

論文目録

- 1) T. Katoh, Y. Ogawa, Y. Ohta and T. Yokozawa, “Synthesis of polyester by means of polycondensation of diol ester and dicarboxylic acid ester through ester–ester exchange reaction”, *J. Polym. Sci.*, **2021**, *59*, 787-797.
- 2) T. Katoh, T. Suzuki, Y. Ohta and T. Yokozawa, “Importance of reversible reaction for the synthesis of telechelic polymer by means of polycondensation using an excess of one monomer”, *Polym. Chem.*, *accepted*. DOI: 10.1039/D1PY01498F
- 3) T. Katoh, Y. Ohta, and T. Yokozawa, “Functionalization of poly(methyl acrylate) with formate esters and polyester through ester-ester exchange reaction”, *J. Polym. Sci.*, *submitted*.
- 4) T. Katoh, M. Saso, Y. Ohta, and T. Yokozawa, “Synthesis of polycarbonates and their copolymers with polyester through ester-carbonate exchange reaction”, *in preparation*.

要旨

交換反応に基づく重縮合及び高分子反応

神奈川大学大学院 工学研究科 工学専攻 応用化学領域 博士後期課程
学籍番号 201970172 加藤 顕禎

二官能求電子性モノマーと二官能求核性モノマーの重縮合 ($A_2 + B_2$ 重縮合) は、等モル下で行うと、副反応及び特異な構造をしていない限り、最終生成物として環状物が得られるため、末端は存在しない。一方、非等モル下 $A_2 + B_2$ 重縮合は過剰に用いたモノマーがポリマーの成長末端を封止するため、分子量は等モル下 $A_2 + B_2$ 重縮合の場合よりも低くなるが、過剰に用いたモノマーが両末端に有するポリマーが得られる。これらのことは高分子の世界では一般常識になりつつある。しかしながら、 $A_2 + B_2$ 重縮合で得られたポリマーの両末端を制御するには、環状ポリマーの生成等の副反応を抑制しなければならず、一般的な主鎖骨格のポリマーで行うことは、あまり知られてはいないが、実は困難である。そこで、我々は動的共有結合の交換反応を使って、環状ポリマーからテレケリックポリマーを作る手法を提案した。用いた交換反応は、メタセシス交換反応とエステル交換反応である。また、エステル-エステル交換反応がエステル-アルコール交換反応よりも平衡に達するのが速いことも発見している。そこで本研究では、このエステル-エステル交換反応を用いてポリマーの主鎖、側鎖、ポリマー末端を修飾することを第一の目的とした。さらにエステル結合以外の類似結合におけるエステル-エステル交換反応を用いた高分子合成を第二の目的とした。

第二章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルとのエステル-エステル交換反応によるポリエステルの新規合成法について検討した。ドデカンジオールエステルとイソフタル酸メチルのエステル-エステル交換反応による重縮合の脱離成分の除去方法、触媒、ジオールエステルの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討した結果、高分子量体のポリエステルが得られる条件を見出した。次に、種々のジオールエステル及びジカルボン酸ジメチルを用いてポリエステルを合成した。また、エステル-エステル交換反応による重合機構について検討し、反応開始から 4 分でモノマーの転化率が 90% を超えており、99% を超えた時点から環状ポリマーが生成することを明らかにした。最後に、異種ポリエステル間の交換反応を検討した結果、仕込み比に応じた共重合体が得られた。また、異種ポリエステル存在下でジオールエステルとジカルボン酸エステルの重縮合を行っても同様に共重合体が得られた。

第三章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルとの可逆的エステル-エステル交換反応に基づく非等モル下重縮合によるテレケリックポリマーの合成を検討した。ジオー

ルエステル過剰下、及びジカルボン酸エステル過剰下では過剰モノマー由来の両末端を有するテレケリックポリマーが得られた。一方、同じモル比でジオールとジカルボン酸ジクロリドとの不可逆的非等モル下重縮合を行うと、環状ポリマーが混ざることがわかり、非等モル下重縮合によってテレケリックポリマーだけを合成するには平衡重合が有効であることを明らかにした。最後に、ジオールエステルとイソフタル酸ジエステルの等モル下平衡重縮合に ExR を添加したテレケリックポリマーの合成を検討した結果、ジオールエステル型 ExR、ジカルボン酸エステル型 ExR とともにこれらが両末端に導入されたポリマーが MALDI-TOF MS より観測された。さらに、PEG を有するジカルボン酸エステル macro-ExR を用いて、PEG-*b*-ポリエステル-*b*-PEG トリブロック共重合体も得ることができた。

第四章では、PMA の側鎖とギ酸エステルとのエステル-エステル交換反応による PMA の側鎖官能基化について検討した。PMA とギ酸ベンジルのエステル-エステル交換反応における触媒量ギ酸ベンジルの当量を検討した結果、導入率を 100% にする条件を見出した。次に、PMA と種々のギ酸エステルとのエステル-エステル交換反応を行ってもギ酸エステルのアルコキシ基を効率よく導入できた。最後に、PMA と PEs のポリマー同士の交換反応では、PMA 過剰下で PEs と反応させた場合、可溶部から PMA が主成分のグラフト共重合体を得られた。また、少量の PMA 存在下のジオールエステルとイソフタル酸ジエステルの等モル下重縮合を行った結果、難溶性ゲルが得られた。一方、PEs を重縮合で合成した系中に PMA を加えて交換反応を行った結果、可溶性ポリマーが得られ、¹H NMR から PEs:PMA 比が 87:13 のグラフト共重合体であることがわかった。

第五章では、エステル-エステル交換反応を用いたジオールエステルとジアルキルカーボネートとの重縮合によるポリカーボネートの合成を検討した。ジアルキルカーボネートの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討した結果、分子量 10000 を超えるポリカーボネートが得られた。次に、種々のジオールエステルとジエチルカーボネートの重縮合を行った結果、対応するポリカーボネートが得られた。最後に、ポリエステルとポリカーボネートという異なる種類のポリマーの交換反応を行うため、PEs 存在下ジオールエステルとジエチルカーボネートの重縮合を検討した。その結果、PEs とモノマーの仕込み比に応じた組成の共重合体を得られた。また、共重合体のポリエステルとポリカーボネートとの組成比によって T_g が制御できることを見出した。

Summary

Polycondensation and polymer reaction on the basis of exchange reaction

201970172 Takayoshi KATOH

Stoichiometric polycondensation of difunctional nucleophilic monomer and difunctional electrophilic monomer ($A_2 + B_2$ polycondensation) generally affords cyclic polymer unless side reactions occur or polymer has a rigid backbone. Accordingly, it is difficult to obtain telechelic polymer without contamination of cyclic polymer by means of unstoichiometric $A_2 + B_2$ polycondensation, although this fact is not well-known. To overcome this issue we investigated the exchange reaction of cyclic polymer containing dynamic covalent bonds with a small molecule having the same dynamic covalent bond, affording selectively telechelic polymer with the functional group derived from the small molecule at both ends. In this doctor thesis, I focused on the dynamic covalent ester linkage and investigated the synthesis of polyesters and polycarbonates, unstoichiometric polycondensation, leading to telechelic polymer without contamination of cyclic polymer, and the functionalization of polymer having the ester side chain by polymer reaction on the basis of reversal ester-ester exchange reaction.

In chapter 2, the polycondensation of diol ester and dicarboxylic acid ester on the basis of exchange reaction was investigated. I examined diol esters and polymerization conditions, and found the optimized conditions for obtaining high-molecular-weight polyester (PEs). Copolyester was also synthesized by means of the transesterification of AB type PEs and $A_2 + B_2$ type PEs, and the $A_2 + B_2$ polycondensation in the presence of AB type PEs. In chapter 3, telechelic polymer with high purity was synthesized by means of reversible, unstoichiometric polycondensation of diol ester and dicarboxylic acid ester; under the same conditions, the irreversible, unstoichiometric polycondensation of diol and diacid chloride afforded not only telechelic polymer but also cyclic polymer. Furthermore, the polycondensation of equimolar diol ester and dicarboxylic acid ester in the presence of exchange ester reagent (ExR) was conducted to obtain telechelic PEs end-capped with ExR. When macro-ExR containing poly(ethylene glycol) (PEG) was used, triblock copolymer PEG-*b*-PEs-*b*-PEG was obtained. In chapter 4, Functionalization of poly(methyl acrylate) (PMA) by means of the ester-ester exchange reaction of PMA with formate esters or polyester was investigated. A variety of alkoxy groups of the formate esters were introduced to PMA by exchange reaction under reduced pressure. PMA-*graft*-PEs was also synthesized by means of the transesterification of PMA with a small amount of PEs and the synthesis of PEs, followed by exchange reaction with a small amount of PMA. In chapter 5, polycarbonate was synthesized through ester-carbonate exchange reaction. Polycondensation of various diol esters and dialkyl carbonate yielded polycarbonates (PC).

This polycondensation was conducted in the presence of PEs, affording copolymer of PEs and PC, the composition of which was arbitrarily controlled by the feed ratio of PEs and monomers.

令和 3 年度 博士論文

交換反応に基づく重縮合及び高分子反応

Polycondensation and polymer reaction on the basis of exchange reaction

令和 4 年 1 月 13 日

神奈川大学大学院

工学研究科 工学専攻 応用化学領域

博士後期課程

横澤 勉 研究室

201970172 かとう加藤 たかよし顕禎

目次

第一章 緒言	1
引用文献	10
第二章 エステル-エステル交換反応を用いた ジオールエステルとジカルボン酸エステルの重合による ポリエステル合成	13
第一節 はじめに	14
第二節 重合の条件検討	14
第三節 様々な構造を有するモノマーの重縮合	24
第四節 エステル-エステル交換反応による重縮合の重合挙動	39
第五節 $A_2 + B_2$ 型ポリエステルと AB 型ポリエステルとのエステル交換反応	46
第六節 まとめ	52
第七節 実験項	53
引用文献	72
第三章 非等モル下重縮合によるテレケリックポリマーの合成における 可逆反応の重要性	73
第一節 はじめに	74
第二節 可逆的なエステル-エステル交換反応を用いた非等モル下重縮合	76
第三節 可逆的反応と不可逆的反応の重縮合の比較	83
第四節 ExR を用いたテレケリックポリマーの合成	90
第五節 重縮合の反応メカニズム	103
第六節 まとめ	104
第七節 実験項	105
引用文献	127

第四章	エステル-エステル交換反応による	
	ポリ (メチルアクリレート) の側鎖官能基化	128
第一節	はじめに	129
第二節	ギ酸エステルと PMA の交換反応	129
第三節	PMA-graft-PEs の合成	134
第四節	まとめ	138
第五節	実験項	139
	引用文献	142
第五章	エステル-カーボネート交換反応を用いた	
	ポリカーボネート及びポリエステルを含む共重合体の合成	144
第一節	はじめに	145
第二節	低分子のカーボネート-カーボネートの交換反応	145
第三節	エステルとカーボネートの重合の条件検討	146
第四節	種々のエステルによるポリカーボネートの合成	154
第五節	PEs-stat-PC の合成	160
第六節	まとめ	165
第五節	実験項	166
	引用文献	172
第六章	総括	174

第一章

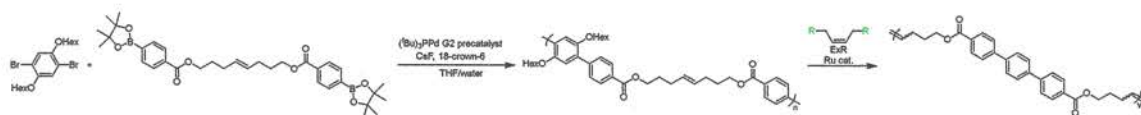
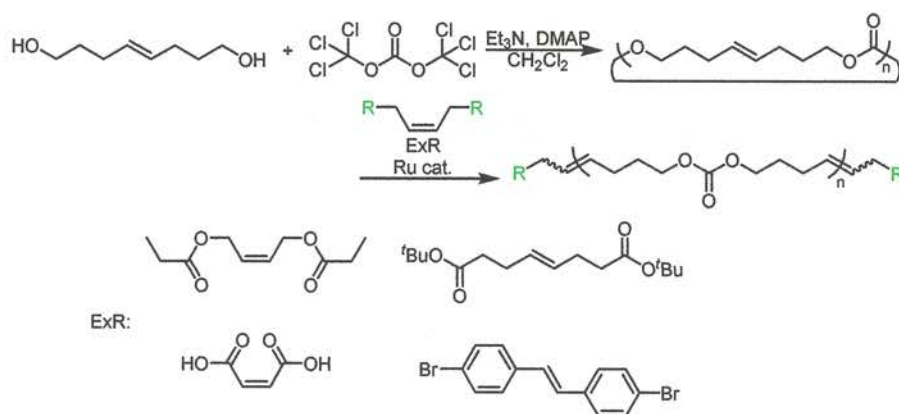
緒言

重縮合は二つの方法があり、求電子性官能基と求核性官能基を有するモノマーの重縮合 (AB 重縮合)、及び二官能求電子性モノマーと二官能求核性モノマーの重縮合 ($A_2 + B_2$ 重縮合) である。AB 重縮合における末端制御は、連鎖縮合重合など様々な手法で行われているが、 $A_2 + B_2$ 重縮合における末端制御はほとんど行われていない。¹⁻⁵ なぜならば、一般的に等モル下 $A_2 + B_2$ 重縮合を行うと、主鎖骨格が剛直、または特異的な構造をしていない限り、生長反応と共に分子内環化反応が競争的に起こり、最終生成物として環状ポリマーが得られるため、末端が存在しなくなるからである。⁶ 一方、 A_2 または B_2 モノマーのどちらかを過剰に用いる非等モル下重縮合では、過剰に用いたモノマーが両末端に導入された鎖状ポリマーだけが得られるとされている。⁷ しかしながら、近年、マトリックス支援レーザー脱離イオン化時間飛行型質量分析 (MALDI-TOF MS) の普及により、一般的な非等モル下重縮合を行っても環状ポリマーが混ざることが判明している。つまり、 $A_2 + B_2$ 重縮合で得られたポリマーの両末端を制御するのは環化反応等の副反応を抑制しなければならず、これを主鎖骨格が一般的なポリマーで達成することは難しい。

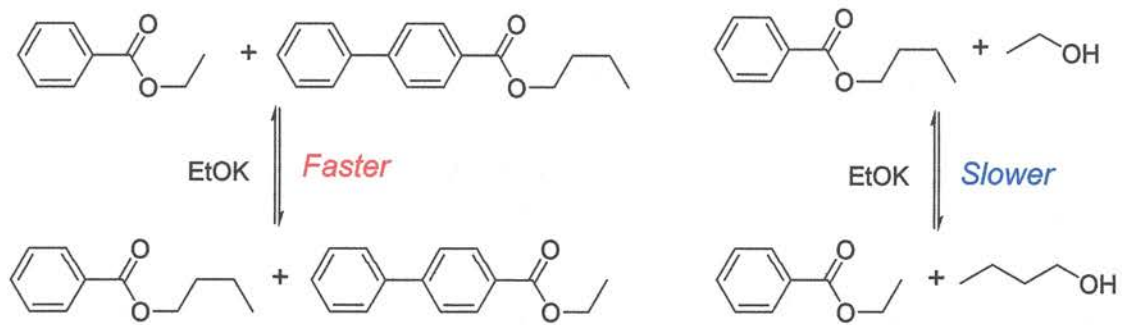
当研究室では、非等モル下重縮合では鎖状ポリマーだけではなく環状オリゴマーが混ざってしまうことから、等モル下重縮合もしくは異常な非等モル下重縮合で得られた動的共有結合を含む環状ポリマーに対して、同一動的共有結合を含む低分子化合物との交換反応を行い、高純度のテレケリックポリマーの合成を検討してきた。

行川は、炭素-炭素二重結合を含むジオールとトリホスゲンから合成した環状ポリカーボネートとアルケン部位を有する交換反応剤 (ExR) とのメタセシス交換反応を行い、ExR 由来の末端を有する直鎖ポリカーボネートの合成に成功している (Scheme 1-1)。⁸ さらに、非等モル下鈴木-宮浦カップリングで不飽

和環状ポリエステル (CPEs) を合成し、得られた CPEs とアルケン部位を有する ExR とのメタセシス交換反応を行い、ポリマーの末端制御及び分子量の制御に成功した (Scheme 1-2)。⁹

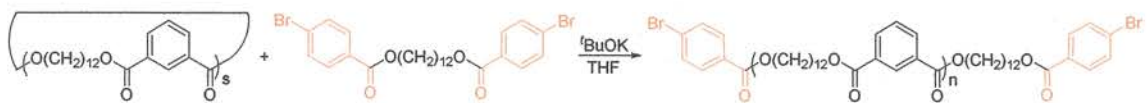


別の交換反応では、小川はカリウムエトキシドを触媒としたエステル-エステル交換反応は、エステル-アルコール間の交換反応よりも速く、室温において 24 秒で平衡に達する事を見出した (Scheme 1-3)。¹⁰



Scheme 1-3

そして、岡林は飽和 CPEs と ExR である対称型ジオールエステルとのエステル-エステル交換反応を行った結果、ExR 由来の末端を持つテレケリックポリマーが得られた (Scheme 1-4)。¹¹



Scheme 1-4

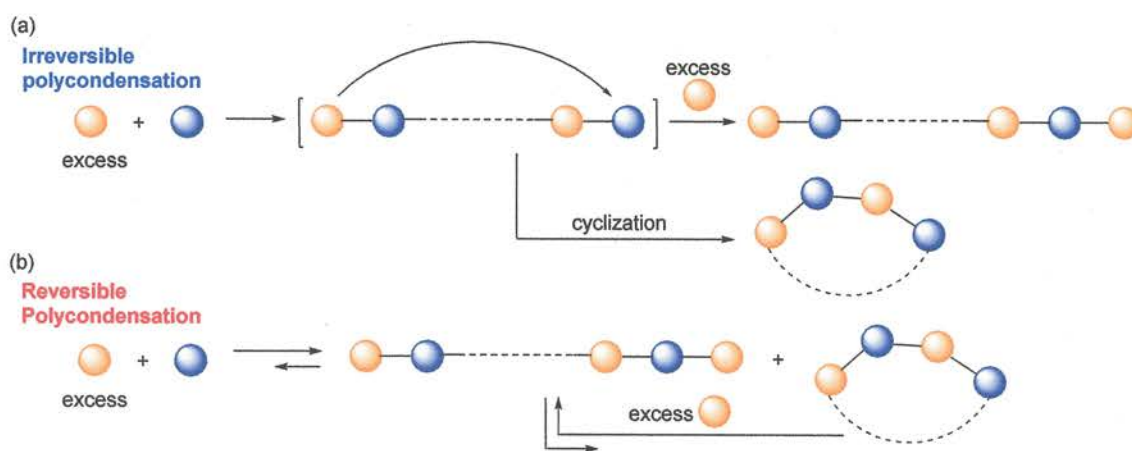
そこで、本研究では、エステル-エステル交換反応を CPEs と ExR によるテレケリックポリマーの合成だけではなく、高分子合成や高分子反応に適応し、その有用性を高めることを目的とした。

まず、エステル-エステル交換反応による対称型ジオールエステルと対称型ジカルボン酸エステルの等モル下重縮合を検討した (Scheme 1-5)。



Scheme 1-5

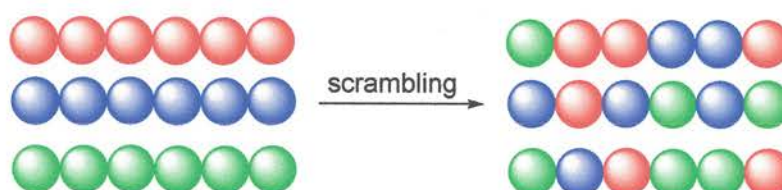
もし、この重縮合が可能であれば、前述のポリエステルと ExR の交換反応によるテレケリックポリマーの合成を非等モル下重縮合によりワンポット反応で行うことが可能である。なぜならば、過剰に用いたモノマーが系中発生した環状ポリマーにも反応し、テレケリックポリマーが得られることが予想されるからである (Scheme 1-6b)。



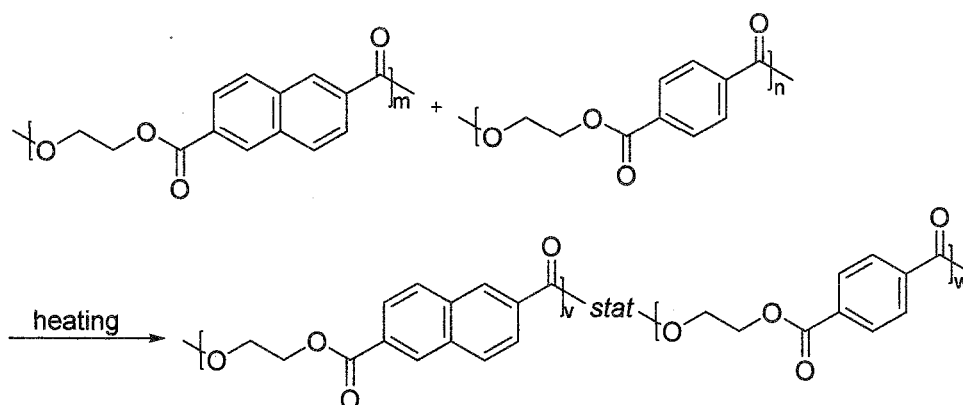
Scheme 1-6

また、エステル結合を有するポリマーに対してもエステル-エステル交換反応が行えるならば、以下のことも期待できる。

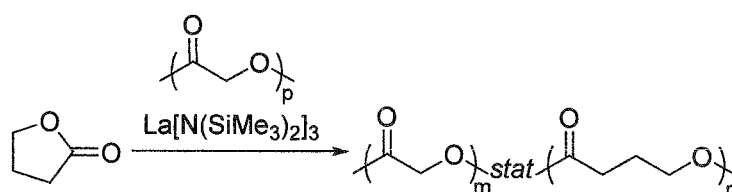
主鎖のエステル結合の交換反応によって、単独重合体からランダム共重合体が合成できる (Scheme 1-7)。ポリエステル間の交換反応は、ポリマー同士を混ぜて高温下、触媒を添加して行った例や、ポリマー存在下での開環重合を行った例が報告されている (Scheme 1-8, 9, 10)。¹²⁻¹⁷



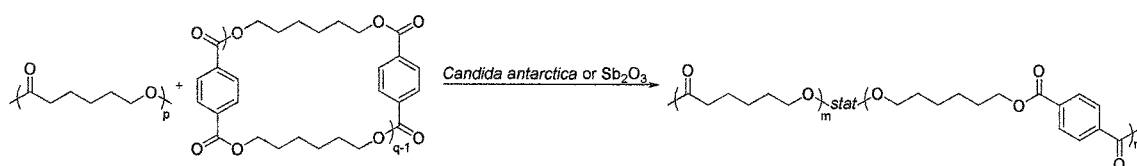
Scheme 1-7



Scheme 1-8



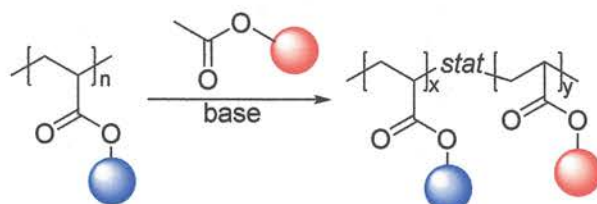
Scheme 1-9



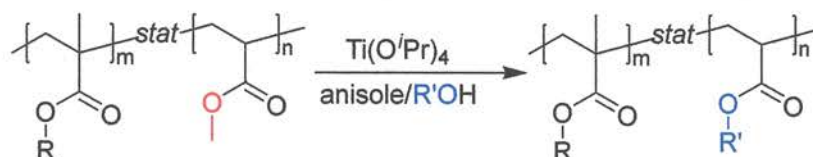
Scheme 1-10

高分子側鎖のエステル部位と低分子エステルもしくは高分子のエステル部位との交換反応を行うと、機能団の導入や単独重合から共重合体の合成が可能である (Scheme 1-11)。エステル-アルコール交換反応は、いくつか報告されている。ポリアクリル酸メチル (PMA) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) との共

重合体と低分子アルコールのエステル-アルコール交換反応を行うと、PMA のメチルエステル部位にアルコールが選択的に反応する (Scheme 1-12)。¹⁸⁻²²

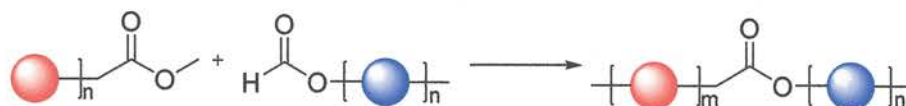


Scheme 1-11



Scheme 1-12

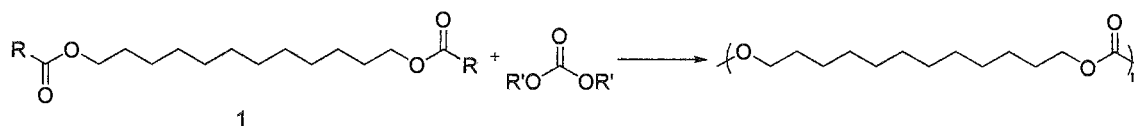
高分子末端のエステル結合同士の交換反応では、ブロック共重合体が合成できる (Scheme 1-13)。また、ポリマー側鎖のエステル部位との交換反応でグラフトポリマーが合成できる。



Scheme 1-13

さらに、カーボネート結合もエステル結合の一部であることから、エステル-エステル交換反応が適応可能であり、ポリカーボネートの合成も期待できる (Scheme 1-14)。一般的にポリカーボネートの合成方法は三種類ある。1) 環状カ

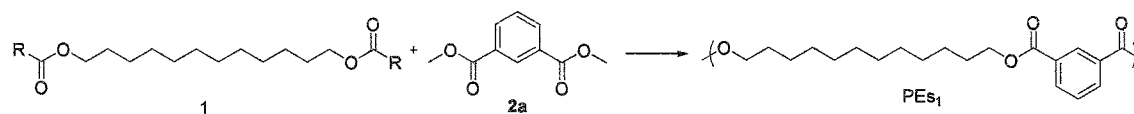
ーボネートの開環重合。塩基によるアニオン重合、Lewis 酸によるカチオン重合、酵素による開環重合がある。²³⁻²⁵ 2) ジオールとジフェニルカーボネートのような活性カーボネートとの重縮合。3) ジオールとホスゲンまたはトリホスゲンとの重縮合、である。²⁶⁻²⁹ 3) の方法で用いるホスゲン（トリホスゲンからも発生する）は、致死性のガスであり、また、気体であるため溶存ホスゲンのモルバランスの調整が困難である。^{30, 31} 一方、エステル-エステル交換反応によるポリカーボネートの合成は、モノマーのモルバランスの調整が簡単であり、毒性化合物を扱う必要がない長所を持っている。



Scheme 1-14

以下、各章の概略を述べる。

第二章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルとのエステル-エステル交換反応によるポリエステルの新規合成法について検討した結果を述べる。ドデカンジオールエステル (1) とイソフタル酸ジメチル (2a) のエステル-エステル交換反応による重縮合の脱離成分の除去方法、触媒、ジオールエステルの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討し、高分子量体のポリエステルが得られる条件を見出した (Scheme 1-15)。



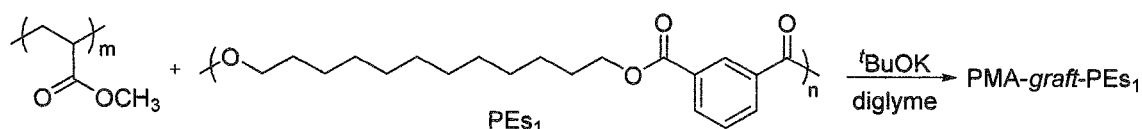
Scheme 1-15

次に、種々のジオールエステル及びジカルボン酸ジメチルを用いてポリエステルを合成した。また、エステル-エステル交換反応による重合の重合機構について検討し、反応開始から 4 分でモノマーの転化率が 90% を超えており、99% を超えた時点から環状ポリマーが生成することを明らかにした。最後に、ポリエステル間の交換反応を検討し、仕込みに応じた共重合体を得た。

第三章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルとのエステル-エステル交換反応による非等モル下重縮合において鎖状ポリマーの高純度化を検討した結果について述べる。ジオールエステル過剰下及びジカルボン酸エステル過剰下の時、それぞれの両末端を有するテレケリックポリマーが得られた。一方、同じモル比でジオールとジカルボン酸ジクロリドとの不可逆的非等モル下重縮合を行うと、環状ポリマーが混ざることがわかり、非等モル下重縮合によってテレケリックポリマーだけを合成するには、平衡重合が有効であることを明らかにした。また、ジオールエステルとイソフタル酸ジエステルの等モル下平衡重縮合に ExR を添加したテレケリックポリマーの合成を検討した結果、ExR 由来の末端を有するテレケリックポリマーが得られた。また、ポリエチレングリコール (PEG) を有するジカルボン酸エステル macro-ExR でも、PEG-*b*-ポリエステル-*b*-PEG トリブロック共重合体を得ることができた。

第四章では、PMA とエステルとのエステル-エステル交換反応による PMA の側鎖官能基化を検討した結果について述べる。PMA とギ酸ベンジルのエステル-エステル交換反応による触媒量、交換反応剤 (ExR) の当量を検討し、定量的にベンジルエステルに変換できた。次に、PMA と PE_{S1} のポリマー同士の交

換反応では、PMA 過剰下、及び PEs₁ 過剰下のどちらの条件においてもグラフ
ト共重合体が得られた (Scheme 1-16)。



Scheme 1-16

第五章では、エステル-エステル交換反応を用いたジオールエステルとジアルキルカーボネートの重縮合によるポリカーボネートの合成を検討した結果について述べる。この重縮合において、ジアルキルカーボネートの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討し、高分子量体ポリカーボネートを得ることができた。また、このポリカーボネート合成法において PEs を添加すると、PEs の仕込み比に対応したポリカーボネートとポリエステルとの共重合体が得られた。

第六章では、本研究を総括した後の展望を述べる。

引用文献

1. A. Hirao, R. Goseki and T. Ishizone, *Macromolecules*, 2014, **47**, 1883-1905.
2. S. Aoshima and S. Kanaoka, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5245-5287.
3. K. Satoh and M. Kamigaito, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5120-5156.
4. N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer and J. L. Hedrick, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5813-5840.
5. T. Yokozawa and Y. Ohta, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1950-1968.
6. H. R. Kricheldorf and G. Schwarz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, **24**, 359-381.
7. H. R. Kricheldorf, M. G. Zolotukhin and J. Cárdenas, *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 1814-1832.

