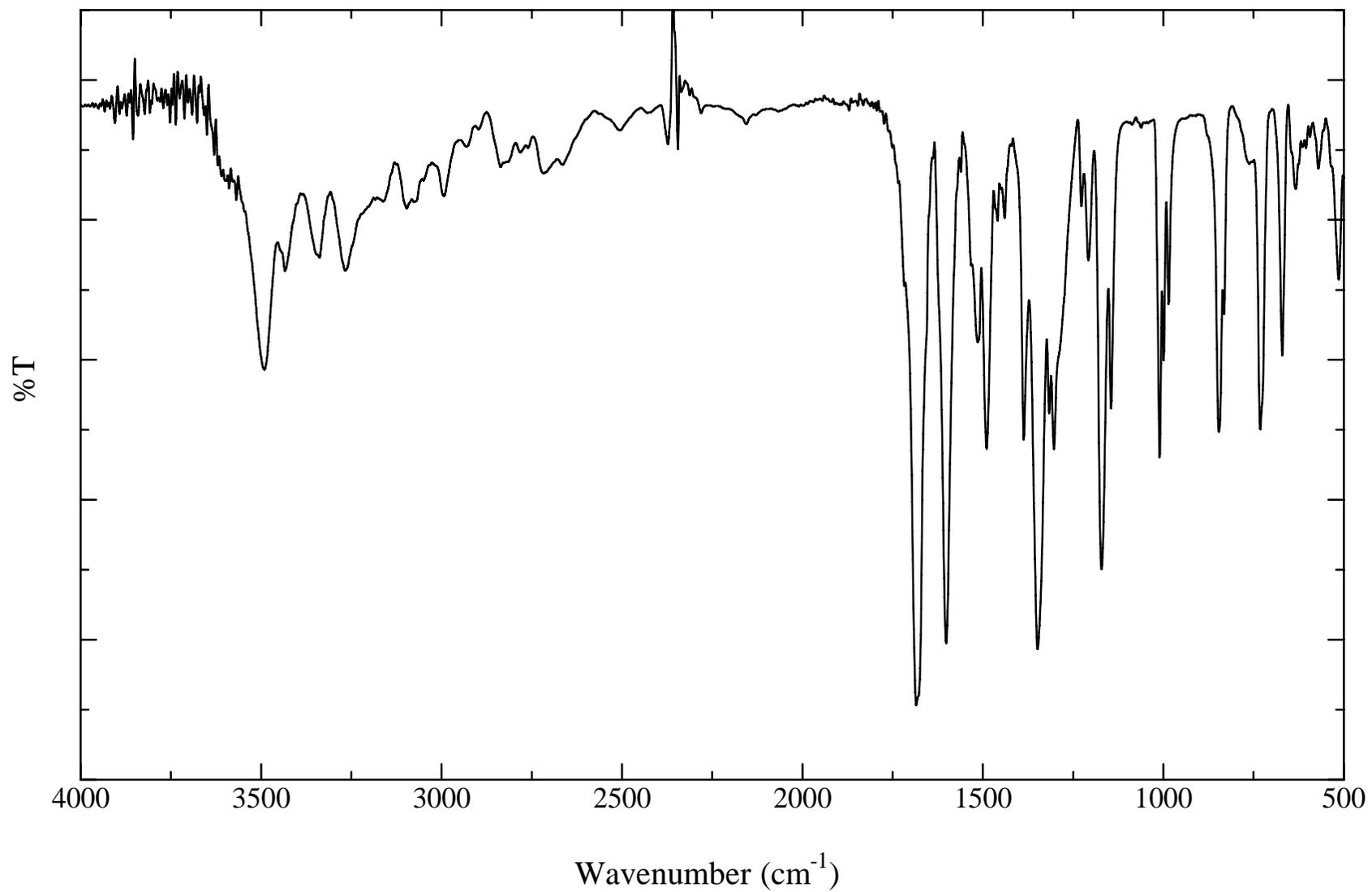


Fig. 6 IR spectrum of 3,5-dihydroxybenzaldehyde (**3**) (KBr)

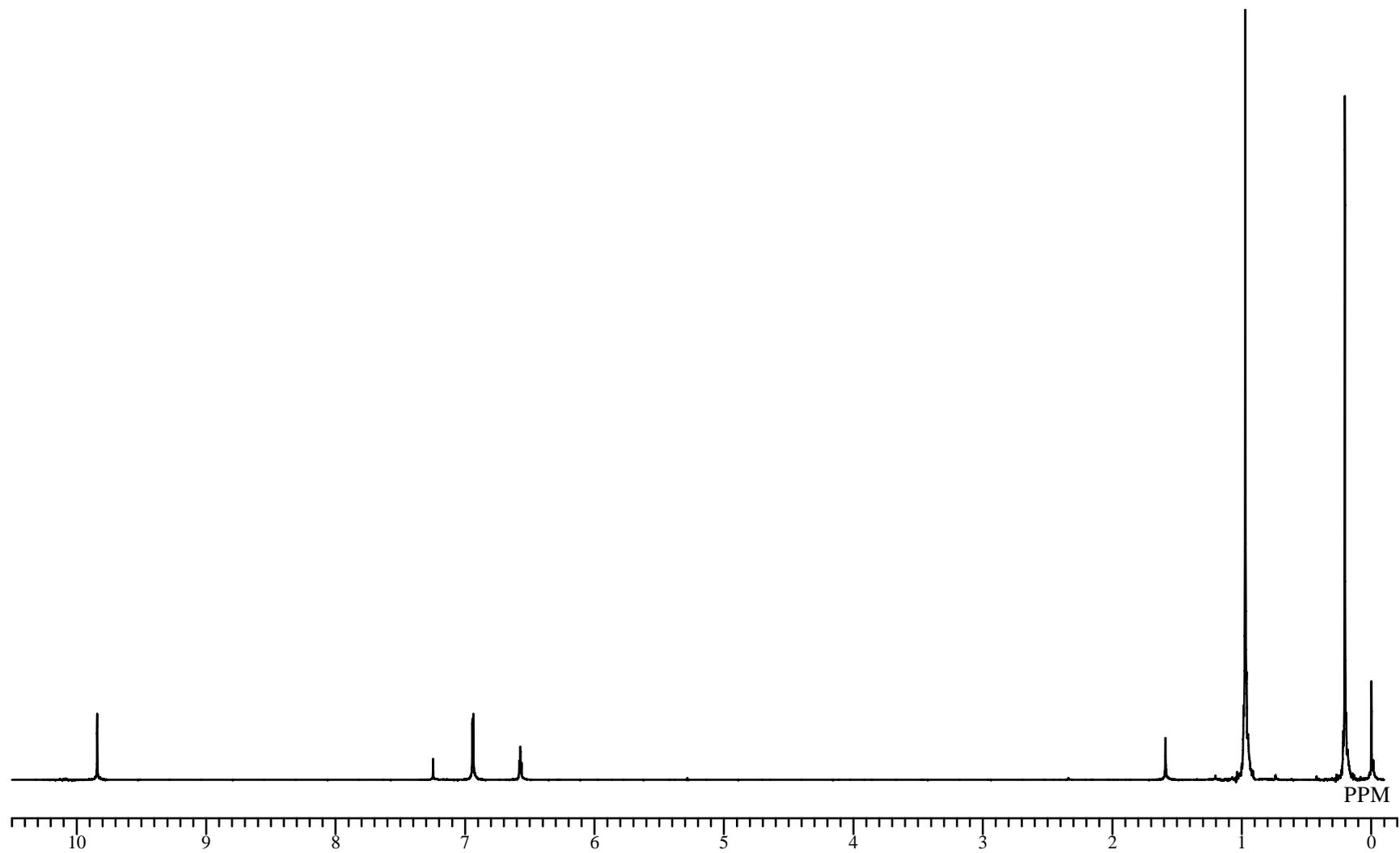


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of protection of 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy)-benzaldehyde (**4**) (CDCl_3)

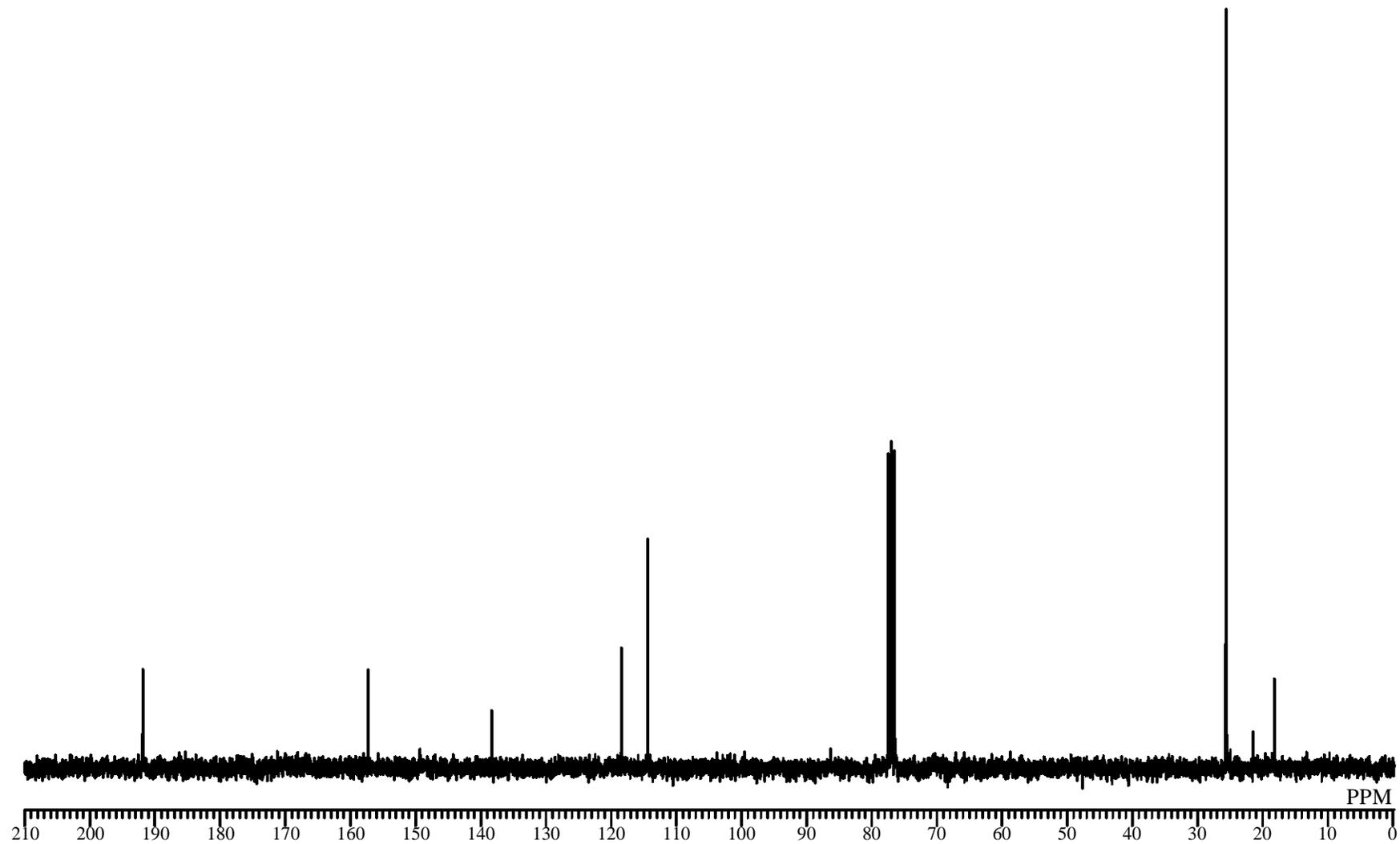


Fig. 8 ^{13}C NMR spectrum of protection of 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy)-benzaldehyde (**4**) (CDCl_3)

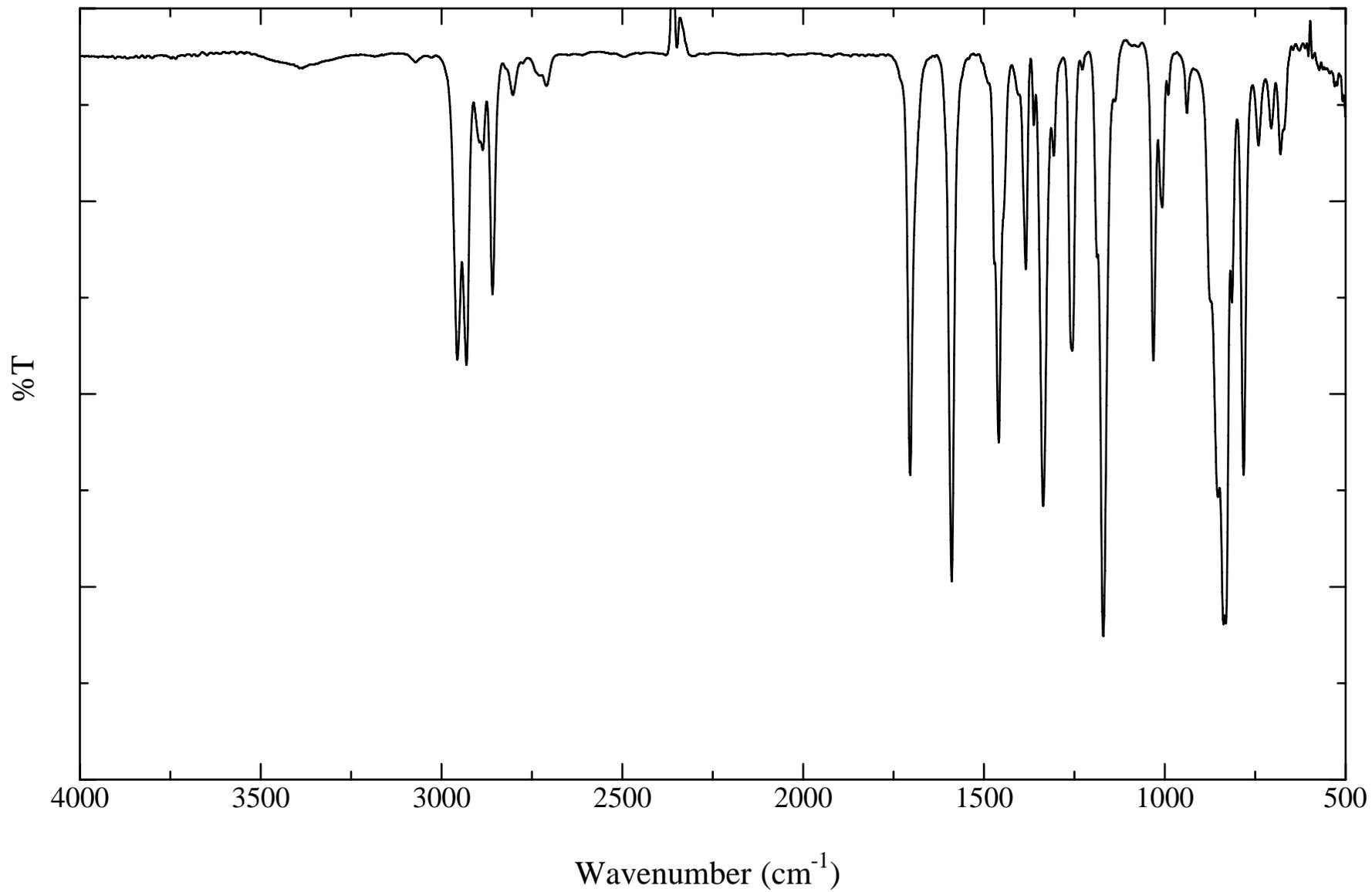


Fig. 9 IR spectrum of protection of 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-benzaldehyde (**4**) (KBr)

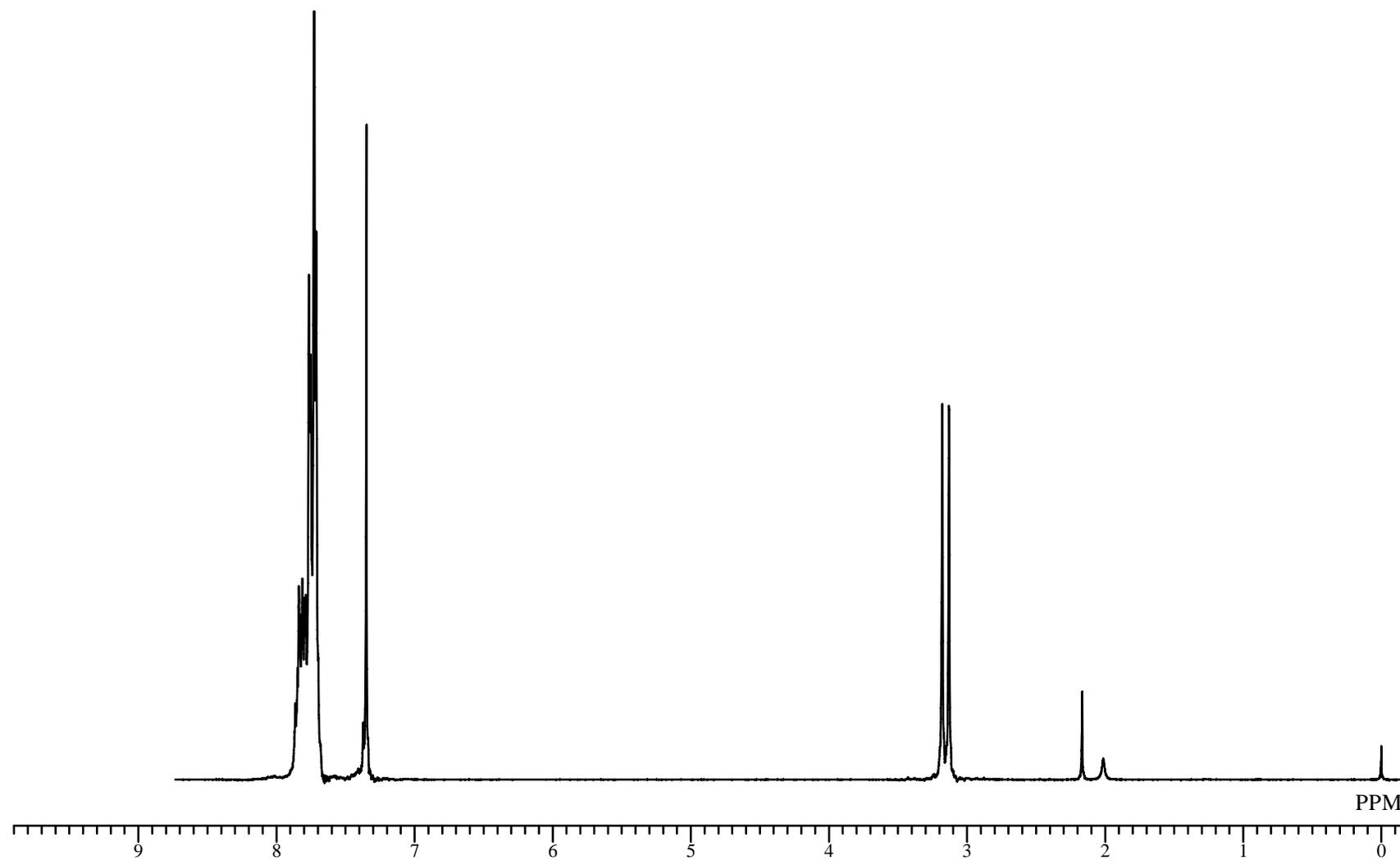


Fig. 10 ^1H NMR spectrum of methyltriphenyl phosphonium iodide (7) (CDCl_3)

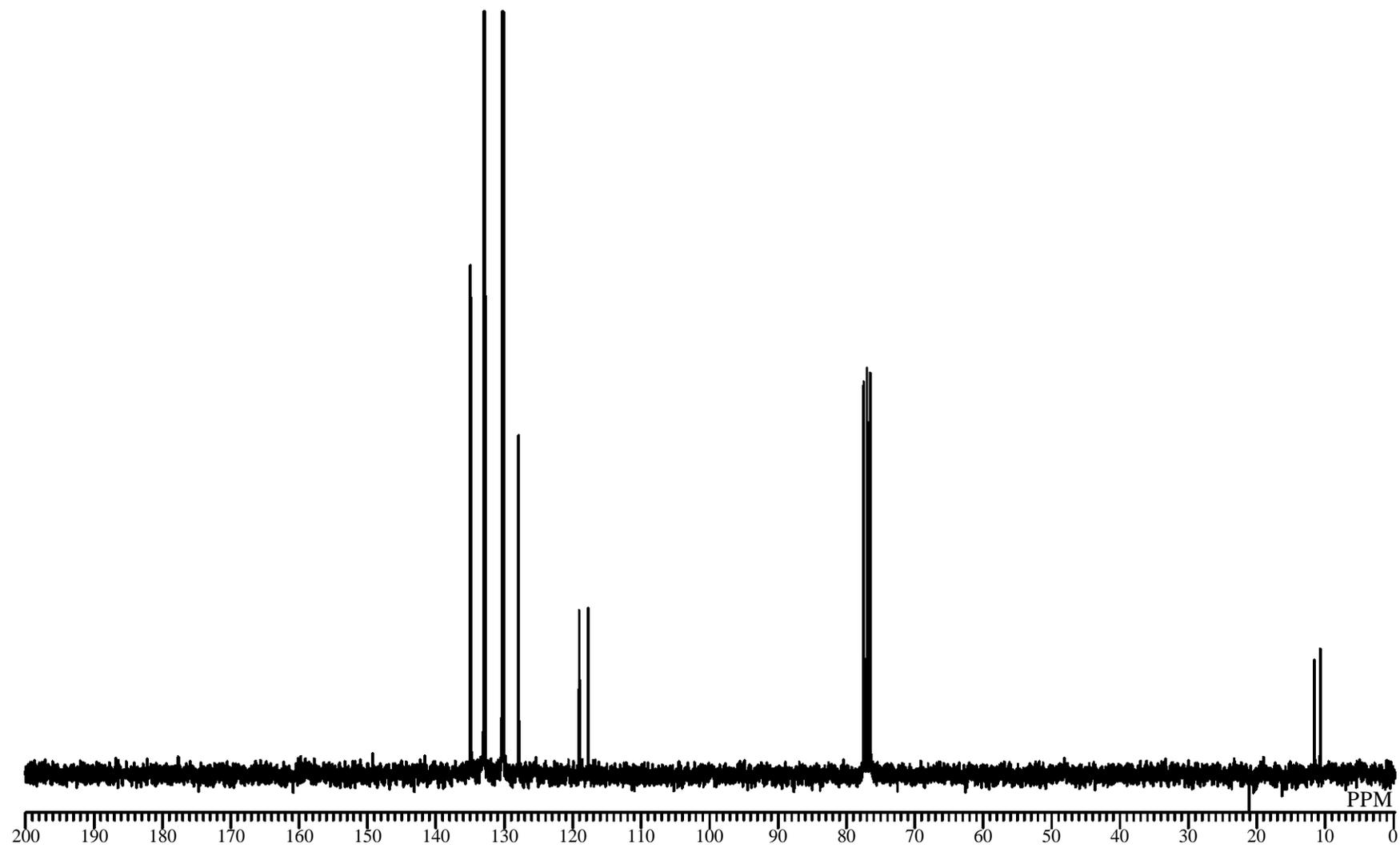


Fig. 11 ^{13}C NMR spectrum of methyltriphenyl phosphonium iodide (7) (CDCl_3)

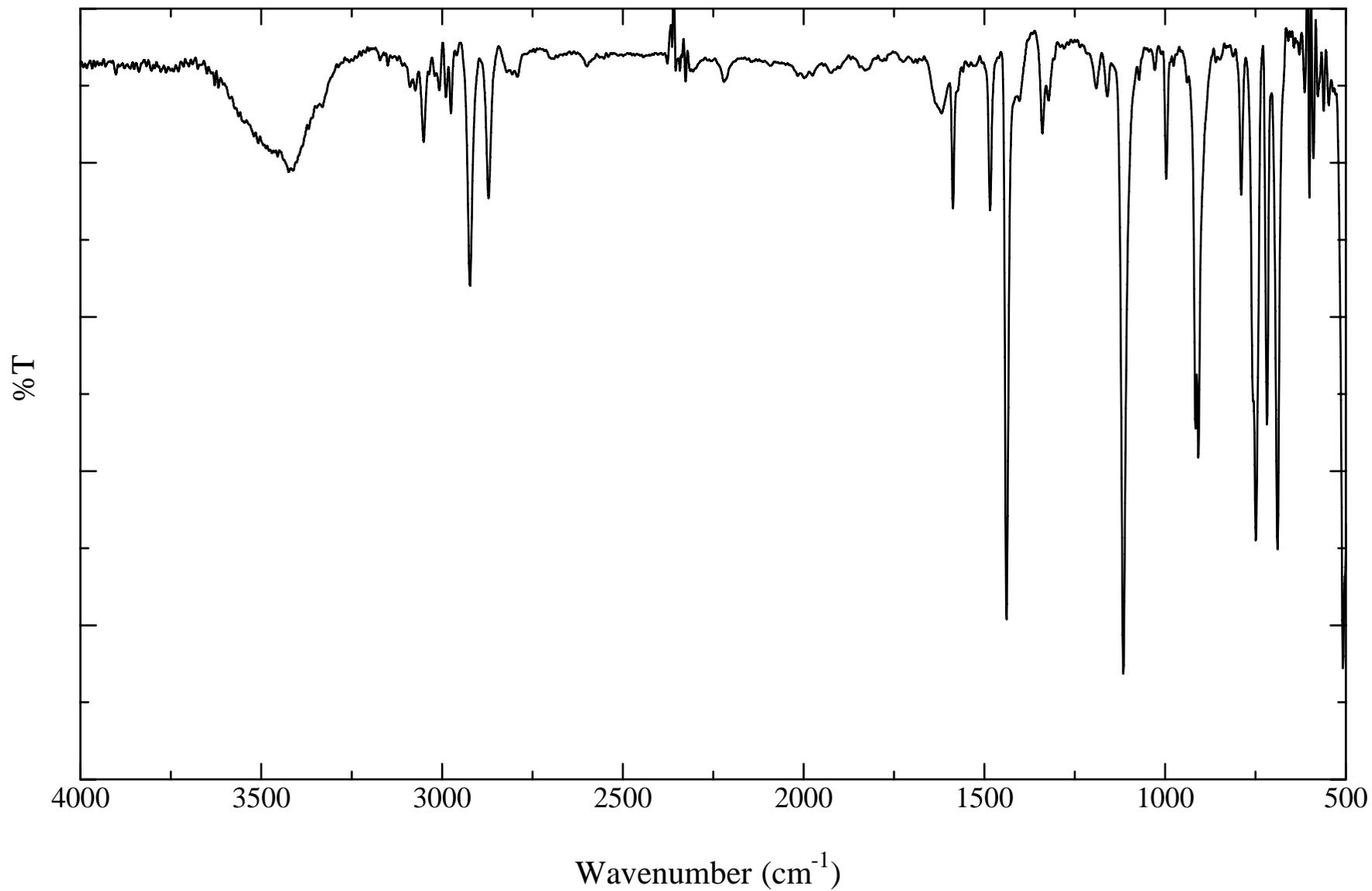


Fig. 12 IR spectrum of methyltriphenyl phosphonium iodide (**7**) (KBr)

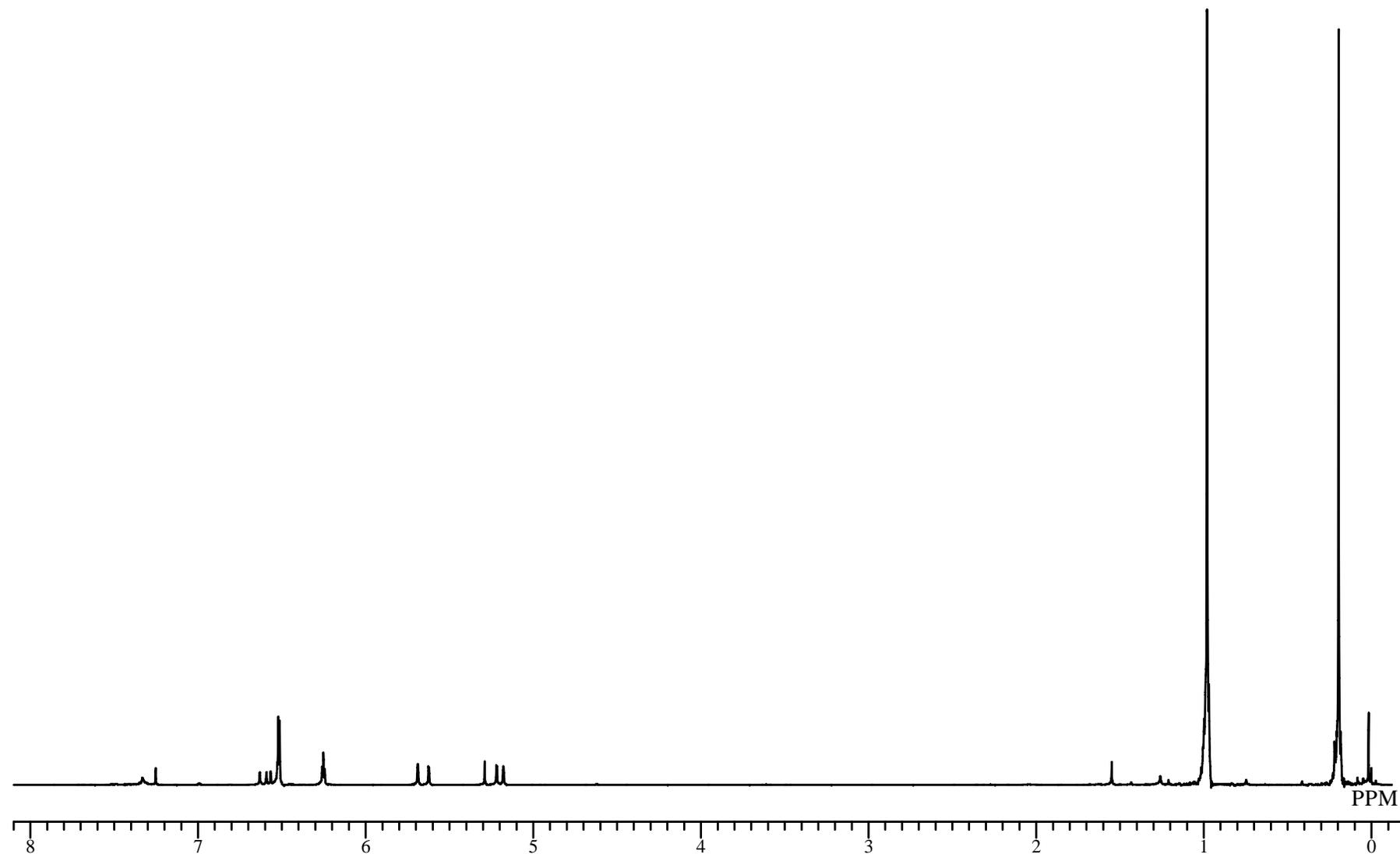


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy)-styrene (**8**) (CDCl_3)

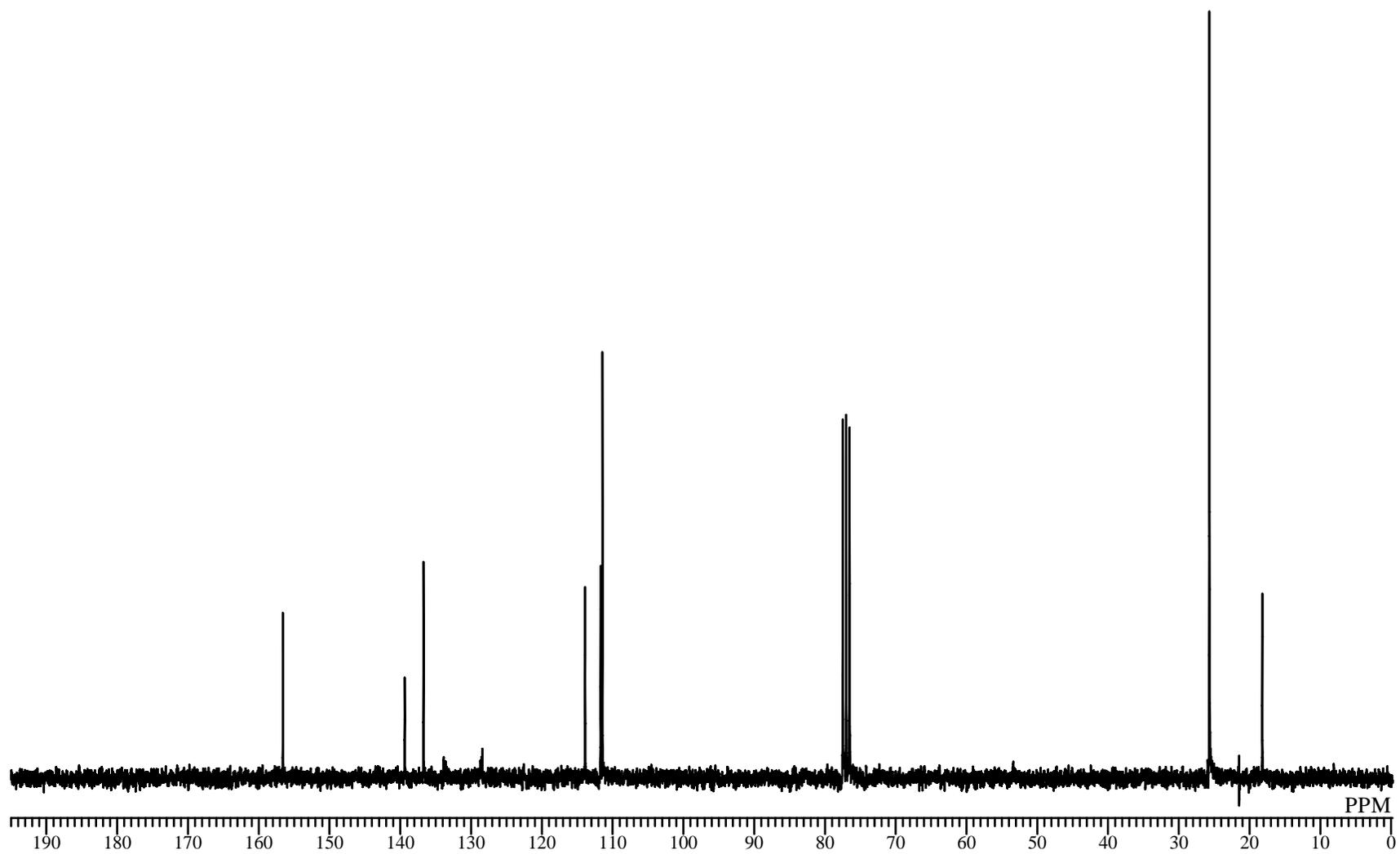


Fig. 14 ^{13}C NMR spectrum of 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-styrene (**8**) (CDCl_3)

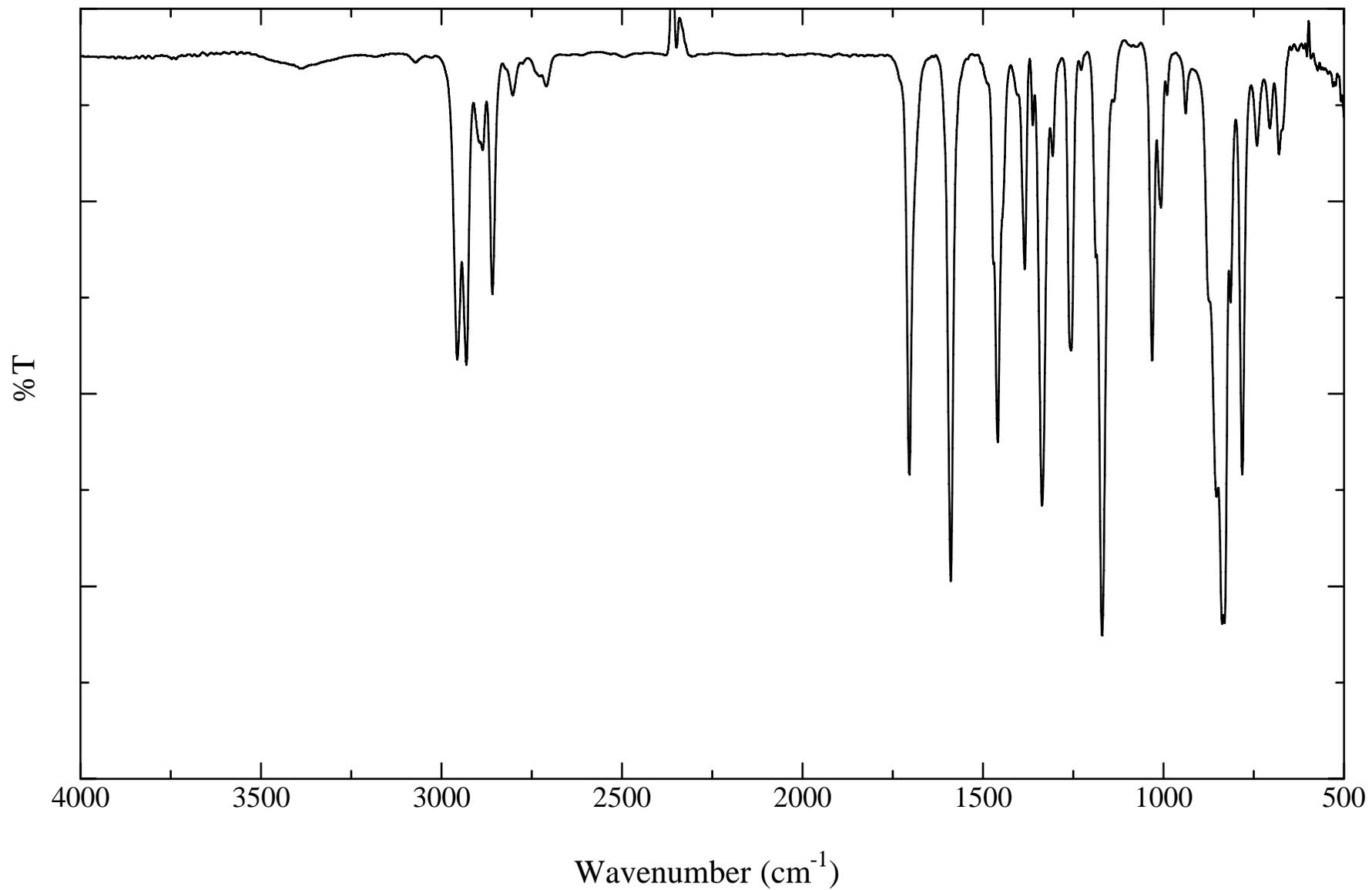


Fig. 15 IR spectrum of 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silyloxy)-styrene (**8**) (NaCl)

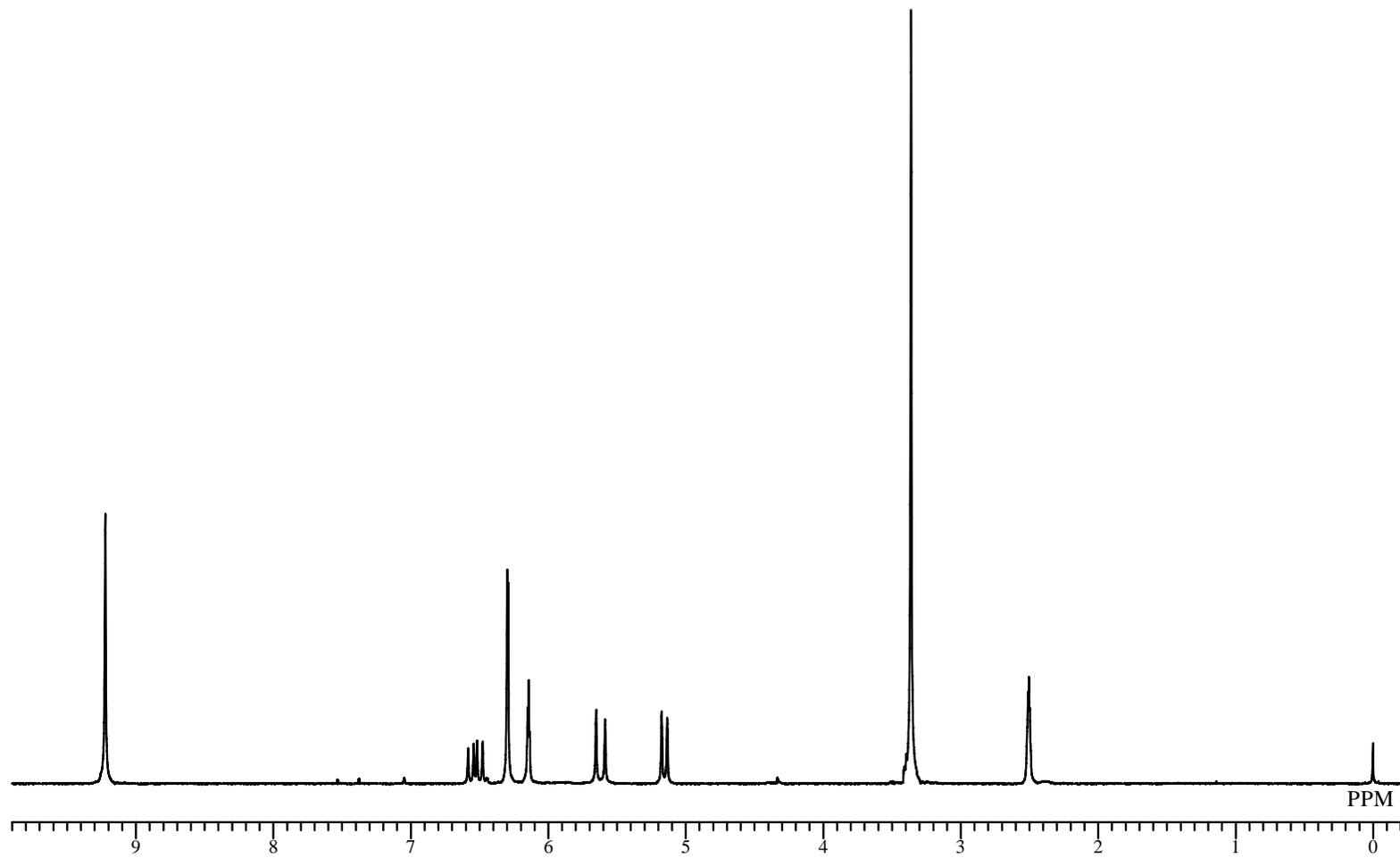


Fig. 16 ^1H NMR spectrum of 3,5-dihydroxystyrene (**9**) (DMSO-d_6)

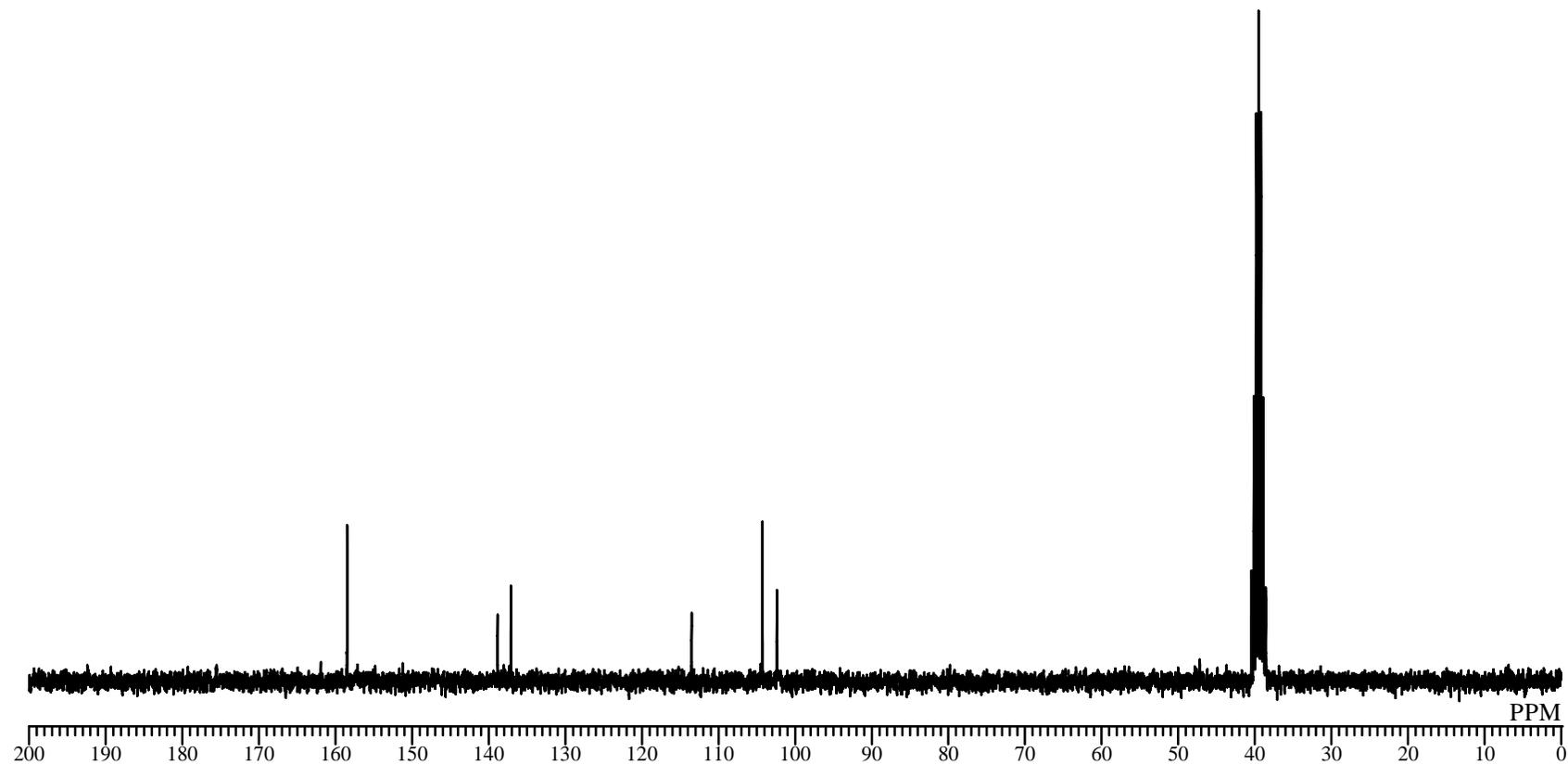


Fig. 17 ^{13}C NMR spectrum of 3,5-dihydroxystyrene (**9**) (DMSO-d_6)

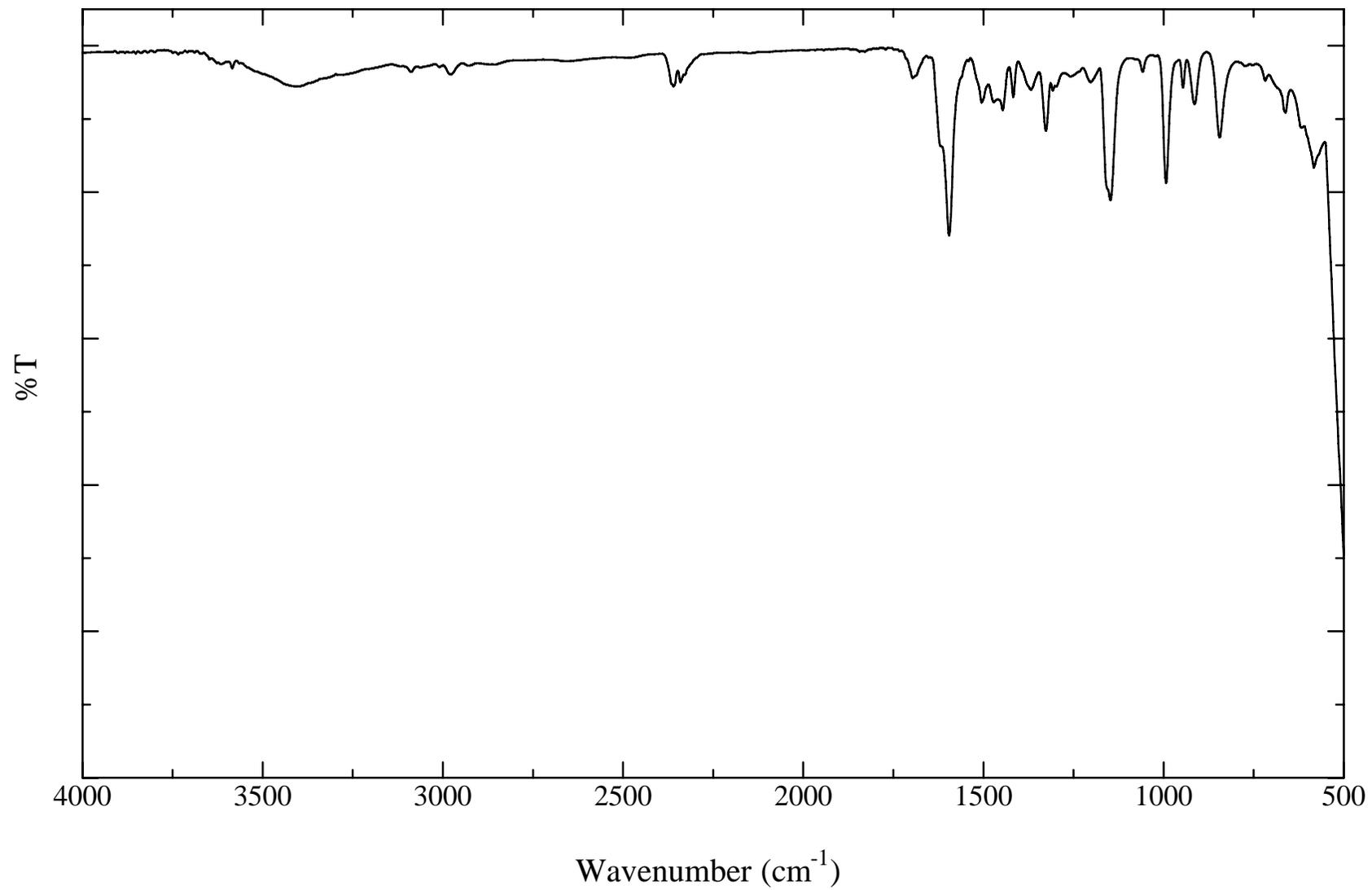


Fig. 18 IR spectrum of 3,5-dihydroxystyrene (**9**) (NaCl)