8. T. Namekawa, R. Okabayashi, Y. Ohta and T. Yokozawa, *SPSJ International Polymer Conference*, 2016, **11**, 16P-G11-081a.
9. T. Namekawa, Y. Ohta and T. Yokozawa, *Polym. Prepr. Jpn*, 2017, **67** (1), 2Pa033.
10. T. Katoh, Y. Ogawa, Y. Ohta and T. Yokozawa, *J. Polym. Sci.*, 2021, **59**, 787-797.
11. R. Okabayashi, Y. Ohta and T. Yokozawa, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 4973-4979.
12. W. G. Kampert and B. B. Sauer, *Polymer*, 2001, **42**, 8703-8714.
13. X. Liu, M. Hong, L. Falivene, L. Cavallo and E. Y. X. Chen, *Macromolecules*, 2019, **52**, 4570-4578.
14. N. González-Vidal, A. Martínez de Ilarduya, V. Herrera and S. Muñoz-Guerra, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4136-4146.
15. N. González-Vidal, A. Martínez de Ilarduya and S. Muñoz-Guerra, *Eur. Polym. J.*, 2010, **46**, 792-803.
16. C. Ciulik, M. Safari, A. Martínez de Ilarduya, J. C. Morales-Huerta, A. Iturrospe, A. Arbe, A. J. Müller and S. Muñoz-Guerra, *Eur. Polym. J.*, 2017, **95**, 795-808.
17. J. C. Morales-Huerta, A. Martínez de Ilarduya and S. Muñoz-Guerra, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2018, **56**, 290-299.
18. C. Fleischmann, A. Anastasaki, W. R. Gutekunst, A. J. McGrath, P. D. Hustad, P. G. Clark, D. S. Laitar and C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, **55**, 1566-1574.
19. J. G. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, **55**, 2554-2560.
20. C. P. Easterling, T. Kubo, Zachary M. Orr, G. E. Fanucci and B. S. Sumerlin, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 7705-7709.
21. D. Ito, Y. Ogura, M. Sawamoto and T. Terashima, *ACS Macro Lett.*, 2018, **7**, 997-1002.
22. Y. Ogura, T. Terashima and M. Sawamoto, *ACS Macro Lett.*, 2013, **2**, 985-989.
23. W. Yu, E. Maynard, V. Chiaradia, M. C. Arno and A. P. Dove, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 10865-10907.
24. J. Feng, R.-X. Zhuo and X.-Z. Zhang, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 211-236.
25. S. Paul, Y. Zhu, C. Romain, R. Brooks, P. K. Saini and C. K. Williams, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6459-6479.
26. O. Haba, I. Itakura, M. Ueda and S. Kuze, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1999, **37**, 2087-2093.
27. W. Zhu, X. Huang, C. Li, Y. Xiao, D. Zhang and G. Guan, *Polym. Int.*, 2011, **60**, 1060-1067.

28. Z. Wang, X. Yang, S. Liu, J. Hu, H. Zhang and G. Wang, *RSC Advances*, 2015, **5**, 87311-87319.
29. B. A. Sweileh, Y. M. Al-Hiari, M. H. Kailani and H. A. Mohammad, *Molecules*, 2010, **15**, 3661-3682.
30. H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz and C.-L. Schultz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 803-808.
31. H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz and C.-L. Schultz, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1742-1748.

第二章

エステル-エステル交換反応を用いた

ジオールエステルとジカルボン酸エステルの重合による

ポリエステル合成

第一節 はじめに

当研究室の小川は二種類の低分子モノエステル間におけるエステル-エステル交換反応を触媒量のアルコキシドを用いて検討した結果、室温でも平衡に達する時間が 20 秒と速いことを明らかにした。そこで本章ではジカルボン酸エステルとジオールエステルとのエステル-エステル交換反応によってポリエステルを合成することを目的とした。

鍵となるのは、平衡反応で生成した低分子エステルをいかに反応系から除去してポリエステル生成に平衡を傾けるかである。そこで、脱離成分である低分子エステルの除去方法、触媒、ジカルボン酸エステルとジオールエステルのエステルの種類、溶媒、及びモノマーの濃度について検討した。次に、種々の骨格のジオールエステルとジカルボン酸エステルによる重縮合が進行するかを明らかにし、エステル-エステル交換反応を用いた重縮合の一般性を明らかにする。

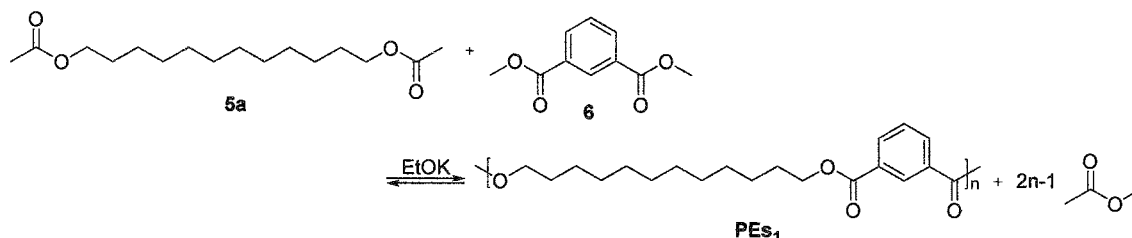
また、重合条件の検討には小川が低分子エステルとのエステル交換反応に用いていた環状ポリエステルを 1,12-ドデカンジオールエステル (5) とイソフタル酸ジエステルから合成することにした。

第二節 重合の条件検討

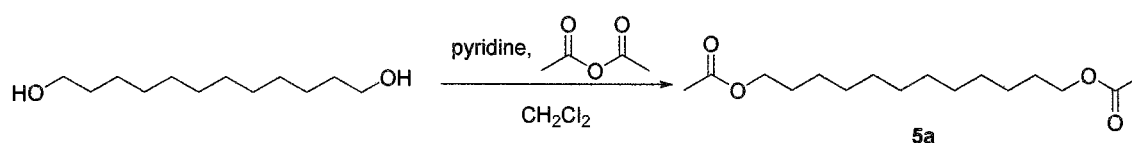
2-2-1 触媒の検討

脱離成分エステルは、沸点が低いと除去が容易である。そこでジカルボン酸をイソフタル酸ジメチルエステル (6)、ジオールを酢酸エステルとして、酢酸メチル (bp = 57.0 °C) を除去する重合系を小川が用いたカリウムエトキシドを用

いてまず検討することにした (Scheme 2-2-1)。ジオールの酢酸エステル **5a** は、無水酢酸をピリジン存在下で反応させて合成した (Scheme 2-2-2)。¹



Scheme 2-2-1



Scheme 2-2-2

まず、脱離成分である酢酸メチルをより除去しやすくするため、モノマーとポリエステルが溶解する有機溶媒を用い、酢酸メチルをこれと共沸させて除去する方法を検討した。温度を 60°C に変更して、10 分毎に THF を加えながら共沸を行い、これまでと同様に後処理を行い、**PEs₁** を粗収率 80%, $M_n = 1090$, $M_w/M_n = 1.56$ で得た (Table 2-2-1. Entry 1)。

カリウムエトキシドを用いた重縮合では解重合が速いことから高分子量が得られなかったのならば、異なる触媒を用いる事で分子量を上げられると考えた。次に、小川がカリウムエトキシドの比較対象としていたカリウム *tert*-ブトキシドを用いて同様に重縮合した結果、分子量は $M_n = 5830$, $M_w/M_n = 1.11$ まで上昇した (Entry 2)。


次に、アルコキシドの金属の種類の違いを検討した。リチウムエトキシドを用いて同様に重縮合を行った結果、 $M_n = 1860$, $M_w/M_n = 1.42$ であった。これは、リチウムエトキシドの加えた量のすべてが溶解せず、部分的に残っていたため

と考え、リチウムエトキシドを THF に溶解させてから、重縮合の系中に加えて、同様に THF による共沸を行った。その結果、 $M_n = 5530$, $M_w/M_n = 1.08$ であった (Entry 3)。この事からエトキシド塩の溶解性によって得られるポリエステルの子量が増える事がわかった。

次に、Jitonnom らが ϵ -カプロラク톤の重合に用いていたアルミニウムアルコキシドの中で、高分子量体を得ていた二つの触媒を用いてエステル-エステル交換反応を検討した。 $^2\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ と $\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ を用いて、それぞれ同様に重縮合を行った結果、GPC からポリマーが生成していないことが分かった (Entry 4-5)。さらにラク톤の開環重合の触媒として用いられている N-ヘテロカルベン (NHC) 触媒でも試みたが、重合は進行しなかった (Entry 6)。³

従って、収率と分子量の点でカリウム *tert*-ブトキシドが最適である事が明らかになった (Table 2-2-1 Entry 2, Figure 2-2-1)。

Table 2-2-1. Ester-ester exchange reaction by various catalyst^{a)}

Entry	Catalyst	Temp. (°C)	Solvent	$M_n^b)$	$M_w/M_n^b)$	Yield (%) ^{c)}
1	EtOK	60	THF	1090 ^{d)}	1.56 ^{d)}	80 ^{d)}
2	^t BuOK	60	THF	5830	1.11	45
3	EtOLi	60	THF	5530	1.08	12
4	$\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	rt	THF	-e)	-e)	-e)
5	$\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$	rt	THF	-e)	-e)	-e)
6		70	bulk	-e)	-e)	-e)

a) Polycondensation of **5a** and **6** was carried out in the presence of 5 mol% of catalyst in solvent under reduced pressure (90-100 Torr). b) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). c) Isolated yield. d) Crude product. e) Polymer was not obtained.

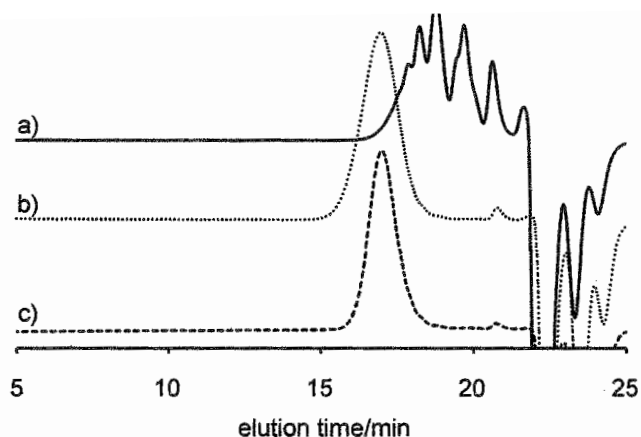
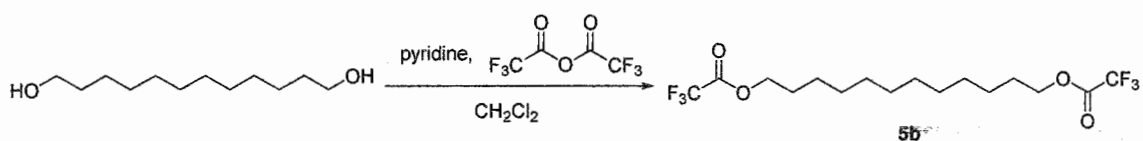


Figure 2-2-1. GPC elution curves of polyesters obtained by the polymerization of **5a** and **6** with catalyst in THF at 60 °C: (a) entry 1, $M_n = 1090$, $M_w/M_n = 1.56$, (b) entry 2, $M_n = 5830$, $M_w/M_n = 1.11$, (c) entry 3, $M_n = 5530$, $M_w/M_n = 1.08$.

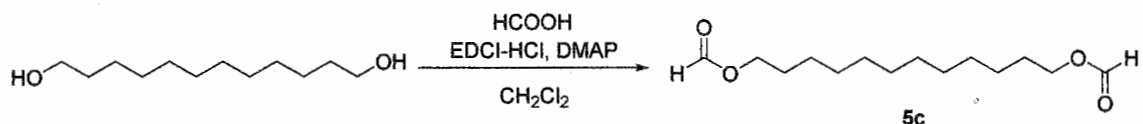
2-2-2 ジオールエステルの検討

次に、1,12-ドデカンジオールエステルの種類を検討した。すなわち、ポリエステルのはずれは変わらないが脱離成分が変わり、さらにジオールエステル部位の反応性が変わるので、さらに高分子量のポリマーが得られる可能性がある。検討したのは、トリフルオロ酢酸エステルとギ酸エステルであり、前述で得られた酢酸エステルの場合と比較する。

酢酸エステル **5a** と同様に無水トリフルオロ酢酸とピリジンを用いて 1,12-ドデカンジオールトリフルオロアセテート (**5b**) を収率 79% で得た (Scheme 2-2-3)。また、脱水縮合剤である 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (EDCI·HCl) と 4-(ジメチルアミノ)ピリジン (DMAP) を用いて 1,12-ドデカンジオールフォルメート (**5c**) を収率 93% で得た (Scheme 2-2-4)。



Scheme 2-2-3



Scheme 2-2-4

5b と **6** の重縮合を THF 共沸下で行い、 $M_n = 1000$, $M_w/M_n = 1.31$ のポリエステルを得た (Table 2-2-2, Entry 2)。酢酸エステルよりもトリフルオロ酢酸エステルはアルコキシドによる求核反応が起こりやすいため、分子量が向上する事を期待したが、酢酸エステルの場合 (Entry 1) の 1/5 程度であった。この原因として、トリフルオロ酢酸エステルは、酢酸エステルよりもアルコキシドとの反応性は向上したが、脱離成分のトリフルオロ酢酸メチルとの反応性も向上したために、酢酸エステルの時よりも重縮合の平衡を偏らせる事が困難になったことが考えられる。

同様に **5c** でも重縮合を行った結果、 $M_n = 7240$, $M_w/M_n = 1.49$ であった (Entry 3)。酢酸エステルの時の 1.2 倍程の分子量である。ギ酸エステルの反応性がトリフルオロ酢酸エステルより低く、また脱離成分のギ酸メチルの沸点が酢酸メチル及びトリフルオロ酢酸メチルよりも低いため、高分子量体が得られたと説明できる。従って、ギ酸エステルが最適であると判断した (Table 2-2-2, Figure 2-2-2)。

Table 2-2-2. Reactivity of diester^{a)}

Entry	Diester	$M_n^{b)}$	$M_w/M_n^{b)}$	Yield (%)
1	5a	5830	1.11	45
2	5b	1000 ^{c)}	1.31 ^{c)}	130 ^{c)}
3	5c	7240	1.49	93

a) Polycondensation of diester **5** and **6** was carried out in the presence of 5 mol% of *t*BuOK in THF under reduced pressure (90-100 Torr) in 60 °C. b) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). c) Crude product.

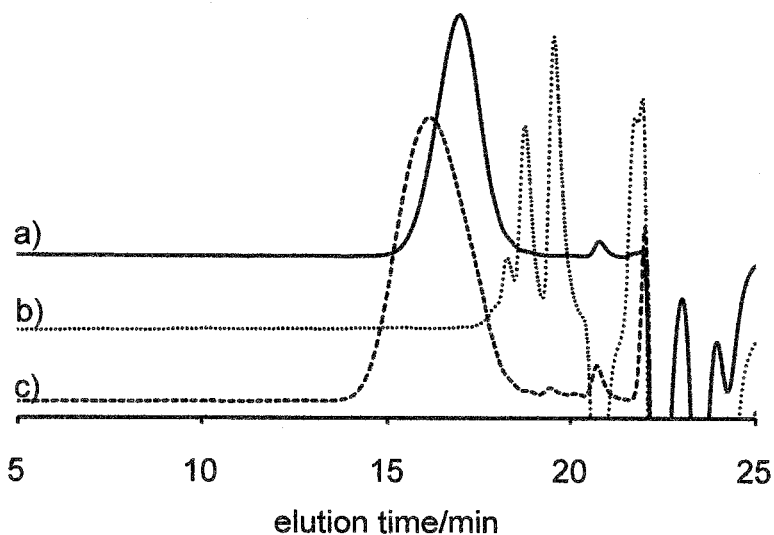


Figure 2-2-2. GPC elution curves of polyesters obtained by the polymerization of diester and **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide: (a) entry 1, $M_n = 5830$, $M_w/M_n = 1.11$, (b) entry 2, $M_n = 1000$, $M_w/M_n = 1.31$, (c) entry 3, $M_n = 7240$, $M_w/M_n = 1.49$.

2-2-3 反応溶媒の検討

次に反応溶媒の検討を行った。上記までは bulk 条件または THF 中でしか検討しておらず、さらに温度を上げるには THF 条件下では不可能である。一方、重合反応の平衡を偏らせるために脱離成分を除くには、重縮合の系中を減圧も

しくは蒸留条件下にしなければならない。そこで、THF よりも沸点が高くポリエステル重合にも用いられるトルエンを選択した。**5c** と **6** の重縮合を 70 °C、90 Torr で重縮合を行った。その後、メタノールに沈殿させて精製し、 $M_n = 11100$, $M_w/M_n = 1.63$ のポリエステルが得られた (Table 2-2-3, Entry 2)。トルエンは極性が低く、脱離成分のギ酸メチルとの分子間相互作用が乏しいために、THF の時よりも効率よく留去が出来て、高分子量体が得られたと思われる。

次に塩基性条件下で用いられる極性の高い DMAc を選択した。**5c** と **6** の重縮合を 110 °C、90 Torr で重縮合を行った。その後、メタノールを用いて沈殿精製を行い、 $M_n = 6060$, $M_w/M_n = 1.40$ のポリマーを得た (Entry 3)。DMAc はトルエンとは逆に極性が高いために、脱離成分のギ酸エステルとの相互作用が強いため、ギ酸メチルが効率よく留去できなかったものと思われる。

最後に、沸点がより高く、アミド結合よりも極性の低いエーテル結合を有するジエチレングリコールジメチルエーテル (diglyme) を用いて同様に重縮合を行った。メタノールを用いて沈殿精製を行って得られたポリエステルは、 $M_n = 27800$, $M_w/M_n = 2.01$ であった (Entry 4)。また、このポリマーの末端を MALDI-TOF MS で解析すると、環状ポリマーと両末端がアルコールのポリマーが観測された (Figure 2-2-4)。よってエステル-エステル交換反応は極性が高い DMAc より極性の低いトルエンや diglyme がよく、溶媒は diglyme が最適と判断した (Table 2-2-3, Figure 2-2-3)。

Table 2-2-3. Exchange reaction in various solvent^{a)}

Entry	Temp. (°C)	Solvent	$M_n^b)$	$M_w/M_n^b)$	Yield (%)
1	60	THF	7240	1.49	93
2	70	toluene	11100	1.63	74
3	110	DMAc	6060	1.40	76
4	125	diglyme	27800	2.01	60

a) Polycondensation of **5c** and **6** was carried out in the presence of 5 mol% of *t*BuOK in solvent under reduced pressure (90-100 Torr). b) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). c) Isolated yield.

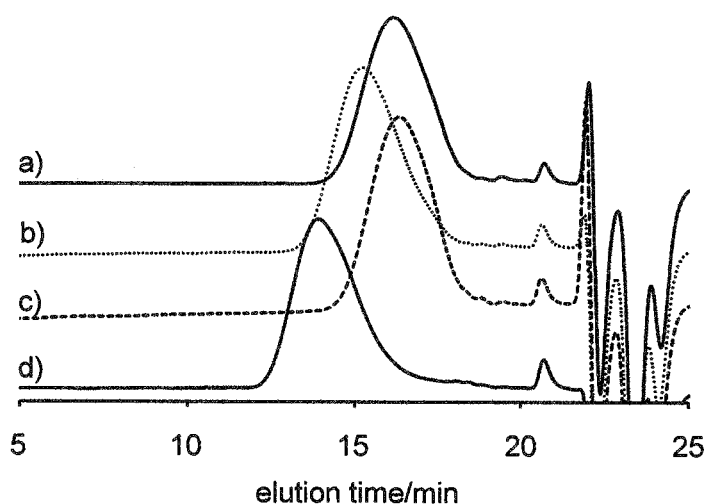


Figure 2-2-3. GPC elution curves of polyesters obtained by the polymerization of **5c** and **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in (a) THF on 60 °C, (b) toluene on 70 °C (c) DMAc on 110 °C (d) diglyme on 125 °C: (a) entry 1, $M_n = 7240$, $M_w/M_n = 1.49$, (b) entry 2, $M_n = 11000$, $M_w/M_n = 1.63$, (c) entry 3, $M_n = 6060$, $M_w/M_n = 1.40$, (d) entry 4, $M_n = 27800$, $M_w/M_n = 2.01$.

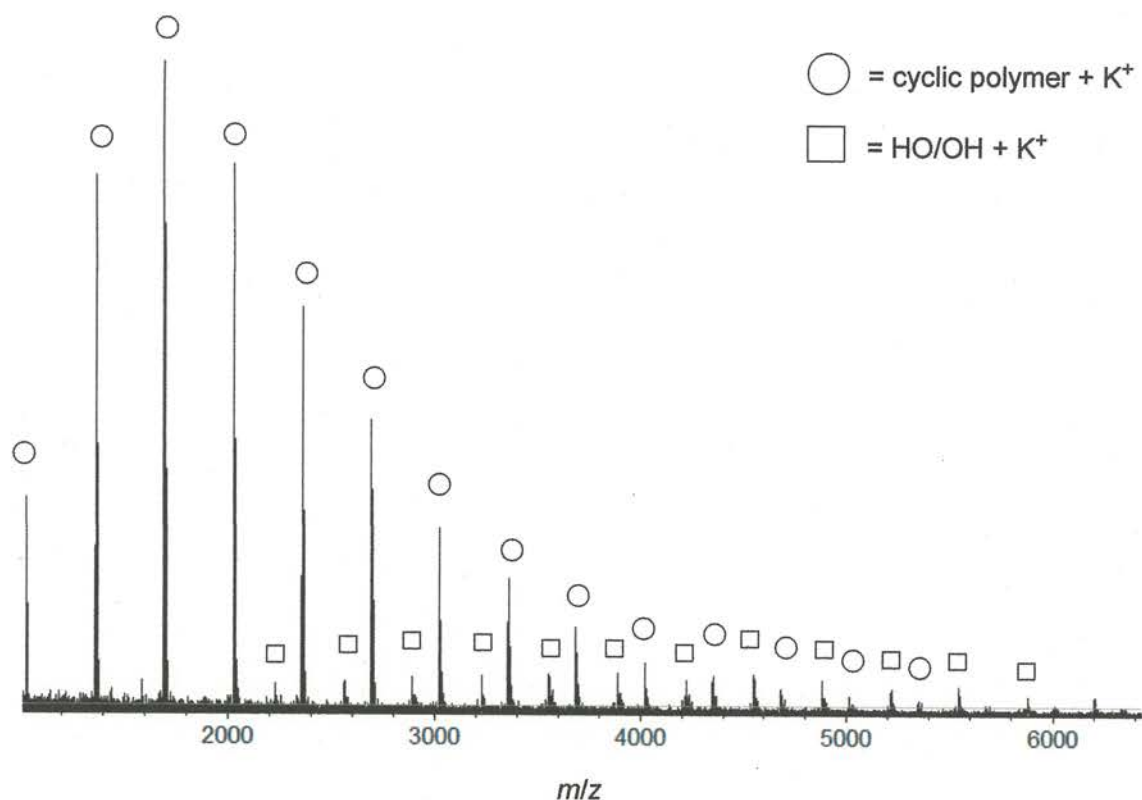


Figure 2-2-4. MALDI-TOF mass spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **5c** and **6** with 5mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 125 °C (Table 2-2-2 entry 4).

2-2-4 モノマー濃度の検討

上記までは、 $[\text{diol ester}]_0 = 0.6 \text{ mol/L}$ で重縮合を行っていた。そのため濃度を変えて重合した。

まず 2 倍の濃度 ($[\mathbf{5c}] = 1.2 \text{ mol/L}$) で diglyme 中で同様に重縮合を行い、後処理し、メタノールを用いて沈殿精製を行った結果、 $M_n = 19100$, $M_w/M_n = 1.60$ であった。一方、濃度を 0.5 倍 ($[\mathbf{5c}] = 0.3 \text{ mol/L}$) にして同様に重合を行った結果、 $M_n = 13000$, $M_w/M_n = 1.56$ であった。従って、 0.6 mol/L が最適であった (Figure 2-2-5)。

Table 2-2-4. Investigation of concentration^{a)}

Entry	Mol/L	M_n ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}	Yield (%) ^{c)}
1	1.20	19100	1.60	71
2	0.60	27800	2.01	60
3	0.30	15000	1.56	26

a) Polycondensation of **5c** and **6** was carried out in the presence of 5 mol% of *t*BuOK in diglyme ($[\mathbf{5c}] = [\text{dimethyl isophthalate}] = [\text{mol/L}]$) on 125 °C under reduced pressure (90-100 Torr). b) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). c) Isolated yield.