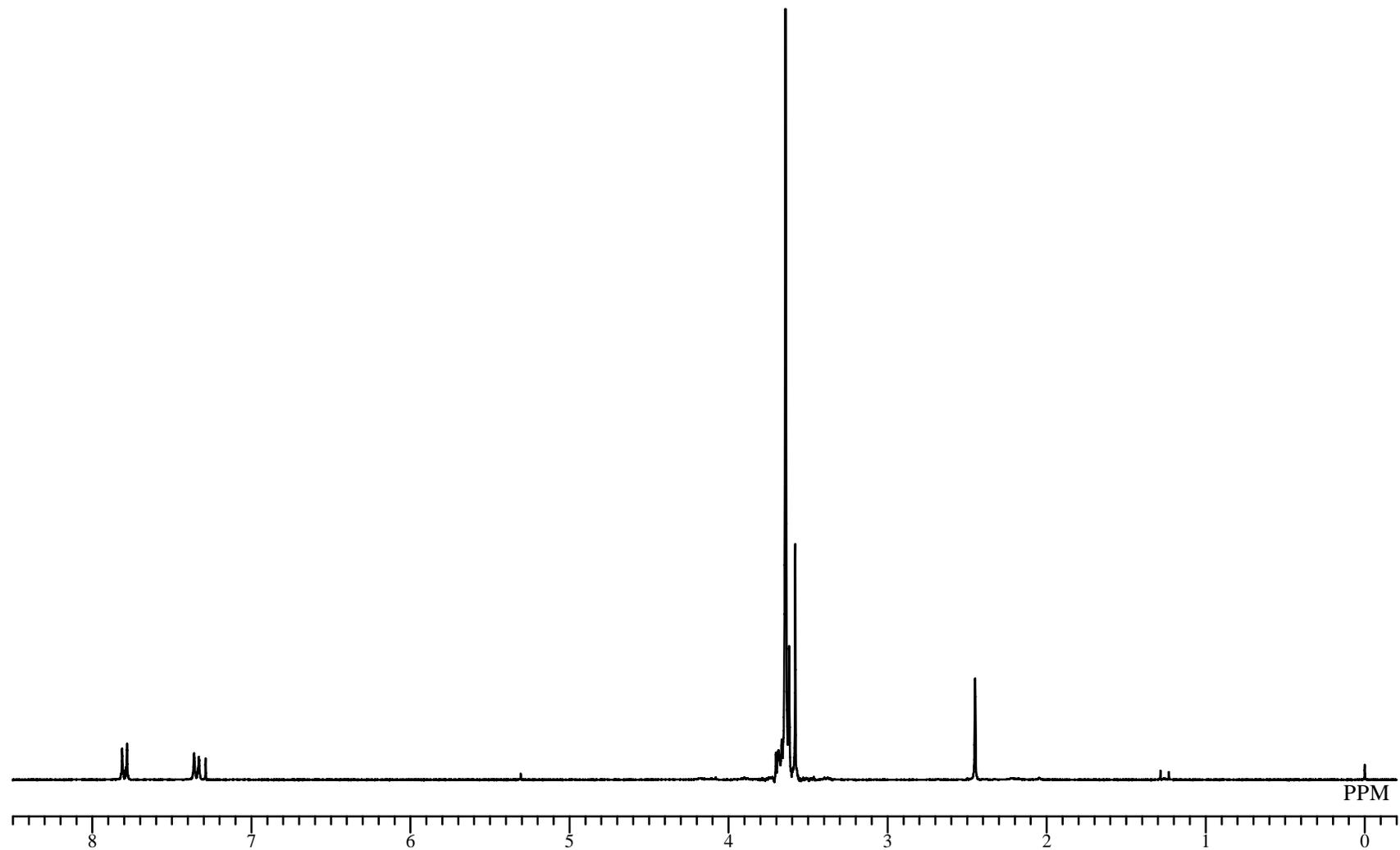


Fig. 19 ^1H NMR spectrum of tosylated-polyethyleneglycol (TsO-PEG) (**12**) (CDCl_3)

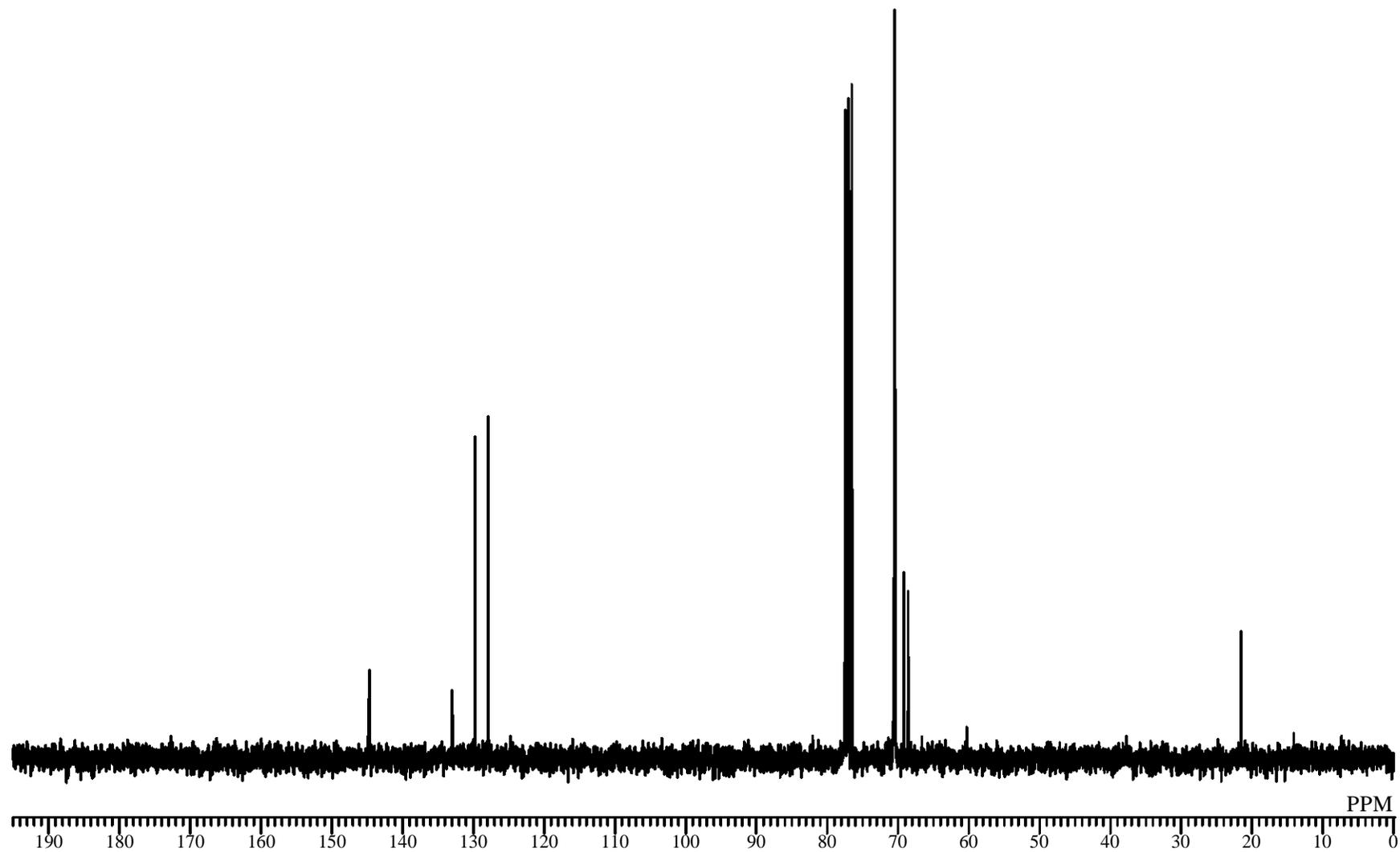


Fig. 20 ^{13}C NMR spectrum of tosylated-polyethyleneglycol (TsO-PEG) (**12**) (CDCl_3)

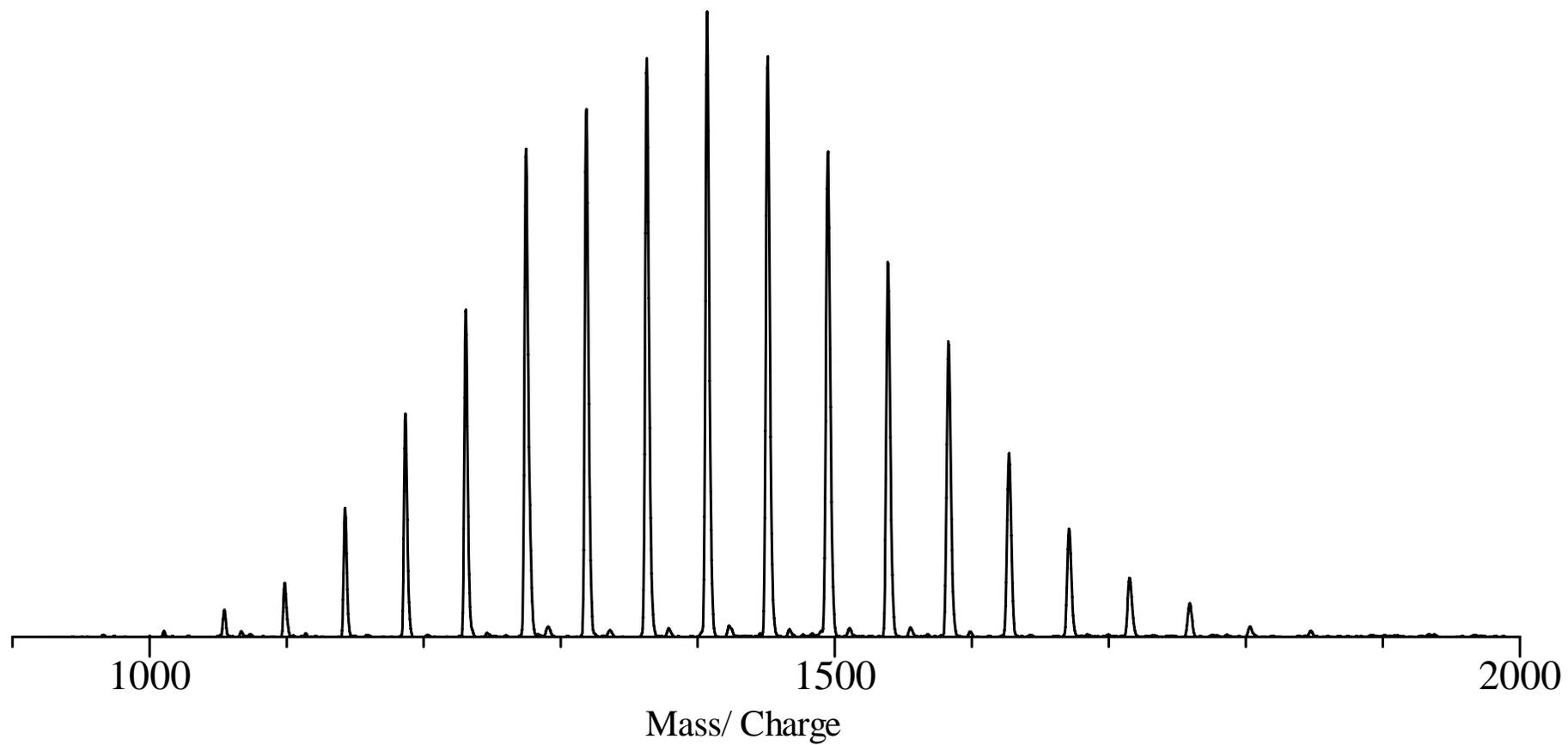


Fig. 21 MALDI-TOF-MS of tosylated-polyethyleneglycol (TsO-PEG) (**12**) (dithranol / NaI)

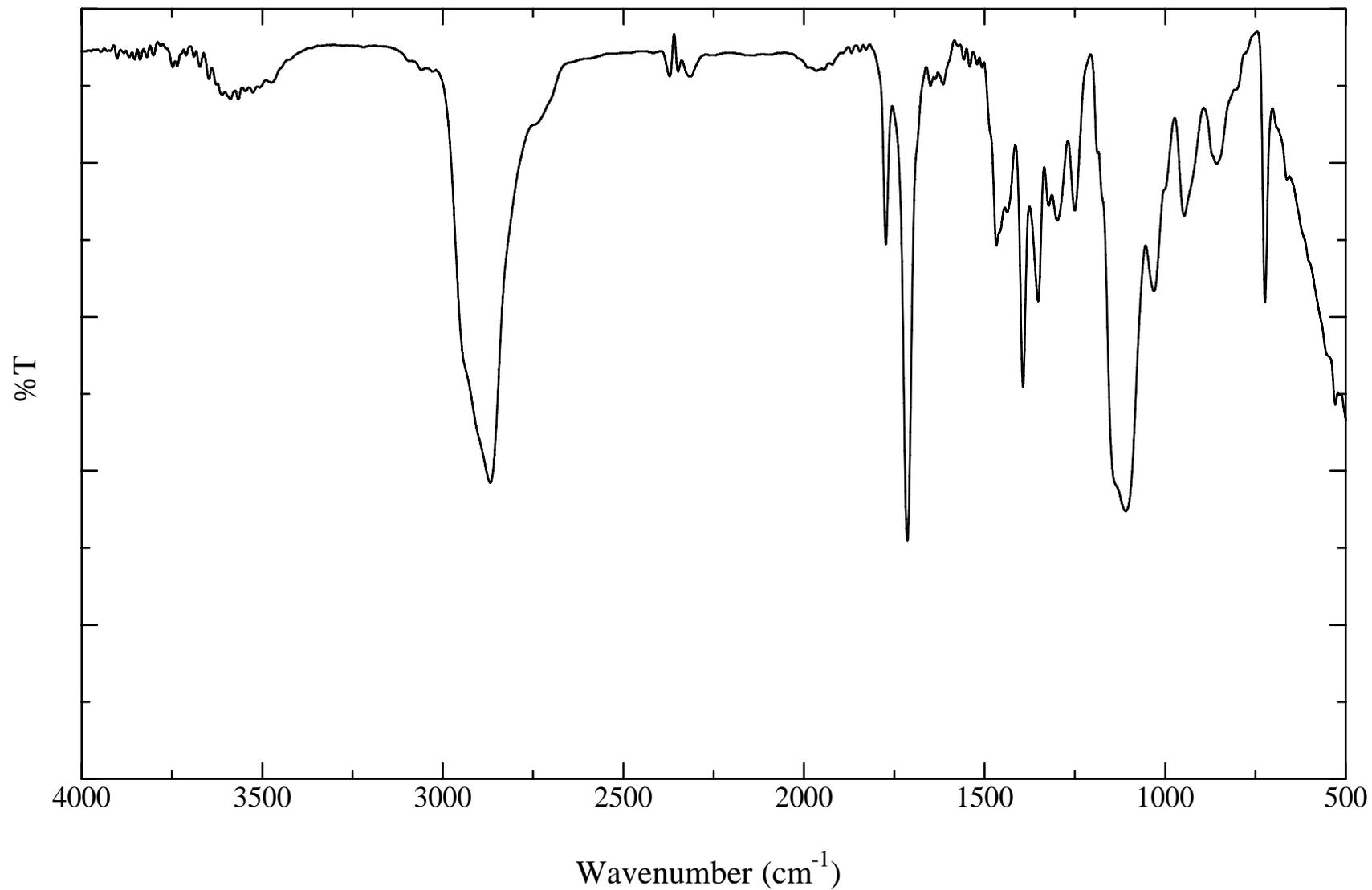


Fig. 22 IR spectrum of tosylated-polyethyleneglycol (TsO-PEG) (**12**) (NaCl)

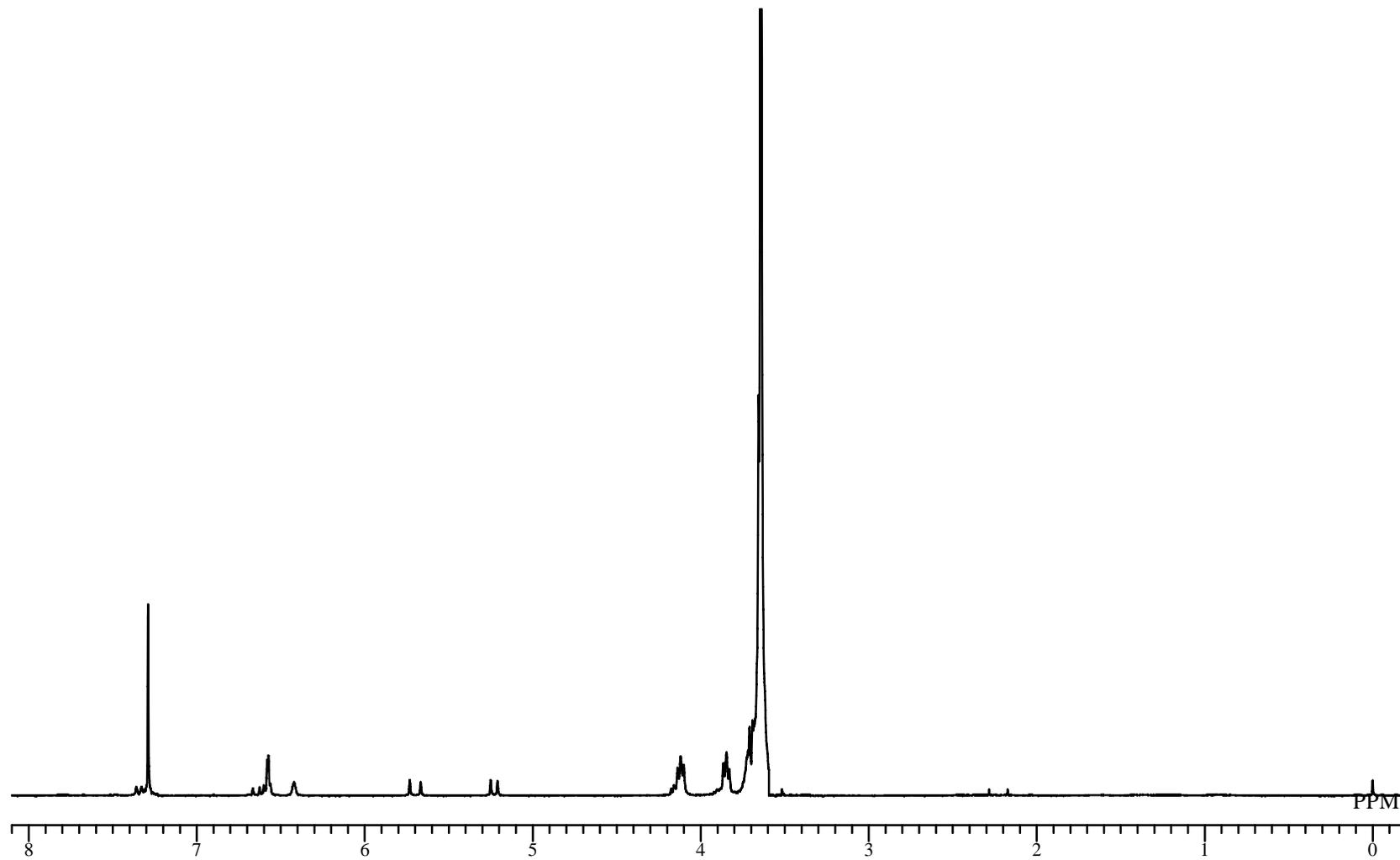


Fig. 23 ^1H NMR spectrum of cyclic polyethylene glycol (**13**) (CDCl_3)

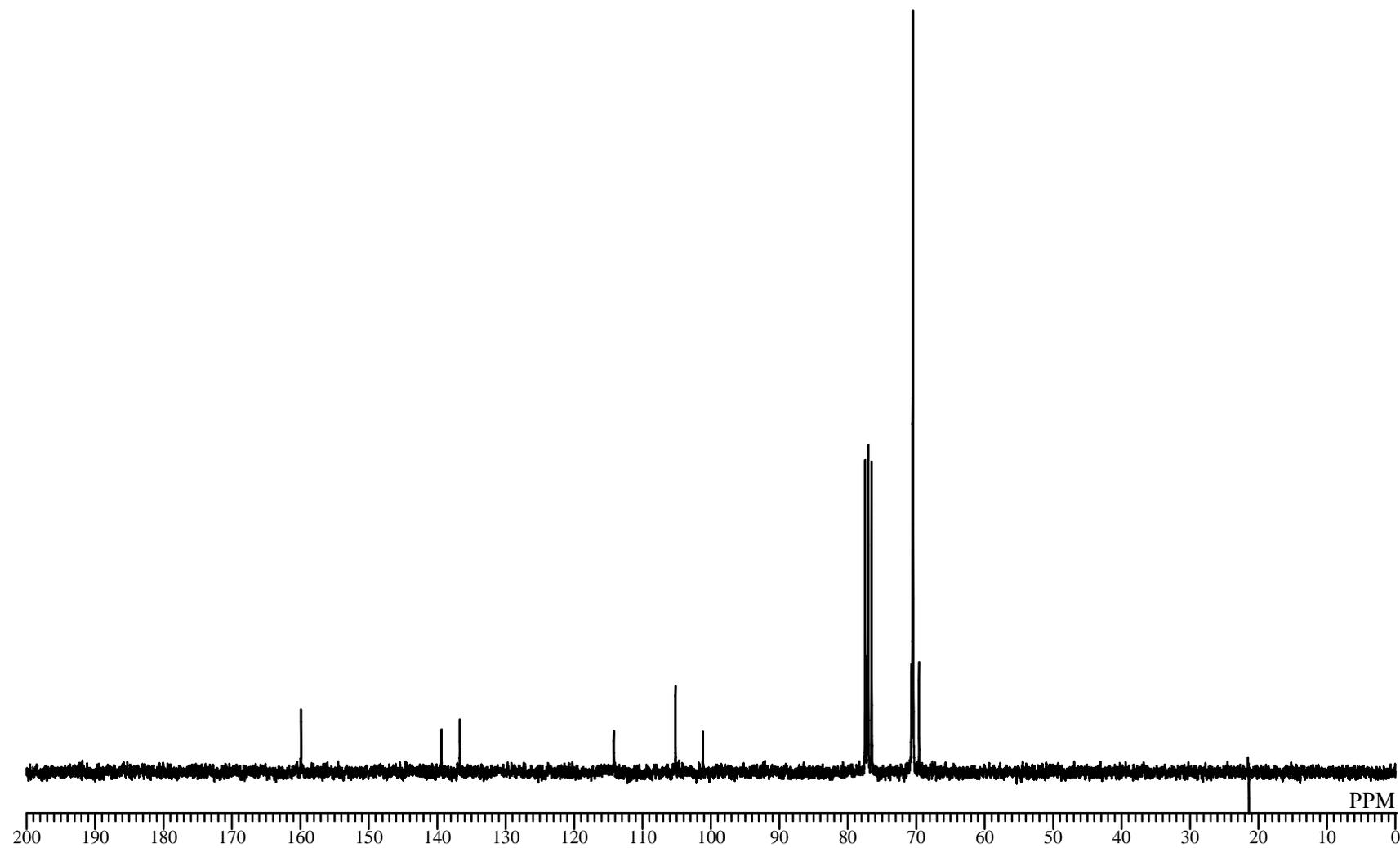


Fig. 24 ^{13}C NMR spectrum of cyclic polyethylene glycol (**13**) (CDCl_3)

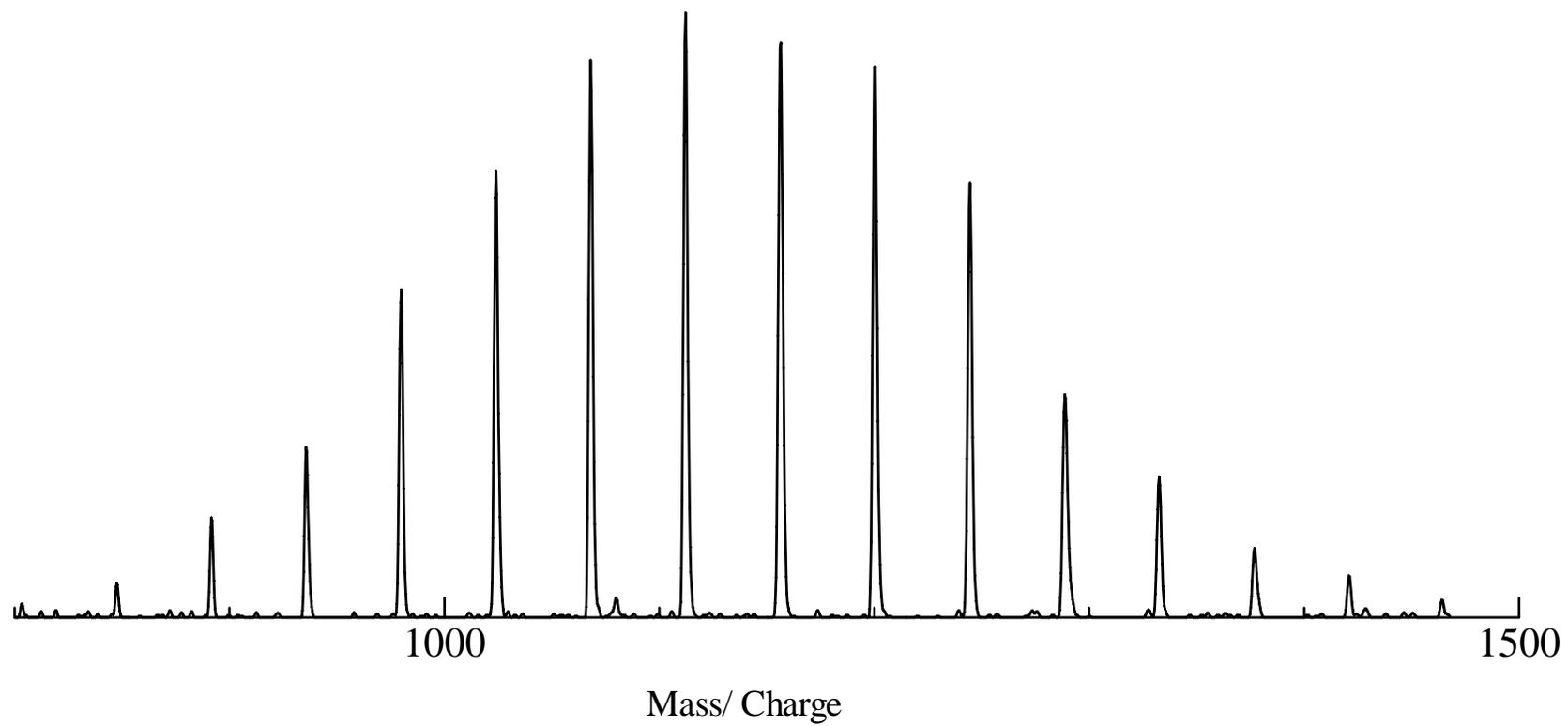


Fig. 25 MALDI-TOF-MS of cyclic polyethylene glycol (**13**) (dithranol / NaI)

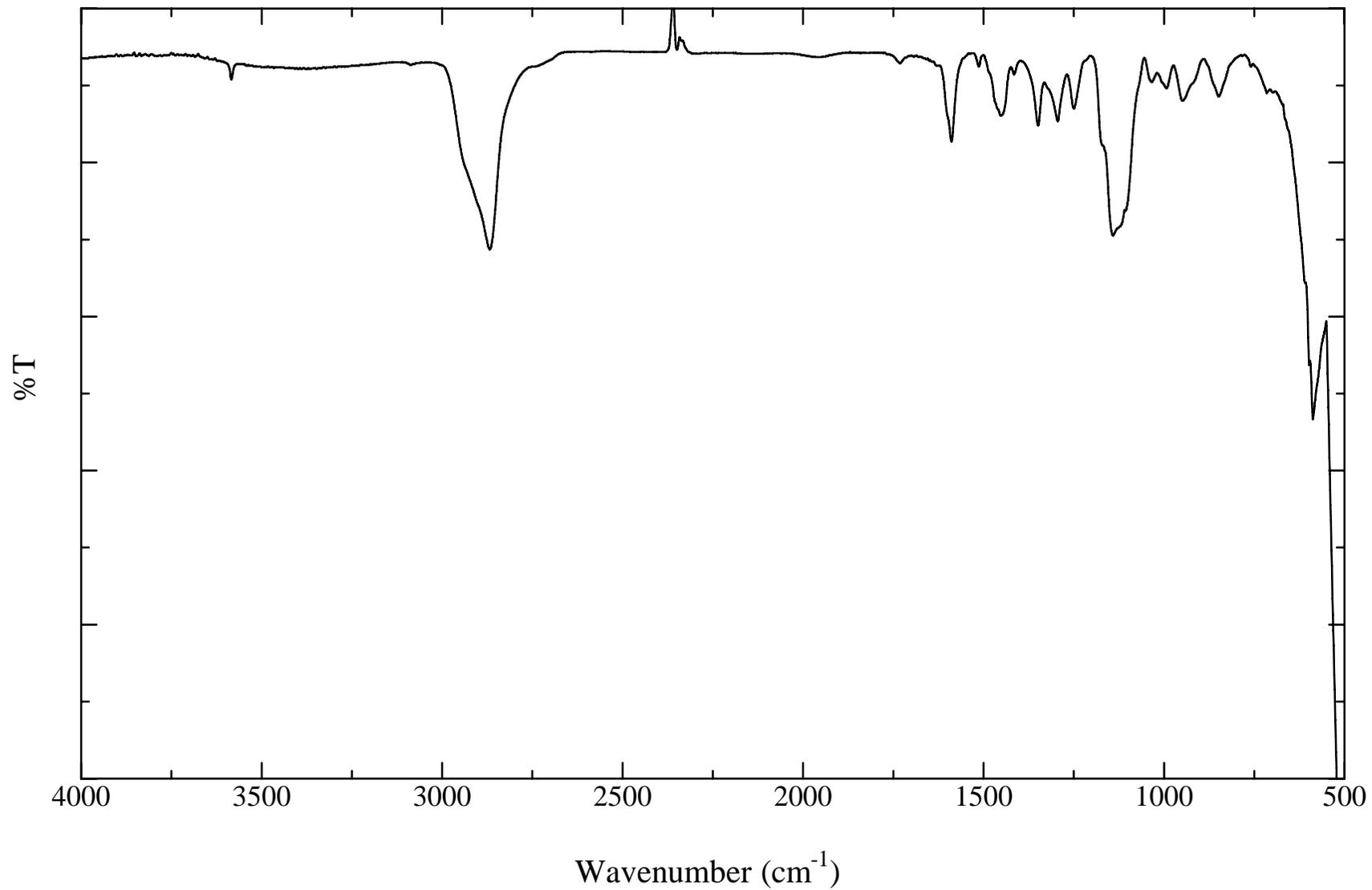


Fig. 26 IR spectrum of cyclic polyethylene glycol (**13**) (NaCl)

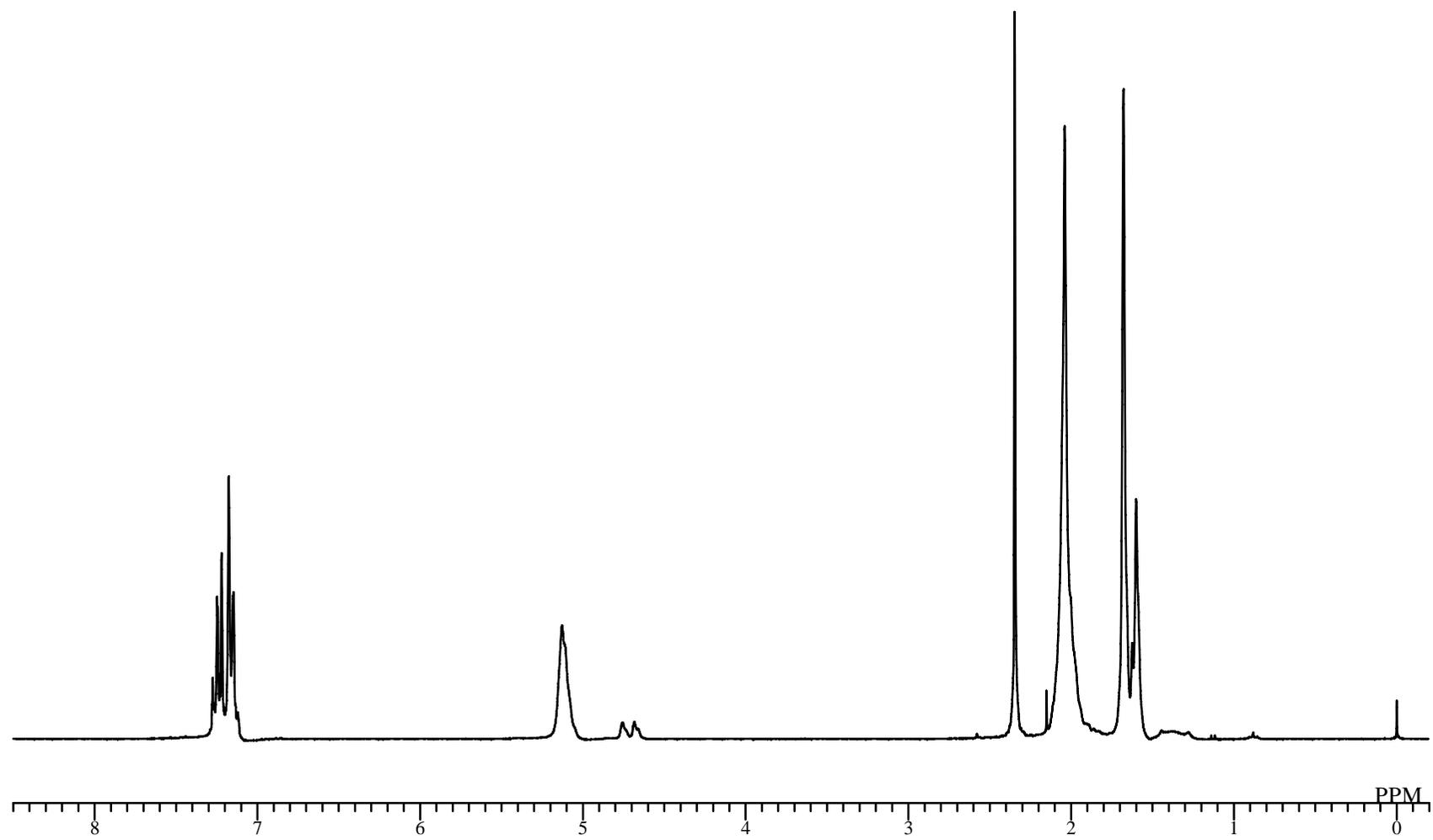


Fig. 27 ^1H NMR spectrum of polyisoprene (**14**) at 30°C (CDCl_3)

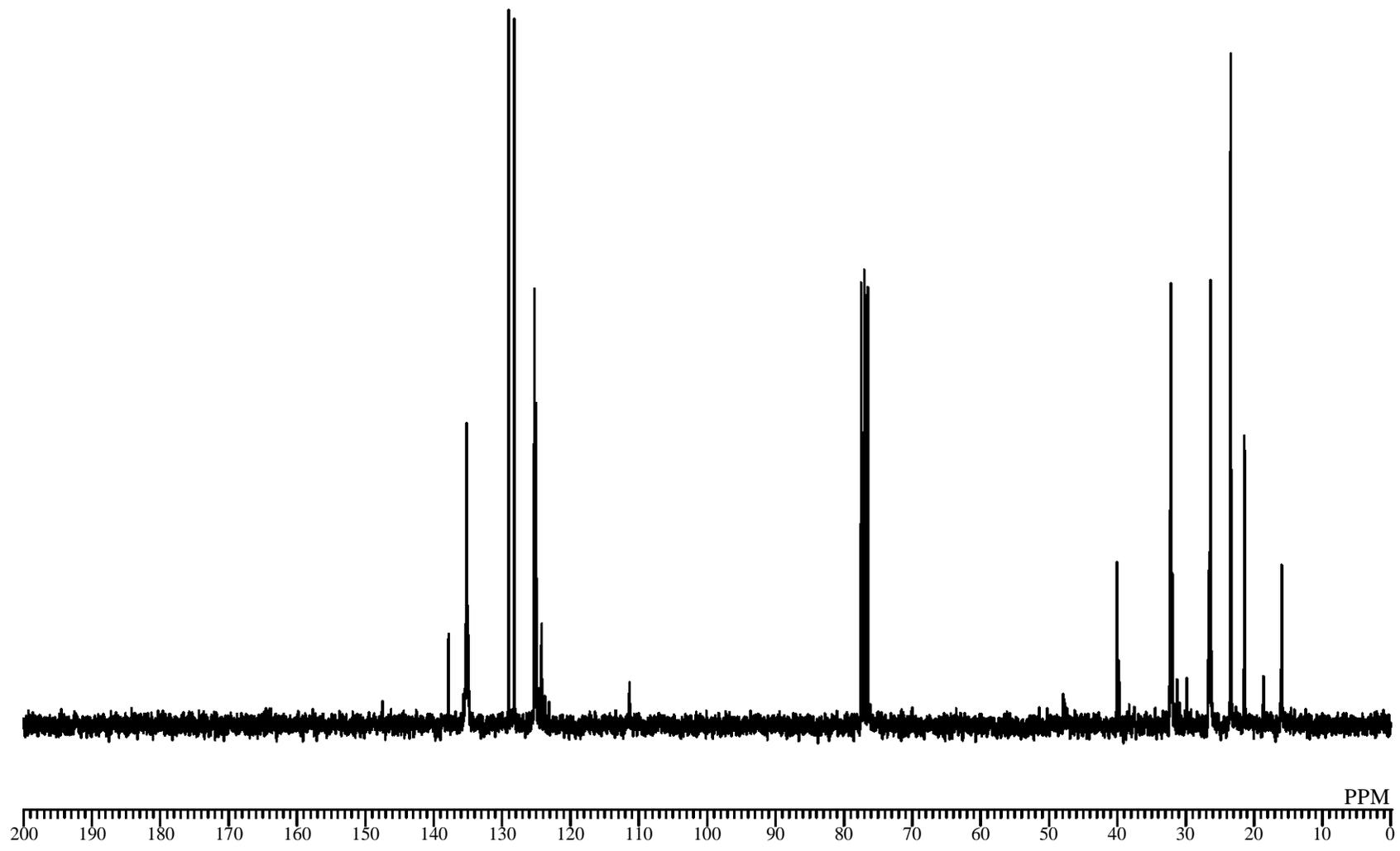


Fig. 28 ^{13}C NMR spectrum of polyisoprene (**14**) at 30°C (CDCl_3)

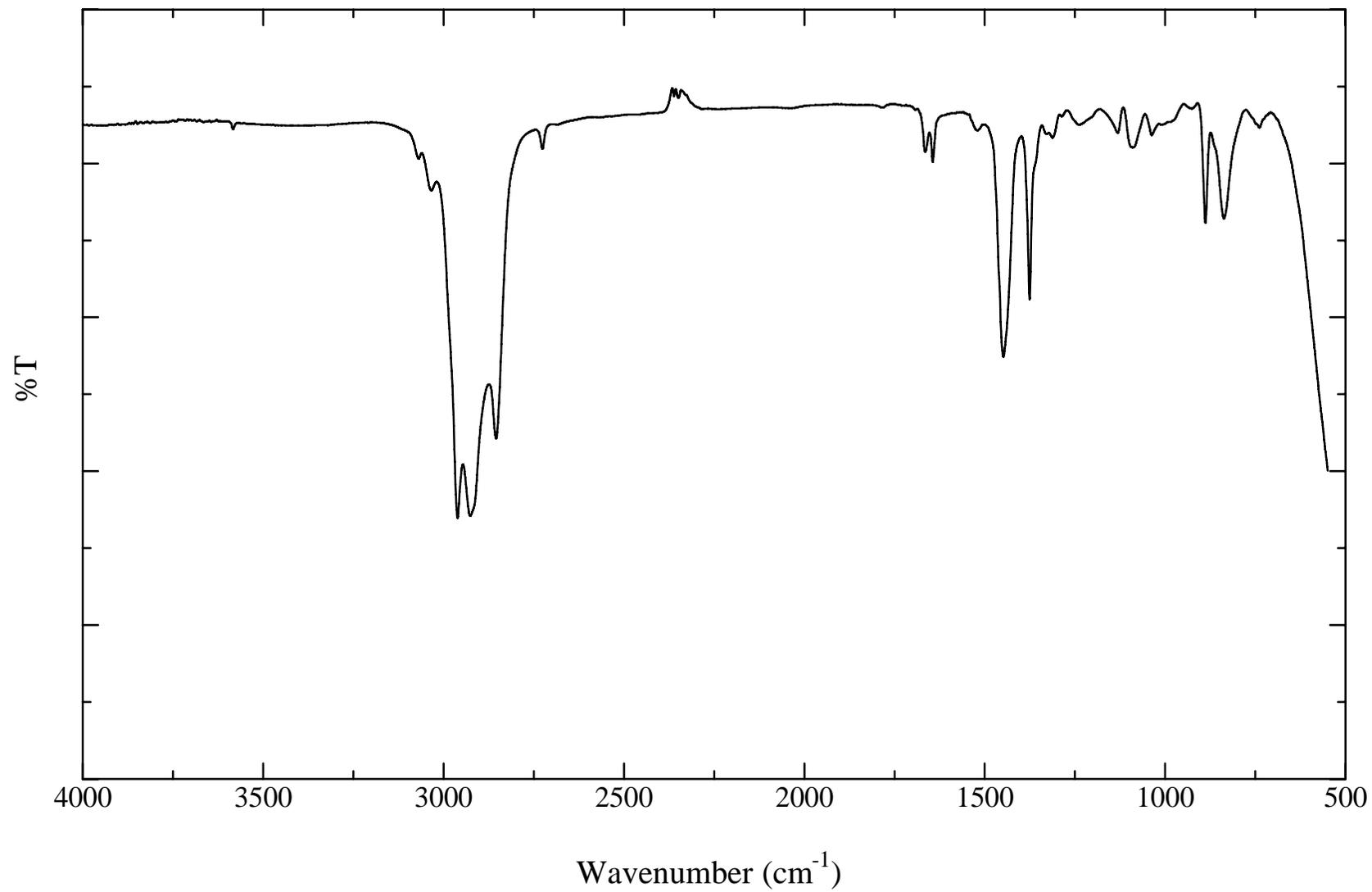


Fig. 29 IR spectrum of polyisoprene (**14**) at 30°C (NaCl)

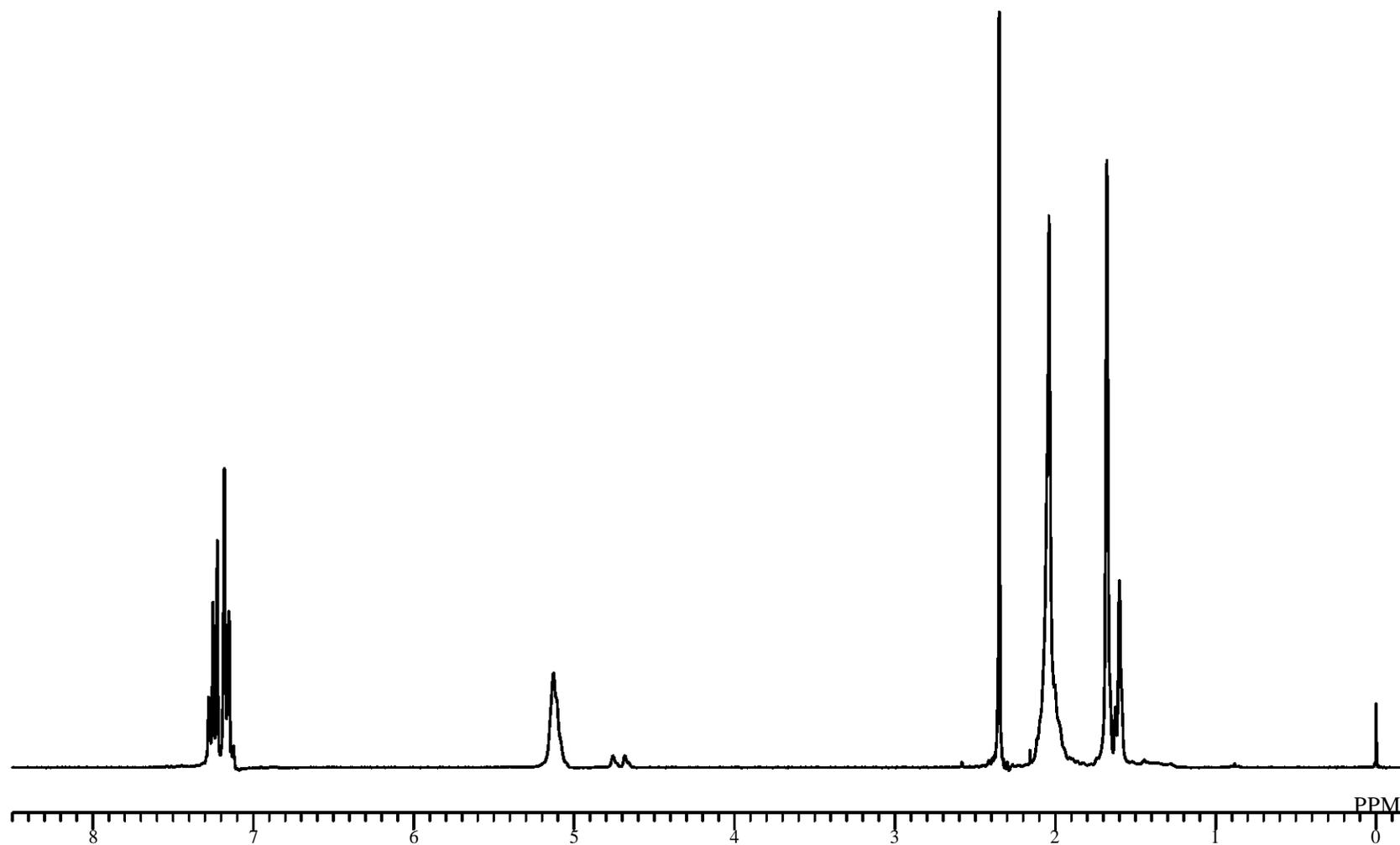


Fig. 30 ^1H NMR spectrum of polyisoprene (**14**) at rt (CDCl_3)

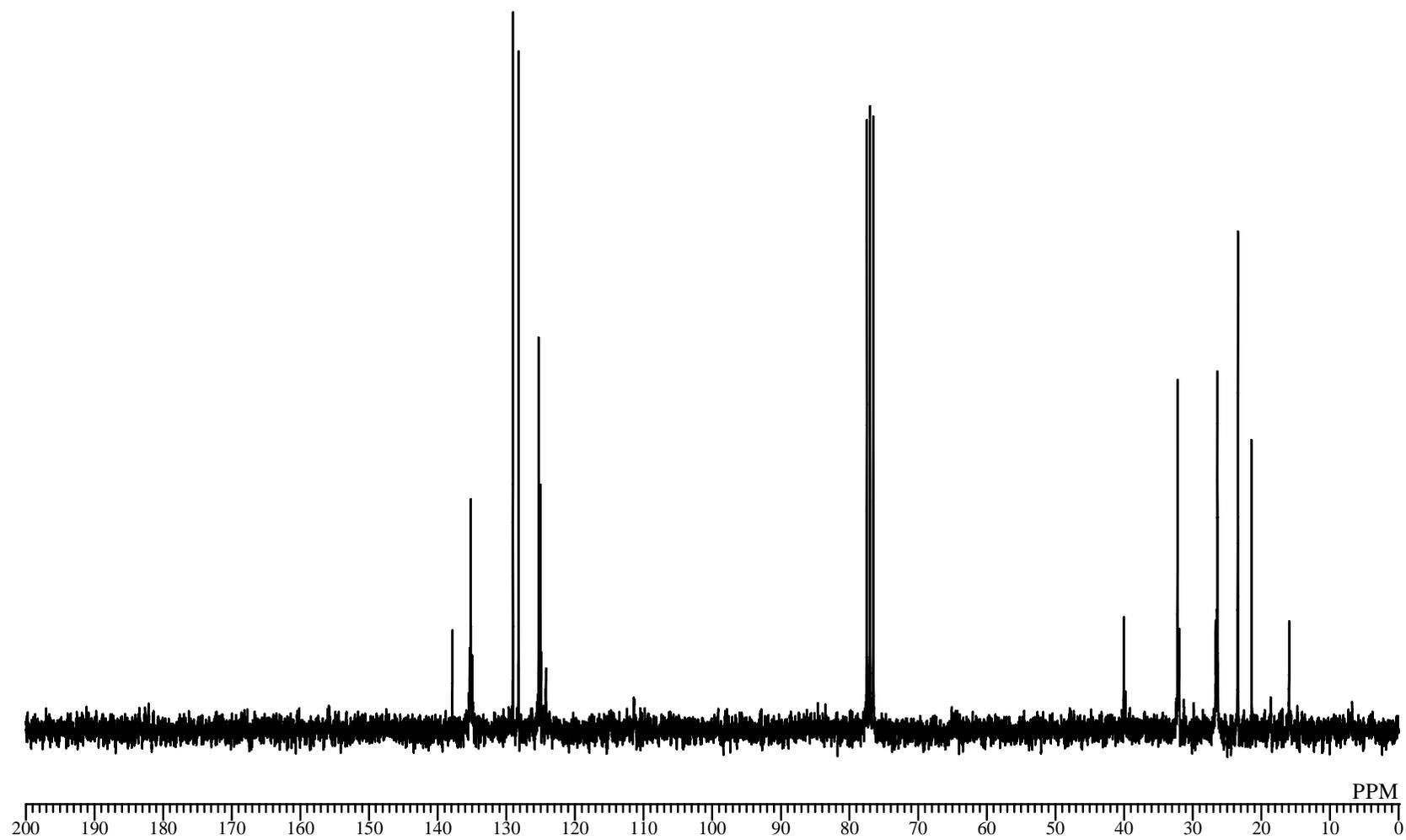


Fig. 31 ^{13}C NMR spectrum of polyisoprene (**14**) at rt (CDCl_3)

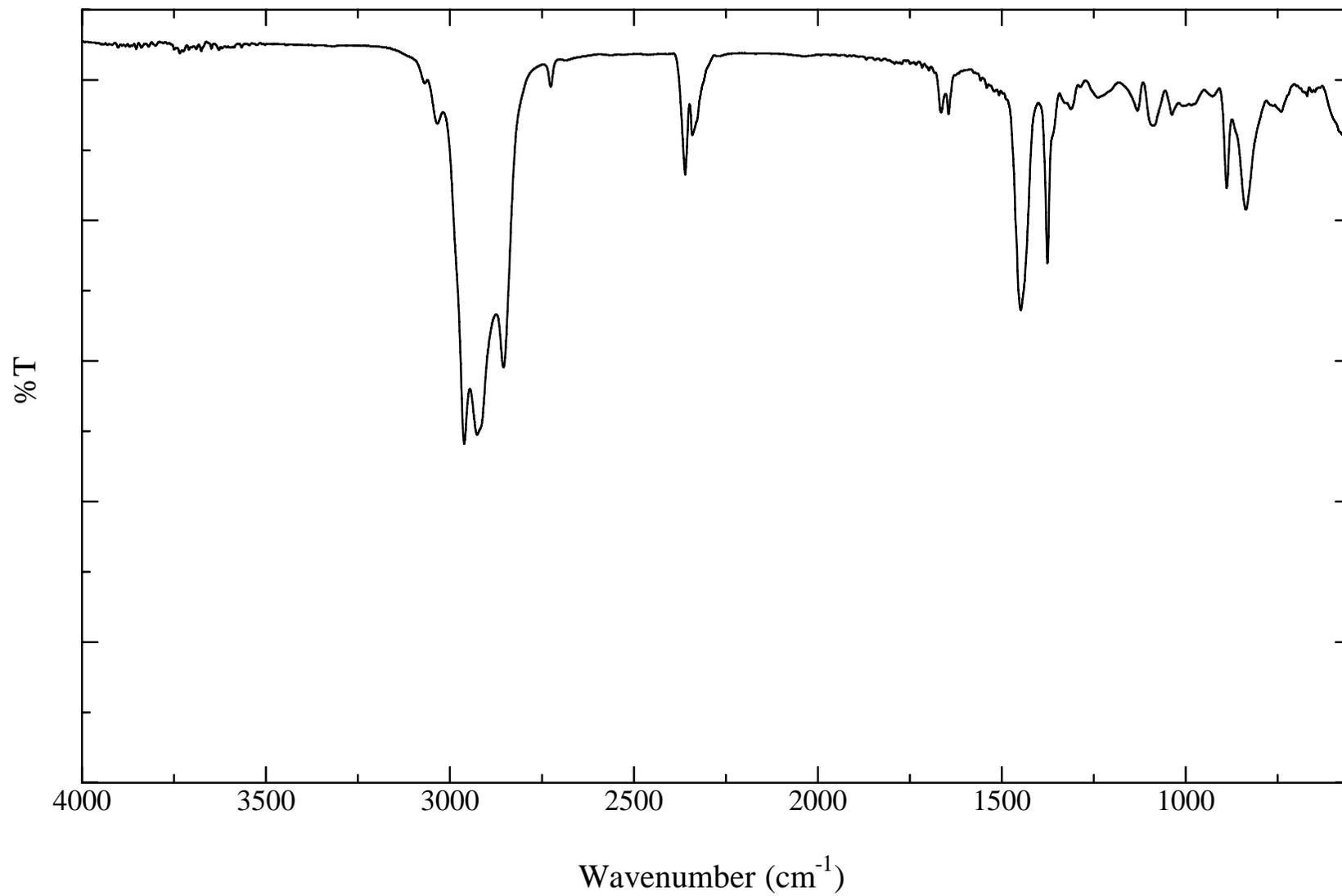


Fig. 32 IR spectrum of polyisoprene (**14**) at rt (NaCl)