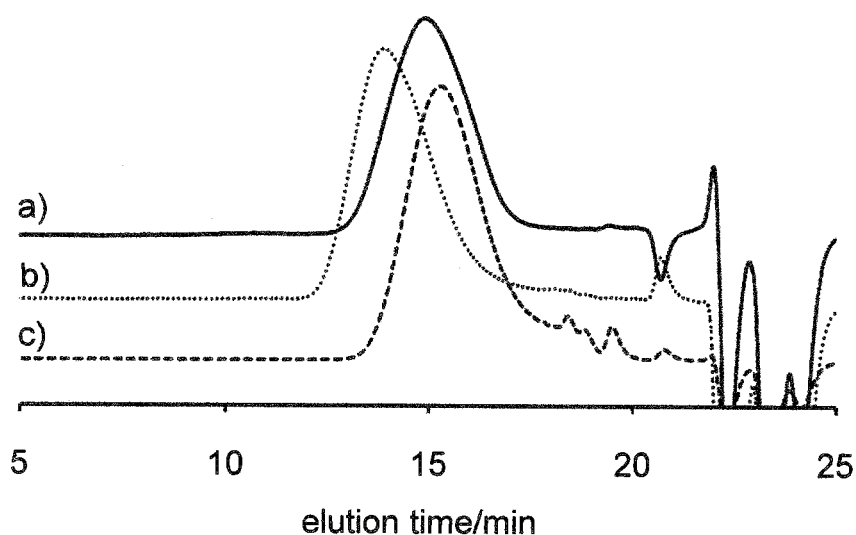


Figure 2-2-5. GPC elution curves of polyesters obtained by the polymerization of **5c** and **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 125 °C; (a) $[\mathbf{5c}] = [\text{dimethyl isophthalate}] = 1.20 \text{ M}$, (b) $[\mathbf{3}] = [\text{dimethyl isophthalate}] = 0.60 \text{ M}$, (c) $[\mathbf{5c}] = [\text{dimethyl isophthalate}] = 0.30 \text{ M}$: (a) entry 1, $M_n = 1910$, $M_w/M_n = 1.60$, (b) entry 2, $M_n = 27800$, $M_w/M_n = 2.01$, (c) entry 3, $M_n = 13000$, $M_w/M_n = 1.56$.

以上、エステル-エステル交換反応の条件を検討した結果、触媒はカリウム *tert*-ブトキシド、ジオールエステルはギ酸エステル、溶媒は diglyme、モノマー濃度は 0.6 mol/L が最適であることを見出した。

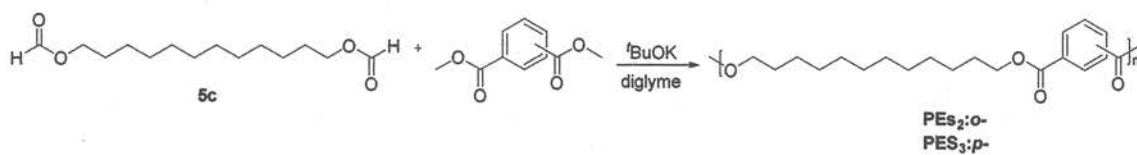
第三節 様々な構造を有するモノマーの重縮合

第二節では、主鎖骨格を一定にしてエステル-エステル交換反応を用いた重縮合を検討した。第三節では、主鎖骨格を変化させてエステル-エステル交換による重縮合の一般性を調べた。まずはジカルボン酸ジメチルについて検討した。

2-3-1 3 と種々のジカルボン酸ジメチルとの重縮合

まず、イソフタル酸ジメチル (6) の構造異性体であるフタル酸ジメチル (7) 及び テレフタル酸ジメチル (8) を選択した (Scheme 2-3-1)。3 とフタル酸ジメチルの重縮合は、カリウム *tert*-ブトキシド存在下、減圧加熱下で行った。メタノールを用いて沈殿精製を行った結果、PEs₂ を $M_n = 15300$, $M_w/M_n = 1.77$ で得た。PEs₂ の末端を MALDI-TOF MS で観測してみると、すべて環状ポリマーであった (Fig. 2-3-1)。

同様にテレフタル酸ジメチルで重縮合を行った結果、PEs₃ を $M_n = 27800$, $M_w/M_n = 2.01$ で得た。PEs₃ の末端を MALDI-TOF MS で観測してみると、低分子量域は環状ポリマーであり、高分子量域は MeO/OMe + K⁺ 末端であった (Fig. 2-3-2)。



Scheme 2-3-1

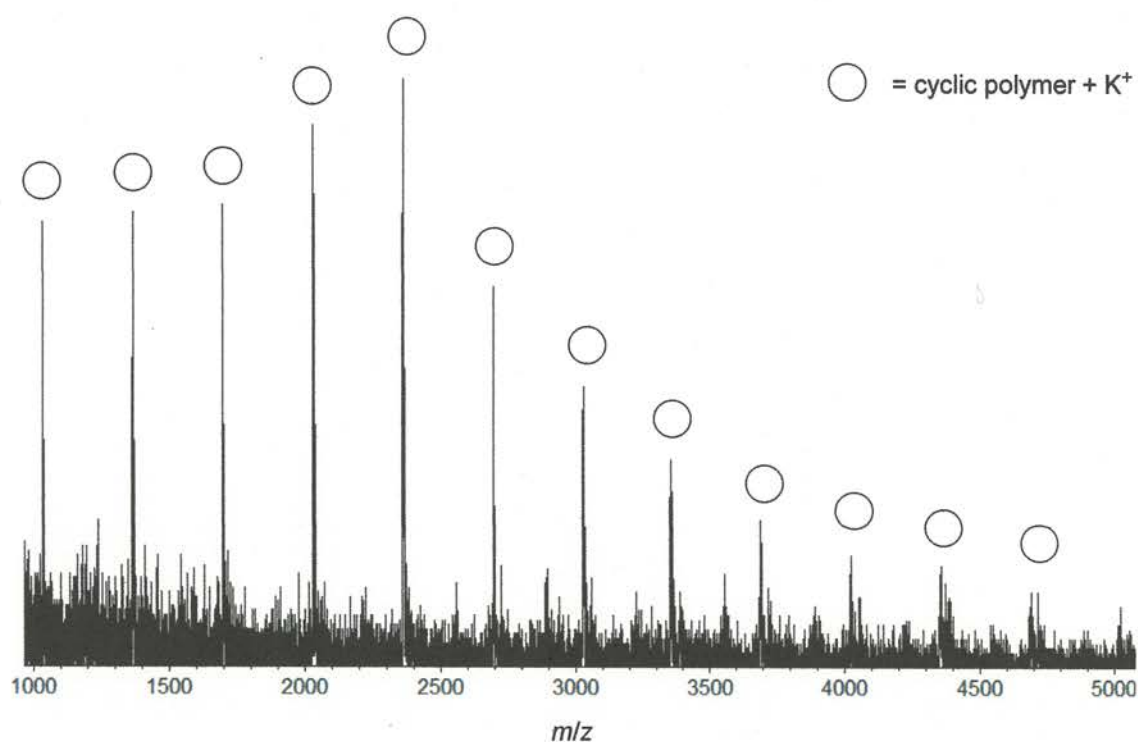


Figure 2-3-1. MALDI-TOF mass spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **5c** and **7** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C.

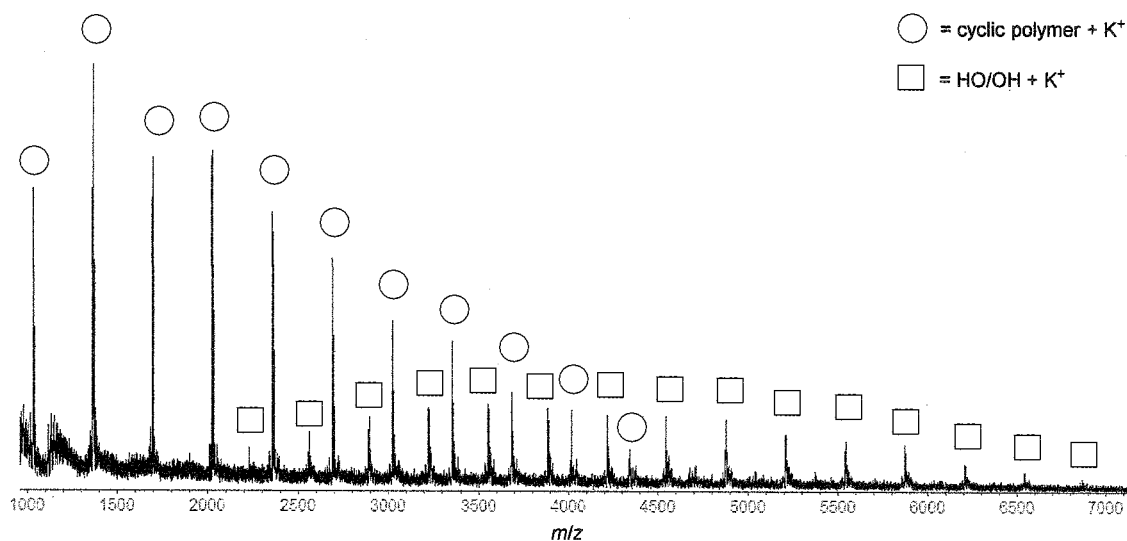
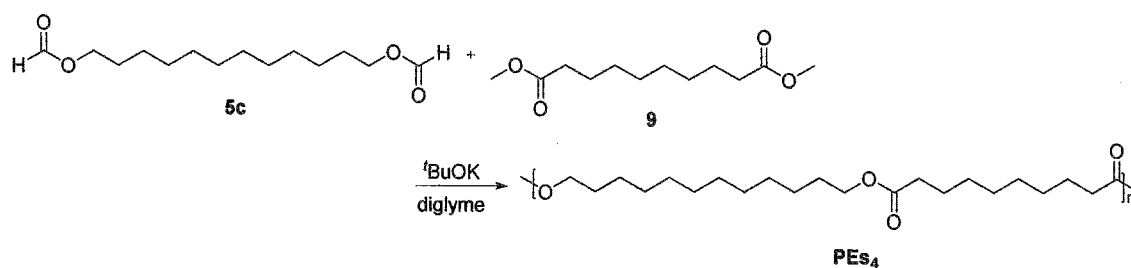


Figure 2-3-2. MALDI-TOF mass spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **5c** and **8** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C.

次に、芳香族ジカルボン酸エステルと比較するため脂肪族ジカルボン酸エステルであるセバシン酸ジメチル (**9**) を用いて同様に重縮合を行った。その結果、 $M_n = 36300$, $M_w/M_n = 2.49$ の **PEs₄** を得た (Scheme 2-3-2)。末端を解析すると、環状ポリマーと HO/OH + K⁺ 末端が観測された (Figure 2-3-3)。



Scheme 2-3-2

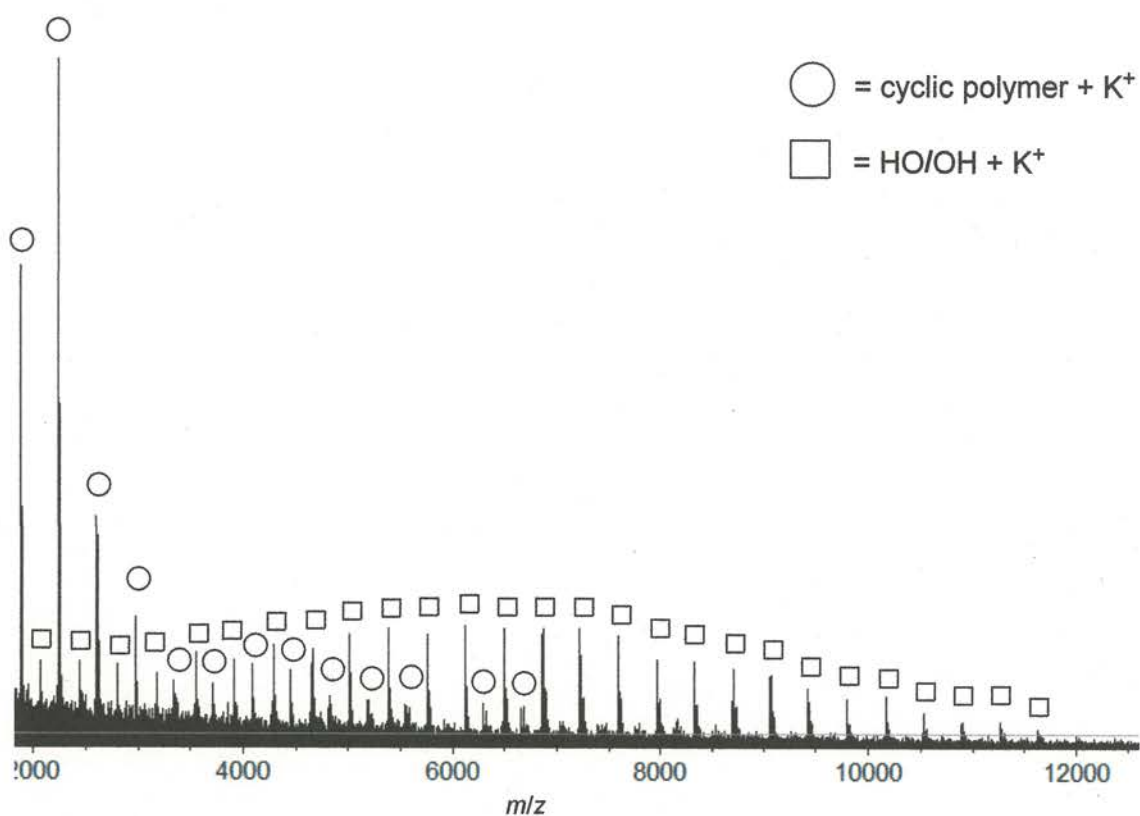
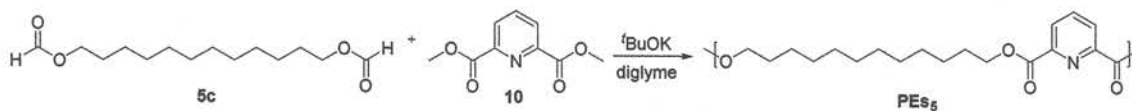


Figure 2-3-3. MALDI-TOF mass spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **5c** and **9** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C.

ポリエステル合成法にジカルボン酸ジクロリドとジオールを用いる重合法がある。しかしながら酸クロリドは塩基性物質と容易に反応するので、アミノ基等を持つジカルボン酸ジクロリドは合成出来ない。そこでピリジンモノマー **10** 及びアミノ基を有するモノマー **11** をジエステルモノマーに選択した。まず、**5c** と **10** の重合を行い、メタノールに滴下して沈殿精製を行った結果、 $M_n = 21700$, $M_w/M_n = 1.81$ の **PEs** が得られた (Scheme 2-3-3)。MALDI-TOF MS では環状ポリマーだけが観測された (Figure 2-3-4)。



Scheme 2-3-3

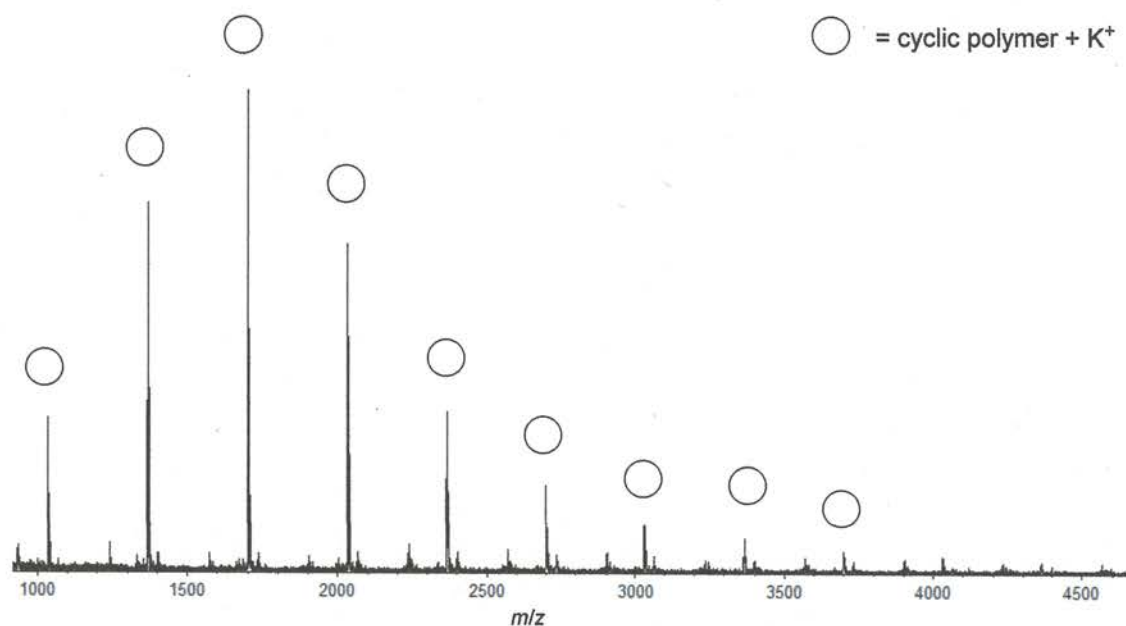
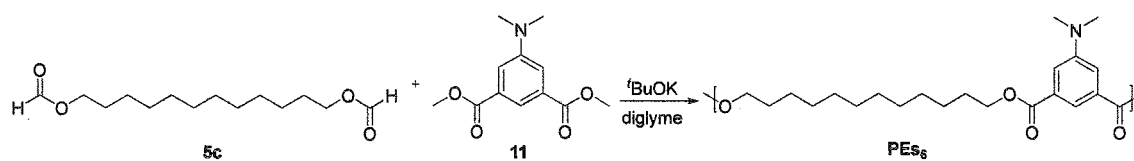


Figure 2-3-4. MALDI-TOF mass spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **5c** and **10** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C.

次に 5-アミノイソフタル酸ジメチルに、炭酸カリウム存在下、ヨードメタンを DMF 中反応させて、**11** を収率 67% で得た。⁴ **5c** との重合を行い、メタノールに滴下して沈殿精製を行った結果、 $M_n = 17200$, $M_w/M_n = 2.39$ の **PE₆** を得た (Scheme 2-3-4)。 **PE₆** の末端を解析すると、環状ポリマーのみが観測された (Figure 2-3-5)。 **10** と **11** とともに高分子量体を得られたため、エステル-エステル交換反応は塩基性官能基を有するモノマーに対して有効であることが明らかになった。



Scheme 2-3-4

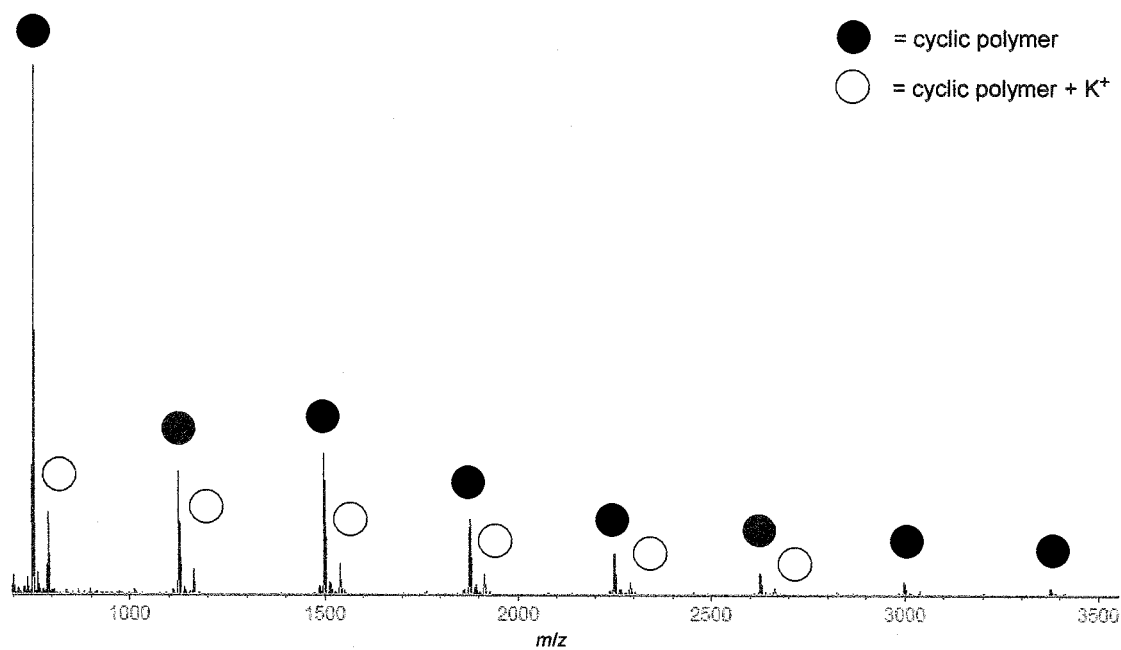
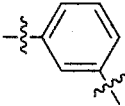
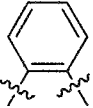
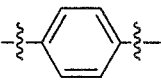
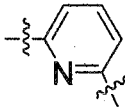
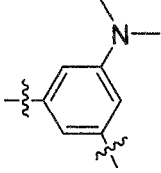


Figure 2-3-5. MALDI-TOF mass spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **5c** and **11** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C.

Table 2-3-1. Polycondensation of **5c** and dimethyl ester^{a)}

Entry	Dimethyl ester	Time (h)	Yield (%) ^{b)}	M_n ^{c)}	M_w/M_n ^{c)}
1	 6	24	60	27800	2.01
2	 7	48	17	15300	1.77
3	 8	19	78	28000 ^{d)}	2.22 ^{d)}
4	$-\text{C}_8\text{H}_{16}-$ 9	14	58	36300	2.49
5	 10	25	77	21700	1.81
6	 11	24	89	17200	2.39

a) Polycondensation of **5c** and dimethyl ester was carried out in the presence of 5 mol% of ^tBuOK in diglyme under reduced pressure (90-100 Torr) at 120 °C. b) Isolated yield. c) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). d) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: CHCl₃).

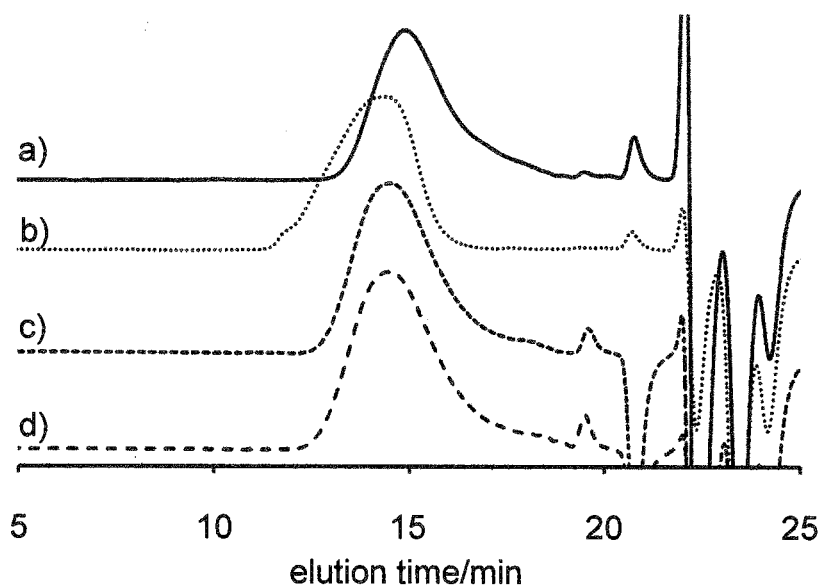


Figure 2-3-1. GPC elution curves of polyesters obtained by the polymerization of **5c** and dimethyl ester with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C (Table 2-3-1); (a) entry 2, $M_n = 15300$, $M_w/M_n = 1.77$, (b) entry 3, $M_n = 36300$, $M_w/M_n = 2.46$, (c) entry 5, $M_n = 21700$, $M_w/M_n = 1.81$, (d) entry 6, $M_n = 17200$, $M_w/M_n = 2.39$.