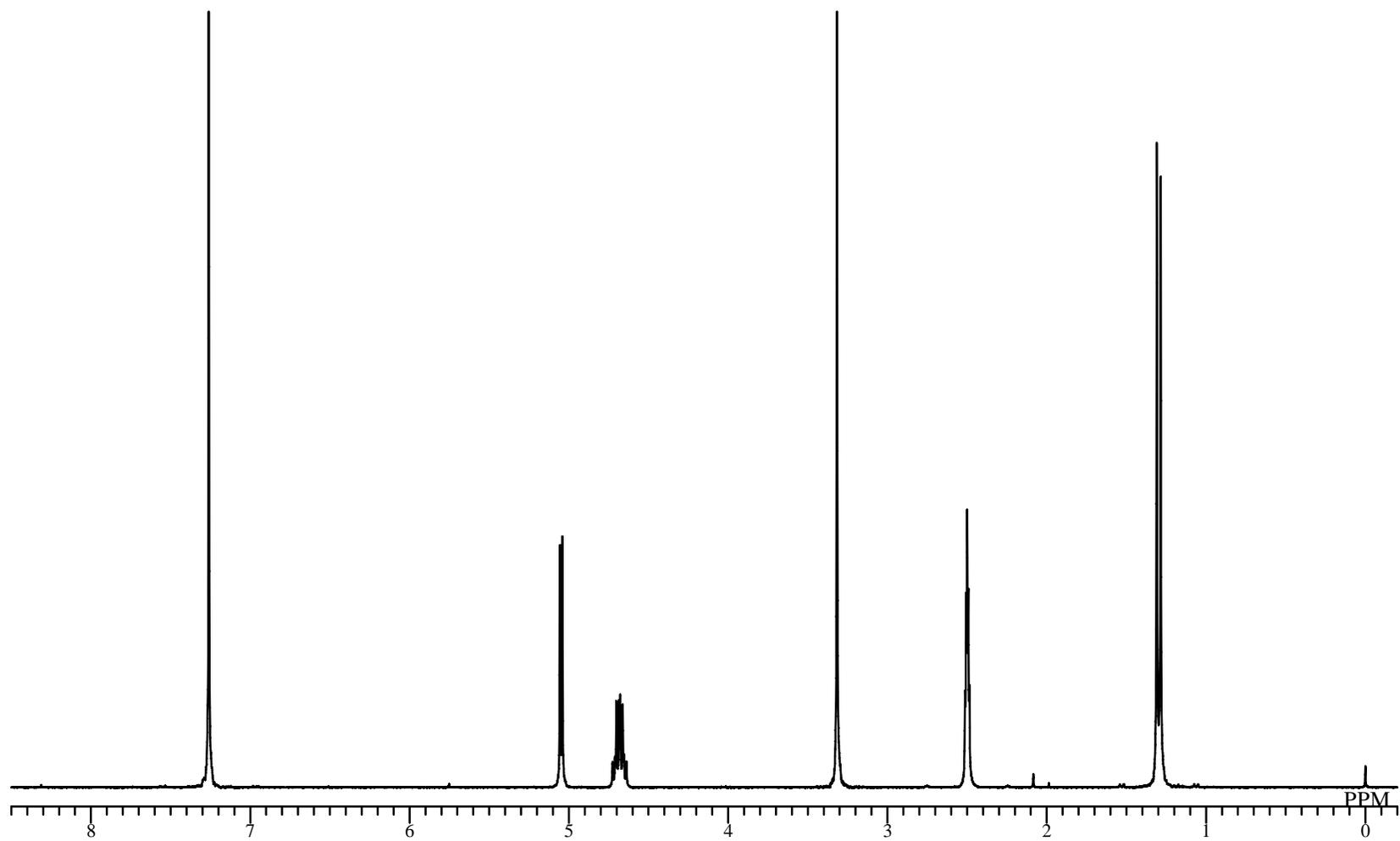


Fig. 33 ^1H NMR spectrum of 1,4-benzenediethanol (**17**) (DMSO-d_6)

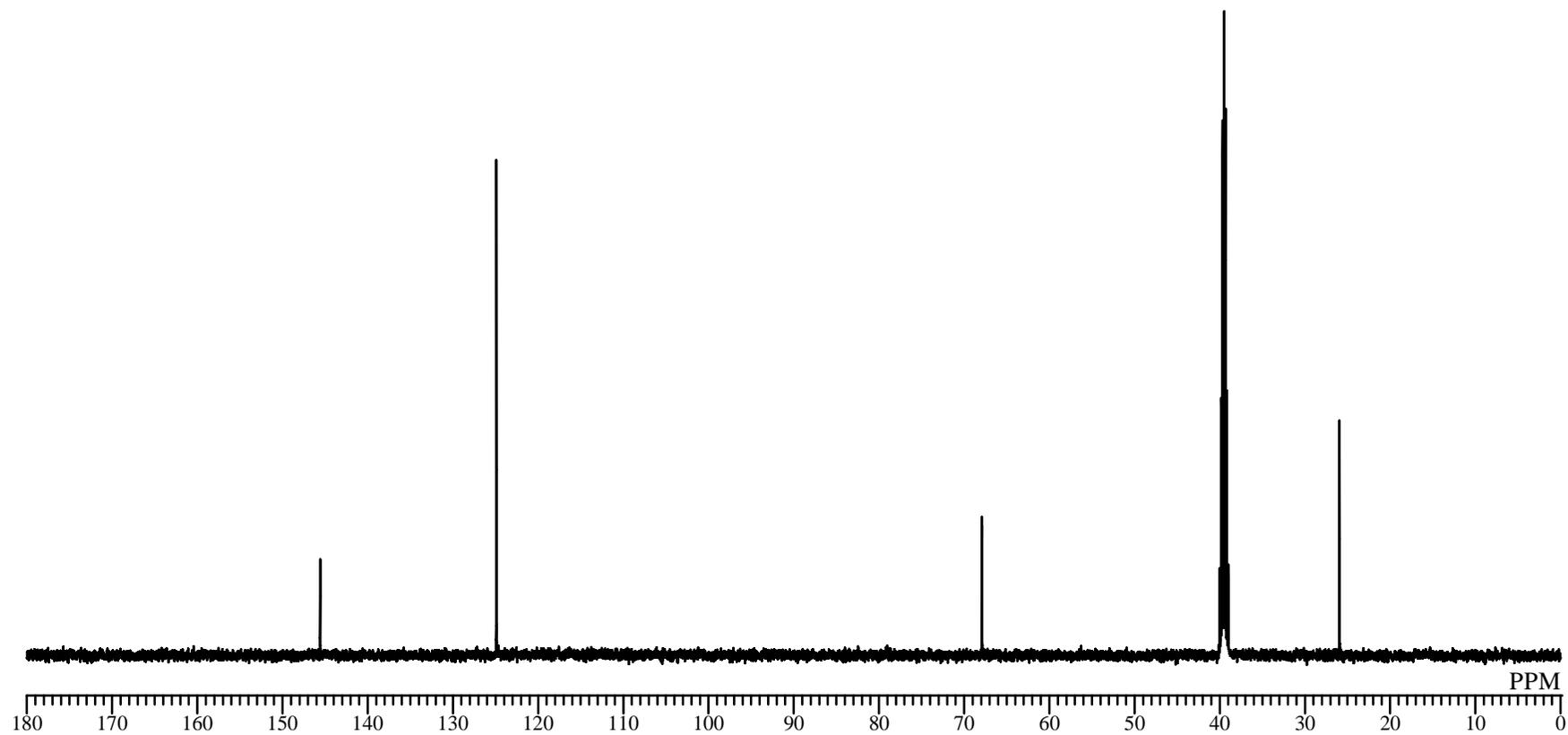


Fig. 34 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-benzenediethanol (**17**) (DMSO-d_6)

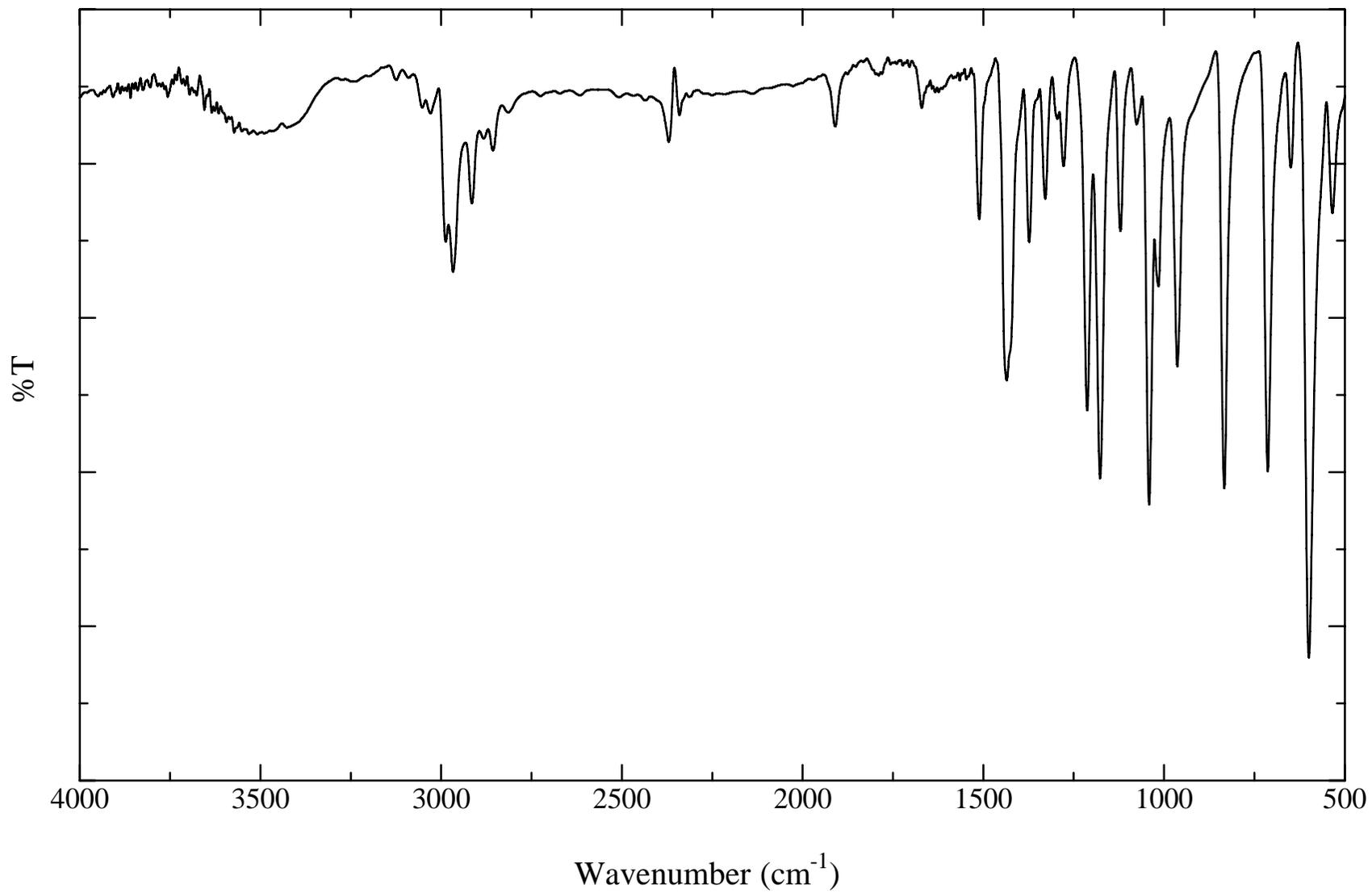


Fig. 35 IR spectrum of 1,4-benzenediethanol (**17**) (KBr)

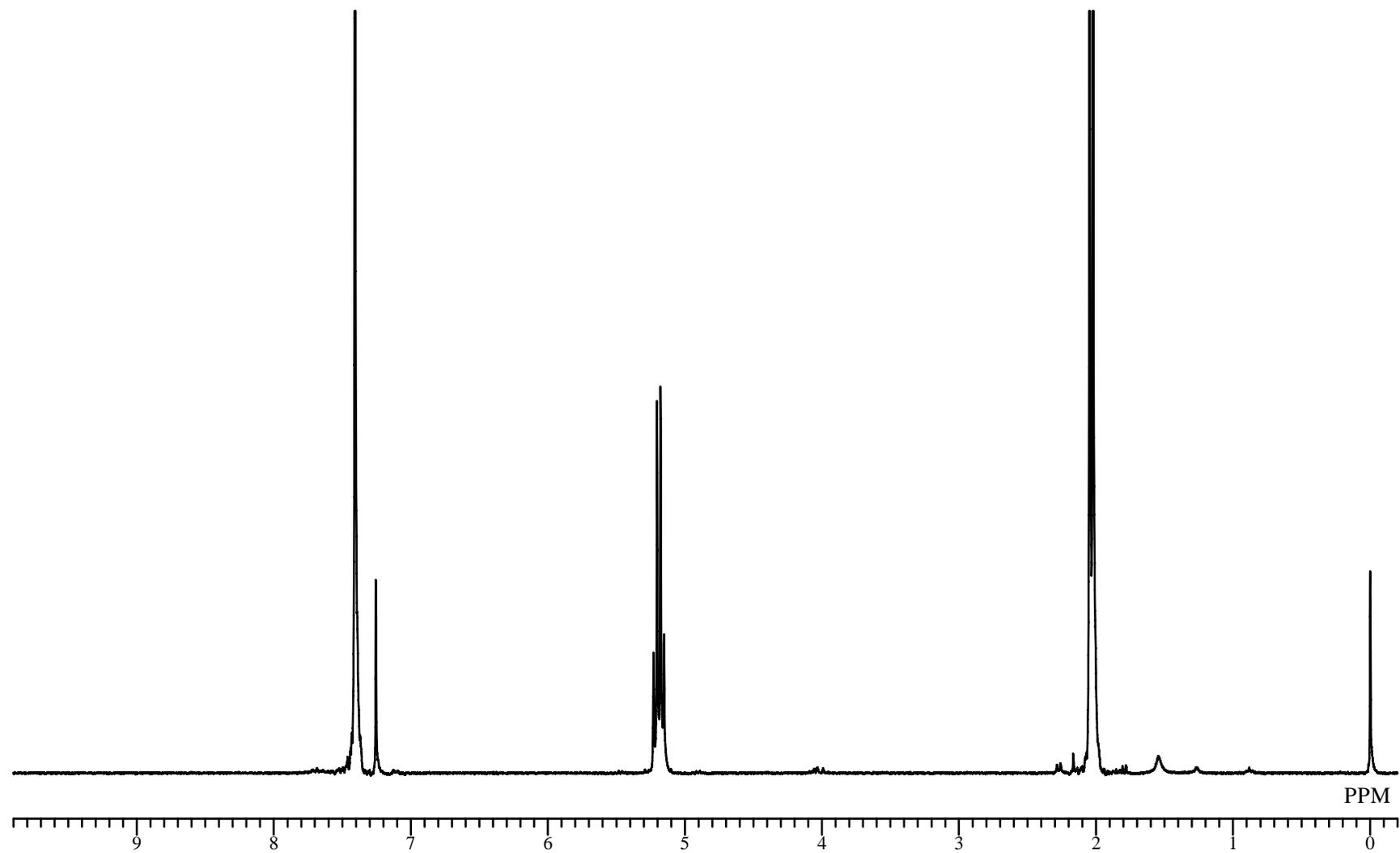


Fig. 36 ^1H NMR spectrum of 1,4-bis-(1-bromo-ethyl)-benzene (**18**) (CDCl_3)

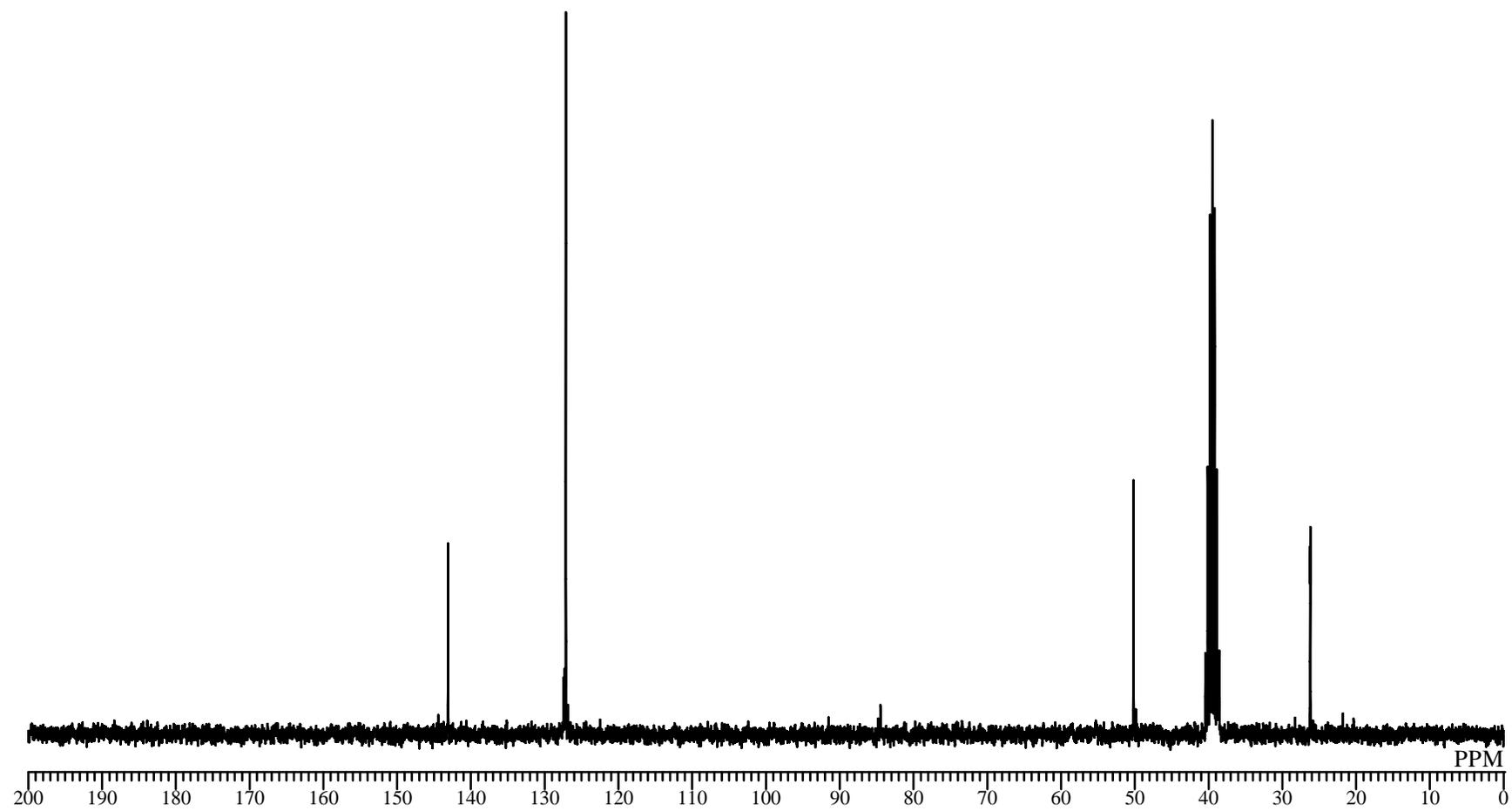


Fig. 37 ^{13}C NMR spectrum of 1,4-bis-(1-bromo-ethyl)-benzene (**18**) (CDCl_3)

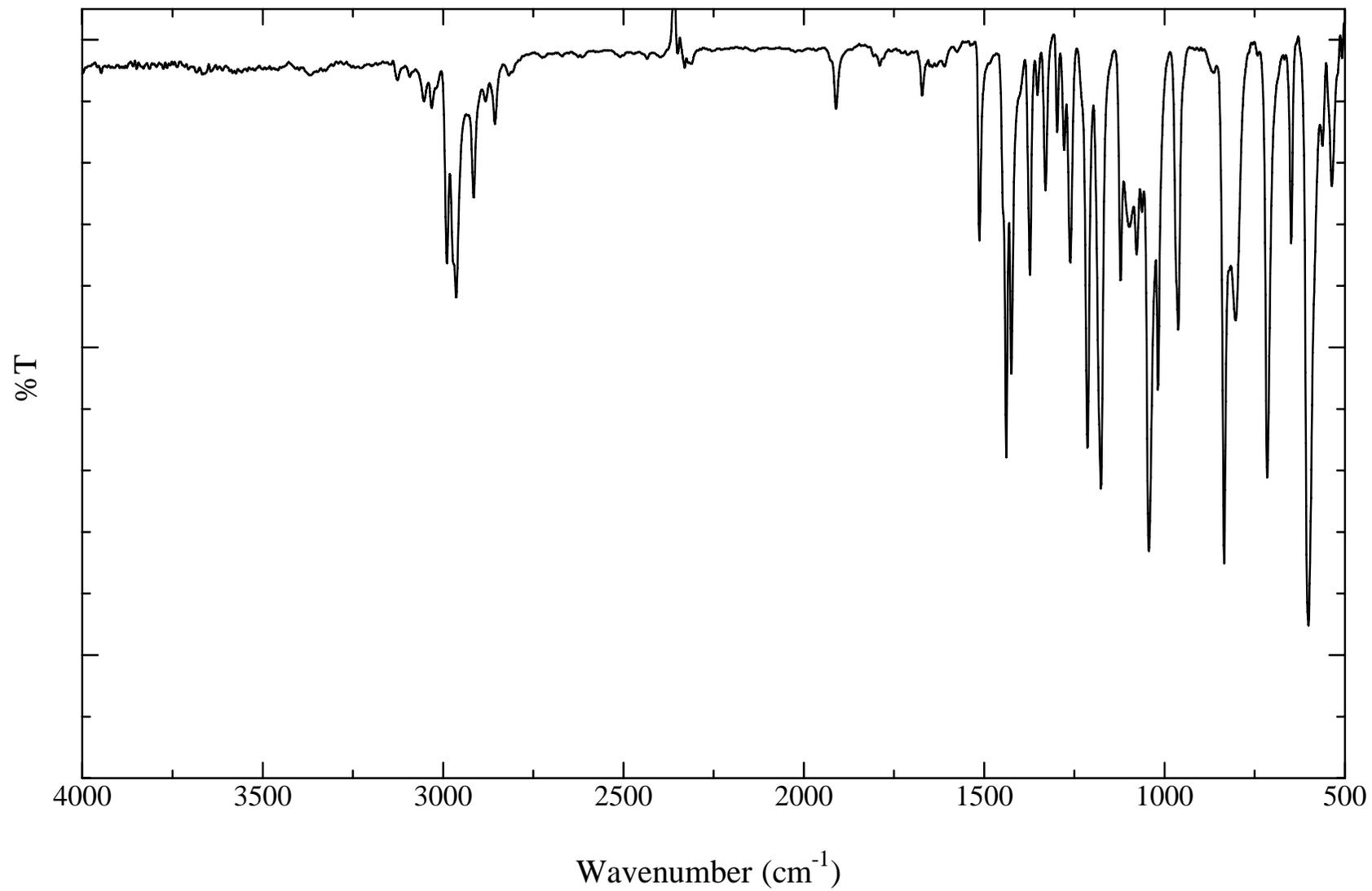


Fig. 38 IR spectrum of 1,4-bis-(1-bromo-ethyl)-benzene (**18**) (KBr)

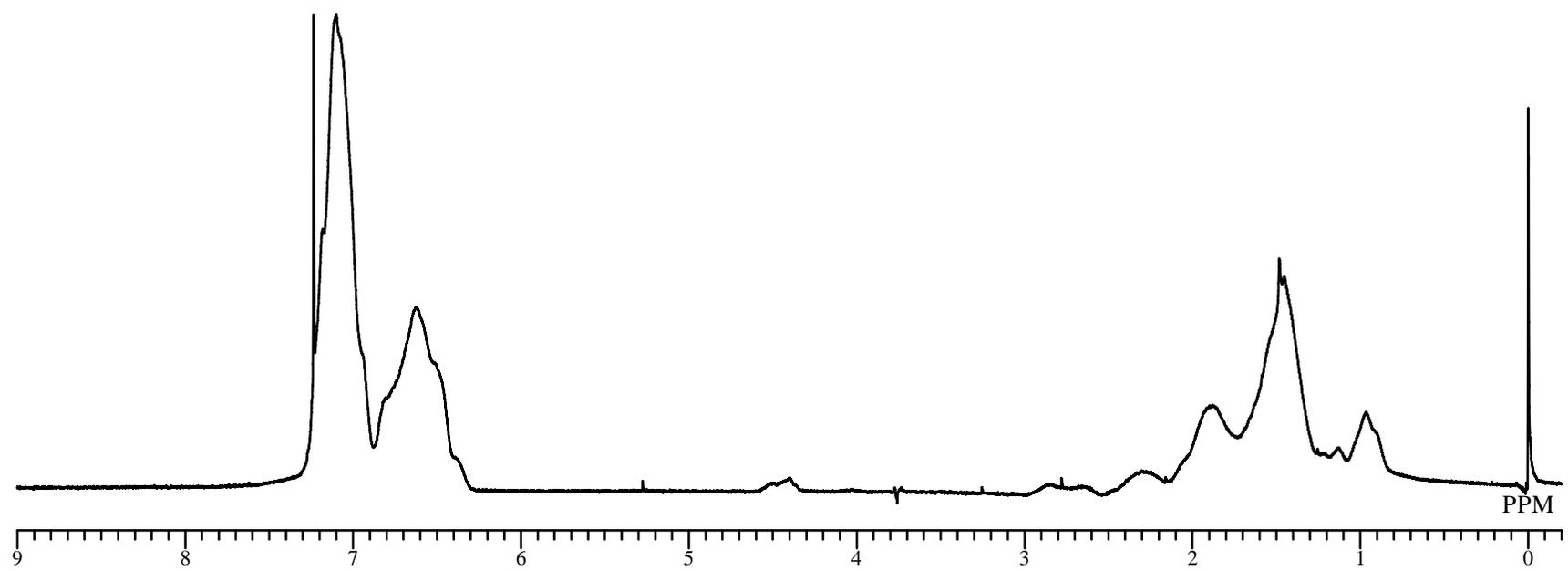


Fig. 39 ^1H NMR spectrum of dibrominated polystyrene (**19**) (CDCl_3)

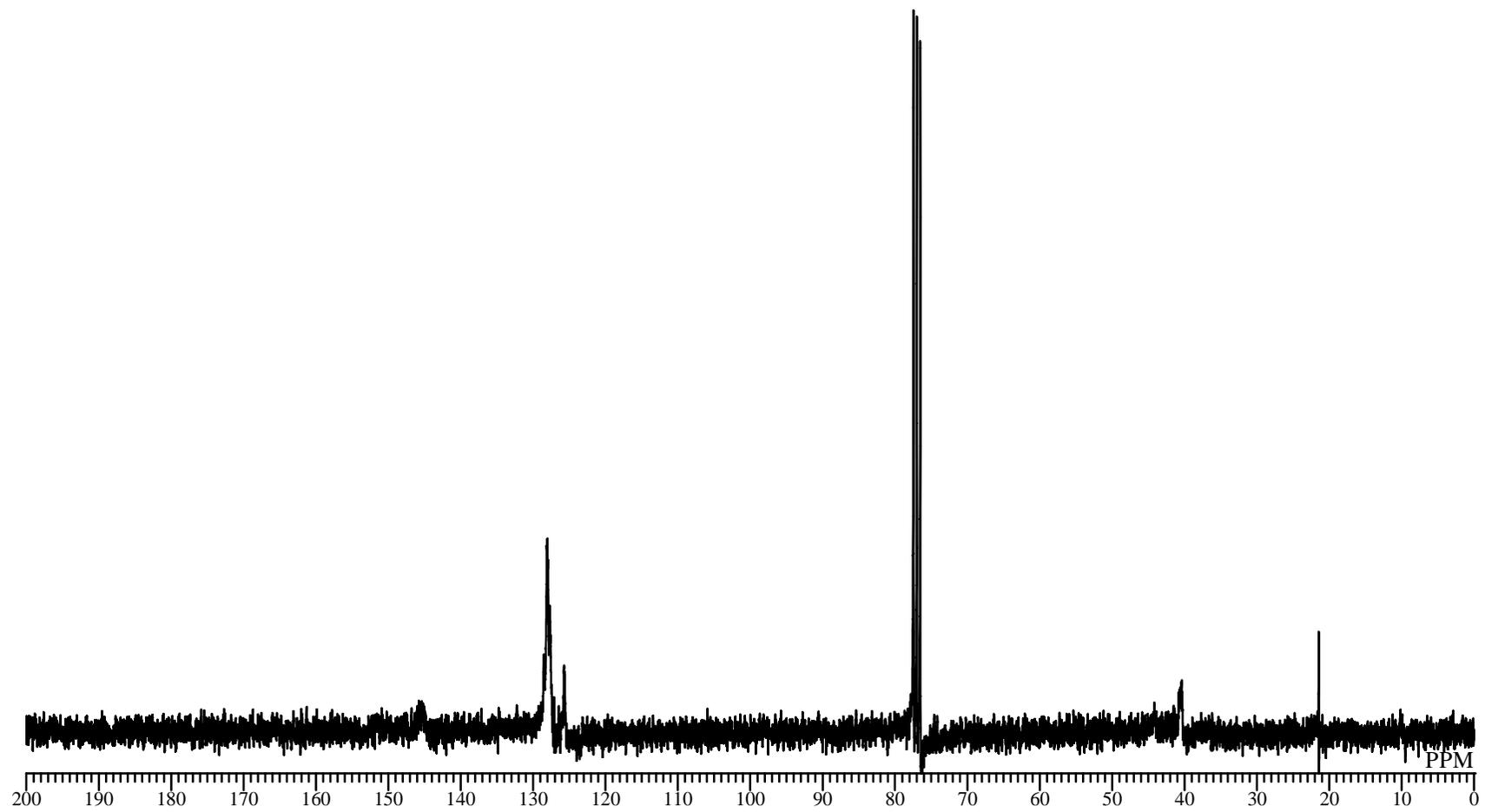


Fig. 40 ^{13}C NMR spectrum of dibrominated polystyrene (**19**) (CDCl_3)

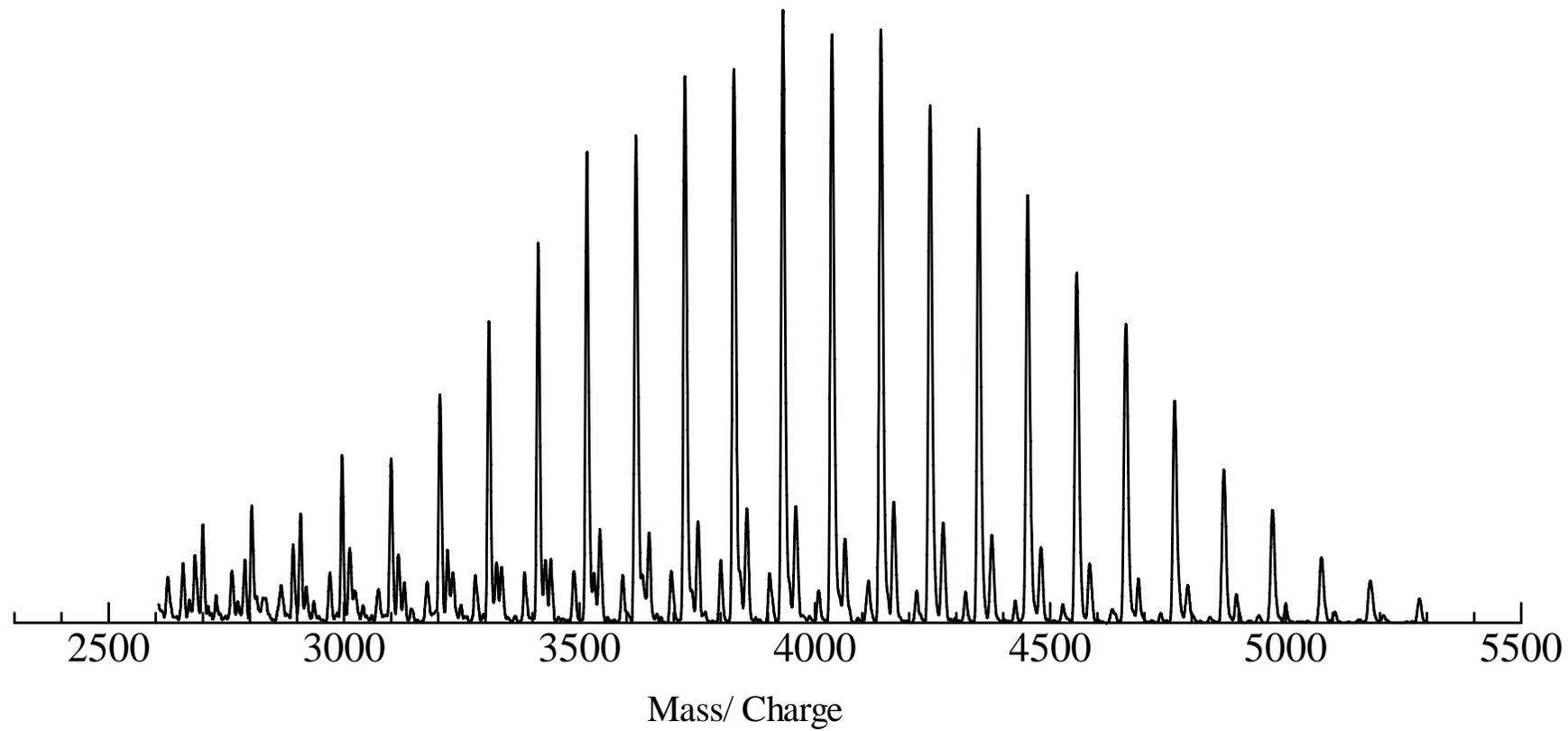


Fig. 41 MALDI TOF MS of dibrominated polystyrene (**19**) (dithranol / NaI)

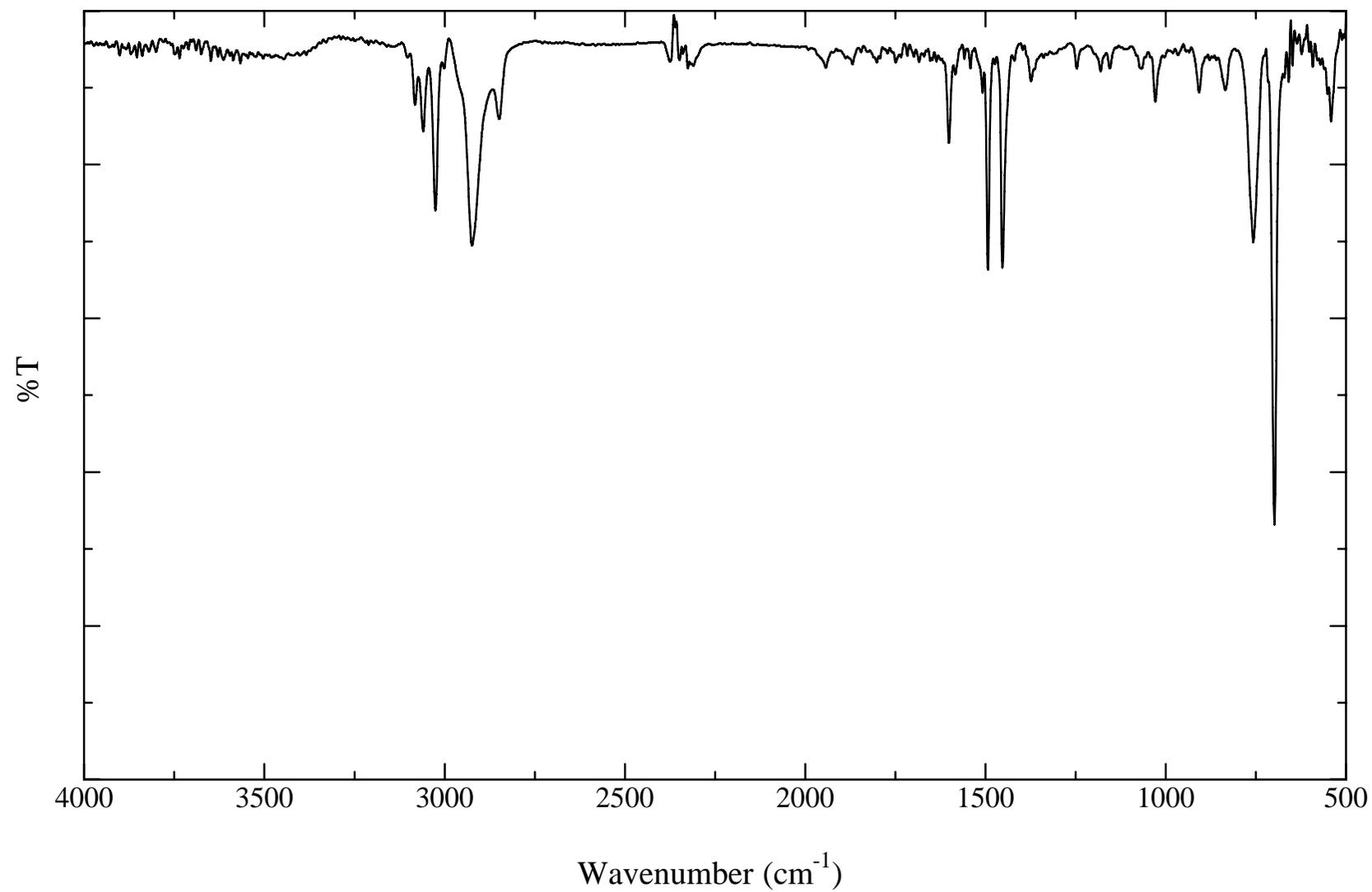


Fig. 42 IR spectrum of dibrominated polystyrene (**19**) (KBr)

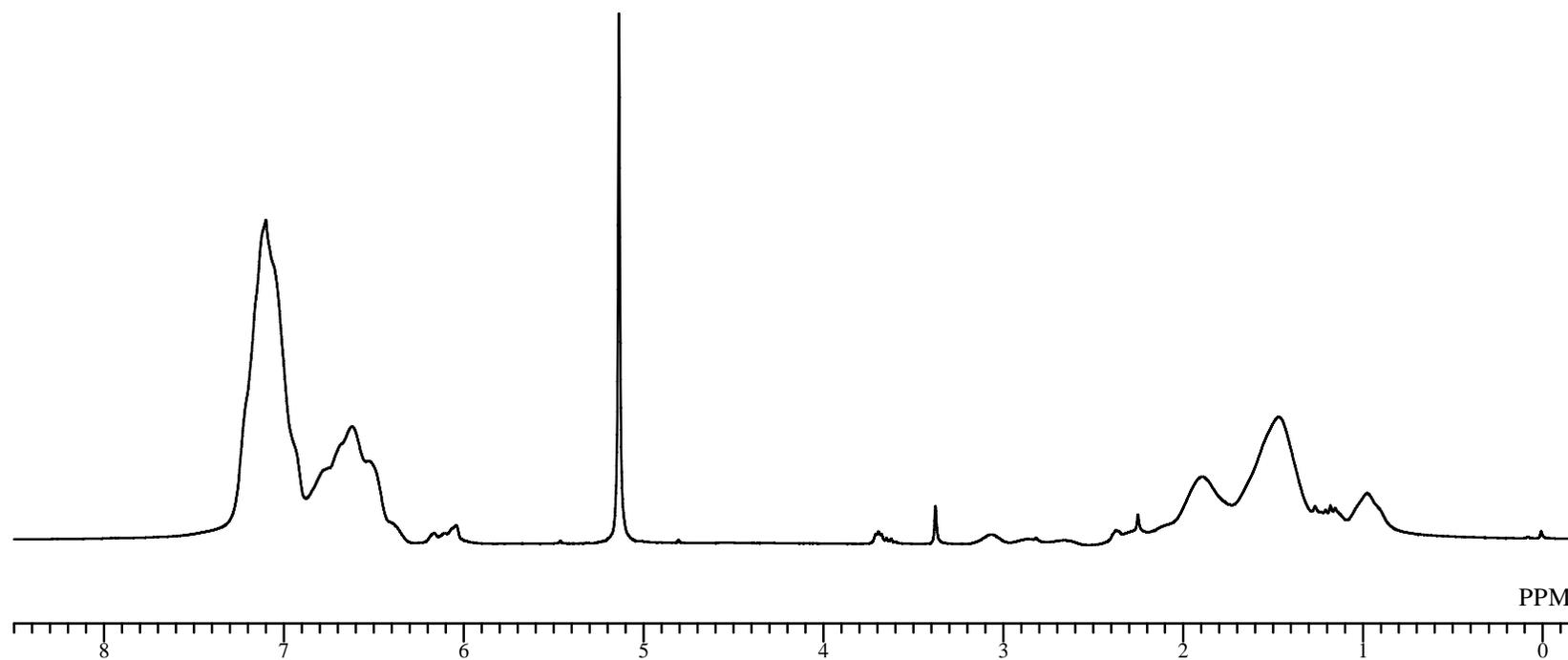


Fig. 43 ^1H NMR spectrum of cyclic polystyrene (**20**) (CDCl_3)

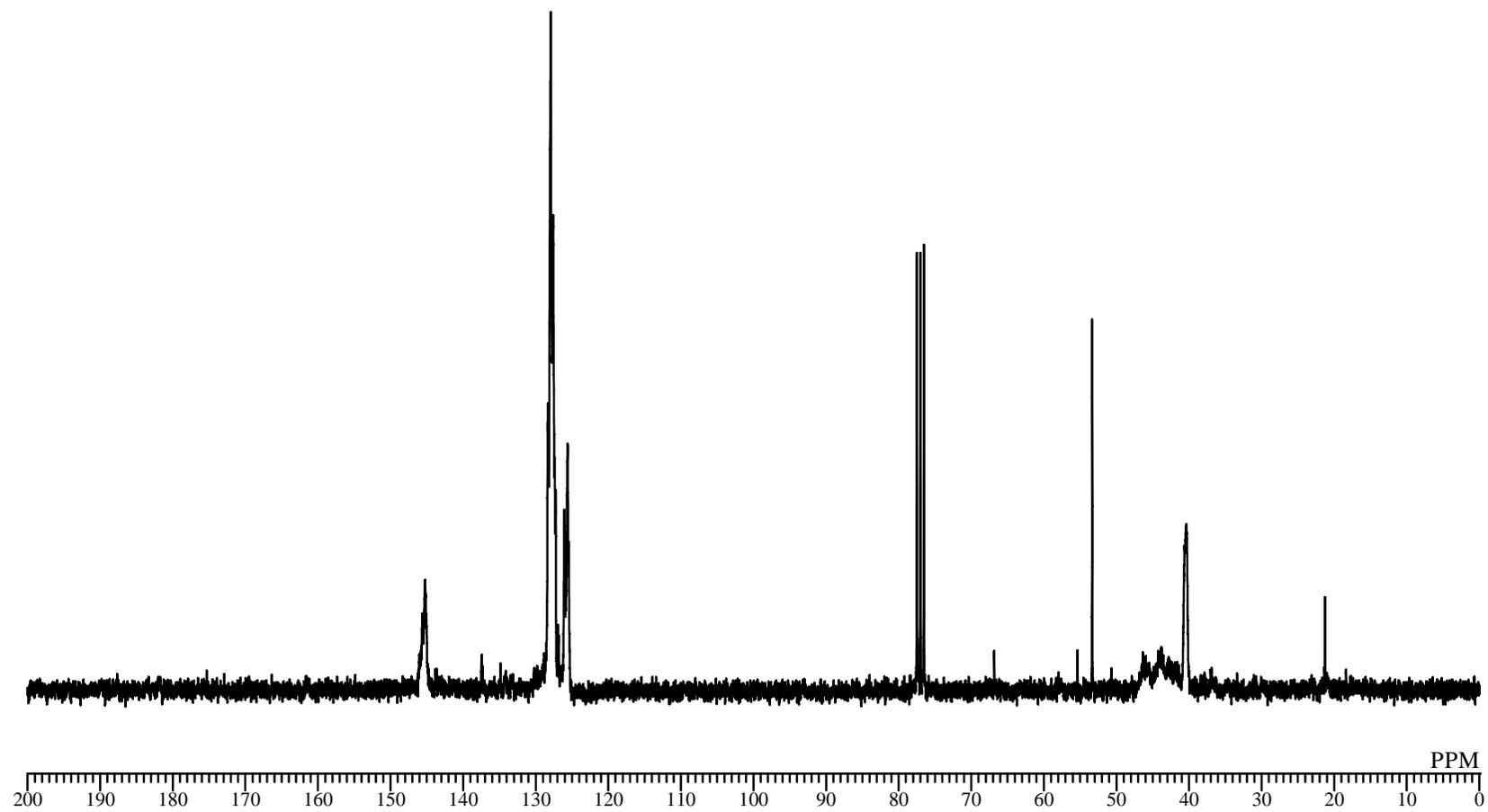


Fig. 44 ^{13}C NMR spectrum of cyclic polystyrene (**20**) (CDCl_3)

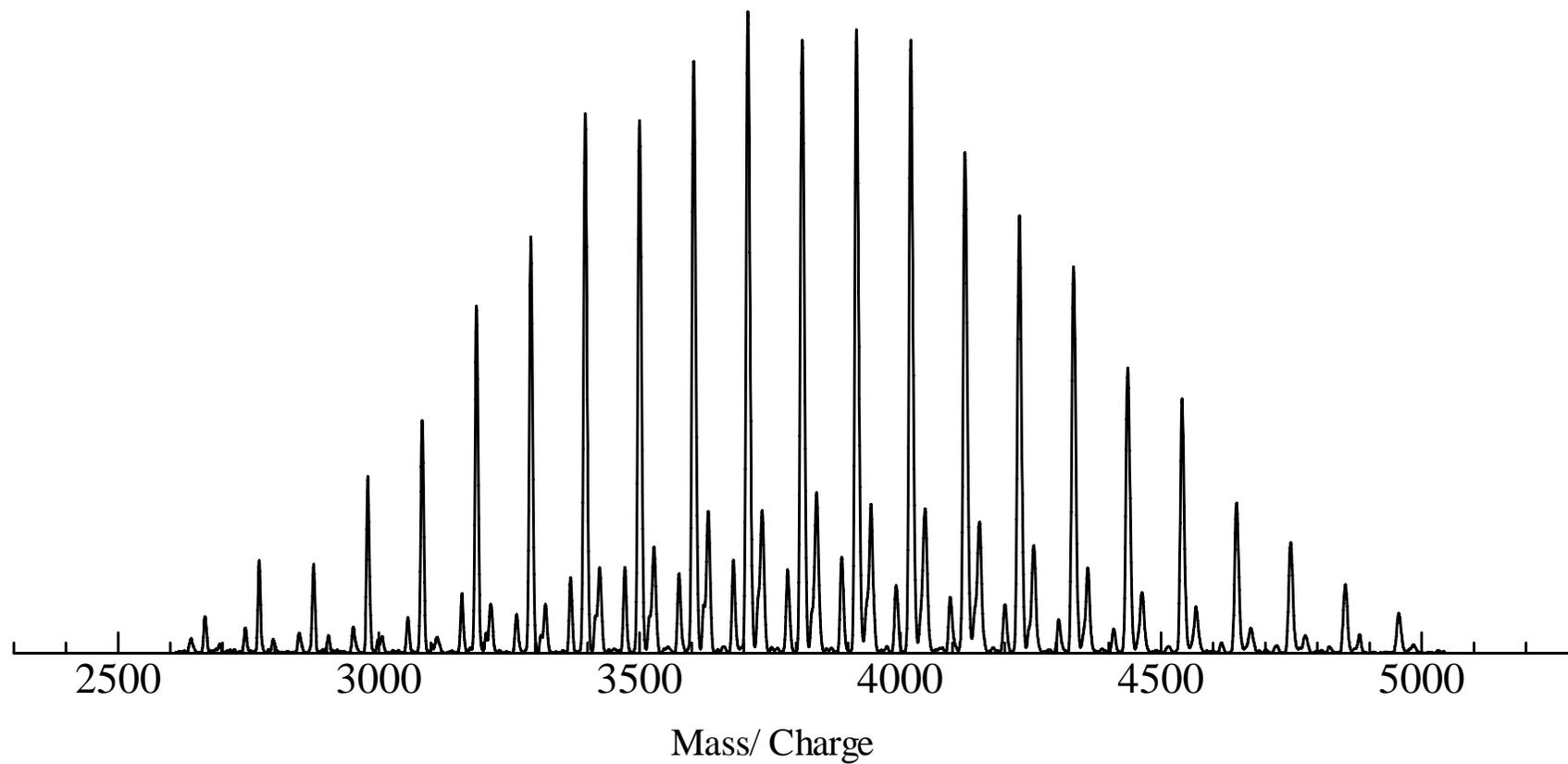


Fig. 45 MALDI TOF MS of cyclic polystyrene (**20**) (dithranol / CF₃COOAg)