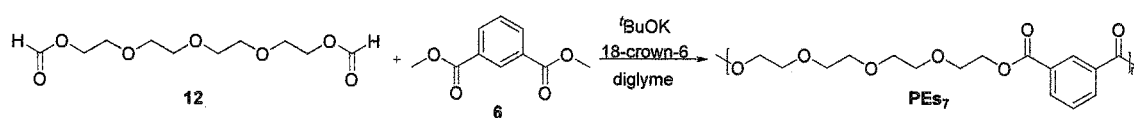
以上、種々のジカルボン酸ジメチルを用いて重合した結果、いずれも分子量 15000 を超えるポリエステルが得られた。また、すべての MALDI-TOF MS では、環状ポリマーが観測された。

2-3-2 種々のジオールエステルを用いた重合

本項では、種々のジオールギ酸エステルを用いて重合を検討した。

まず、アルカンジオールより極性の高いテトラエチレングリコールジオールを EDCI·HCl と DMAP を用いてギ酸エステル化を行った結果、**12** を収率 84% で得た。**12** と **6**、カリウム *tert*-ブトキシドを diglyme に溶かして、減圧加熱下で重合を行った (Scheme 2-3-5)。1 日間攪拌後、反応を止めて後処理後に、

メタノールを用いて沈殿精製を行った結果、 $M_n = 488$, $M_w/M_n = 1.40$ の分子量の低い **PEs₇** を得た。これは **12** が触媒によりアルコキシドを発生した際、カリウム対イオンがテトラエチレングリコール鎖に配位して、アルコキシドがエステル部位へ求核反応しにくいためと考えた。そこで、別途用意したナシフラスコに 18-crown-6 とカリウム *tert*-ブトキシドを diglyme に溶かして、その溶液を **12** と **6** が溶けている diglyme 溶液に加えて重合を行った結果、 $M_n = 9050$, $M_w/M_n = 1.28$ まで分子量は増加した (Table 2-3-2. Entry 1)。**PEs₇** の末端は環状ポリマーと両末端がアルコールのポリマーであった。



Scheme 2-3-5

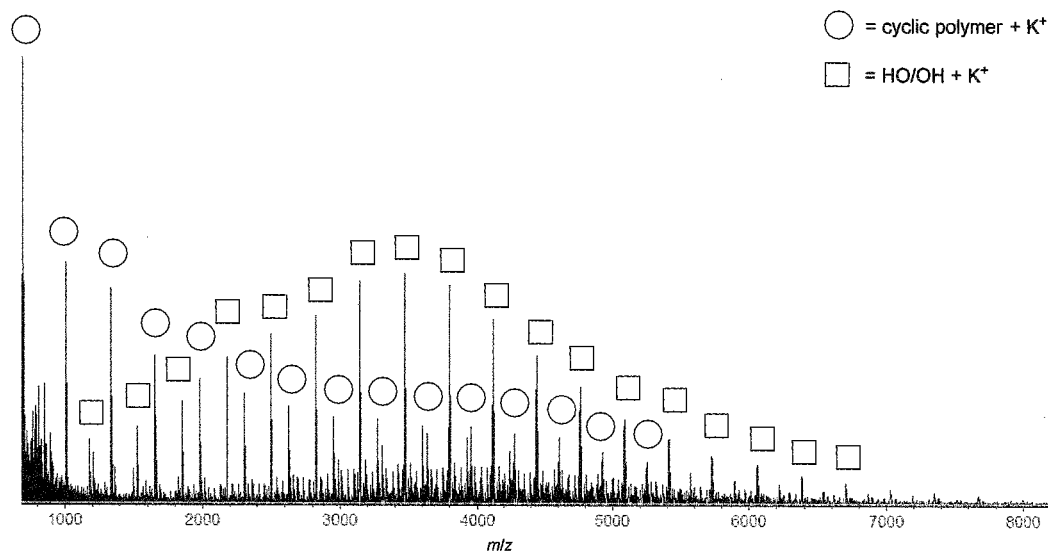
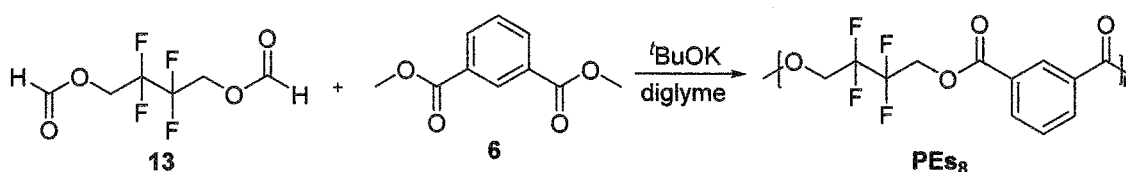


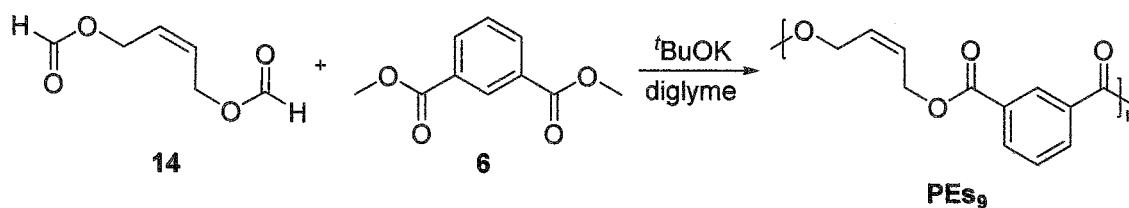
Figure 2-3-6. MALDI-TOF mass spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **12** and **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C

次に、エチレングリコール鎖やアルキル鎖と極性の異なるフッ素含有モノマーを選択した。EDCI・HCl と DMAP を用いて **13** を合成した。**13** と **6** の重合を同様に行った結果、 $M_n = 1030$, $M_w/M_n = 1.27$ の **PEs₈** を得た (Scheme 2-3-6)。低分子量ポリエステルが生成したのは、フッ素の電子吸引性によりアルコキシシドの求核性が低下したためと考えられる。



Scheme 2-3-6

次に、炭素-炭素二重結合を含むモノマーとして *cis*-2-ブテンジオールを選択した。EDCI・HCl と DMAP を用いてギ酸エステル **14** を合成した。**14** と **6** の重合を同様に行った結果、 $M_n = 672$, $M_w/M_n = 1.25$ の **PEs₉** を得た (Scheme 2-3-7)。MALDI-TOF MS で末端を解析した (Figure 2-3-7)。主要ピークはイソフタル酸メチル/メチルエステル末端であり、ギ酸エステル/*cis*-2-ブテンジオールギ酸エステル末端が小さいピークとして観測されたが、環状ポリマーのピークは観測されなかった。前述の高分子量体で得られたポリエステルは、ジオールエステルがシスオレフィンであり、ギ酸エステル部位への立体障害があるために反応速度が遅い事が考えられる。



Scheme 2-3-7

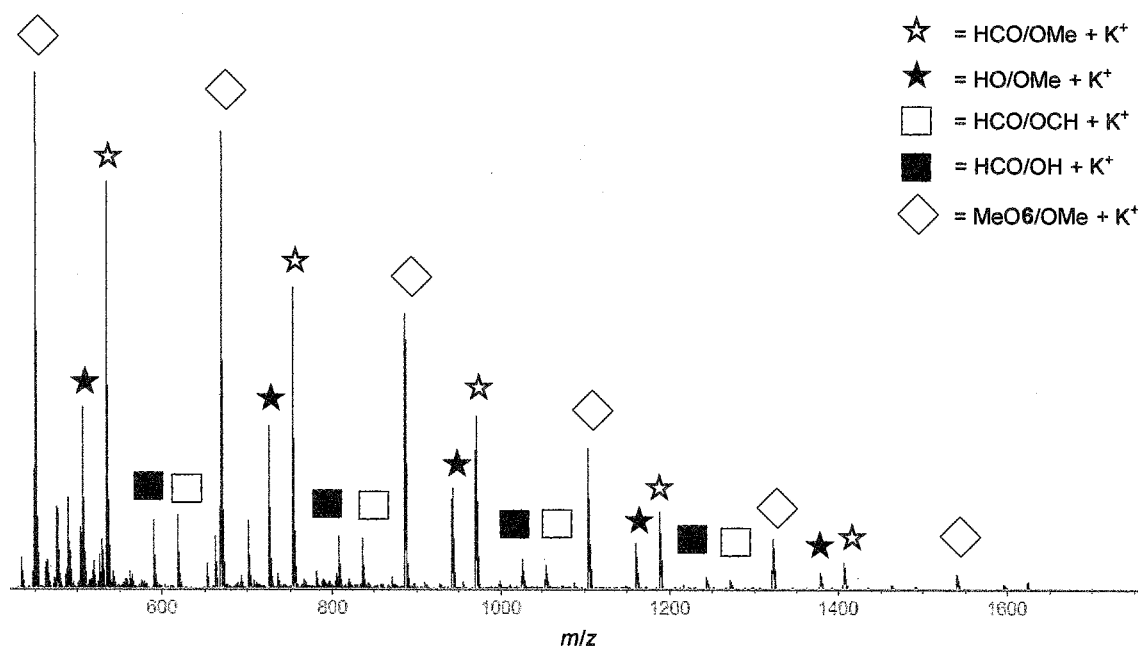
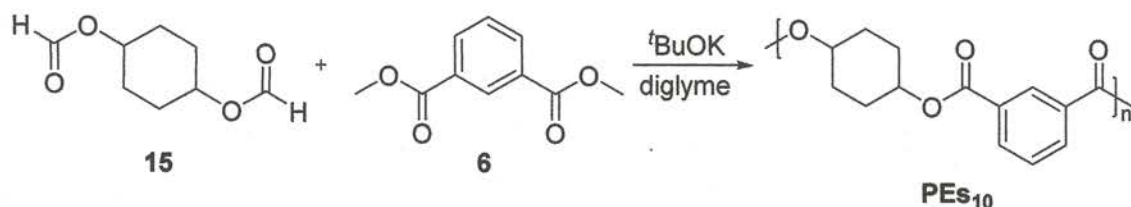


Figure 2-3-7. MALDI-TOF mass spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **14** and **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C.

次に二級アルコールのシクロヘキサンジオールを選択した。EDCI·HCl と DMAP を用いて **15** を合成した。**15** と **6** の重合を同様に行った (Scheme 2-3-8)。重合途中にポリマーが析出し、濾過により回収した **PEs₁₀** の分子量は、 $M_n = 9570$, $M_w/M_n = 1.52$ であった。MALDI-TOF MS でポリマーの末端を解析した結果、主要ピークはアルコール/アルコール末端であり、わずかに環状ポリマ

一が観測された (Figure 2-3-9)。両末端がシクロヘキサンアルコール部位であることから溶解性の低い **15** と反応して析出したと思われる。



Scheme 2-3-8

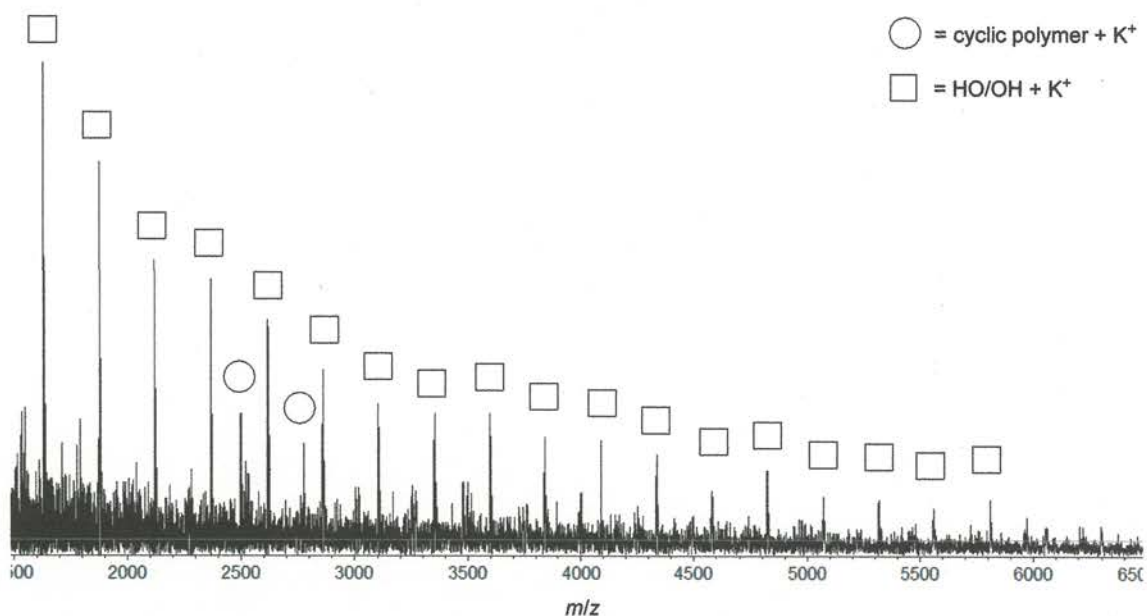
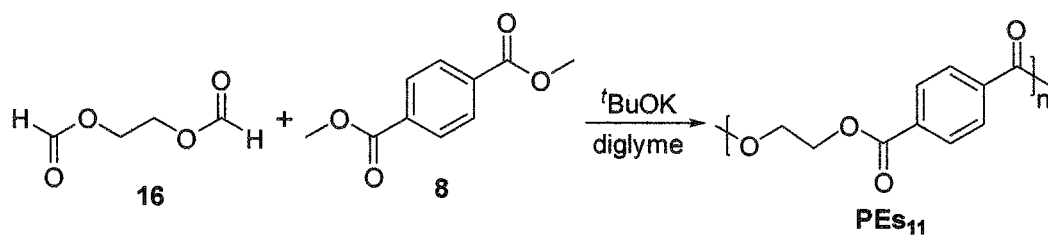


Figure 2-3-9. MALDI-TOF MS spectrum of a products obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **15** and **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 120 °C

最後にエンジニアリングプラスチックである 3 種類のポリエステルを合成することにした。まず、ポリエチレンテレフタレート (PET) の合成をするため EDCI·HCl と DMAP を用いて **16** を合成した。重合においては、PET の合成中に、析出物が現れたため濾過により回収した (Scheme 2-3-9)。しかしながら得

られた生成物の溶解性が低く、分子量は測定できなかった。しかし、重クロロホルムに溶けた可溶部の ^1H NMR の測定をした結果、Nyce らが報告した ^1H NMR スペクトルと一致したため PET の生成が確認できた (Figure. 2-3-10)。⁵



Scheme 2-3-9

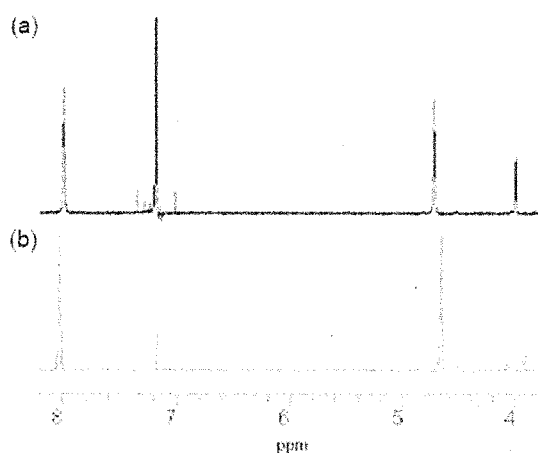
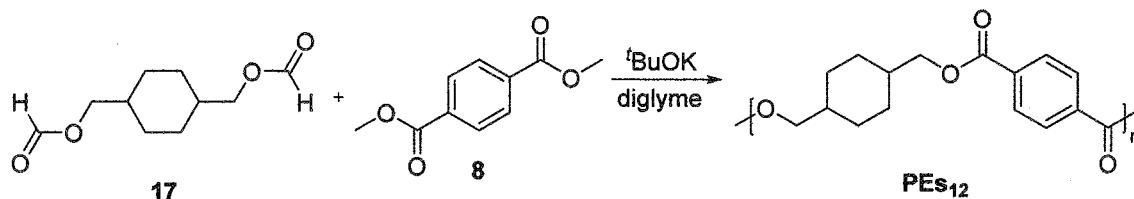


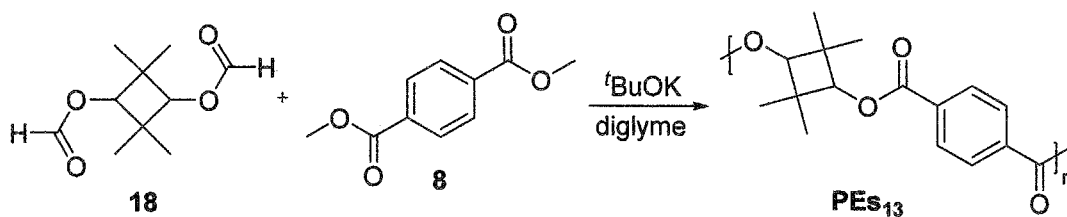
Figure. 2-3-10. ^1H NMR spectra of (a) product from polymerization of **16** and **8** and (b) PET in literature.⁵

次にシクロヘキサンジメタノールに EDCI·HCl と DMAP を反応させて、ギ酸エステル **17** を合成した。**17** とテレフタル酸ジメチルの重合においても重合系中に析出物が現れ、濾過により回収したが、溶解性が低く、ヘキサフルオロ-2-プロパノール以外の溶媒には溶解しなかった (Scheme 2-3-10)。



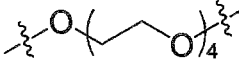
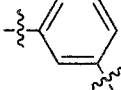
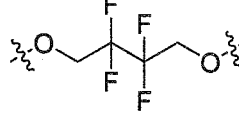
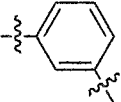
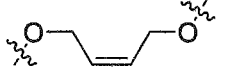
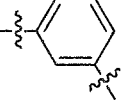

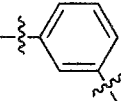
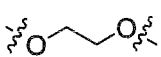
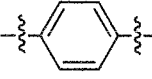
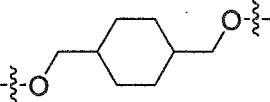
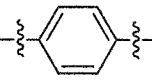

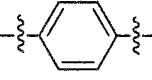
Scheme 2-3-10

次に 2,2,3,3-テトラメチルシクロブタンジオールに EDCI·HCl と DMAP を反応させて、ギ酸エステル **18** を合成した。**18** と **8** の重合を行った結果、重合系中にゲルが現れた (Scheme 2-3-11)。この白色半透明ゲルはジクロロメタンに溶けたため、後処理を行った。このゲルは乾燥すると白い固体になった。¹H NMR スペクトルでは、**PES₁₃** が生成していることを確認した。分子量は $M_n = 1810$, $M_w/M_n = 1.72$ と低かった。MALDI-TOF MS ではピークが観測出来なかった。分子量が低い原因は、アルコール側のテトラメチル基の立体障害で、テレフタル酸エステルへの求核反応が起こりにくいためと考えられる。



Scheme 2-3-11

Table 2-3-2. Polycondensation of diformate and dimethyl ester^{a)}

Entry	Difomate	Dimethyl ester	Time (h)	Yield (%) ^{b)}	M_n ^{c)}	M_w/M_n ^{c)}
1			24	41	9050	1.28
	12	6				
2			1	496 ^{d)}	1030 ^{d)}	1.27 ^{d)}
	13	6				
3			19	101 ^{d)}	672 ^{d)}	1.52 ^{d)}
	14	6				
4			21	89 ^{e)}	9570 ^{f)}	1.52 ^{f)}
	15	6				
5			24	78 ^{e)}	g)	g)
	16	8				
6			24	96 ^{e)}	g)	g)
	17	8				
7			23	631	1810 ^{d)}	1.72 ^{d)}
	18	8				

a) Polycondensation of diformate and dimethyl ester was carried out in the presence of 5 mol% of *t*BuOK in diglyme under reduced pressure (90-100 Torr) at 125 °C. b) Isolated yield. c) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). d) Crude product. e) Precipitated polymer was collected by filtration. f) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: CHCl₃). g) Insoluble polymer.

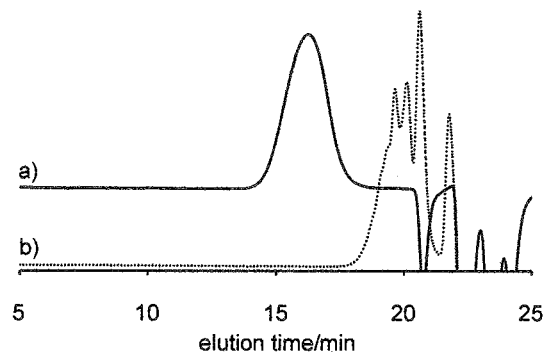


Figure 2-3-11. GPC elution curves of polyesters obtained by the polymerization of diester and **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme at 125 °C (Table 2-3-2); (a) entry 1, $M_n = 9050$, $M_w/M_n = 1.28$, (b) entry 3, $M_n = 672$, $M_w/M_n = 1.52$.

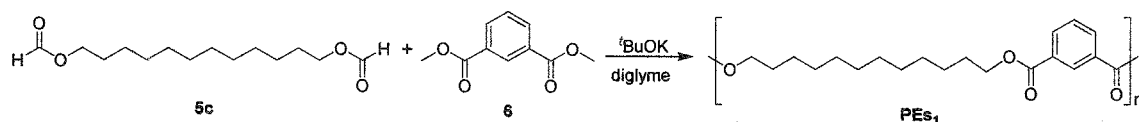
以上、種々のジオールエステルを用いて検討した結果、オキシエチレン鎖やシクロヘキシル基を持つジオールギ酸エステルから比較的高分子量のポリエステルが得られた。

第四節 エステル-エステル交換反応による重縮合の重合挙動

第二節でエステル-エステル交換反応を用いた重縮合の最適条件を明らかにした。高分子量体のポリエステルが得られる時は、MALDI-TOF MS において環状ポリマーが観測されるが、どの時点で環状ポリマーが生成したのかが分からない。そこで、エステル-エステル交換反応による重合において、反応時間に対するモノマーの転化率、分子量、ポリマーの末端を解析し、重合挙動を明らかにすることにした。

2-4-1 生成物の追跡による重合挙動の解析

3 とイソフタル酸ジメチルの重合をサンプリングしながら重合挙動を追跡した (Scheme 2-4-1)。



Scheme 2-4-1

等量の **5c** と **6**、5 mol% のカリウム *tert*-ブトキシド、内標として 0.05 当量の *p*-ジヘキシルオキシベンゼンを乾燥 diglyme に溶解させて 125 °C、90 Torr で攪拌した。反応開始から 4, 7, 10, 15, 30, 60, 120, 210 分において窒素気流下でサンプリングした。24 時間後、飽和塩化アンモニウムで反応を止めて、サンプリングして得たサンプル、及び反応停止した最終生成物のそれぞれ GC、GPC、MALDI-TOF MS を測定した。

まず、GC を用いてモノマーの転化率を求めた (Figure 2-4-1)。GC よりジメチルイソフタル酸ジメチルの転化率は 4 分で 95% であり、7 分で 99% 消費していた。この重合は脱離成分を除去し、平衡をずらしてポリマーを合成しているので、逆反応 (解重合) でモノマーが生成して、転化率が下がる事はわずかであることがわかった。また、当研究室の小川がモノエステル間のエステル-エステル交換反応が速いことを明らかにしたのと同様に、ポリエステル合成においても速い交換反応が起きてくることが分かった。

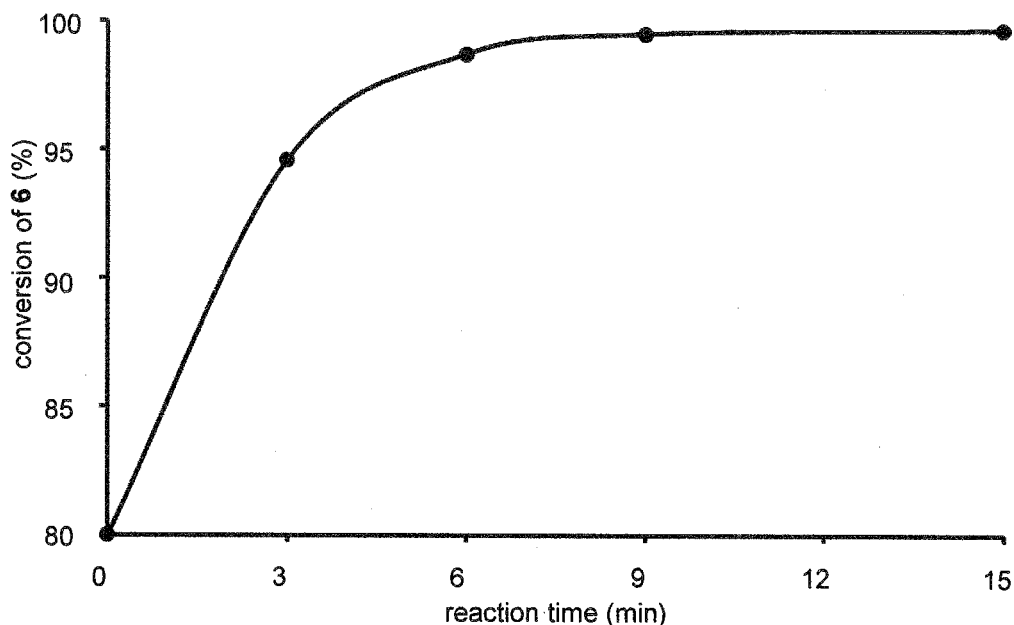


Figure 2-4-1. Reaction time (min) vs. conversion (%) of products as a function of conversion of dimethyl isophthalate in polymerization of 1.0 equiv. of **5c** and 1.0 equiv. of **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme determined by Gas Chromatography.

次に、GPC によって分子量を求めた (Figure 2-4-2)。重合開始から 1 時間経過するまで分子量 (M_n) は増加したが、それ以降は低下した。一方、分子量分布 (M_w/M_n) は 1 時間まで急激に大きくなり、それ以降も緩やかに大きくなった。これは次の 2 つの要因が考えられる (Scheme 2-4-2)。

- 1) 高分子体まで成長した **A** において、成長活性種であるアルコキシド (紫) が **A** の末端に存在する青色のエステル部位に求核反応する事で、**A** の末端同士が結合した環状ポリマー **B** が合成される。環状ポリマーは鎖状ポリマーに比べて立体的に小さいため GPC の測定上低分子量体として観測された。
- 2) 同様に **A** において、アルコキシド (紫) が **A** の主鎖中に存在する赤色のエステル部位に求核反応をする事で、**A** の主鎖が切断されて環状ポリマー **C**

と鎖状ポリマー **D** が生成される。**C** と **D** は **A** の主鎖が切断される事によって生成されたため、**C** と **D** の分子量を足した分子量が **A** の分子量となる。つまり高分子量体を消費して低分子量体を生成しているため、平均的な分子量は低下し、分子量分布は大きくなった。

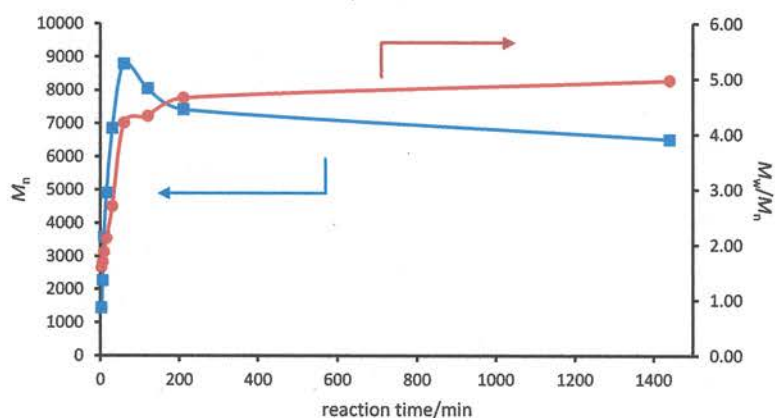
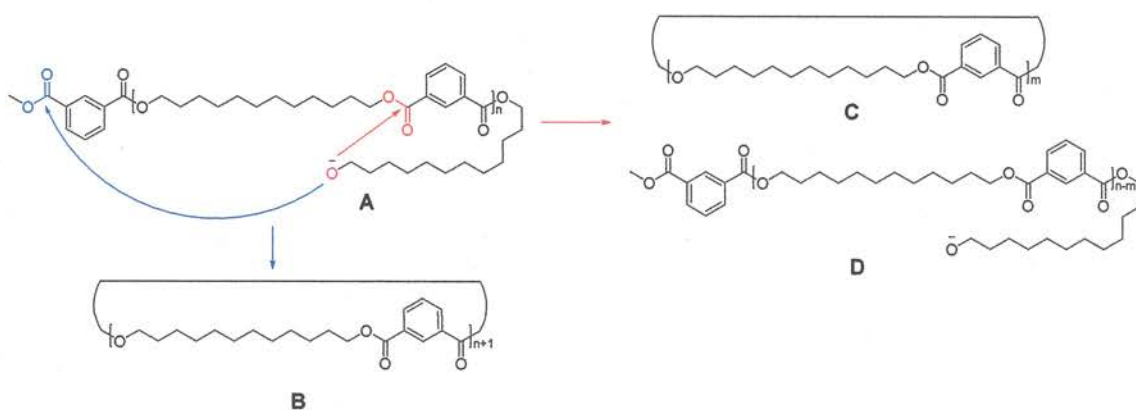


Figure 2-4-2. Reaction time (min) vs. M_n of products obtained by polymerization of 1.0 equiv. of **5c** and 1.0 equiv. of **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme ($[5c]_0 = [6]_0 = 0.6$ M).



Scheme 2-4-2

次に、GC によって求めたイソフタル酸ジメチルの転化率に対する数平均分子量 (M_n) をプロットした (Figure 2-4-3)。転化率が 99% を超えてから急激に分子量が増加している事からエステル-エステル交換反応による重合は逐次重合様式である事が明らかになった。

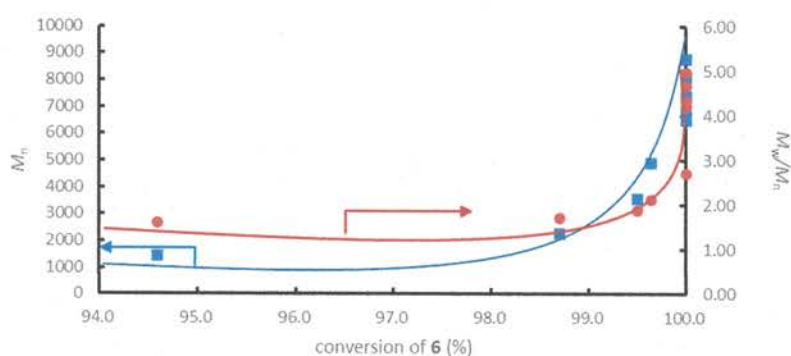


Figure 2-4-3. Conversion of diethyl isophthalate vs. M_n (blue) and M_w/M_n (red) values of products as a fraction obtained by polymerization of 1.0 equiv. of **5c** and 1.0 equiv. of **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme ($[5c]_0 = [6]_0 = 0.6$ M).