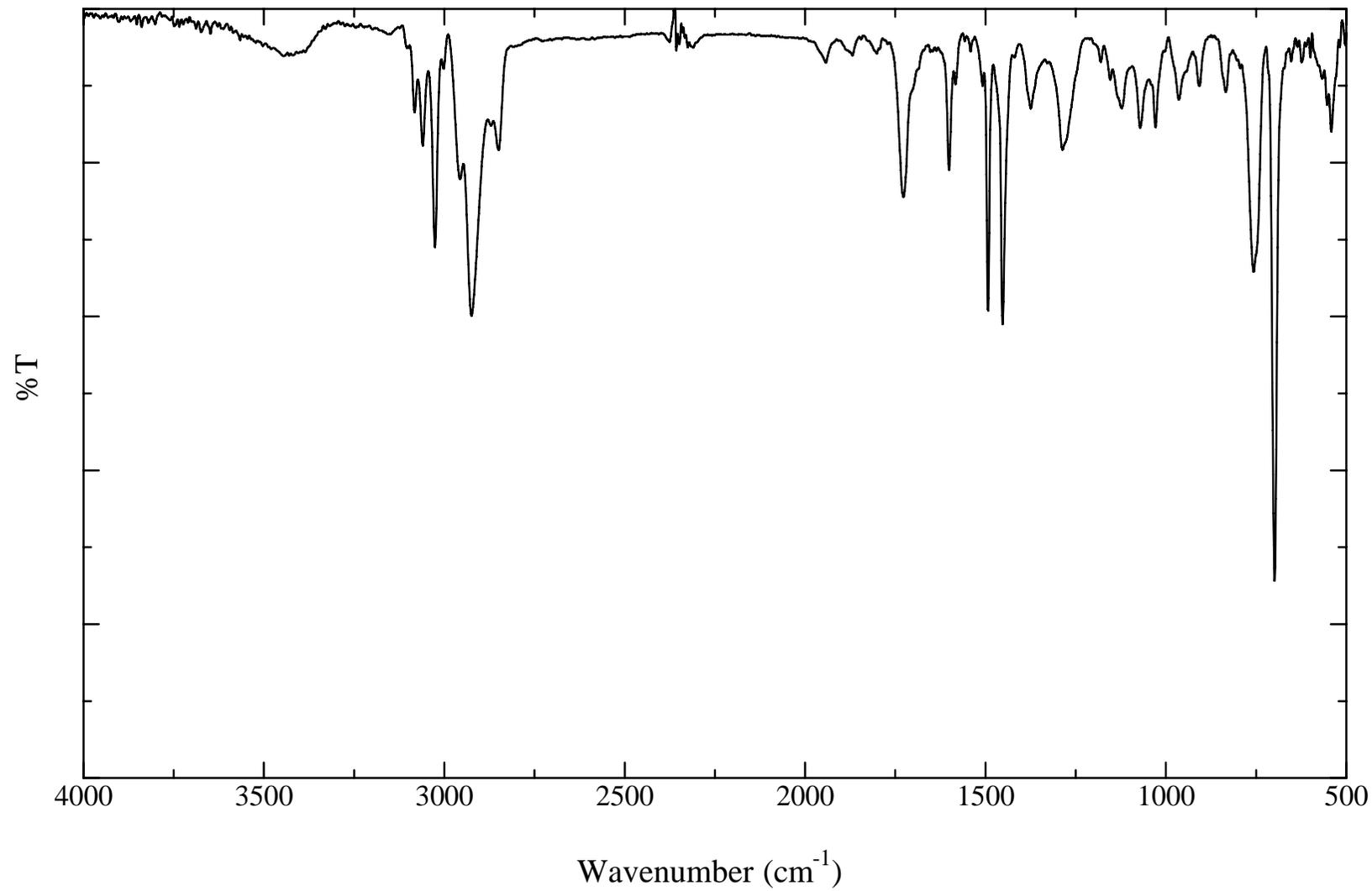


Fig. 46 IR spectrum of cyclic polystyrene (**20**) (KBr)

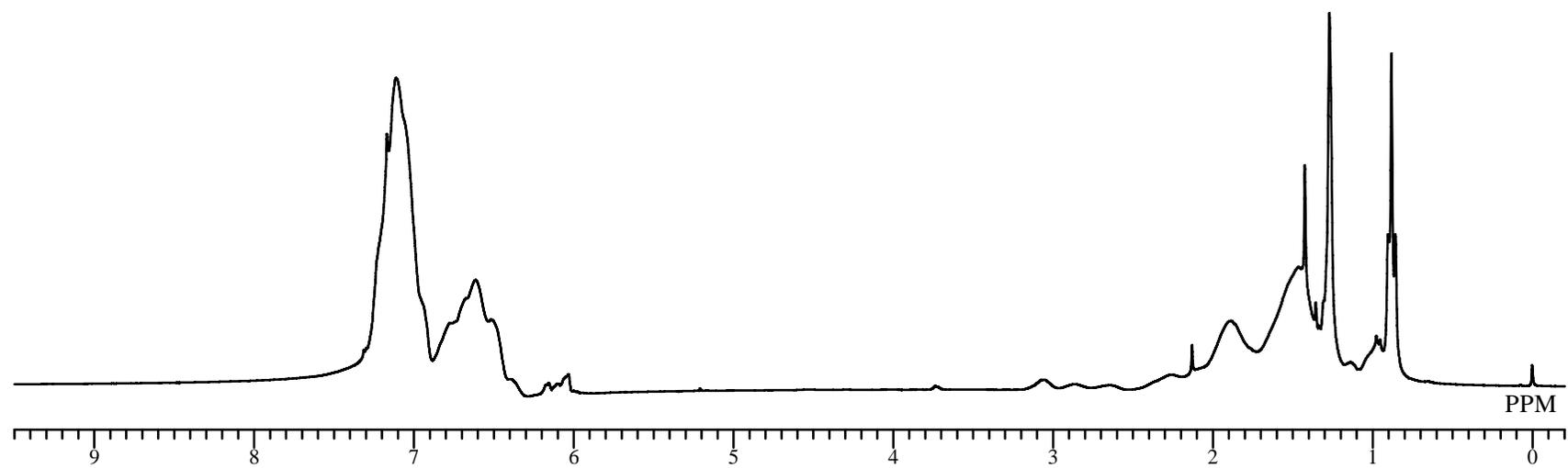


Fig. 47 ¹H NMR spectrum of cyclic polystyrene (**21**) after Wittig reaction (CDCl₃)

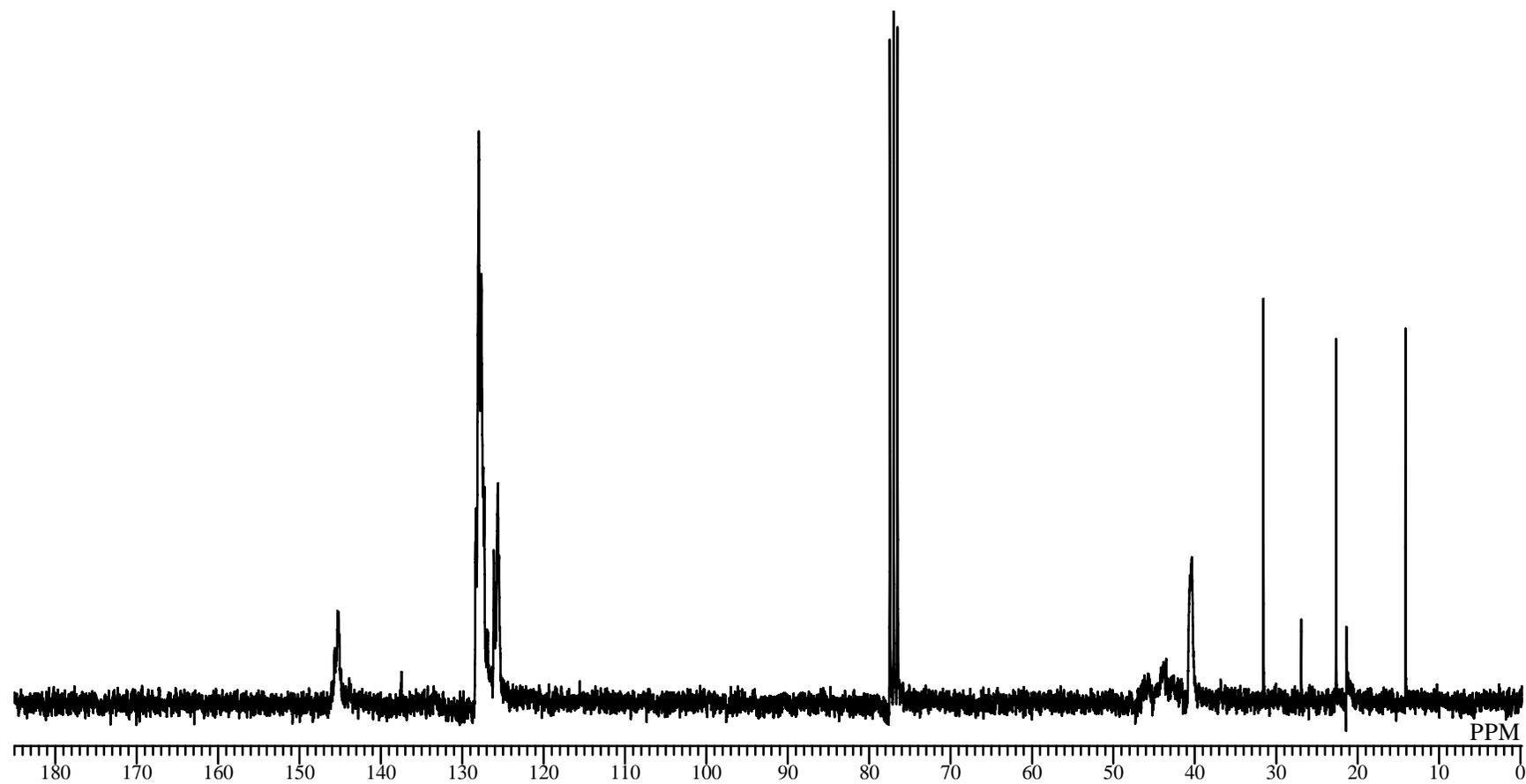


Fig. 48 ^{13}C NMR spectrum of cyclic polystyrene (**21**) after wittig reaction (CDCl_3)

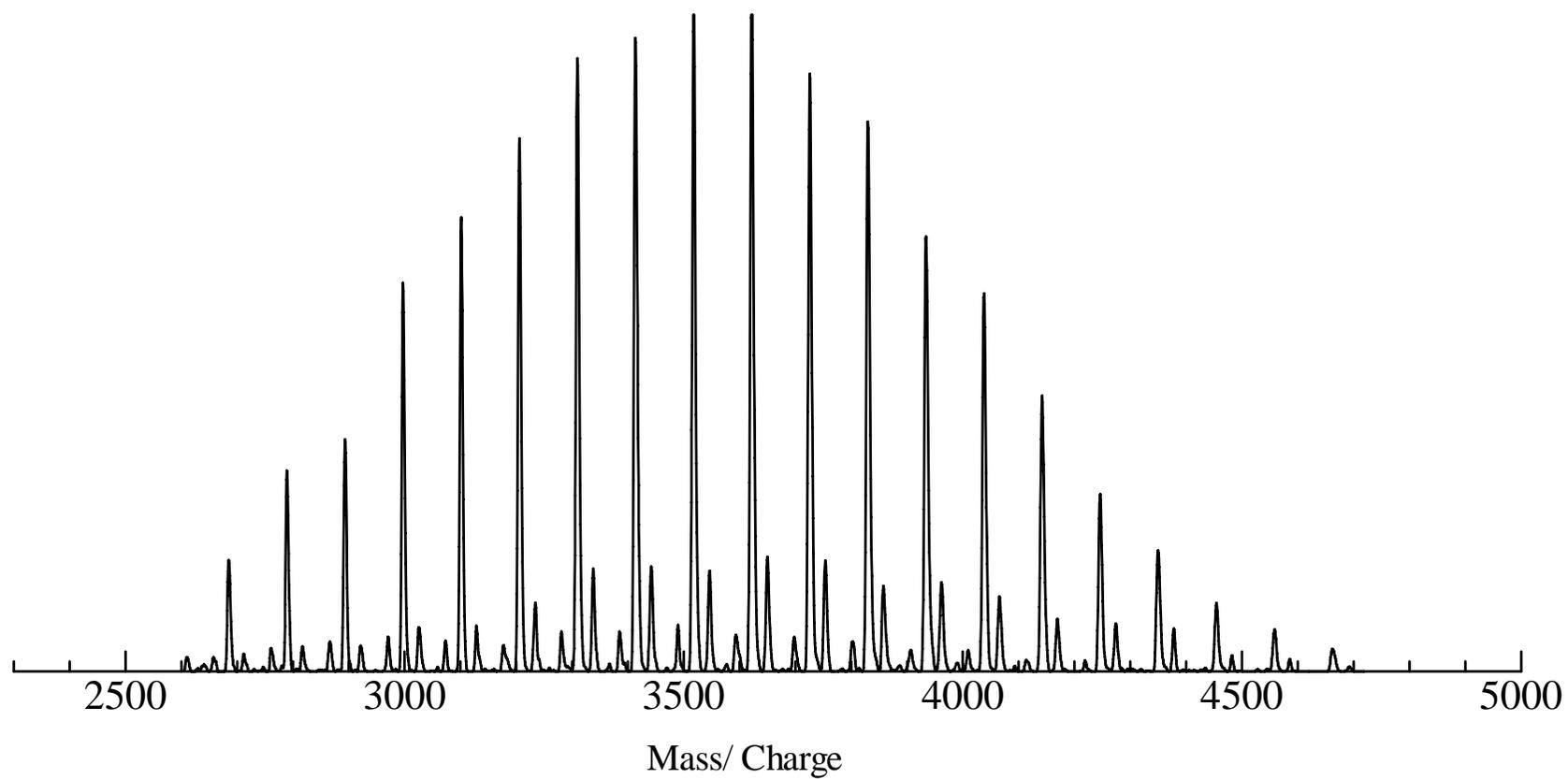


Fig. 49 MALDI TOF MS of cyclic polystyrene (**21**) after wittig reaction (dithranol / NaI)

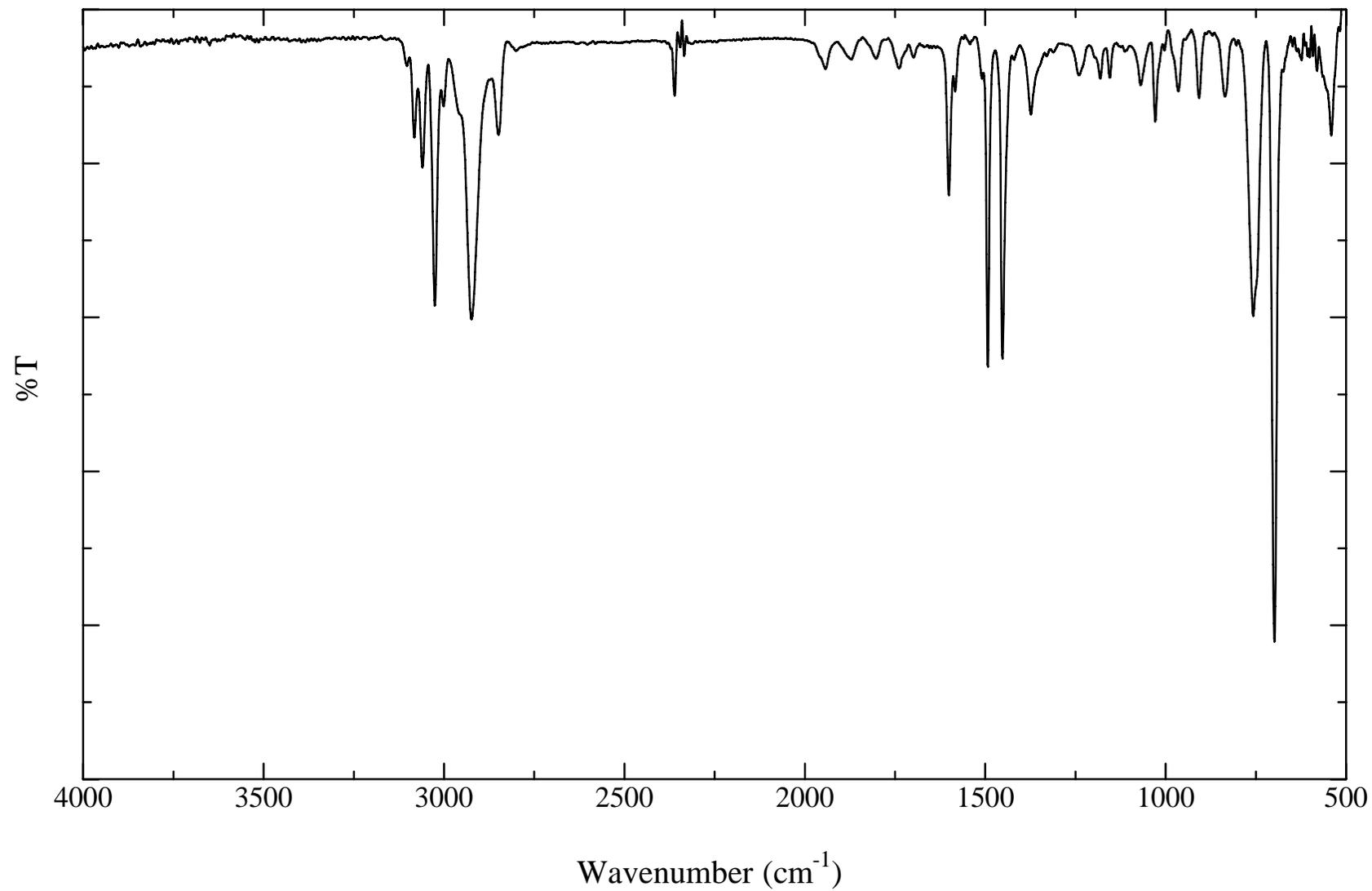


Fig.50 IR spectrum of cyclic polystyrene (**21**) after wittig reaction (KBr)

第3章

結果と考察

3-1 環化剤の合成

3-1-1 3,5-dihydroxybenzyl-alcohol (2) の合成

3,5-dihydroxybenzyl-alcohol (2) の合成は文献記載の方法¹⁾に従って行った。
構造は¹H NMR (Fig. 1) にて、メチレン部位のピーク (4.28 ppm) の出現により確認した。

3-1-2 3,5-dihydroxybenzaldehyde (3) の合成

3,5-dihydroxybenzaldehyde (3) の合成は文献記載の方法²⁾に従って行った。
3,5-dihydroxybenzyl-alcohol (2)、TEMPO、copper chloride (I)、dimethylformamide (DMF)を加えた反応系を酸素でバブリングを行うと反応系が赤茶色から黒色へ変化した。反応後、DMFを減圧留去し、酢酸エチルを加え、copper chloride (I) をろ過により除去した。その後、ろ液を1M HCl aqで2回洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去して得られた黒色液体を再結晶 (toluene / 酢酸エチル) することで茶色粉末として (3) を得た。
構造は¹H NMR (Fig. 4) にて、アルデヒド部位のピーク (9.81 ppm) の出現より確認した。

3-1-3 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-benzaldehyde (4) の合成

3,5-dihydroxybenzaldehyde (3)のアルデヒドをビニル基へ変換するために、文献記載の方法³⁾に従って *tert*-butyldimethylsilylchloride を用いたヒドロキシ基の保護を行った。
構造は¹H NMR (Fig. 7) にて、アルデヒド部位のピークのシフト (9.81 ppm→9.77 ppm)、*tert*-butyldimethylsilyl 基のメチル基のピーク (1.02 ppm、0.08 ppm) の出現により確認した。

3-1-4 Methyltriphenylphosphonium iodide (7) の合成

Methyltriphenylphosphonium iodide (7) の合成は文献記載の方法^{4),5)}に従って行った。
¹H NMR (Fig. 10) より反応の進行を確認した。

3-1-5 3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-styrene (8) の合成

3,5-bis-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-styrene (8) の合成は、文献記載の方法^{4),5)}により行った。構造は¹H NMR (Fig. 13) にて、アルデヒド部位のピーク (9.77 ppm) の消失とビニル基のピーク (6.60-6.20 ppm, 5.7-5.6 ppm, 5.22-5.18 ppm) の出現より確認した。

3-1-6 3,5-dihydroxystyrene (9) の合成

3,5-dihydroxystyrene (9) の合成は文献記載の方法⁶⁾により行った。構造は¹H NMR (Fig. 16) にて、保護基のピーク(1.02 ppm、0.08 ppm) の消失により確認した。3,5-dihydroxystyrene (9)は室温で単独重合しやすいため、精製後すぐに冷凍保存した。

3-2 Polyethyleneglycol (PEG) に基づく環状マクロモノマー (St-c-PEG) の合成

3-2-1 tosylated-polyethyleneglycol (TsO-PEG) (12) の合成

TsO-PEG (12) の合成は文献記載の方法⁷⁾に従って行った。

HNMR (Fig. 19) より、導入された TsO 基隣接メチレンプロトン (4.16 ppm)、TsO 基由来のメチルプロトン (2.45 ppm)、芳香族プロトン (7.80 ppm、7.35 ppm) がそれぞれ確認されたこと、また、MALDI-TOF MS 測定によって (12) の分子量の理論値とよく一致するピーク群が観測されたことから TsO-PEG (12) の生成を確認した。

GPC (Polystyrene Standard) : $M_n = 1580$, $M_w / M_n = 1.07$

3-2-2 Polyethyleneglycol (PEG) に基づく環状マクロモノマー (St-c-PEG) の合成

多分子環化体の生成を抑制するため、高度希釈条件下で反応を行った。高度希釈条件下での反応にもかかわらず、生成混合物は、未反応原料、多分子環化体を含んでおり、まずジエチルエーテルで2回、isopropylether で3回再沈殿を行うことで多分子環化体を除去した。

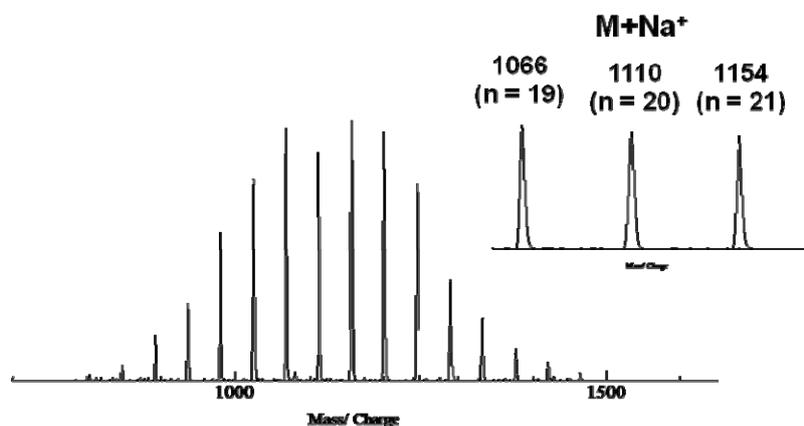
そして、シリカゲルカラム (酢酸エチル→メチクロ / メタノール = 8 / 2) で精製し、溶媒を減圧留去することで黄色透明粘性液体を得た。

¹³C NMR (Fig. 24) よりトシル基隣接メチレンプロトンに由来するピークのシフト (60 ppm→67 ppm) を確認した。

また、MALDI-TOF MS (Fig. 25) 測定より、構造から計算される分子量 $M = 44.1 \times n + 206.2 + 23 (\text{Na}^+)$ とよい一致を示した。さらに、GPC 測定により流体力学的体積の減少が確認されたことから、環状ポリエチレングリコールの生成を支持した。

GPC (Polystyrene Standard) : $M_n = 820$, $M_w / M_n = 1.08$

MALDI-TOF-MS (dithranol, NaI)



3-3 環状 Polyethyleneglycol (St-c-PEG) 存在下でのイソプレンの cis-1,4 重合

3-3-1 バルク条件下での isoprene の cis-1,4 重合⁸⁾

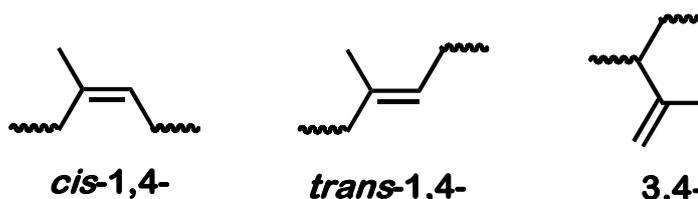
イソプレンの主なマイクロ構造を cis-1,4 結合に制御するため、溶媒を用いないバルク条件で反応を行った。¹H NMR より、5.1 ppm、1.7 ppm 付近に cis-1,4 結合に由来する吸収が大きく観察された。

¹³C NMR より、cis-1,4 体、3,4 体、trans-1,4 体のメチル炭素のピークが 23.4 ppm、18.6 ppm、15.9 ppm に出現することから、ポリイソプレン (PIP) 中のそれぞれの割合を算出した。

anionic polymerization of IP

temp., °C	time, h	yield, %	Mn, kDa	microstructure (%)		
				cis-1,4	trans-1,4,	3,4-
rt	1	81	12	72	23	5
30	24	74	70	66	16	18

IP = 14 g、1.6M n-BuLi = 0.1 ml



以上の結果より、ブチルリチウムを開始剤としたアニオン重合をバルク条件下で行うことで、cis-1,4 構造がおおよそ 70%程度の PIP を得ることができることがわかった。

3-3-2 環状 Polyethyleneglycol (St-c-PEG) 存在下でのイソプレンの cis-1,4 重合

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 50 mL ナスフラスコに真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。その後、環状 polyethylene glycol (**13**)と isoprene をシリンジを用いて加え、0°Cに冷却した。その後、n-butyllitium (1.62 M in hexane) をエアタイトシリンジを用いて加えたが、環状 polyethylene glycol と isoprene が相分離し、30°Cで攪拌を続けたが、ゲル化は観測されなかった。