最後に MALDI-TOF MS による高分子末端の変化を追跡した。分子量が増加している反応開始から 30 分までは様々な末端が観測された (Figure 2-4-4, a-e)。10 分後には環状ポリマーが観測され始め、1 時間以降は環状ポリマーだけが観測された (Figure 2-4-4, c-f)。反応開始 10 分からポリマーの成長反応とともに分子内環化反応が始まり、分子量が低下してくる 1 時間後からポリマーの成長反応よりも分子内環化反応が主反応になっている事が明らかになった。また、ギ酸エステル末端がどの時間においても観測されずに、アルコール末端が観測されている。この事からギ酸エステル末端がメトキシドによりアルコキシドとなり、次のエステル部位と反応する前に反応停止剤 (塩化アンモニウム水溶液) によってアルコール末端になったと考えられる。

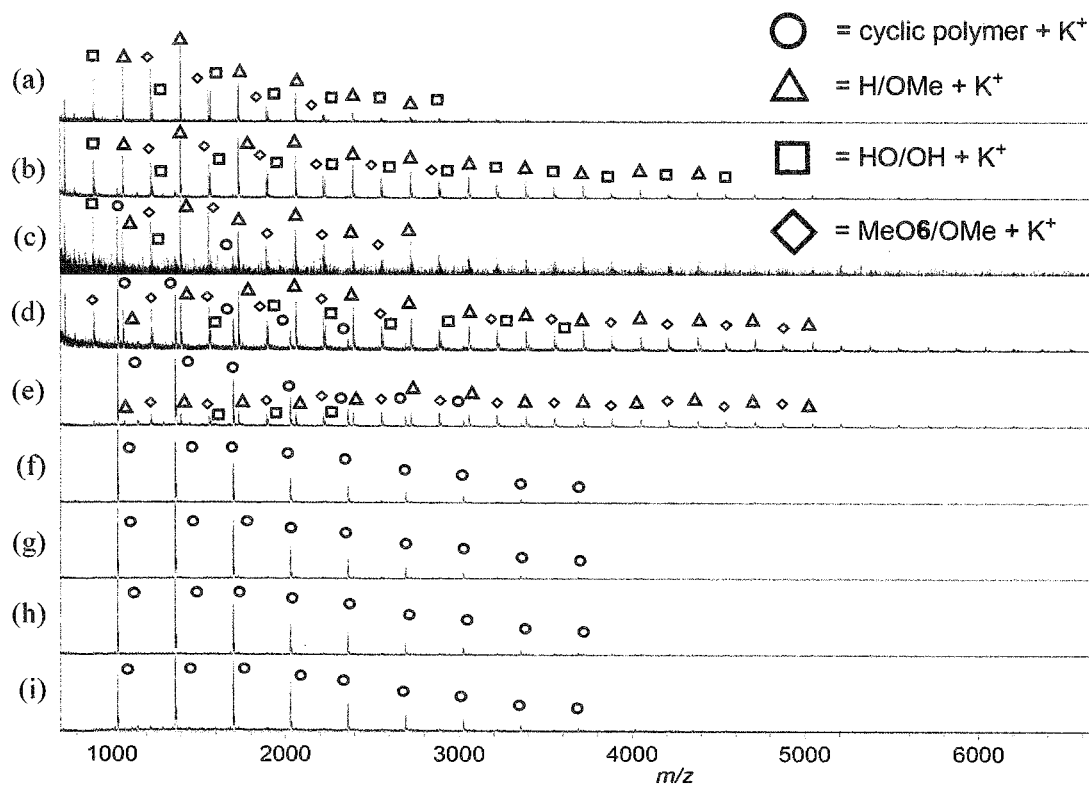


Figure 2-4-4. MALDI-TOF mass spectra of products as a fraction obtained by the polymerization of 1.0 equiv. of **5c** and 1.0 equiv. of **6** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme ($[\mathbf{5c}]_0 = [\mathbf{6}]_0 = 0.6 \text{ M}$) at sampling times: (a) 4 min ($M_n = 1440$, $M_w/M_n = 1.60$), (b) 7 min ($M_n = 2260$, $M_w/M_n = 1.70$), (c) 10 min ($M_n = 3590$, $M_w/M_n = 1.88$), (d) 15 min ($M_n = 4900$, $M_w/M_n = 2.12$), (e) 30 min ($M_n = 6850$, $M_w/M_n = 2.70$), (f) 60 min ($M_n = 8790$, $M_w/M_n = 4.21$), (g) 120 min ($M_n = 8050$, $M_w/M_n = 4.33$), (h) 210 min ($M_n = 7420$, $M_w/M_n = 4.66$), (i) 1440 min ($M_n = 6510$, $M_w/M_n = 4.97$).

以上、エステル-エステル交換反応による重合の重合機構は以下の様に説明できる (Figure 2-4-5)。

1. ジオールエステルと触媒として添加した *tert*-ブトキシアニオンが反応してジオール由来のアルコキシド **A** が発生する。
2. **A** とイソフタル酸ジメチルと交換反応が起こり、1 量体とメトキシドが生成する。
3. メトキシドがギ酸エステル部位と反応し、反応活性種を有する **B** と脱離成分が生成する。
4. **B** とイソフタル酸メチル部位と反応する事によって分子鎖が成長する。そして再びメトキシドが発生し、次のギ酸エステル部位と反応する。分子量が伸びる以前に転化率が 95% 以上であるため、ポリマーよりもモノマーとのエステル交換反応が優先している。
5. 転化率が 99% を超えると **B** がポリマー内のエステル部位と分子内反応し、環状ポリマー **C** が生成される。そして反応開始から一時間後は成長反応より分子内環化反応が優先的に起こる。

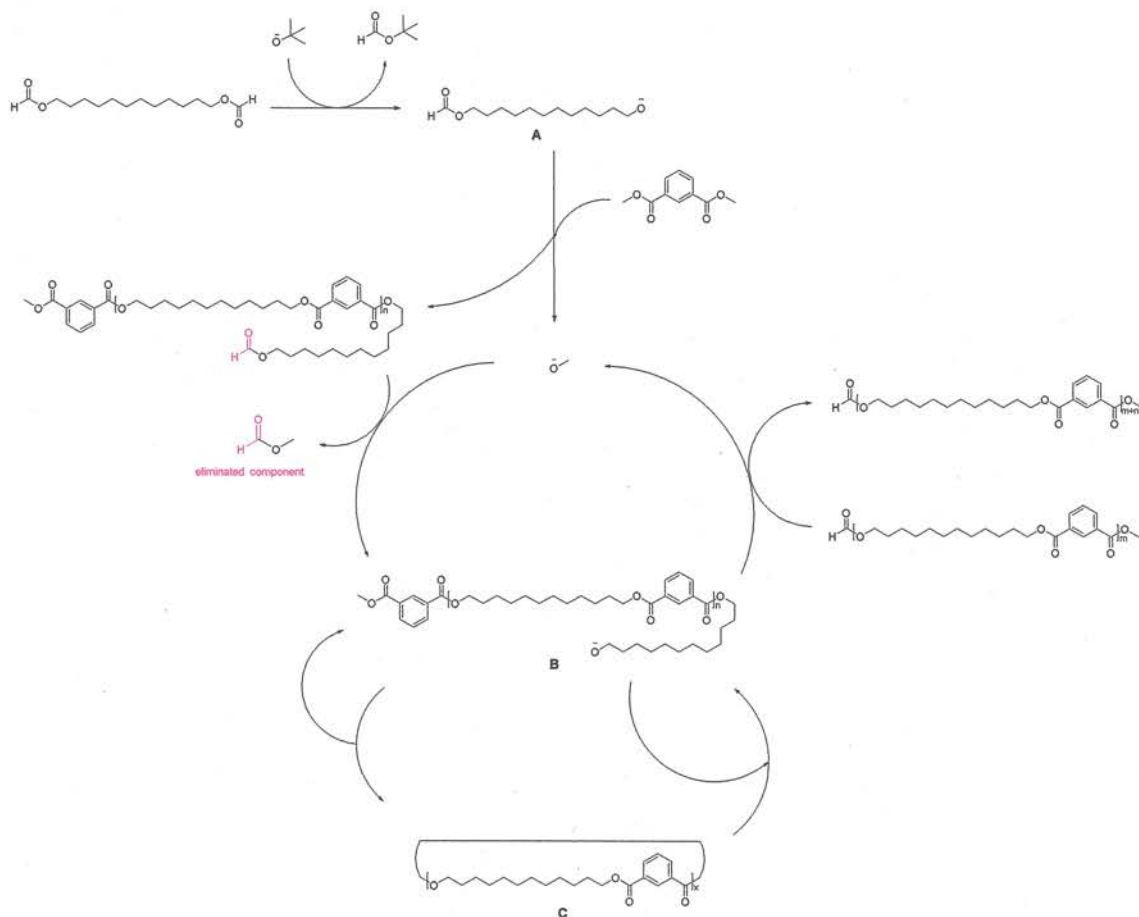


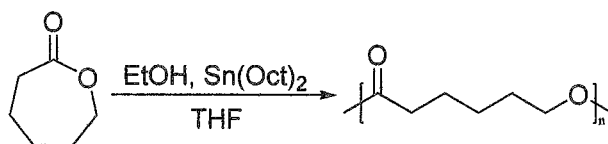
Figure 2-4-5. proposed mechanism for polymerization by means of ester-ester exchange reaction.

第五節 $A_2 + B_2$ 型ポリエステルと AB 型ポリエステルとのエステル交換反応

本節では、高分子主鎖に対するエステル交換反応を検討する。側鎖エステル部位と違って、主鎖のエステル結合はお互いにある程度離れていることからエステル-エステル交換反応が進行することが期待できる。本節では、第三節で合成したポリドデカメチレンイソフタレート (PEs1) とポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) とのエステル-エステル交換反応を検討した。

2-5-1 PEs₁ と PCL との主鎖交換反応

まず、文献に従い PCL を合成した (Scheme 3-3-1)。⁶



Scheme 3-3-1

PEs₁ の繰り返し単位に対して 2 当量の PCL, 5 mol% カリウム *tert*-ブトキシドを THF に溶かして 50 °C で 5 時間反応させた。その結果、生成物の GPC 溶出曲線は高分子量側に移動した。しかしながら溶出曲線には肩があり、それは PEs₁ のピークと一致したため、交換反応は不完全であったと思われる (Figure 2-5-1)。

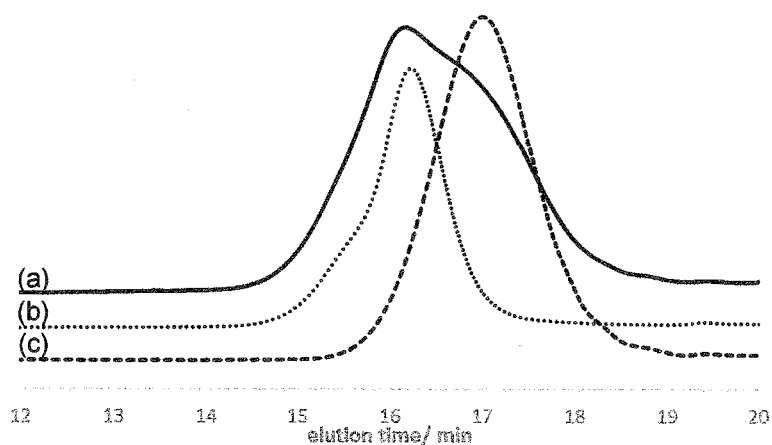


Figure 2-5-1. GPC elution curves of (a) product ($M_n = 6150$, $M_w/M_n = 1.42$) obtained by the transesterification of PEs₁ with 2.0 equiv PCL in the presence of 5.0 mol% of *t*-BuOK in THF at 50 °C for 5 h, (b) PCL ($M_n = 9140$, $M_w/M_n = 1.14$), and (c) PEs₁ ($M_n = 4760$, $M_w/M_n = 1.18$).

そこで、溶媒を diglyme に変えて、140 °C で反応を行った。その結果、生成物の GPC 溶出曲線は先ほどと同様に高分子量側に移動し、単峰性であった (Figure 2-5-2)。つまり **PEs₁** が消費し、交換反応は完全に進行したと思われる。¹H NMR スペクトルでは **PEs₁** と PCL の由来のシグナルだけであったが、¹³C NMR スペクトルでは新たなシグナルが観測された。まず、上段の PCL のカルボニル炭素シグナル c は 173.48 ppm に観測されていて、下段生成物の PCL 由来のカルボニル炭素シグナル は 173.53 ppm (3) と 173.48 ppm (c) の 2 つが観測された (Figure 2-5-3 a)。また、**PEs₁** のカルボニル炭素シグナル e は 165.82 ppm に現れるが、生成物の **PEs₁** 由来のカルボニル炭素シグナル 5 は 165.78-165.71 ppm に多くのシグナルが観測された (Figure 2-5-3 b)。PCL のアルコールの α 位 a は 64.08 ppm であるのに対して、生成物の場合は、64.43 ppm (1) に現れた。同様に **PEs₁** 側のアルコールの α 位 g は 65.42 ppm に対して生成物は 65.06 ppm (7) と違う位置に現れた (Figure 2-5-3 c)。また、PCL の b のシグナルも生成物では 34.06 ppm と 34.11 ppm と異なる位置に現れた (Figure 2-5-3 d)。これらの炭素シグナルはランダムコポリマーが生成した際に、PCL 側のユニットは **PEs₁** と結合し、一方 **PEs₁** 側のユニットは PCL と結合するため違う位置にシグナルが現れたと思われる。従って、目的とするランダム共重合体が生成したことが明らかになった。

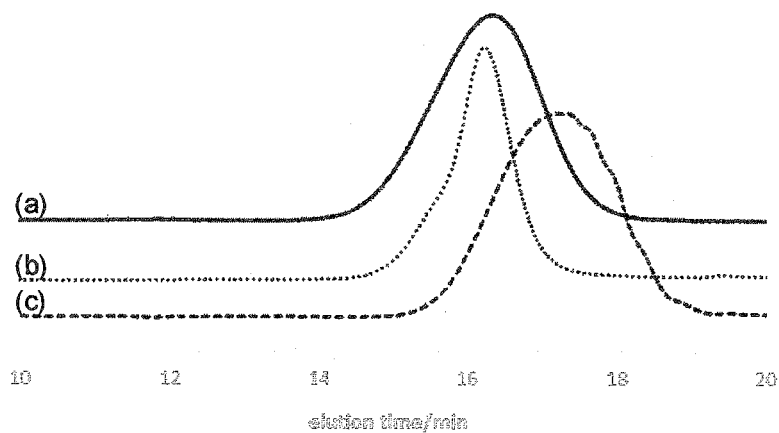


Figure. 2-5-2. GPC elution curves of (a) product ($M_n = 7500$, $M_w/M_n = 1.26$) obtained by the transesterification of PEs_1 with 2.0 equiv of PCL in the presence of 5.0 mol% of $tBuOK$ in diglyme at 140 °C for 48 h, (b) PCL ($M_n = 9140$, $M_w/M_n = 1.14$), and (c) PEs_1 ($M_n = 4630$, $M_w/M_n = 1.28$).

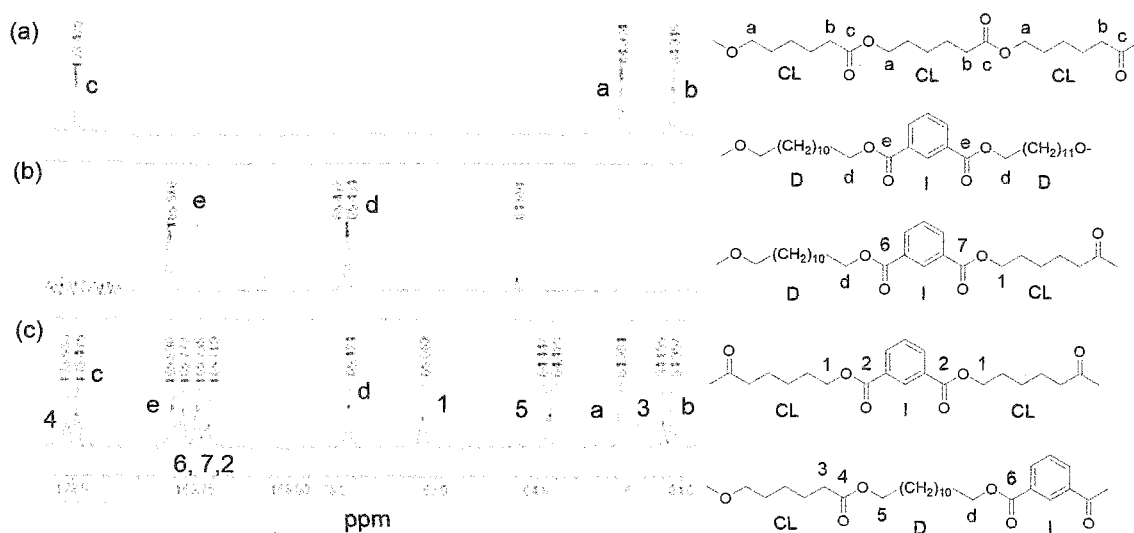


Figure 2-5-3. ^{13}C NMR spectra of (a) PCL, (b) PEs_1 , and (c) the product obtained by transesterification of PEs_1 and 2.0 equivalents of PCL with 5 mol% of $tBuOK$ in diglyme at 140 °C for 48 h.

次に、**PEs₁** の重合系中に、PCL を添加して one pot で交換反応することを検討した。すなわち、1 当量の **5c**、**6**、5 mol% のカリウム *tert*-ブトキシドを diglyme に溶かし 120 °C で一日反応させた後、PCL の溶液を添加して 1 日反応させた。その結果、¹³C NMR スペクトルで現れると予想された前述のシグナルは観測されなかった。重合開始から 1 日経っているため、系中のアルコキシドが失活している可能性があったので、重合開始から 1 時間後に PCL のジクロロメタン溶液を窒素気流下で添加した。しかしながら、同様に ¹³C NMR スペクトルでは新たなシグナルは観測されなかった。次に **PEs₁** の重合開始と同時に PCL を添加した。つまり、PCL 存在下で重合を行う事で、**poly 1** の重合と同時に **PEs₁** と PCL の交換反応を行った。その結果、GPC 溶出曲線は単峰性を示し、¹³C NMR スペクトルでは上記の **PEs₁** と PCL の交換反応と同様のピークが観測された事から、ランダム共重合体を得られたことがわかった (Figure 2-5-4, 2-5-5)。

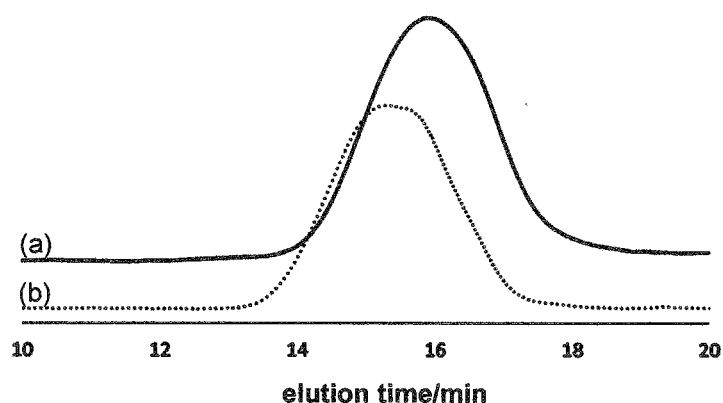


Figure 2-5-4. GPC elution curves of (a) product ($M_n = 9110$, $M_w/M_n = 1.42$) obtained by the polycondensation of equimolar **5c** and **6** with 5.0 mol% of *t*BuOK in the presence of 2 equiv of

PCL in diglyme under reduced pressure at 120 °C for 24 h and (b) PCL ($M_n = 13700$, $M_w/M_n = 1.42$).

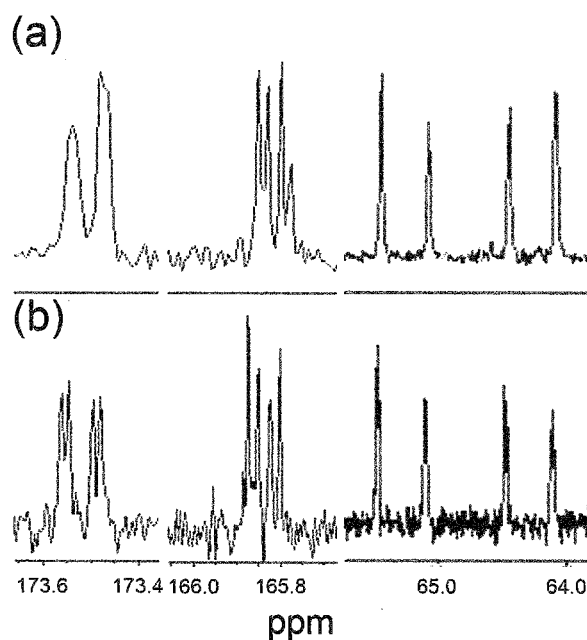


Figure 2-5-5. ^{13}C NMR spectra of products obtained by (a) the transesterification of PEs_1 and 2.0 equivalents of PCL with 5 mol% of $t\text{BuOK}$ in diglyme at 140 °C for 48 h (method (1)) and (b) the polycondensation of **5c** and **6** with 5 mol% of $t\text{BuOK}$ in the presence of 2 equivalents of PCL in diglyme under reduced pressure (90-100 Torr) at 120 °C for 24 h (method (2)).

エステル交換反応で合成した共重合体と PCL 存在下で **5c** と **6** の重合を経由して合成した共重合体は、ほぼ同じ DSC 曲線を示し、 T_m はそれぞれ 3.87 と 6.55 °C であった (Figure 2-5-7a vs. 7b)。 PEs_1 の T_m (1.4 °C) と PCL の T_m (55.2 °C) は観測されなかったことからランダム共重合体の生成が支持された。

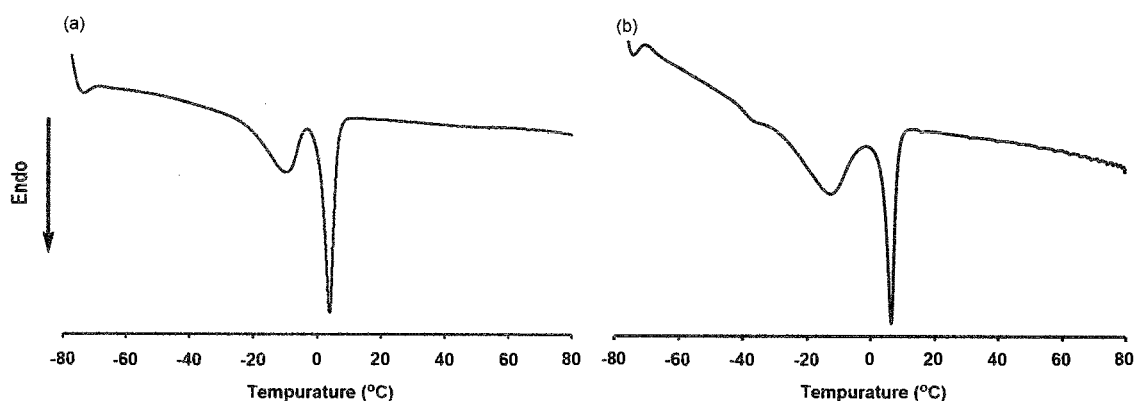


Figure 2-5-7. DSC curves during heating of (a) copolymer obtained by the transesterification of PEs_1 and PCL (method (1)) and (b) copolymer obtained by the polymerization of **5c** and **6** in the presence of PCL (method (2)) at the heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

第六節 まとめ

この章では、ジオールのエステルとジカルボン酸エステルとのエステルーエステル交換反応によるポリエステルの新規合成法について検討した。まずはドデカンジオールのエステル **5** とイソフタル酸メチル (**6**) のエステルーエステル交換反応による重縮合の脱離成分の除去方法、触媒、ジオールエステルの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討した結果、カリウム *tert*-ブトキシド存在下、diglyme 中でジオールギ酸エステル **5c** を **6** に 125 °C で減圧下作用させると、 $M_n = 27800$ のポリエステルが得られることを明らかにした。次にエステルーエステル交換反応による重縮合の一般性を明らかにするため、種々の構造を有するジオールエステル及びジカルボン酸メチルによる重合を行った。その結果、種々のカルボン酸ジエステルの重合で得られたポリエステルはいずれも分子量が 1 万以上であった。また、ジオールエステルの重合では、オキシエチ

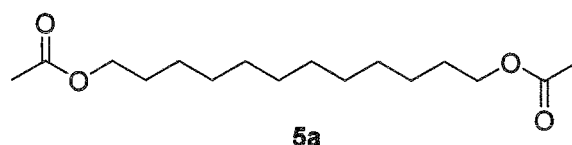
レン鎖やシクロヘキシル部位の導入が出来た。エステル-エステル交換反応による重合において、重合挙動はイソフタル酸メチルの転化率がポリマーの分子量が上昇する前に 95% を超えており、そして 99% を超えると環状ポリマーが生成した。分子量は反応開始から 1 時間まで増加し、それ以降は環状ポリマーが生成するためか分子量は若干低下する事が明らかになった。

エステル-エステル交換反応の特徴を示すため PE_{S1} と PCL の共重合体の合成を検討した。両ポリマーのエステル-エステル交換反応、および PCL 存在下における **5c** と **6** の重合反応いずれの方法でも PE_{S1} と PCL のランダム共重合体が生成していることを ¹³C NMR スペクトルと DSC から確認した。

第七節 実験項

5a の合成

100 mL ナスフラスコに 1,12-ドデカンジオール 10.1 g (50.0 mmol) を加えてアルゴンで置換を行い、窒素気流下で乾燥塩化メチレン 4.5 mL を加えた。これを氷浴で 0 °C にしてから無水酢酸 16.5 mL (175 mmol) を加えた。窒素気流下で乾燥ピリジン 12.5 mL (155 mmol) を加えて 0 °C で 30 分攪拌し、その後室温で 18 時間攪拌した。これに水を加えて塩化メチレンで 2 回抽出を行い、1 M 塩酸で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した後、減圧下で溶媒を除去し、減圧下で乾燥して白色固体を粗収量 13.3 g (粗収率 93%) で得た。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 7:1) で精製し、白色固体を収量 12.9 g (収率 90%) で得た。



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 4.05 (t, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 2.05 (s, 6 H), 1.62 (quint, $J = 7.2$ Hz, 4 H), 1.36-1.27 (m, 16 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 171.2, 64.6, 29.4, 29.2, 28.6, 25.9, 21.0; IR (KBr) 3445, 2919, 2849, 2130, 1738, 1476, 1464, 1394, 1369, 1239, 1094, 1038, 967, 894, 768, 738, 646, 607, 514, 477, 424 cm^{-1} .

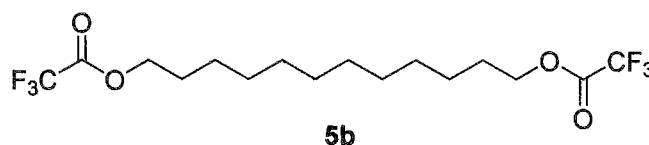
EtOK による PEs_1 の合成 (THF 共沸) (Table 2-2-1. Entry 5)

10 mL 二つ口ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で **5a** 0.3438 g (1.20 mmol)、**6** 0.2329 g (1.20 mmol) カリウムエトキシド 4.9 mg (0.058 mmol)、を加えた後、窒素気流下で乾燥 THF 2.0 mL を加えた。60 °C, 90 Torr で 2 時間攪拌をした。攪拌時に 10 分毎に乾燥 THF 2.0 mL を加えた。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして粗生成物として淡黄色粘性液体を 0.3191 g (粗収率 80%) で得た。

5b の合成

10 mL ナスフラスコに 1,12-ドデカンジオール 0.405 g (2.00 mmol) を加えた後、アルゴンで置換を行なった。窒素気流下で乾燥塩化メチレン 0.2 mL を加えて氷浴で冷やしながらか攪拌した。十分に冷えた後、無水トリフルオロ酢酸 1.0 mL

を加え、窒素気流下で乾燥ピリジン 0.5 mL (6.18 mmol) を加えた。その後、氷浴で冷やしながらか 25 分攪拌し、室温で 18 時間攪拌を行なった。塩化メチレンで 2 回抽出を行い、1 M 塩酸で 3 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして黄色液体を粗収量 0.580 g (粗収率 79%) で得た。



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 4.35 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 1.75 (quint, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 1.40-1.25 (m, 16H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 158.1, 157.7, 157.4, 157.1, 113.4, 68.3, 29.4, 29.3, 29.0, 28.1, 25.5; ¹⁹F NMR (565 MHz, CDCl₃) δ -75.3 (s, 6 F); IR (KBr) 3554, 3189.7, 2930, 2859, 1786, 1555, 1469, 1403, 1350, 1150, 943, 863, 777, 731, 524 cm⁻¹.

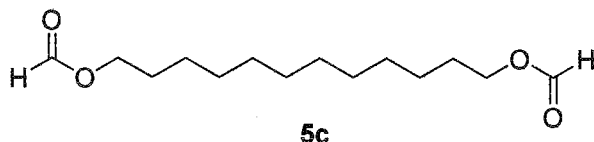
5b と 6 の重合 (Table 2-2-2, Entry 2)

10 mL 二つ口ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で **5b** 0.4771 g (1.20 mmol)、**6** 0.2349 g (1.21 mmol) カリウム *tert*-ブトキシド 7.0 mg (0.062 mmol)、を加えた後、窒素気流下で乾燥 THF 2.0 mL を加えた。60 °C, 90 Torr で 2 時間攪拌をした。攪拌時に 10 分毎に乾燥 THF 2.0 mL を加えた。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1

回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして粗生成物として白色粘性液体を 0.5191 g (粗収率 130%) で得た。

5c の合成

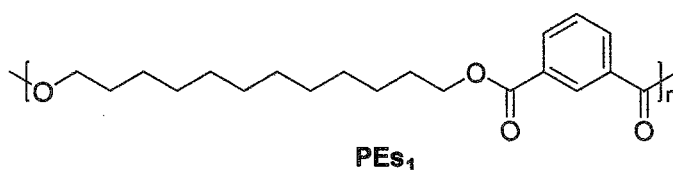
200 mL ナスフラスコに 1,12-ドデカンジオール 6.08 g (30.1 mmol), EDCI·HCl 13.8 g (72.1mmol)、DMAP 8.87 g 72.6 mmol)、乾燥塩化メチレン 100 mL を加えた。氷浴を用いて 0 °C に冷やした後、ギ酸 2.8 mL (74.2 mmol) を加えて 1 日攪拌をした。1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして白色固体を収量 7.24 g (収率 93%) で得た。



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.06 (s, 2 H), 4.16 (t, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 1.66 (quint, $J = 7.2$ Hz, 4 H), 1.36-1.27 (m, 16H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 161.2, 64.1, 29.5, 29.4, 29.1, 28.5, 25.8; IR (KBr) 2925, 2855, 2362, 1718, 1478, 1375, 1184 cm^{-1} ; mp. 38.0-38.8 °C.

5c と 6 の重合 (Table 2-2-3, Entry 4)

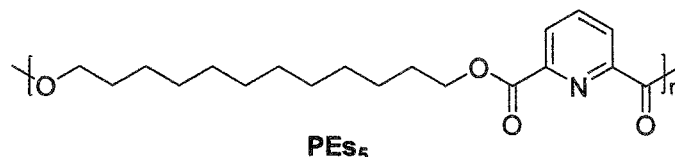
10 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 7.1 mg (0.063 mmol)、**5c** 0.3120 g (1.21 mmol)、**6** 0.2346 g (1.21 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、125 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして粗生成物を得た。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 2 回行ない、メタノール不溶部として黄色粘性固体を 0.2403 g (収率 60%) で得た。



5c と **10** の重合 (Table 2-3-1, Entry 5)

10 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 6.4 mg (0.057 mmol)、**5c** 0.3138 g (1.22 mmol)、**10** 0.2378 g (1.23 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、120 °C, 90 Torr で 25 時間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして粗生成物の淡黄色固体を粗収量 3.5191 g (粗収率 871%) で得た。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを

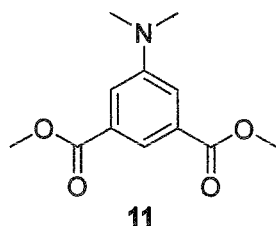
用いて沈殿精製を行ない、メタノール不溶部として淡黄色固体を収量 0.3118 g (収率 77%) で得た。



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 2n H), 8.00 (t, *J* = 7.8 Hz, 1n H), 4.41 (t, *J* = 6.6 Hz, 4n H), 1.82 (quint, *J* = 7.2 Hz, 4n H), 1.43 (quint, *J* = 7.8 Hz, 4n H), 1.38-1.25 (m, 12n H); IR (KBr) 3066, 2923, 2582, 1742, 1578, 1467, 1289, 1242, 1174, 1085, 763, 723, 698 cm⁻¹.

11 の合成

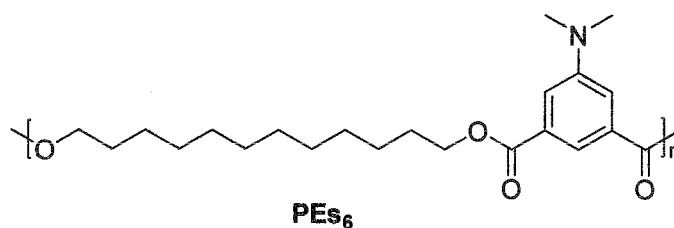
50 mL ナスフラスコに 5-アミノイソフタル酸ジメチル 1.681 g (8.04 mmol), 炭酸カリウム 5.582 g (40.39 mmol)、乾燥 DMF 16.0 mL、ヨードメタン 2.5 mL (40.16 mmol) を加えて 19 時間攪拌をした。1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして得られた粗生成物を淡黄色固体で粗収量 1.741 g (収率 91%) で得た。その後、1 M 塩酸で 2 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして得られた生成物を淡黄色固体として粗収量 1.286 g (収率 67%) で得た。



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.00 (t, $J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.55 (d, $J = 1.4$ Hz, 2 H), 3.93 (s, 6 H), 3.04 (s, 6 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 167.0, 150.4, 131.1, 118.2, 117.0, 52.22, 40.49; IR (KBr) 3000, 2952, 2909, 2822, 2822, 1718, 11603, 1501, 1472, 1435, 1376, 1285, 1255, 1227, 1195, 1127, 1108, 1073, 1025, 1005, 876, 855, 754 cm^{-1} ; mp 124.9-126.0 $^\circ\text{C}$.

5c と 11 の重合 (Table 2-3-1, Entry 6)

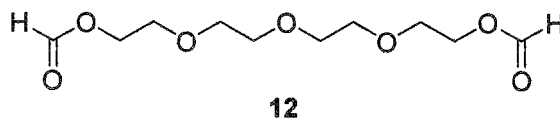
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 6.7 mg (0.0597 mmol), **5c** 0.3120 g (1.208 mmol), **11** 0.2834 g (1.195 mmol), 乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、120 $^\circ\text{C}$, 89 Torr で 24 時間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして粗生成物の黄色固体と黄色液体を合わせて粗収量 1.908 g (粗収率 425%) で得た。良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部とし濃黄色弾性固体を収量 0.4012 g (収率 89%) で得た。



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.99 (s, 1n H), 7.54 (d, *J* = 1.2 Hz, 2n H), 4.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 4n H), 3.03 (s, 6n H), 1.77 (quint, *J* = 7.2 Hz, 4n H), 1.44 (quint, *J* = 6.6 Hz, 4n H), 1.38-1.24 (m, 12n H); IR (KBr) 3412, 3117, 2998, 2952, 2909, 2822, 1718, 1604, 1501, 1435, 1376, 1227, 1127, 1108, 1025, 1005, 876, 855, 754 cm⁻¹.

12 の合成

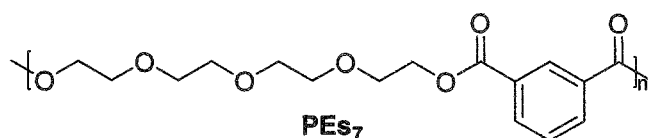
30 mL ナスフラスコにテトラエチレングリコール 0.50 mL (2.90 mmol), EDCI 1.532 g (7.99 mmol)、DMAP 0.9775 g (8.00 mmol)、乾燥塩化メチレン 10.0 mL を加えた。氷浴を用いて 0 °C に冷やした後、ギ酸 0.30 mL (7.95 mmol) を加えて 1 日攪拌をした。1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして無色透明液体で粗収量 0.6129 g (収率 84%) で得た。



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.09 (s, 2 H), 4.33 (t, $J = 4.9$ Hz, 4 H), 3.74 (t, $J = 4.9$ Hz, 4 H), 3.67 (s, 8H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ 160.9, 70.6, 68.8, 62.9; IR (KBr) 3426, 2876, 2354, 2191, 1722, 1646, 1561, 1454, 1383, 1350, 1294, 1250, 1182, 1129, 1042 cm^{-1} .

12 と 6 の重合 (Table 2-3-2, Entry 1)

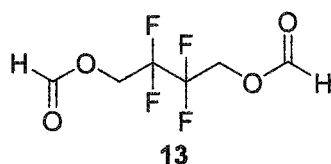
5 mL ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナシフラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 13.0 mg (0.116 mmol), 18-crown-6 38.0 mg (0.144 mmol), 乾燥 diglyme 1.0 mL を加え、5 mL ナスフラスコに 12 0.3003 g (1.20 mmol), 6 0.2320 g (1.20 mmol), 乾燥 diglyme 1.5 mL を加えて固体が溶けるまで攪拌した。その後、5 mL ナシフラスコから 0.5 mL を 5 mL ナスフラスコに移し、120 $^{\circ}\text{C}$, 89 Torr で 24 時間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて酢酸エチルで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして粗生成物の濃黄色粘性液体を粗収量 0.3598 g (粗収率 93%) で得た。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として褐色粘性液体を収量 0.1575 g (収率 41%) で得た。



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.69 (s, 1n H), 8.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 2n H), 7.52 (t, $J = 7.8$ Hz, 1n H), 4.49 (t, $J = 4.8$ Hz, 4n H), 3.83 (quint, $J = 4.8$ Hz, 4n H), 3.72-3.65 (m, 8n H); IR (KBr) 2871, 1720, 1439, 1353, 1239, 1095, 1035, 946, 865, 731 cm^{-1} .

13 の合成

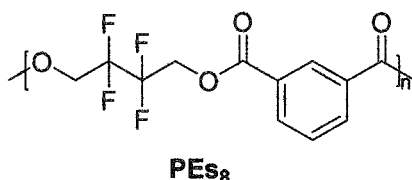
20 mL ナスフラスコに 2,2,3,3-テトラフルオロブタン-1,4-ジオール 0.3440 g (2.12 mmol), EDCI 1.026 g (5.35 mmol), DMAP 0.6547 g (5.36 mmol)、乾燥塩化メチレン 6.0 mL を加えた。氷浴を用いて 0 $^{\circ}\text{C}$ に冷やした後、ギ酸 0.20 mL (5.3 mmol) を加えて 1 日攪拌をした。1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして無色透明液体を粗収量 0.3243g (粗収率 70%) で得た。



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.14 (s, 2H), 4.70-4.61 (m, 4 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 159.0, 116.6, 116.4, 116.1, 114.9, 114.7, 114.4, 113.2, 113.0, 112.8, 58.6, 58.5, 58.4, 58.4, 58.3, 58.3; ^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3) δ -120.9 (t, $J = 4.9$ Hz, 4 F); IR (KBr) 3462, 2874, 2348, 1739, 1453, 1379, 1131, 1061, 966 cm^{-1} .

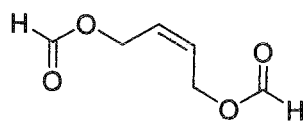
13 と 6 の重合 (Table 2-3-2, Entry 2)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 6.7 mg (0.0597 mmol), **13** 0.2646 g (1.213 mmol), **6** 0.2361 g (1.216 mmol), 乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、120 °C, 90 Torr で 24 時間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈し、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして粗生成物として淡褐色液体を粗収量 1.759 g (粗収率 496%) で得た。



14 の合成

30 mL ナスフラスコに *cis*-2-ブテン-1,4-ジオール 0.24 mL (2.92 mmol), EDCI 1.536 g (8.01 mmol)、DMAP 0.9832 g (8.05 mmol)、乾燥塩化メチレン 10.0 mL を加えた。氷浴を用いて 0 °C に冷やした後、ギ酸 0.30 mL (8.0 mmol) を加えて 1 日攪拌をした。1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして得られた粗生成物を 90 Torr, 210-220 °C で蒸留して、無色透明液体で収量 0.1945 g (収率 46%) を得た。

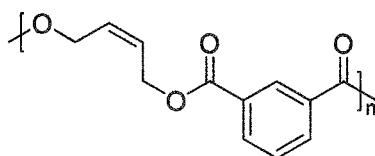


14

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.07 (s, 2 H), 5.84-5.78 (m, 4 H), 4.79 (d, $J = 4.8$ Hz, 4 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 160.54, 127.94, 59.23; IR (KBr) 3651, 3554, 3426, 2944, 2311, 2056, 1924, 1723, 1157, 922, 767 cm^{-1} .

14 と 6 の重合 (Table 2-3-2, Entry 3)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 6.8 mg (0.0606 mmol)、14 0.1718 g (1.193 mmol)、6 0.2325 g (1.198 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、120 $^{\circ}\text{C}$ 、90 Torr で 24 時間撹拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして濃黄色液体を粗収量 1.715 g (粗収率 659%) で得た。水で 5 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして濃黄色液体として粗収量 0.2615 g (粗収率 101%) を得た。

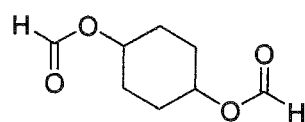


PEs₉

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.69 (s, 1n H), 8.23 (dd, $J=7.8$ and 1.8 Hz, 2n H), 7.54 (sext, $J=3.6$ Hz, 1n H), 6.02-5.75 (m, 2n H), 5.08-4.78 (m, 4n H), 3.95 (s, 4n H); IR (KBr) 3537, 3439, 3078, 2953, 1725, 1609, 1436, 1304, 1239, 1134, 984, 730 cm^{-1} .

15 の合成

30 mL ナスフラスコにシクロヘキサン 1,4-ジオール (*cis*- and *trans*- mixture) 336.6 mg (2.90 mmol), EDCI 1.540 g (8.03 mmol)、DMAP 0.9725 g (7.96 mmol)、乾燥塩化メチレン 10.0 mL を加えた。氷浴を用いて 0 °C に冷やした後、ギ酸 0.30 mL (8.0 mmol) を加えて 1 日攪拌をした。1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして得られた粗生成物を 100 Torr, 245 °C で蒸留し透明固体及び透明液体を収量 0.214 g (収率 43%) で得た。

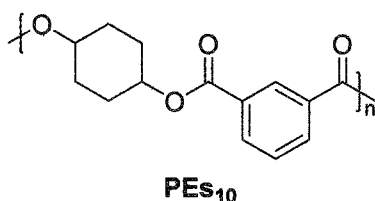


15

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.08 (s, 1 H), 8.05 (s, 1 H), 5.01-4.99 (m, 2 H), 2.03-2.00 (m, 2 H), 1.91-1.85 (m, 2 H), 1.78-1.76 (m, 2 H), 1.64-1.61 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 160.46, 160.41, 70.38, 70.68, 27.45, 27.14, IR (KBr) 2951, 2874, 2345, 1719, 1450, 1378, 1176, 1117, 1036, 1016, 906, 833, 658 cm^{-1} .

15 と 6 の重合 (Table 2-3-2, Entry 4)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 6.5 mg (0.0579 mmol), **15** 0.2033 g (1.181 mmol), **6** 0.2311 g (1.190 mmol), 乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、120 °C, 90 Torr で 21 時間攪拌をした。析出物を 5 ミクロンの濾紙を用いて回収し 白色固体で 0.1942 g (67%) で得た。濾液を 1 ミクロンの濾紙を用いて濾過を行い白色固体で 0.0337 g (12%) で得た。さらに濾液をアセトン置換 3 回を行い減圧下で溶媒を除去し 白色固体 0.0279 g (10%) で得た。

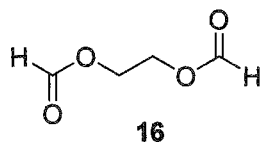


¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.77 (t, *J* = 1.8 Hz, 1n H), 8.31 (dd, *J* = 7.8 and 1.8 Hz, 2n H), 7.60 (t, *J* = 8.4 Hz, 1n H), 5.37 (s, 1n H), 5.12 (s, 1n H), 2.27-1.78 (m, 8n H); IR (KBr) 3076, 2944, 2866, 1714, 1446, 1298, 1235, 1146, 1112, 1096, 1075, 1038, 1020, 925, 823, 720 cm⁻¹.

16 の合成

100 mL ナスフラスコにエチレングリコール 0.70 mL (12.6 mmol), EDCI 5.751 g (30.0 mmol), DMAP 3.694 g (30.2 mmol)、乾燥塩化メチレン 40.0 mL を加えた。氷浴を用いて 0 °C に冷やした後、ギ酸 1.1 mL (29 mmol) を加えて 23 時間攪拌をした。1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その

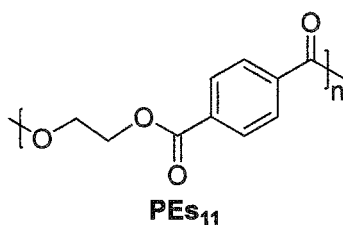
後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして得られた粗生成物として無色透明液体を収量 0.4684 g (収率 32%) で得た。



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.09 (s, 2 H), 4.42 (s, 4 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 160.45, 61.21; IR (KBr) 3429, 2957, 2020, 1720, 1456, 1382, 1280, 1253, 1161, 1031, 923, 855, 756 cm^{-1} .

PET の合成 (Table 2-3-2, Entry 5)

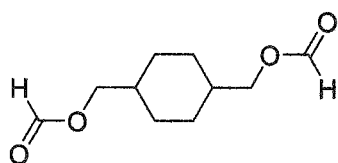
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 7.2 mg (0.064 mmol)、**16** 0.1308 g (1.11 mmol)、**8** 0.2179 g (1.12 mmol)、乾燥 diglyme 1.8 mL を加えた後に、120 $^{\circ}\text{C}$, 94 Torr で 24 時間攪拌をした。桐山ロートを用いて濾過を行い、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして白色固体を粗収量 0.1660 g (粗収率 78%) で得た。



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.11 (t, J = 3.0 Hz, 4n H), 4.70 (s, 4n H); IR (KBr) 2968, 1717, 1411, 1342, 1260, 1129, 1021, 972, 873, 727 cm^{-1} .

17 の合成

50 mL ナスフラスコにシクロヘキサンジメタノール 2.06 g (14.3 mmol), EDCI 6.81 g (35.5 mmol)、DMAP 4.34 g (35.5 mmol)、乾燥塩化メチレン 40.0 mL を加えた。氷浴を用いて 0 °C に冷やした後、ギ酸 1.3 mL (34 mmol) を加えて 22 時間攪拌をした。1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして得られた粗生成物として無色透明液体で収量 2.38 g (収率 83%) で得た。

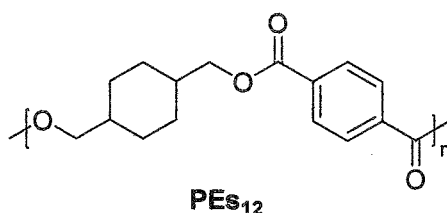


17

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.08 (s, 2 H), 4.42 (ddd, 4 H), 1.95-1.83 (m, 4 H), 1.66-1.44 (m, 4 H), 1.08-1.02 (m, 4 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 160.1, 68.5, 66.4, 36.7, 34.2, 28.6; IR (KBr) 2932, 2858, 1725, 1459, 1376, 1177, 944, 893, 785 cm^{-1} .

17 と 8 の重合 (Table 2-3-2, Entry 6)

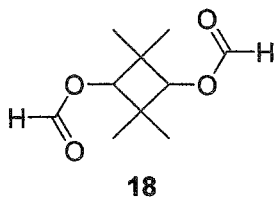
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 6.9 mg (0.062 mmol), 17 0.242 g (1.21 mmol), 8 0.235 g (1.21 mmol), 乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、120 °C, 91 Torr で 24 時間攪拌をした。その後ろ過をし、減圧乾燥をして粗生成物として淡黄色固体を粗収量 0.320 g (粗収率 96%) で得た。



IR (KBr) 2942, 2848, 1716, 1451, 1407, 1271, 1105, 1016, 958, 874, 731 cm^{-1} .

18 の合成

100 mL ナスフコに 2,2,4,4-テトラメチルシクロブタンジオール 1.07 g (7.49 mmol), EDCI 3.32 g (17.4 mmol)、DMAP 2.11 g (17.2 mmol)、乾燥塩化メチレン 20.0 mL を加えた。氷浴を用いて 0 $^{\circ}\text{C}$ に冷やした後、ギ酸 0.70 mL (19 mmol) を加えて 21 時間攪拌をした。1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして得られた生成物として無色透明液体で収量 1.39 g (収率 93%) を得た。

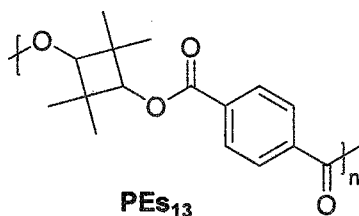


^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (s, 1 H), 8.11 (s, 1 H), 4.56 (s, 1 H), 4.42 (s, 1 H), 1.29 (s, 3 H), 1.15 (s, 6 H), 1.03 (s, 3 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 160.6, 80.5,

79.6, 41.1, 28.4, 22.7, 16.8; IR (KBr), 2966, 2872, 2344, 1723, 1470, 1375, 1164 978 890, 807, 746, 598 cm^{-1} .

18 と 8 の重合 (Table 2-3-2, Entry 7)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 6.9 mg (0.062 mmol)、**18** 0.241 g (1.20 mmol)、**8** 0.233 g (1.20 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、120 °C, 91 Torr で 23 時間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして白色半透明ゲルを粗収量 2.074 g (粗収率 631%) で得た。



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.21-8.10 (m, 4n H), 4.80 (s, 1n H), 4.65 (s, 1n H), 3.97 (s, 3 H), 1.47-1.10 (m, 12n H); IR (KBr) 2967, 2871, 1721, 1550, 1470, 1407, 1376, 1265, 1101, 1018, 873, 729 cm^{-1} .

重合挙動の追跡

10 mL 二つ口ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで減圧乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナシフラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 13.8 mg (0.12 mmol) と dry diglyme 1.0 mL を加えた。また、10 mL 二つ口ナスフラスコに 3 0.6195 g (2.40 mmol)、イソフタル酸ジメチル 0.4644 g (2.39 mmol)、ジヘキシルオキシベンゼン 32.3 mg (0.12 mmol), dry diglyme 3.0 mL を加えた。その後、5 mL ナシフラスコの内容物を窒素気流下で 10 mL 二つ口ナスフラスコに加えた後 125 °C, 90 Torr で攪拌をした。サンプリングを 4, 7, 10, 15, 30, 60, 120, 210 分で行い、飽和塩化アンモニウム水溶液で反応を止め、塩化メチレンで抽出した後に GC を測定した。減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして GPC と MALDI-TOF MS で測定した。

PCL と PEs₁ の共重合体の合成

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 5.4 mg (0.048 mmol)、PCL 103 mg (0.902 mmol)、0.4 M PEs₁ diglyme 溶液 1.12 mL (0.448 mmol) を加えた後に、140 °C で 2 日間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として褐色粘性液体を収量 57.5 mg (収率 23%) で得た。

PCL 存在下 5c と 6 の重合

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 1.7 mg (0.015 mmol)、**5c** 78.8 mg (0.305 mmol)、**6** 58.5 g (0.301 mmol)、PCL 66.8 mg (0.584 mmol)、乾燥 diglyme 1.4 mL を加えた後に、120 °C, 90-100 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして粗生成物を得た。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 2 回行ない、メタノール不溶部として黄色粘性固体を 100 mg (収率 60%) で得た。

引用文献

- 1) S. Bouquillon, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 17, 3301.
- 2) J. Jitonnom, R. Molloy, W. Punyodom, W. Meelua, *Comput. Theore. Chem.*, **2016**, 1097, 25-32.
- 3) H. A. Brown, S. Xiong, G. A. Medvedev, Y. A. Chang, M. M. Abu-Omar, J. M. Caruthers, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **2014**, 47, 2955-2963.
- 4) D. Nakatake, Y. Yokote, Y. Matsushima, R. Yazaki, T. Ohshima, *Green Chem.*, **2016**, 18, 1524-1530.
- 5) G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 3587-3590.
- 6) M. Moller, R. Kange, L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 35, 2067-2074.

第三章

非等モル下重縮合によるテレケリックポリマーの合成における 可逆反応の重要性

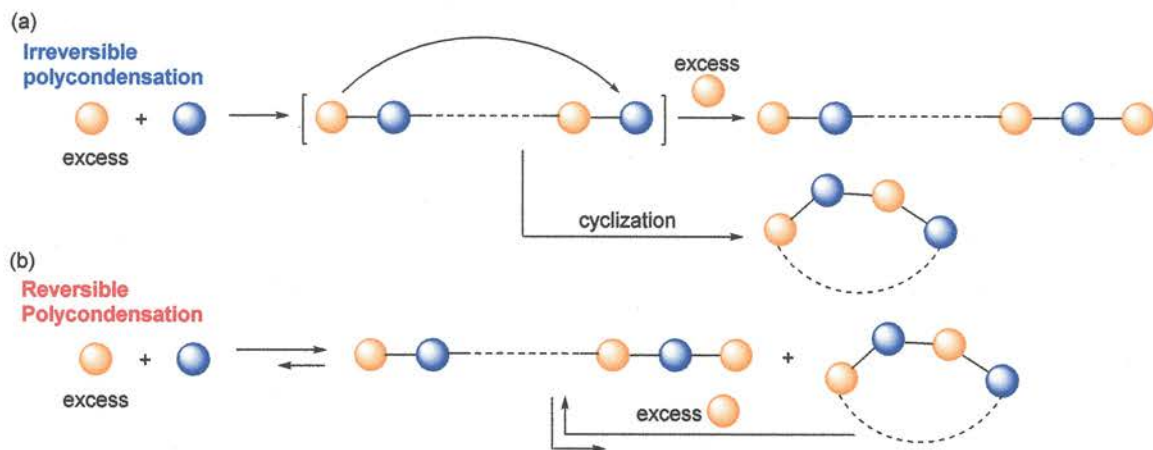
第一節 はじめに

3-1-1 はじめに

二官能求核性モノマーと二官能電子モノマーの重縮合 ($A_2 + B_2$ 重縮合) を用いて両末端官能基化するために、片方のモノマーを過剰に使うことが良く行われている。¹⁻⁴ しかしながら、教科書にも書かれているこの方法はそんなに簡単ではなく、 A_2 モノマーと B_2 モノマーでそれぞれの末端が封止されたポリマーは、分子内環化反応して環状ポリマーが生成するため、テレケリックポリマーだけを選択的に合成することは難しい。⁵

第 2 章では、エステル-エステル交換反応におけるジオールエステルとジカルボン酸エステルの等モル下平衡重縮合を行い、環状ポリエステルを得ている。また、当研究室では一般的な $A_2 + B_2$ 重縮合で容易に得られる環状ポリエステルと、二官能性対称型ジエステルを交換反応剤 (ExR) として用いてエステル-エステル交換反応を行うことによって両末端官能基化を行っている。⁶ 即ち、同じ反応機構のエステル-エステル交換反応を用いているにも関わらず、環状ポリマーと両末端が官能基化された鎖状ポリマーとを作り分けている。

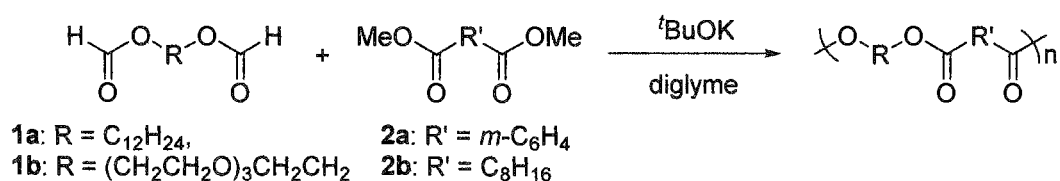
そこで本章では、環状ポリマーが得られるエステル-エステル交換反応による重縮合を非等モル下で行った (**Figure 3-1-1a**)。つまり、過剰のモノマーが環状ポリマーと反応することで ExR として作用し、両末端に導入されることで、純度の高いテレケリックポリマーが合成できることを期待した。



Scheme 3-1-1. Polycondensation using an excess of one of the two monomers: (a) irreversible polycondensation and (b) reversible polycondensation.