この原因として、polyethylene glycol と isoprene の相溶性が悪いことが考えられる。

そこで、低極性の isoprene と相溶性の良い環状マクロモノマーを合成するため、polystyrene に着目した。

3-4 2 官能性開始剤の合成

3-4-1 1,4-benzenediethanol (17) の合成

反応後、塩化メチレンで抽出、少量の濃塩酸で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去すると、無色透明油状物質が得られた。数時間放置すると、結晶化が起こった。¹H NMR より不純物はほとんど含まれていなかったが、さらに IPE で再結晶を行うことで、不純物を完全に除去することができた。

構造は ¹H NMR (Fig. 33) にて、メチン部位のピーク (5.06 ppm) の出現より確認した。

3-4-2 1,4-bis-(1-bromo-ethyl)-benzene (18) の合成

反応後、蒸留水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去すると、白色固体が得られた。¹H NMR より不純物はほとんど含まれていなかったが、ヘキサンで再結晶を行うことで、不純物を完全に除去することができた。

構造は ¹H NMR (Fig. 36) にて、メタン部位とメチン部位のピークのシフトより確認した。

3-5 dibrominated polystyrene の合成

3-5-1 styrene の ATRP

2 官能性開始剤 (**18**) を用いて ATRP を行うことにより両末端に Br を有するポリスチレンの合成を行った。乾燥したセラムキャップを装備した 50 ml ニロフラスコに copper bromide (I) を加え、窒素雰囲気下にした。そこに、シリンジを用いて styrene、配位子として PMDETA を加え、窒素でバブリングを行うと反応系が緑色から深緑色に変化した。そこに、精製アニソールに溶かした 1,4-bis-(1-bromo-ethyl)-benzene (**18**) を加え、70°C で 2.5 時間攪拌した。

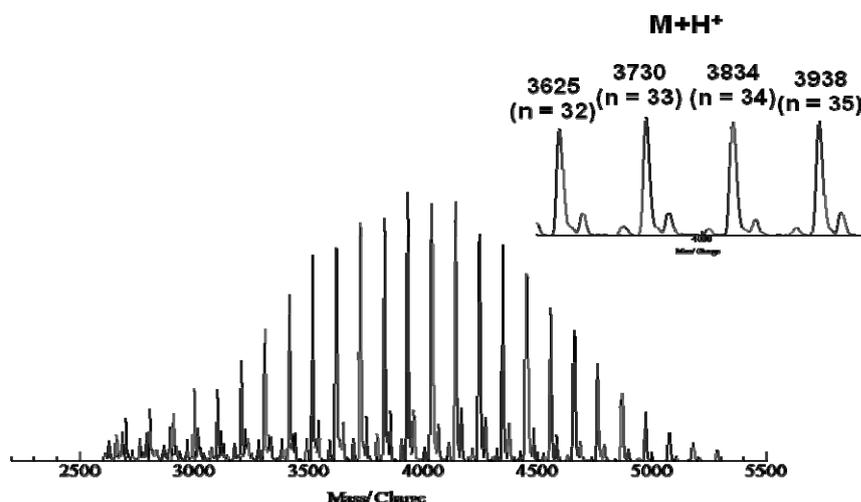
反応後、室温にもどし、THF を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出、蒸留水で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。その後、溶離液に塩化メチレンを用いたシリカゲルクロマトグラフィーにより臭化銅を完全に除去し、メタノールに再沈殿することで白色粉末として両末端に Br を有するポリスチレン (**19**) を得た。

精製後、得られたポリスチレン (**19**) の末端構造確認を行った。¹H NMR (Fig. 39) から Br 隣接メチレン部位に由来するピーク (4.3-4.6 ppm)、¹³C NMR (Fig. 40) から Br 隣接メチレン部位に由来するピーク (42.1 ppm) の存在から末端構造を確認した。

さらに、Matrix を dithranol、イオン化助剤として NaI を用いた MALDI-TOF MS (Fig. 41) による測定結果より、スチレン unit の分子量の繰り返し単位 104.1 を持つ一連のピーク群が観測され、おのおののピークの分子量は構造から計算される分子量 $M = 104.1 \times n + 292.0 + 1.0$ (H^+) とよい一致を示した。また、メインピークに隣接したピークは、MALDI-TOF-MS 測定時にレーザーによって末端が分解したものと考えられる。

GPC (Polystyrene Standard) : $M_n = 3620$, $M_w / M_n = 1.09$

MALDI-TOF-MS (dithranol, NaI)



3-6 polystyrene (PSt) に基づく環状マクロモノマー (St-c-PSt) の合成

3-6-1 高度希釈条件による dibrominated polystyrene (19) と

3,5-dihydroxybenzaldehyde (3) の 1 : 1 縮合反応

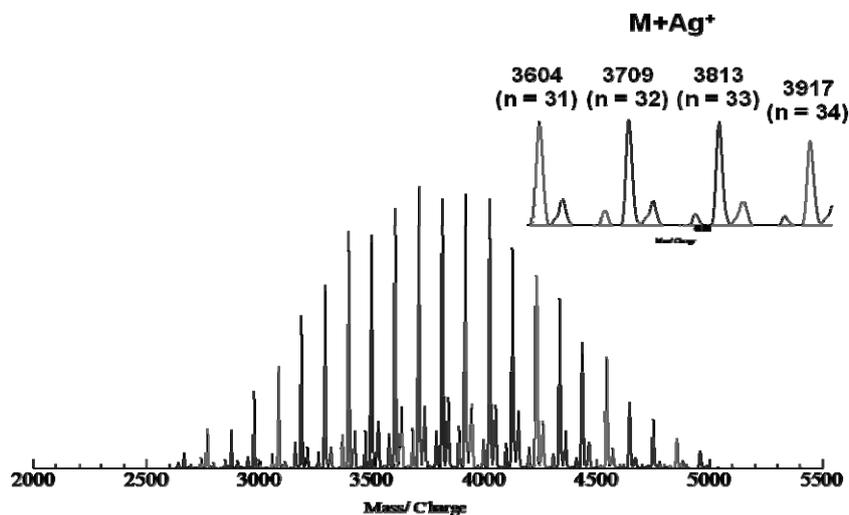
多分子環化体の生成を抑制するため、高度希釈条件下で反応を行った。高度希釈条件下での反応にもかかわらず、生成混合物は、未反応原料、末端の Br がとれたもの、多分子環化体を含んでおり、まずメタノール / 塩化メチレン = 1 / 1 の混合溶媒を用いて再沈殿を行うことで多分子環化体を除去した。そして、溶離液に塩化メチレン / ヘキサン = 2 / 1 の混合溶媒を用いたシリカゲルカラムにより第 1 成分を回収した。溶媒を減圧留去することで白色粉末を得た。得られた白色粉末には分子内環化生成物 (20) の他に、未反応原料がわずかに残っていたが、次の反応にそのまま用いた。

$^1\text{H NMR}$ (Fig. 43) より Br 隣接メチレン部位に由来するピーク (4.3-4.6 ppm) の消失を確認した。

また、MALDI-TOF MS (Fig. 45) 測定より、構造から計算される分子量 $M = 104.1 \times n + 268.3 + 108 (\text{Ag}^+)$ とよい一致を示した。さらに、GPC 測定により流体力学的体積の減少が確認されたことから、環状ポリスチレンの生成を支持した。

GPC (Polystyrene Standard) : $M_n = 3410$, $M_w / M_n = 1.04$

MALDI-TOF-MS (dithranol, CF_3COOAg)



3-6-2 Polystyrene (PSt) に基づく環状マクロモノマー (St-c-PSt) の合成

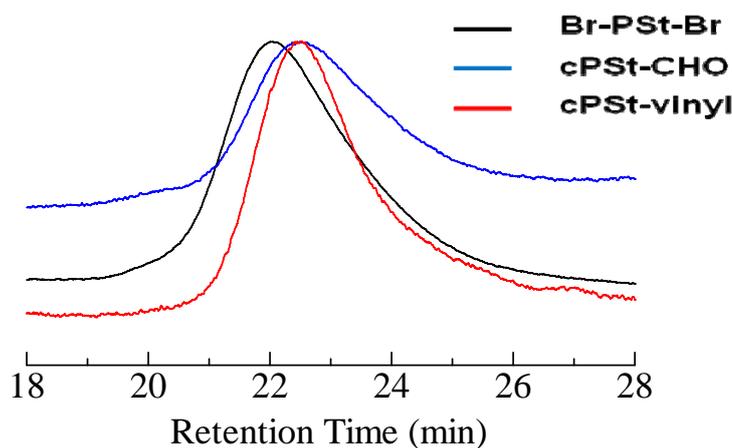
環状 polystyrene (**20**) の wittig 反応は 3-1-5 と同様の方法で行った。

定量的に反応を進行させるため、triphenyl methyl phosphonium iodide と n-butyllitium をそれぞれ 3 当量加えた。反応後、沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を酢酸エチルで洗った後、ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた黄色液体をシリカゲルカラム (塩化メチレン / ヘキサン = 1 / 1) で第 2 成分を分取し、白色粉末 (**21**) を得た。

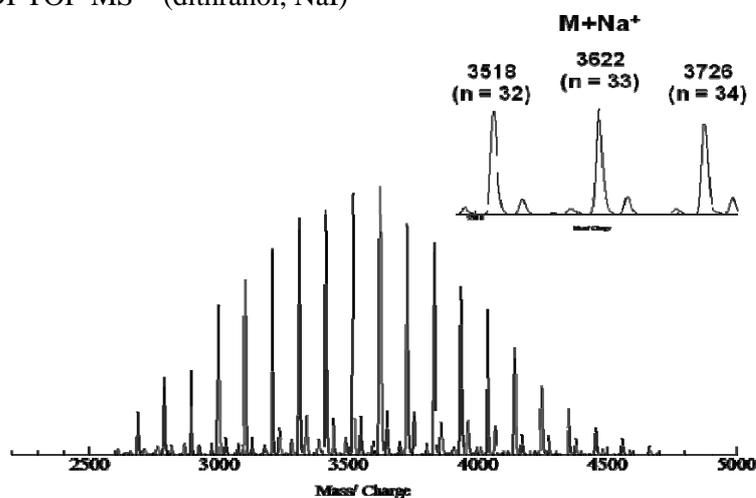
$^1\text{H NMR}$ (Fig. 47) よりビニル基に由来するピーク (6.1-6.3 ppm) を確認した。

また、MALDI-TOF MS (Fig. 49) 測定より、構造から計算される分子量 $M = 104.1 \times n + 266.3 + 23 (\text{Na}^+)$ とよい一致を示した。

GPC (Polystyrene Standard) : $M_n = 3415$, $M_w / M_n = 1.04$



MALDI-TOF-MS (dithranol, NaI)



3-7 環状 polystyrene (St-*c*-PSt) 存在下での isoprene の cis-1,4 重合3-7-1 環状 polystyrene (St-*c*-PSt) 存在下での isoprene の cis-1,4 重合

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 10 mL サンプル瓶を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、n-butyllithium (1.62 M in hexane) 1 滴 (約 5 μ l) をエアタイトシリンジを用いて加えて 78°C に冷却した。その後、環状 polystyrene (**21**) 40 mg (0.013 mmol)、isoprene 0.24 ml (2.4 mmol) をシリンジを用いて加え、室温で 24 時間攪拌した。

反応開始直後は反応系は均一であったが、3 時間程度攪拌を続けると次第に粘性が上がり始め、それとともに反応系が徐々に白濁したがそのまま攪拌を続けた。24 時間後、流動性はなくなり、重合体が得られた。反応系にヘキサンを加えたところ、ヘキサンに可溶性部分と、ヘキサンに不溶性白色粉末が得られた。その結果を以下に示す。

run	cPSt, mg	[isoprene] / [cPSt],	hexane-soluble part,		hexane-insoluble part,	
			mg (%)	M_p^a	mg (%)	M_p^a
1	80	100 / 1	142 (66)	43000	82 (35)	3900
2	40	200 / 1	140 (71)	43000	42 (21)	3800
3	20	400 / 1	133 (75)	43000	18 (10)	3500

Conditions: isoprene 0.23 ml, 1.6M n-BuLi 1pod, temp. 25°C, time. 24 h

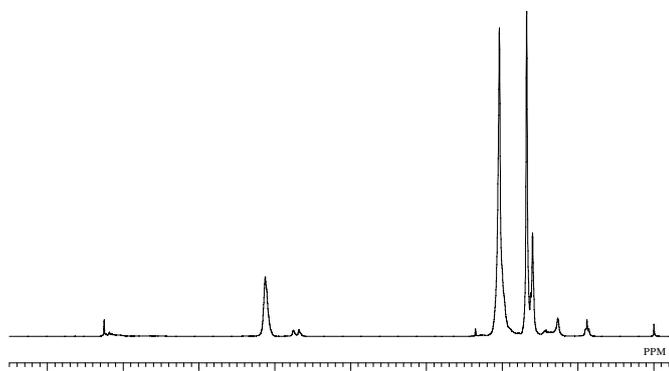
^a M_p (peak top)

それぞれの ¹H NMR、GPC を測定したところ、¹H NMR よりヘキサン不溶部には環状 polystyrene のピークと isoprene のピークの両方がみられ、GPC (低分子, Polystyrene Standard) より M_p が環状 polystyrene (**21**) より少し大きい値を示した。このことから、isoprene 中に環状 PSt が少し導入されていることがわかった。

また、ヘキサン可溶部の場合は、¹H NMR 測定より isoprene のピークのみが観測され、GPC (Multil, Polystyrene Standard) より $M_p = 43000$ と高重合体が形成されていることがわかった。

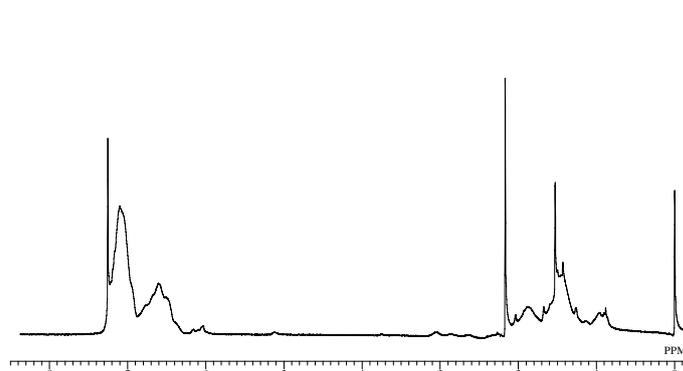
・ヘキサン可溶部

$^1\text{H NMR}$

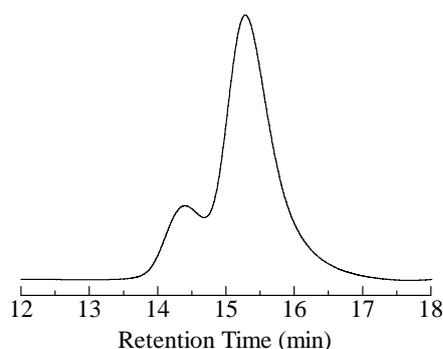


・ヘキサン不溶部

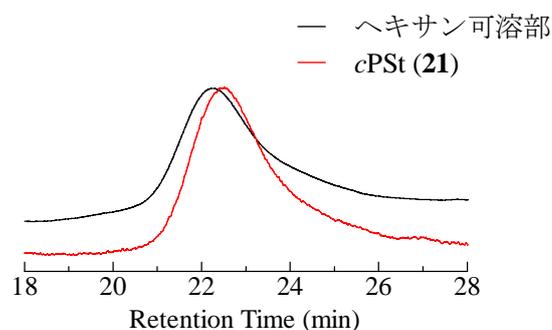
$^1\text{H NMR}$



GPC (Multi)



GPC (低分子)



以上の結果より、環状 PSt 存在下での isoprene のアニオン重合の場合、アニオン種が PSt よりも isoprene を攻撃しやすいため、共重合が起こりにくいのではないかと考えられる。そこで、バルク条件下における isoprene と styrene の共重合反応性を調査することにした。

3-7-2 バルク条件下における isoprene と styrene のアニオン重合

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した試験管を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、n-butyllithium (1.62 M in hexane) 0.05 ml (0.08 mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え -78°C に冷却した。その後 styrene (**22**) 0.4 ml (3.4 mmol) と isoprene 3.1 ml (31 mmol) の混合物 (St/IP = 1/9) をシリンジを用いて加え、室温で 24 時間攪拌した。反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

$^1\text{H NMR}$ 測定により共重合体中の St と IP の組成比を算出し、その結果を以下に示す。

run,	time, min	conversion, %	ratio, %	
			styrene	isoprene
1	30	12	1	99

以上の結果より、バルク条件下における IP と St の共重合の場合、アニオンが選択的に IP のみを攻撃し、PIP だけが生成することがわかった。

したがって、St と IP がランダム共重合する反応条件を選択することができれば、PIP 中に St-*c*-PSt 単位が取り込まれ、機械的な架橋反応が進行すると考えた。そこで、様々な条件における St と IP の共重合反応を検討した。

3-8 isoprene と styrene の共重合反応性の調査

3-8-1 THF 中における isoprene と styrene のアニオン重合^{9),10)}

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した試験管を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、THF 7 ml、n-butyllitium (1.62 M in hexane) 0.05 ml (0.08 mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え -78°C に冷却した。その後 styrene (**22**) 0.4 ml (3.4 mmol) と isoprene 3.1 ml (31 mmol) の混合物 (St / IP = 1 / 9) をシリンジを用いて加え、室温で 24 時間攪拌した。反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

様々な時間における共重合体中の St と IP の組成比を $^1\text{H NMR}$ により算出した結果を以下に示す。

run,	time, min	conversion, %	ratio, %	
			styrene	isoprene
1	15	12	76	24
2	30	86	10	90
3	45	90	10	90
4	60	100	10	90

以上の結果より、THF 中での isoprene と styrene の共重合の場合、isoprene よりも styrene の反応性が高く、重合初期に IP 中に多くの St が導入されることがわかった。

3-8-2 開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いた isoprene と styrene のアニオン重合^{11), 12)}

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した試験管を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、*n*-butyllithium (1.62 M in hexane) 0.05 ml (0.08 mmol)、*t*-BuOK (0.033 M in THF) をエアタイトシリンジを用いて加え -78°C に冷却した。その後 styrene (**22**) 0.4 ml (3.4 mmol) と isoprene 3.1 ml (31 mmol) の混合物 (St / IP = 1 / 9) をシリンジを用いて加え、室温で 24 時間攪拌した。反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

様々な時間における共重合体中の St と IP の組成比を ^1H NMR により算出した結果を以下に示す。

run,	time, min	conversion, %	ratio, %	
			styrene	isoprene
1	25	33	15	85
2	45	93	10	90

以上の結果より、開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いた isoprene と styrene の共重合の場合、IP と St の反応性がほぼ同じであり、環状 PSt と IP の共重合において機械的架橋反応が進行するのに有効な条件であることが示唆された。

3-9 開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いた環状マクロモノマー (St-*c*-PSt, St-*c*-PEG)存在下での isoprene のアニオン重合

3-9-1 開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いた環状 PSt (St-*c*-PSt)存在下での isoprene のアニオン重合

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 10 mL サンプル瓶を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、*n*-butyllithium (1.62 M in hexane) 3 滴 (約 15 μ l, 0.02 mmol) と *t*-BuOK (0.033 M in THF) 2 滴 (約 10 μ l, 3.3×10^{-4} mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え -78°C に冷却した。その後、環状 polystyrene (**21**) 40 mg (0.013 mmol), isoprene 0.24 ml (2.4 mmol) をシリンジを用いて加え、室温に戻し、攪拌したところ、1 時間程度で粘性が上がり攪拌子が停止したが 24 時間そのまま放置した。反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

得られた白色粘性固体の GPC を測定したところ、 $M_n = 30000$ 程度の高分子量体が生成していたが、 $^1\text{H NMR}$ を測定したところ PIP のピークしか観測されなかった。

3-9-2 開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いた環状 PEG (St-*c*-PEG)存在下での isoprene のアニオン重合

マグネチックスターラー、セラムキャップを装備した 10 mL サンプル瓶を真空ポンプを用いて減圧化した後、ヒートガンで反応容器を加熱乾燥し、窒素置換する操作を数回行うことにより系内の湿気を除き、窒素気流下にした。

その後、*n*-butyllithium (1.62 M in hexane) 3 滴 (約 15 μ l, 0.02 mmol) と *t*-BuOK (0.033 M in THF) 2 滴 (約 10 μ l, 3.3×10^{-4} mmol) をエアタイトシリンジを用いて加え -78°C に冷却した。その後、環状 polyethyleneglycol (**13**) 20 mg (0.013 mmol), isoprene 0.24 ml (2.4 mmol) をシリンジを用いて加え、室温に戻し、攪拌したところ、1 時間程度で粘性が上がり攪拌子が停止したが 24 時間そのまま放置した。反応後、反応系に MeOH を加えることで反応を停止し、得られた白色粘性液体にベンゼンを加え凍結乾燥することで、白色粘性固体を得た。

得られた白色粘性固体の GPC を測定したところ、 $M_n = 30000$ 程度の高分子量体が生成していたが、 $^1\text{H NMR}$ を測定したところ PIP のピークしか観測されなかった。

これらの結果より、エーテル結合を有する環状マクロモノマーとイソプレンの共重合の場合、エーテル結合部位の酸素が電子供与基であるため、スチリル基の電子密度が増加し、アニオンの攻撃を受けにくくなってしまったと考えられる。

第 4 章

総 括

総括

重合性官能基としてスチリル基を有し、環状ポリエチレングリコール (*c*-PEG) 及び環状ポリスチレン (*c*-PSt) に基づいた環状マクロモノマー (St-*c*-PEG、St-*c*-PSt) を合成し、イソプレンモノマー (IP) との共重合を行い、可動性架橋を有するPIPネットワークを得る検討を行った。

環状PEGに基づく環状マクロモノマー (St-*c*-PEG) は、PEGジトシレートと3,5-ジヒドロキシスチレンとの1:1縮合を高度希釈条件下で行うことで調製し、環状PStに基づく環状マクロモノマー (St-*c*-PSt) は、二官能性開始剤を用いたスチレンの原子移動ラジカル重合 (ATRP) によって調製した末端C-Br結合を有するテレケリックPStと3,5-ジヒドロキシスチレンとの1:1縮合によって調製した。

St-*c*-PEGの存在下で、IPのアニオン重合を、バルク条件下で行ったが、PEGとIPが相分離し、共重合が進行しなかった。一方、St-*c*-PStとIPのバルクアニオン重合は、均一系で進行したものの、生成ポリマーは全てテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、架橋反応の進行は認められなかった。この原因として、生成ポリマーの構造分析及びStとIPのモデル実験から、アニオンが選択的にIPのみを攻撃し、PIPだけが生成するためであることがわかった。

StとIPのランダム共重合体を得るために、様々な条件におけるStとIPの共重合反応を検討した。その結果、*n*-BuLiを開始剤としたStとIPのアニオン重合をTHF中で行った場合は、IPよりもStの反応性が高く、重合初期にPIP中に多くのStが導入されることがわかった。また、開始剤に*n*-BuLiと*t*-BuOKを用いたStとIPのアニオン重合の場合は、IPとStの反応性がほぼ同じであり、St-*c*-PStとIPの共重合において、機械的架橋反応が進行するのに有効な条件であることが示唆された。

開始剤に *n*-BuLi と *t*-BuOK を用いて環状マクロモノマー (St-*c*-PSt, St-*c*-PEG)存在下での *isoprene* のアニオン重合を行ったところ、どちらの環状マクロモノマーを用いた場合も高分子量体の PIP のみを得られ、環状マクロモノマーは導入されなかった。この結果より、エーテル結合を有する環状マクロモノマーとイソプレンの共重合の場合、エーテル結合部位の酸素が電子供与基であるため、スチリル基の電子密度が増加し、アニオンの攻撃を受けにくくなってしまったと考えられる。

参考文献

- 1) Yuhan Zhou, Guchao Gao, Hui Li, *Tetrahedron Letters*, **49**, 3260 (2008)
- 2) By David C. Tully, Alexander R. Trimble, and Jean M. J. Frechet, *Adv. Mater.*, **12**, 1121 (2000)
- 3) George R. Pettit, Matthew P. Grealish, and M. Katherine Jung, *J.Med.Chem.*, **45**, 2535 (2002)
- 4) M. Kubo, H. Yamamoto, T. Uno, and T. Itoh, and H. Sato, *Macromolecules*, **36**, 9264 (2003)
- 5) M. Kubo, H. Yamamoto, T. Uno, and T. Itoh, and H. Sato, *Polym. Bull*, **47**, 25 (2001)
- 6) George R. Pettit, Matthew P. Grealish, and M. Katherine Jung, *J.Med.Chem.*, **45**, 2536 (2002)
- 7) 三木 一也 平成 20 年度 修士論文
- 8) Mustafa M. F, Al-Jarrah, Rita L. Apikian and Eman Ahmed, *Polym Bull*, **12**, 433 (1984)
- 9) Daniel J. Siegwart, and Krzysztof Matyjaszewski, *Macromolecules*, **37**, 9694 (2004)
- 10) Donald J. Kelley and Arthur V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1597 (1959)
- 11) H. L. HSIEH and C. F. WOFFORD, *Jour. Poly. Sci*, **7**, 449 (1969)
- 12) H. L. HSIEH and C. F. WOFFORD, *Jour. Poly. Sci*, **7**, 461 (1969)

謝辞

本研究を行なうにあたり、多大なるご指導をしていただいた伊藤敬人教授、久保雅敬教授、宇野貴浩助教、田村雅史技官に心から感謝いたします。特に、直接ご指導いただきました久保教授には、常に適切な御助言と実験の手解きを頂き、誠にありがとうございました。

また、この3年間、研究室の皆様には大変お世話になり、深く感謝しております。皆様のおかげで楽しい研究室生活を送ることができました。

最後になりましたが、ここまで経済的に支えて頂いた両親に感謝いたします。