第二節 可逆的なエステル-エステル交換反応を用いた非等モル下重縮合

本節では、片方のモノマーを過剰に用いた非等モル下重縮合で得られるポリマーの末端が、環状ポリマーを含まずに鎖状ポリマーのみが得られる条件を検討した (Scheme 3-2-1)。



Scheme 3-2-1 Reversible unstoichiometric polycondensation of **1** and **2**.

3-2-1 ジオール過剰の非等モル下重縮合における両末端制御

まず、ジオールエステル過剰下でエステル-エステル交換反応による重縮合を検討した (Scheme 3-2-1, Table 3-2-1)。1,12-ドデカンジオールジフォルメート (**1a**) を 1.20 当量、イソフタル酸ジメチル (**2a**) を 1.0 当量で 5 mol% *t*BuOK 存在下、diglyme 中で減圧下(90–100 torr)、120 °C で 1 日反応させた結果、生成物の MALDI-TOF MS では、高分子量域ではアルコール/アルコール末端が、低分子量域では環状ポリマーが観測された (Table 3-2-1, Entry 1; Figure 3-2-1)。

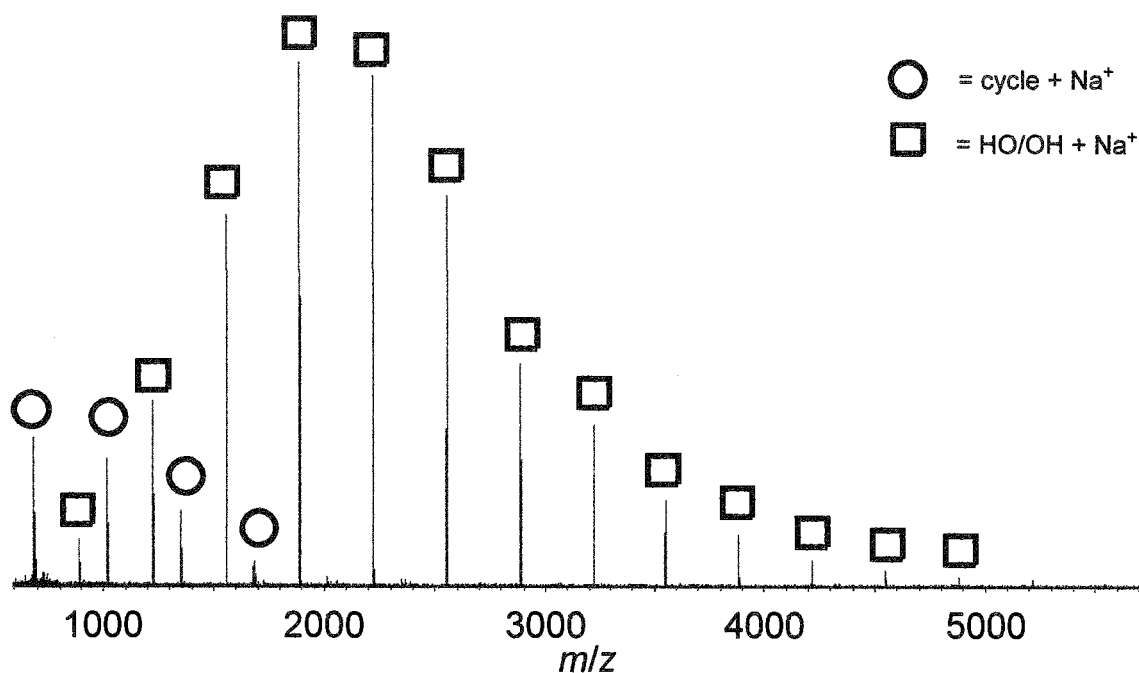


Figure 3-2-1. MALDI-TOF mass spectrum of the product obtained by the polymerization of 1.2 equiv of **1a** and 1.0 equiv of **2a** with 5 mol% of *t*BuOK in diglyme ($[2a]_0 = 0.6$ mol/L) at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-2-1, Entry 1).

そこで **1a** をより過剰の 1.25 当量にして反応したが、同様に低分子量域に環状ポリマーが観測された (Entry 2)。反応後期段階だと反応分子が減少し、分子間反応よりも分子内反応が優勢になるために環状ポリマーが生成していると考えた。そこで、**1a** の過剰量を 1.2 当量に戻して、反応濃度を 0.60 mol/L から 1.0 mol/L にしたが、環状ポリマーが観測された (Entry 3)。さらに濃度を高めた結果 ($[2a]_0 = 2.0$ mol/L)、環状ポリマーの生成が抑制され、ヒドロキシ基末端の鎖状ポリマー ($M_n = 5140$, $M_w/M_n = 1.31$) だけが生成した (Entry 4; Figure 3-2-2a)。この濃度 ($[2a]_0 = 2.0$ mol/L) で **1a** を 1.2 から 1.14、1.09 当量と減らしても鎖状ポリマーのみが得られ、分子量は順次 $M_n = 7260$ まで増加した (Entry 4-6)。

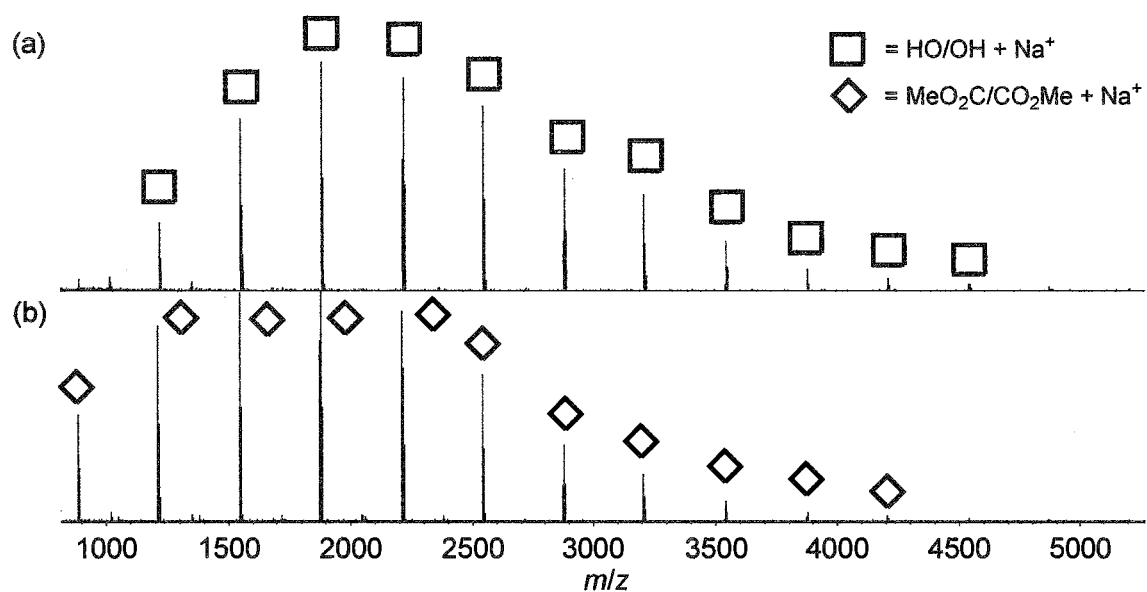


Figure 3-2-2. MALDI-TOF mass spectra of the products obtained by the polymerization of **1a** and **2a** with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme under reduced pressure (90-100 Torr) at 120 °C for 1 day; [1a]₀/[2a]₀ = (a) 1.20 ([2a]₀ = 2.0 mol/L; Table 1, Entry 4) and (b) 0.80 ([1a]₀ = 0.6 mol/L; Table 3-2-2, Entry 4).

Table 3-2-1. Unstoichiometric polycondensation of excess **1a** and **2a**^{a)}

Entry	[1a] ₀ /[2a] ₀ ^b	Concentration (mol/L) ^c	Yield ^d	M _n ^e	M _w /M _n ^e	End group ^f
1	1.20	0.60	74	5170	1.28	HO/OH, cycle
2	1.25	0.60	58	4650	1.31	HO/OH, cycle
3	1.20	1.0	67	6430	1.41	HO/OH, cycle
4	1.20	2.0	57	5140	1.31	HO/OH
5 ^g	1.14	2.0	52	5790	1.37	HO/OH
6 ^g	1.09	2.0	40	7260	1.39	HO/OH

^a Polymerization of **1a** and **2a** was carried out with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day. ^b Feed ratio of **1a** to **2a**. ^c Concentration of the monomer used in the lesser amount. ^d Isolated yield upon precipitation into methanol. ^e Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^f Determined from the MALDI-TOF mass spectra. ^g Polymerization was carried out for 3 days.

3-2-2 ジカルボン酸エステル過剰の非等モル下重縮合における両末端制御

次に、ジカルボン酸エステル過剰下で重縮合を検討した。1 当量の **1a** と 1.20 当量の **2a** の重縮合を [**1a**]₀ = 0.6 mol/L で行った結果、MALDI-TOF MS により高分子量域にメチルエステル/メチルエステル末端が、低分子量域に環状ポリマーが観測された (Table 3-2-2, Entry 1; Figure 3-2-3)。

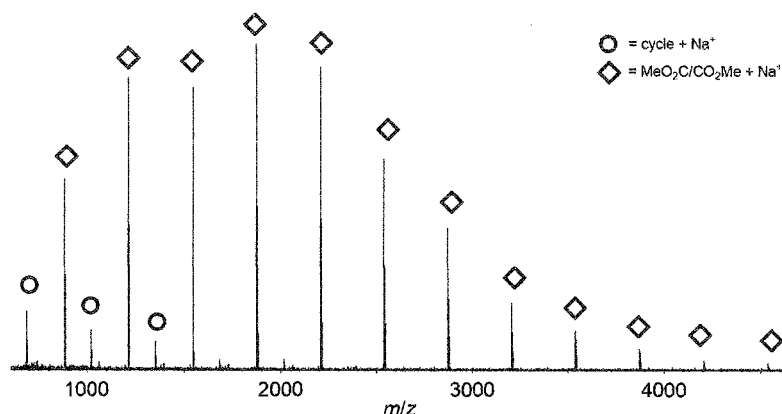


Figure 3-2-3. MALDI-TOF mass spectrum of the product obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **1a** and 1.2 equiv of **2a** ($[\mathbf{1a}]_0/[\mathbf{2a}]_0 = 0.83$) with 5 mol% of t BuOK in diglyme ($[\mathbf{1a}]_0 = 0.6$ mol/L) at 120 °C for under reduced pressure (90-100 Torr) 1 day (Table 3-2-2, Entry 1).

2a の量を 1.30 等量に増加させると、環状ポリマーの生成が抑制され、メチルエステル末端の鎖状ポリマーのみが得られた (Table 3-2-2, Entry 3)。また、1.25 当量の **2a** でも、同様であった (Table 3-2-2, Entry 2; Figure 3-2-2b)。つまり、ジカルボン酸エステル過剰下では、 $[\mathbf{1a}]_0 = 0.6$ mol/L の濃度でも 25 mol% 過剰で十分に鎖状ポリマーが得られることが判明した。

このようにジオールエステル過剰下の重縮合よりジカルボン酸エステル過剰下の重縮合のほうが低濃度でも環状ポリマーの生成を抑制できたのは次のように説明できる。ジオールエステル過剰下ではアルコール/アルコール末端のポリマーが生成し、この末端がアルコキシドとなったときに重合後期では分子内エステル結合を攻撃して環状ポリマーが生成しやすい (backbiting)。一方、ジカルボン酸エステル過剰下では、メチルエステル/メチルエステル末端のポリマーが生成し、そのような backbiting は起こらないためと考えられる。

Table 3-2-2. Unstoichiometric polymerization of **1** and excess **2**^{a)}

Entry	1	2	[1] ₀ /[2] ₀ ^b	Concentration	Yield	M _n ^e	M _w /M _n ^e	End group ^f
				(mol/L) ^c	(%) ^d			
1	1a	2a	0.83	0.60	87	4310	1.45	MeO ₂ C/CO ₂ Me, cycle
2	1a	2a	0.80	0.60	46	3420	1.40	MeO ₂ C/CO ₂ Me
3	1a	2a	0.77	0.60	59	3290	1.39	MeO ₂ C/CO ₂ Me
4	1b	2a	0.80	0.60	21	3150	1.16	MeO ₂ C/CO ₂ Me
5	1a	2b	0.80	0.60	65	4550	1.46	MeO ₂ C/CO ₂ Me

^a Polymerization of **1** and **2** was carried out with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day. ^b Feed ratio of **1** to **2**. ^c Concentration of the monomer used in the lesser amount. ^d Isolated yield upon precipitation into methanol. ^e Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^f Determined from the MALDI-TOF mass spectra.

3-2-3 種々の非等モル下重縮合における両末端制御

主鎖骨格を変えても同様に鎖状ポリマーが得られるかを調べた。まず、ジオールを脂肪鎖よりも極性の高いエチレングリコール鎖である **1b** と 1.25 当量の **2a** とを Table 3-2-1, Entry 6 と同様の条件で行った。メタノールに沈殿させて、収率 21% で得られたポリマーの分子量は $M_n = 3150$, $M_w/M_n = 1.16$ であった。また、ポリマーの末端はメチルエステル/メチルエステル末端であった (Figure 3-2-4)。

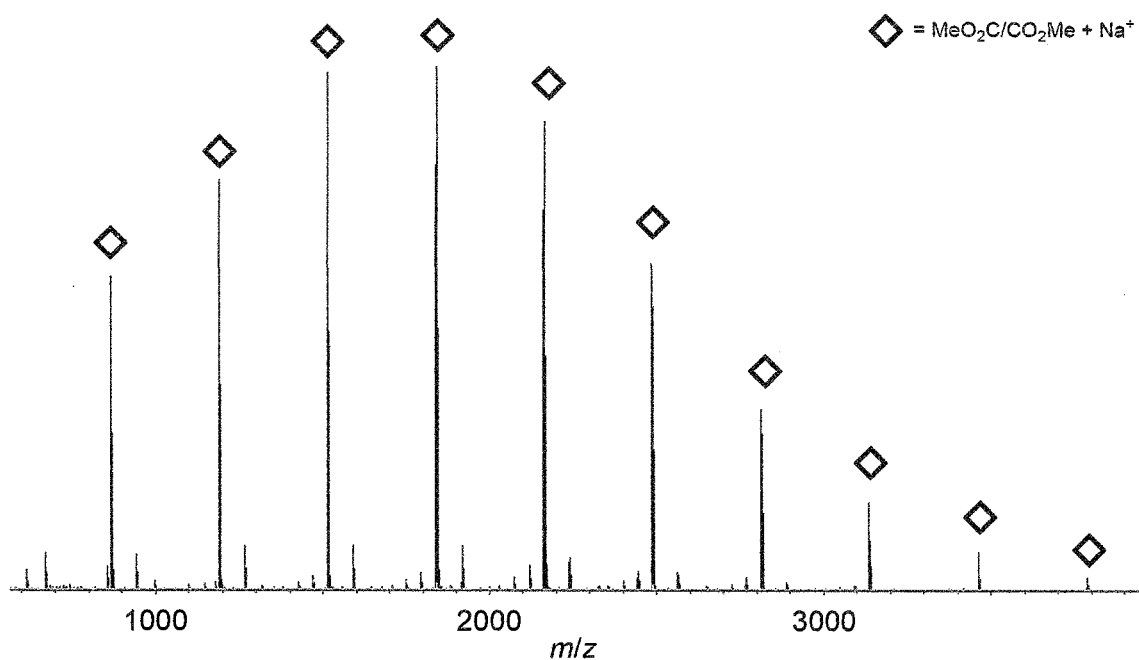


Figure 3-2-4. MALDI-TOF mass spectrum of the product obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **1b** and 1.25 equiv of **2a** ($[1b]_0/[2a]_0 = 0.80$) with 5 mol% of *t*BuOK and 6 mol% of 18-crown-6 in diglyme ($[1b]_0 = 0.6$ mol/L) at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-2-2, Entry 4).

なお、収率が低いのは、このポリエステルがメタノールに対する溶解性が高いためと思われる。次に、1.25 当量の脂肪族ジカルボン酸エステル **2b** と **1a** との重縮合を同様に行った結果、収率 65% で、 $M_n = 4550$, $M_w/M_n = 1.46$ のポリエステルを得た。このポリマーの末端もメチルエステル/メチルエステル末端であった (Figure 3-2-5)。

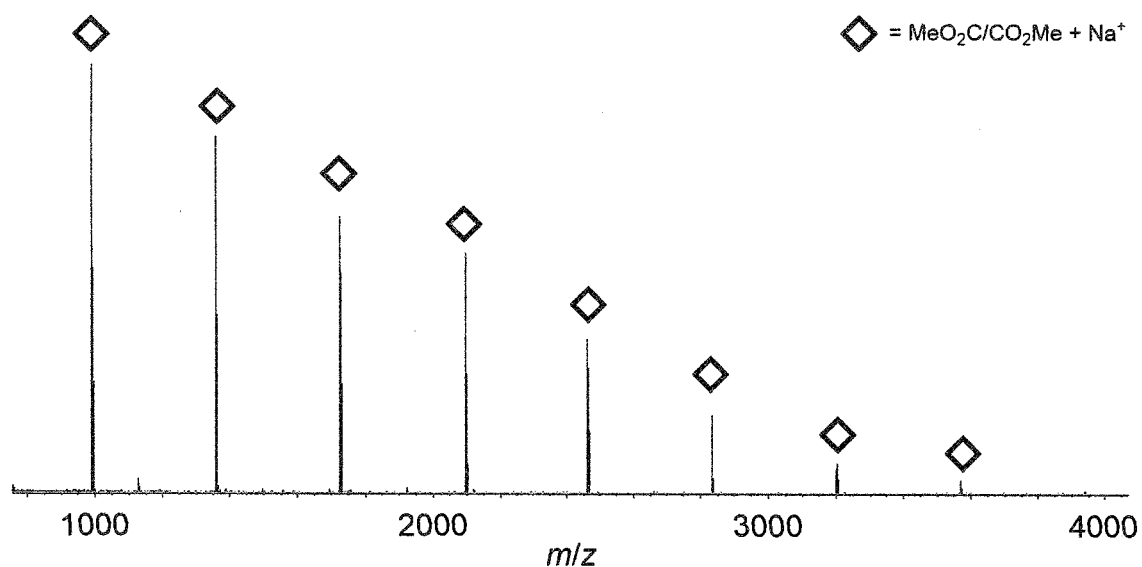
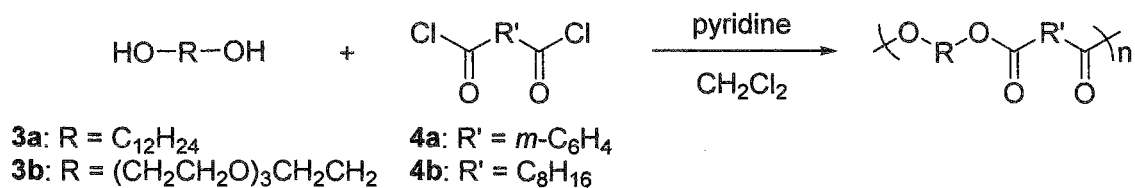


Figure 3-2-5. MALDI-TOF mass spectrum of the product obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **1a** and 1.25 equiv of **2b** ($[1a]_0/[2b]_0 = 0.80$) with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme ($[1a]_0 = 0.60$ mol/L) at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-2-2, Entry 5).

従って、ジオールギ酸エステルやジカルボン酸ジメチルを変えてもジカルボン酸メチルモノマー過剰下では、カルボン酸メチルエステル末端鎖状ポリマーが選択的に得られることが明らかになった。

第三節 可逆的反応と不可逆的反応の重縮合の比較

第二節で可逆的重縮合の末端を制御した。次に、第二節と同様なモル比でジオールとジカルボン酸クロリドとの不可逆的重縮合を行い、第二節の可逆的重縮合で得られるポリマー末端と比較した (Scheme 3-3-1)。



Scheme 3-3-1. Irreversible unstoichiometric polycondensation of **3** and **4**.

3-3-1 ジオールエステル過剰下における重縮合の比較

最初に 1.19 当量の 1,12-ドデカンジオール (**3a**) と 1 当量のイソフタル酸ジクロリド (**4a**) の重縮合を行った結果、収率 35% で $M_n = 21200$, $M_w/M_n = 3.95$ のポリマーが得られた (Table 3-3-1, Entry 1)。MALDI-TOF MS では、可逆反応で合成した同一骨格のポリマーと比べて環状ポリマーのピークが大きく観測された (Figure 3-3-1b)。

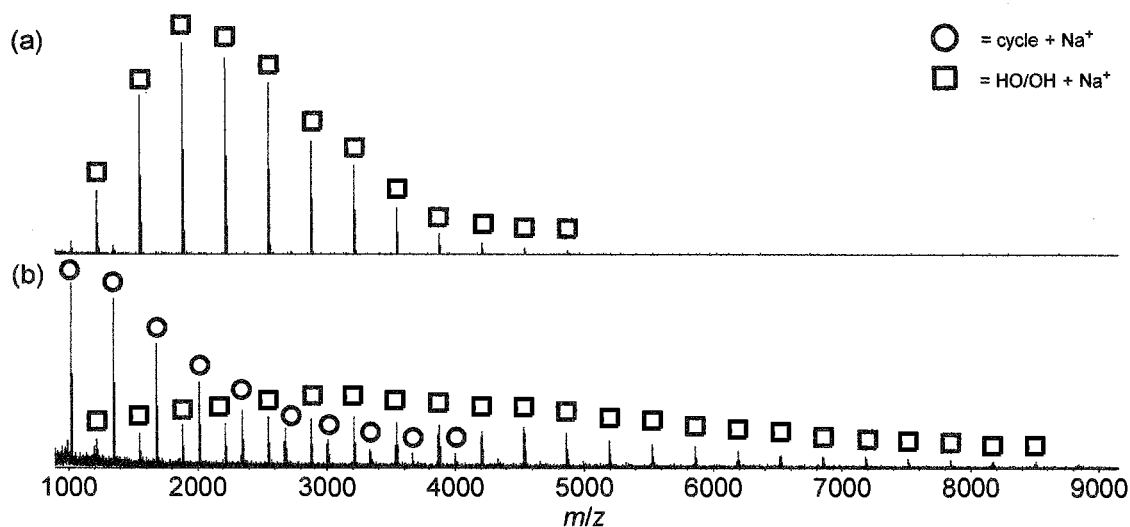


Figure 3-3-1. MALDI-TOF mass spectra of the products obtained by (a) the polymerization of **1a** and **2a** ($[\mathbf{1a}]_0/[\mathbf{2a}]_0 = 1.20$) with 5 mol% of *t*BuOK in diglyme ($[\mathbf{2a}]_0 = 2.0$ mol/L) under reduced pressure (90-100 Torr) at 120 °C for 1 day (Table 1, Entry 4) and (b) the polycondensation of **3a** and **4a** ($[\mathbf{3a}]_0/[\mathbf{4a}]_0 = 1.20$) in the presence of 2.2 equiv of pyridine in CH₂Cl₂ ($[\mathbf{4a}]_0 = 2.0$ mol/L) at room temperature for 1 day.

3-3-2 ジカルボン酸エステル過剰下における重縮合の比較

次にカルボン酸塩化物過剰下 ($[3a]_0/[4a]_0 = 0.80$) で行った結果、収率 63% で $M_n = 6330$, $M_w/M_n = 1.62$ のポリマーが得られた (Table 3-3-1, Entry 2)。このポリマーの末端はジオール過剰下の不可逆的重合と比べれば環状ポリマーのピークは小さいが、平衡重合と比べると環状ポリマーのピークは大きく観測された (Figure 3-3-2b)。

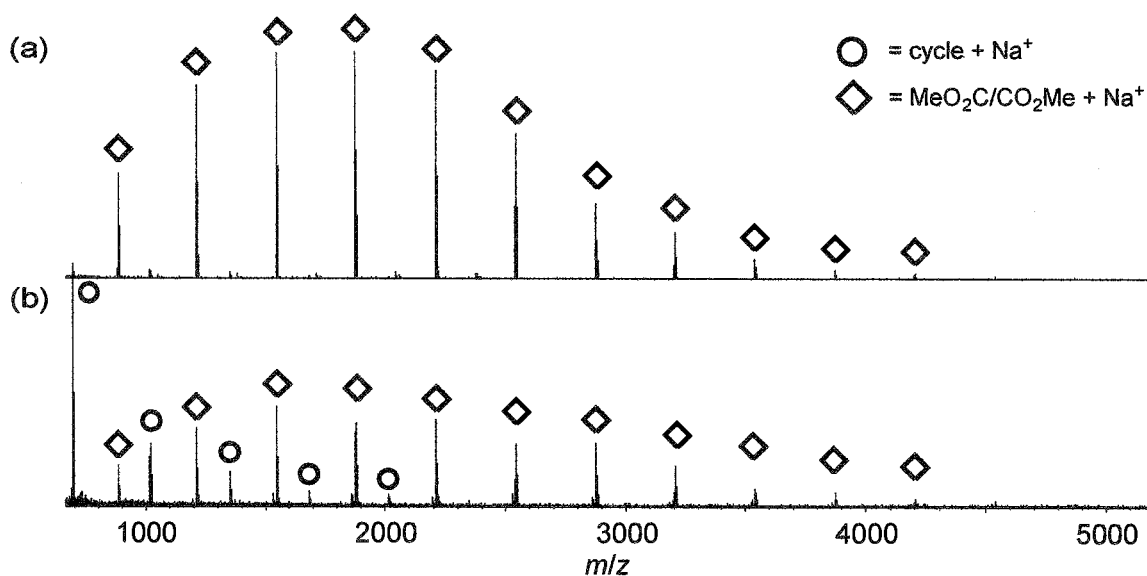


Figure 3-3-2. MALDI-TOF mass spectra of the products obtained by (a) the polymerization of **1a** and **2a** ($[1a]_0/[2a]_0 = 0.80$) with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme ($[1a]_0 = 0.6$ mol/L) under reduced pressure (90-100 Torr) at 120 °C for 1 day (Table 1, Entry 4) and (b) the polycondensation of **3a** and **4a** ($[3a]_0/[4a]_0 = 0.80$) in the presence of 2.2 equiv of pyridine in CH₂Cl₂ ($[3a]_0 = 0.6$ mol/L) at room temperature for 1 day.

次に、0.8 当量のテトラエチレングリコール (**3b**) と 1 当量の **4a** の重縮合を行った結果、収率 23% で $M_n = 3600$, $M_w/M_n = 1.20$ のポリマーが得られた

(Entry 3)。MALDI-TOF MS による末端解析では、メタノール不溶部のメインピークは鎖状ポリマーであった (Figure 3-3-3)。

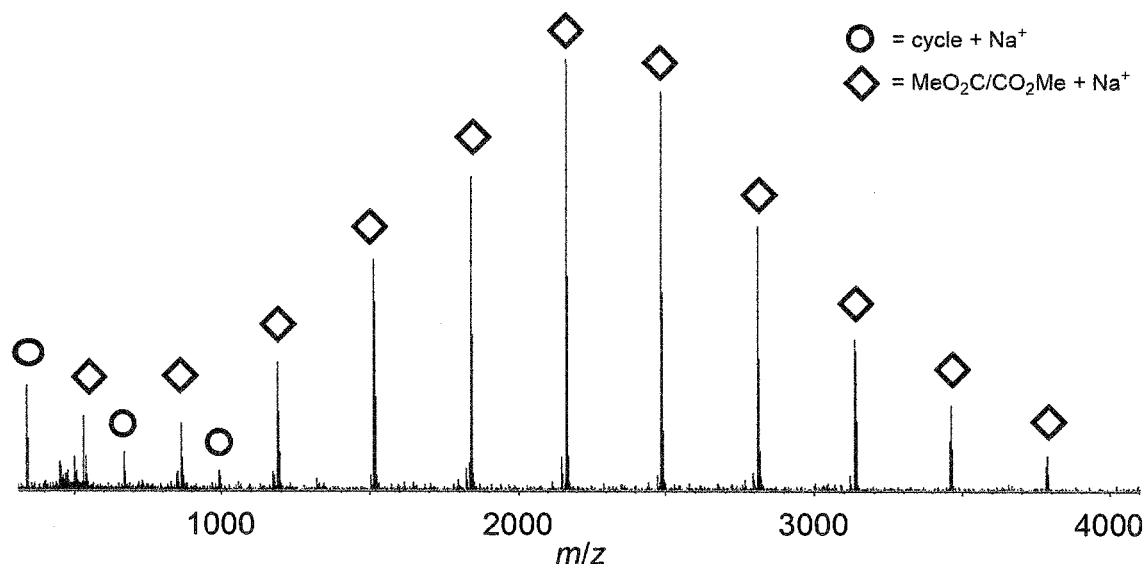


Figure 3-3-3. MALDI-TOF mass spectrum of the product obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **3b** and 1.25 equiv of **4a** ($[\mathbf{3b}]_0/[\mathbf{4a}]_0 = 0.80$) with 2.2 equiv of pyridine in CH_2Cl_2 ($[\mathbf{3b}]_0 = 0.6 \text{ mol/L}$) at room temperature for 1 day (Table 2, Entry 3).

このポリマーはメタノールに溶けるため、可溶部の比較を行った (Figure 3-3-4b)。可溶部には環化一量体のピークが強く示された一方で、平衡重縮合の可溶部は環化一量体のピークは観測されているが、メチルエステル/メチルエステル末端がそれ以上に強く観測されている (Figure 3-3-4a)。このことからエチレングリコール鎖を有する骨格でも平衡重縮合の方が純度の高い鎖状ポリマーが得られることが判明した。

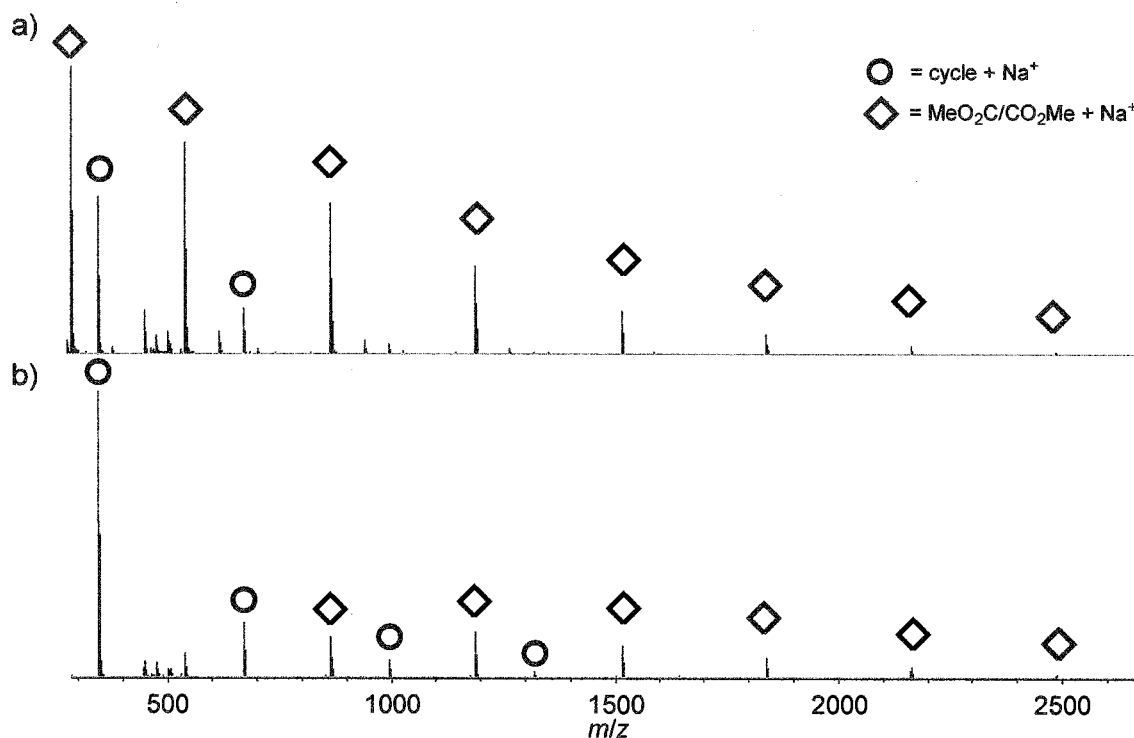


Figure 3-3-4. MALDI-TOF mass spectra of products in the methanol soluble part: (a) polymerization of 1.0 equiv of **1b** and 1.25 equiv of **2a** ($[\mathbf{1b}]_0/[\mathbf{2a}]_0 = 0.80$) in the presence of 5 mol% of $t\text{BuOK}$ in diglyme ($[\mathbf{1b}]_0 = 0.6 \text{ mol/L}$) at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-2-2, Entry 4), (b) polymerization of 1.0 equiv of **3b** and 1.25 equiv of **4a** ($[\mathbf{3b}]_0/[\mathbf{4a}]_0 = 0.80$) in the presence of 2.2 equiv of pyridine in CH_2Cl_2 ($[\mathbf{3b}]_0 = 0.6 \text{ mol/L}$) at room temperature for 1 day (Table 3-3-1, Entry 3).

最後に、脂肪鎖のセバシン酸ジクロリド (**4b**) と **3a** の重合を同条件下で行った結果、収率 59% で、 $M_n = 7300$, $M_w/M_n = 2.40$ のポリマーが得られた (Table 2, Entry 4)。MALDI-TOF MS による末端解析は、鎖状ポリマーのピークより環化二量体のピークが強く観測された (Figure 3-3-5)。

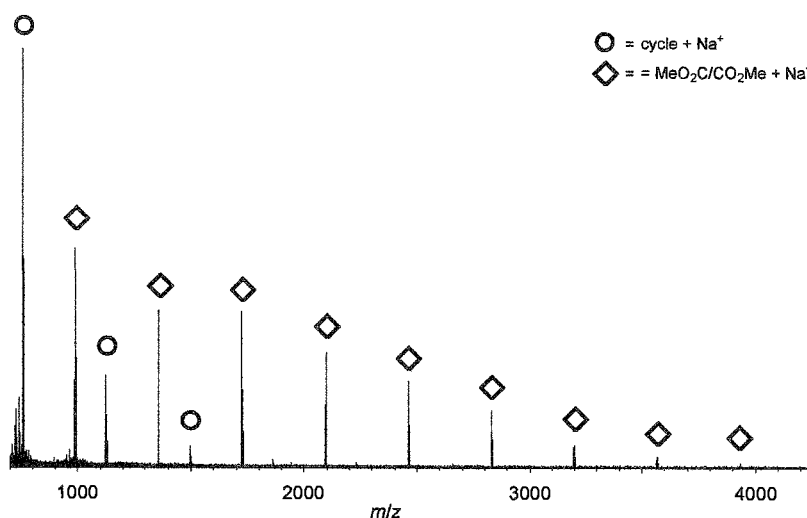


Figure 3-3-5. MALDI-TOF mass spectrum of the product obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **3a** and 1.25 equiv of **4b** ($[\mathbf{3a}]_0/[\mathbf{4b}]_0 = 0.80$) with 2.2 equiv of pyridine in CH_2Cl_2 ($[\mathbf{3a}]_0 = 0.6 \text{ mol/L}$) at room temperature for 1 day (Table 3-3-1, Entry 4).

これらの相違は以下の様に説明できる。重縮合は副反応が起こらず、トポロジ一的に環化しにくい構造でない限り環化するのが一般的である。⁵ 不可逆反応による重縮合は一度環状ポリマーが生成すると、その環状ポリマーが開裂して鎖状ポリマーにはならない。一方、可逆反応による重縮合は環状ポリマーが生成しても、環状ポリマーは過剰モノマーと反応することで開環し、再び鎖状ポリマーに戻り、最終的に過剰に用いたモノマーを両末端に有するテレケリックポリマーに収束できたと説明できる。以上、どちらかのモノマーを過剰に用いるテレケリックポリマーの一般的合成法は、不可逆反応では環状ポリマーを含む一方、可逆反応では、環状ポリマーを含まずに純度良くテレケリックポリマーが合成できることを明らかにした。

Table 3-3-1. Irreversibly unstoichiometric polycondensation of diol and diacid chloride^a

Entry	R	R'	Mol/L	Feed ratio ^b	Yield ^c	M_n^d	M_w/M_n^d	End group ^e
1 ^f	3a	4a	2.0	1.18	35	21200	3.95	HO/OH, cycle
2	3a	4a	0.6	0.80	63	6330	1.62	MeO ₂ C/CO ₂ Me, cycle
3	3b	4a	0.6	0.80	23	3600	1.20	MeO ₂ C/CO ₂ Me, cycle
4	3a	4b	0.6	0.80	59	7300	2.40	MeO ₂ C/CO ₂ Me, cycle

^a Polymerization of **3** and **4** was carried out in the presence of 2.2 equiv of pyridine in CH₂Cl₂ ([monomer used at lower concentration]₀ = 0.6 mol/L) at room temperature for 1 day. ^b Feed ratio of **3** to **4**. ^c Isolated yield obtained by precipitation into methanol. ^d Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^e Determined from the MALDI-TOF mass spectra. ^f [4a]₀ = 2.0 mol/L

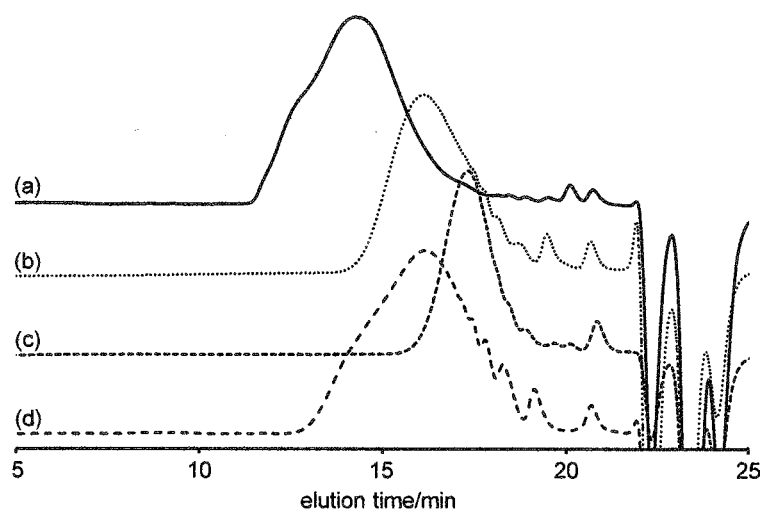
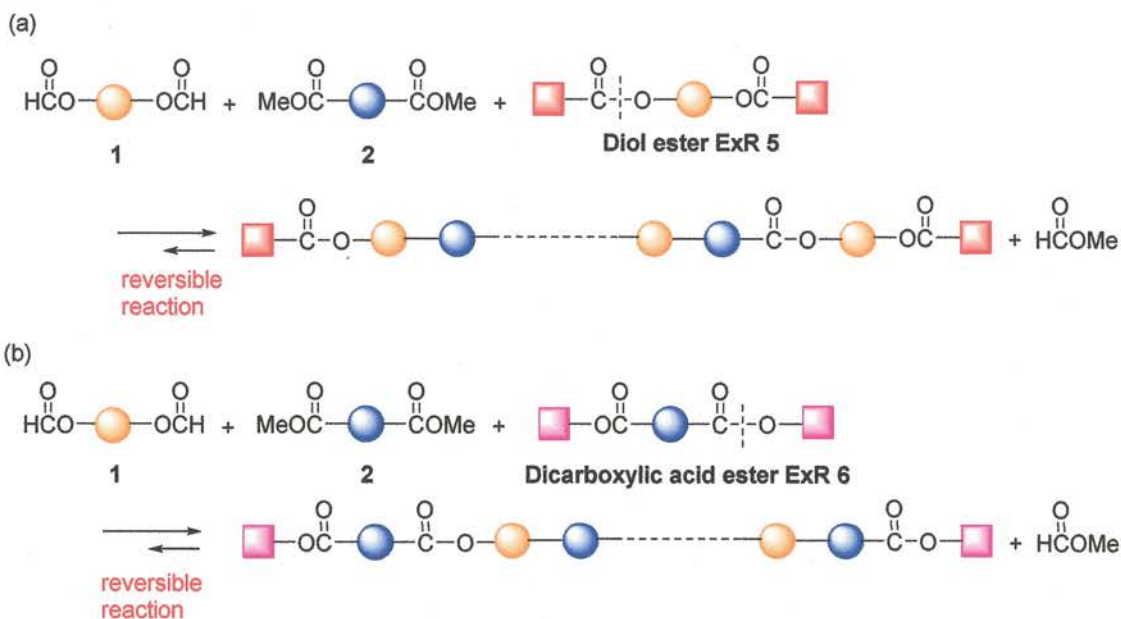


Figure 3-3-3. GPC elution curves of products obtained by the irreversible polymerization of **3** and **4** in the presence of 2.2 equiv of pyridine in CH₂Cl₂ at room temperature for 1 day: feed ratio, M_n , and M_w/M_n are (a) $[3a]_0/[4a]_0 = 1.18$, 24600, 3.61 (Table 3-3-1, Entry 1), (b) $[3a]_0/[4a]_0 = 0.80$, 6330, 1.62 (Entry 2), (c) $[3b]_0/[4a]_0 = 0.80$, 3600, 1.20 (Entry 3), and (d) $[3a]_0/[4b]_0 = 0.80$, 7300, 2.40 (Entry 4).

第四節 ExR を用いたテレケリックポリマーの合成

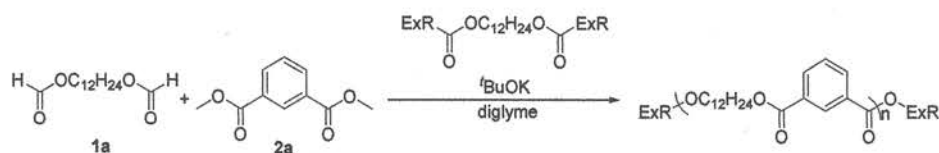
第二節では、過剰に用いたモノマーが両末端を官能基化したポリマーを得ることができた。本節では、過剰に添加したモノマーの代わりに ExR を用いて、両末端に ExR 由来の官能基を有する両末端官能基化されたポリマーの合成を目指した。モノマーがジオールとジカルボン酸由来の 2 種類であることから ExR もジオールエステル型 **5** とジカルボン酸エステル型 **6** の二種類が考えられる (Scheme 3-4-1)。



Scheme 3-4-1 Synthesis of a variety of telechelic polyesters by polycondensation of equimolar **1** and **2** in the presence of (a) diol ester ExR or (b) dicarboxylic acid ester ExR.

3-4-1 対称型ジオールエステル型 ExR を用いたテレケリックポリマーの合成

まず、ジオールエステル ExR **5** を 20 mol% 加えて **1a** と **2a** との重縮合を行った (Scheme 3-4-2)。その結果、収率 70% で $M_n=3740$, $M_w/M_n=1.41$ のポリマーが得られた (Table 3-4-1, Entry 1)。このポリマーの末端は、ほぼ $\text{BrPhCO}_2/\text{CO}_2\text{PhBr}$ であり、 $\text{H}/\text{CO}_2\text{PhBr}$ はわずかであった (Figure 3-4-1)。



Scheme 3-4-2. Unstichiometric polycondensation of **1a** and **2a** in the presence of ExR.

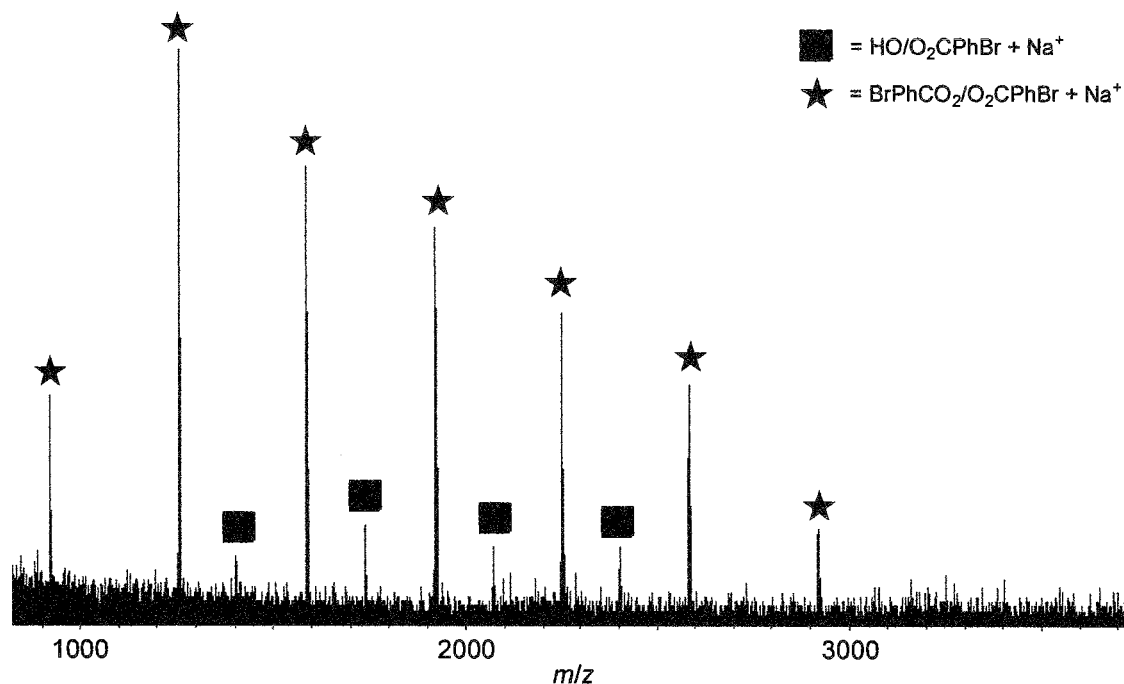


Figure 3-4-1. MALDI-TOF mass spectrum of the products obtained by the polymerization of equimolar **1a** and **2a** with 20 mol% of **5a** and 5 mol% of *t*BuOK in diglyme ($[2a]_0 = 1.0 \text{ mol/L}$) at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-4-1, Entry 1).

次にアミノ基を有する ExR を添加して非等モル下重縮合を行ったが、ポリマーが得られなかった。そこで、*tert*-ブトキシカルボニル (Boc) 基で保護した **5b** を添加して、重縮合を行った後、トリフルオロ酢酸を用いて脱保護を行い、収率 61% で $M_n = 4630$, $M_w/M_n = 1.38$ のポリマーを得た (Table 3-4-1, Entry 2)。このポリマーの末端は $\text{NH}_2\text{PhCO}_2/\text{O}_2\text{CPhNH}_2$ 末端であった (Figure 3-4-2)。

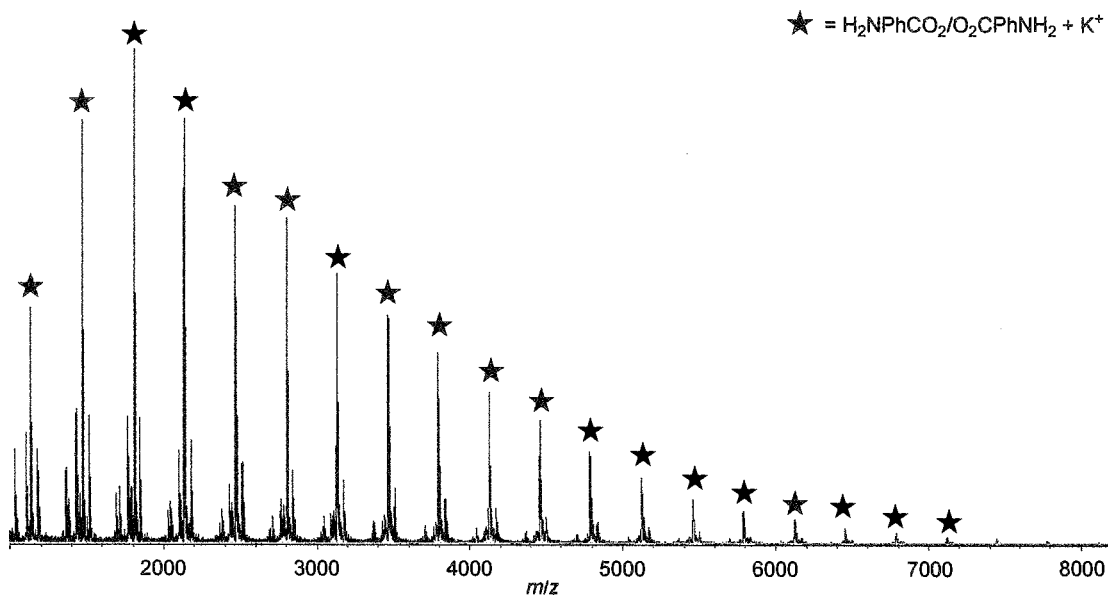


Figure 3-4-2. MALDI-TOF mass spectrum of the product by the polymerization of equimolar **1a** and **2a** with 20 mol% **5b** and 5 mol% of ^tBuOK in toluene ([**2a**]₀ = 1.0 mol/L) at 65 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day, followed by deprotection with trifluoroacetic acid (Table 3-4-2, Entry 2).

さらに、TBS 基で保護されたベンジルアルコール (TBSOCH₂Ph) エステル **5c** を ExR として添加して重合を行った結果、MALDI-TOF MS では、両末端に導入された TBSOCH₂PhCO₂/O₂CPhCH₂OTBS、片末端に導入された TBSOCH₂PhCO₂/OMe の二種類のピークを観察した (Table 3-4-1, Entry 3; Figure 3-4-3)。この片末端のみ導入された末端が観測された理由は次のように考えられる。**5c** から発生したアルコキシド TBSOCH₂PhCO₂C₁₂H₂₄O⁻ が **5a** や **5b** から発生したアルコキシドよりも反応性が低いためである。これの明らかな理由は分からないが、おそらくアルコキシドとシリル基との交換反応が起こっているためである。

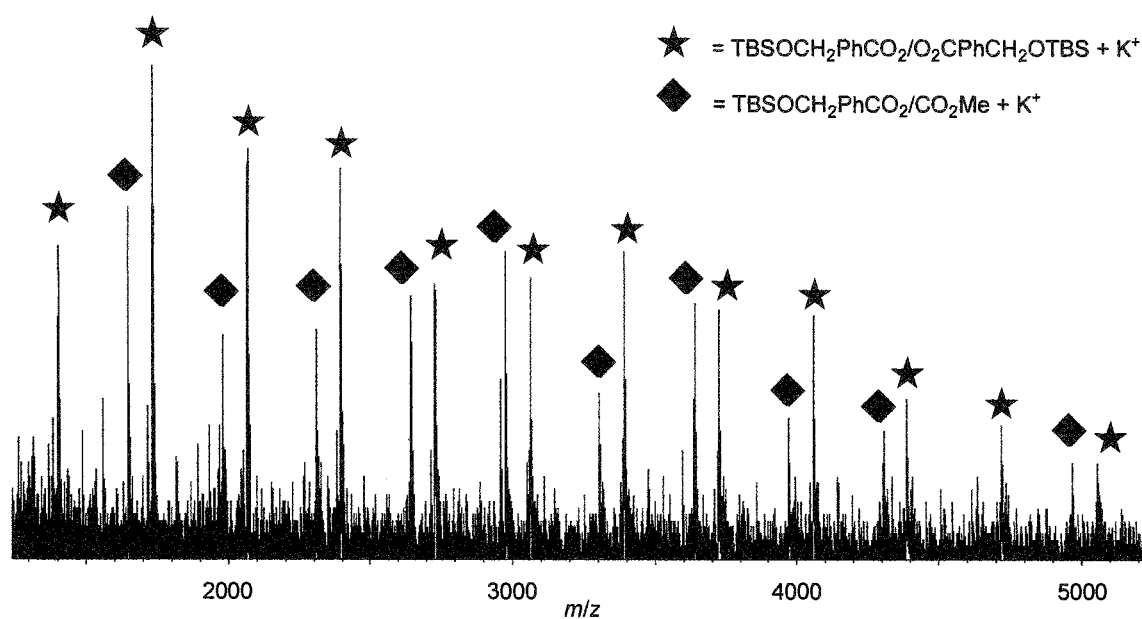
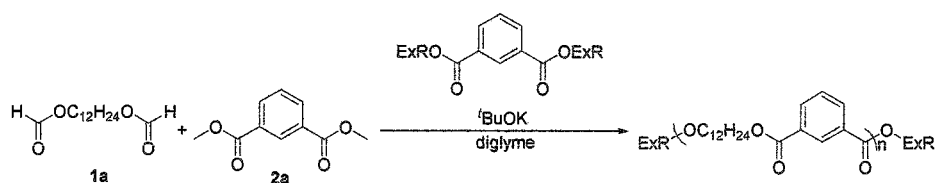


Figure 3-4-3. MALDI-TOF mass spectrum of the product by the polymerization of equimolar **1a** and **2a** with 20 mol% of **5c** and 5 mol% of $t\text{BuOK}$ in toluene ($[\mathbf{2a}]_0 = 1.0$ mol/L) at 65 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-4-1, Entry 3).

3-4-2 対称型ジカルボン酸エステル型 ExR を用いたテレケリックポリマーの合成

次にジカルボン酸エステル ExR として、イソフタル酸ジプロピル (**6a**) を選択した (Scheme 3-4-3)。等モルの **1a** と **2a**、20 mol% の **6a** と 5 mol% の $t\text{BuOK}$ 存在下、減圧加熱下で一日反応させた結果、収率 81% で $M_n = 4880$, $M_w/M_n = 1.65$ のポリマーが得られた (Table 3-4-1, Entry 4)。このポリマーの末端はアルコール末端が見えず、 $\text{PrO}_2\text{C}/\text{CO}_2\text{Pr}$, $\text{PrO}_2\text{C}/\text{OMe}$, $\text{MeO}_2\text{C}/\text{CO}_2\text{Me}$ の三種類のみであった (Figure 3-4-4)。



Scheme 3-4-3. Unstichiometric polycondensation of **1a** and **2a** in the presence of ExR.

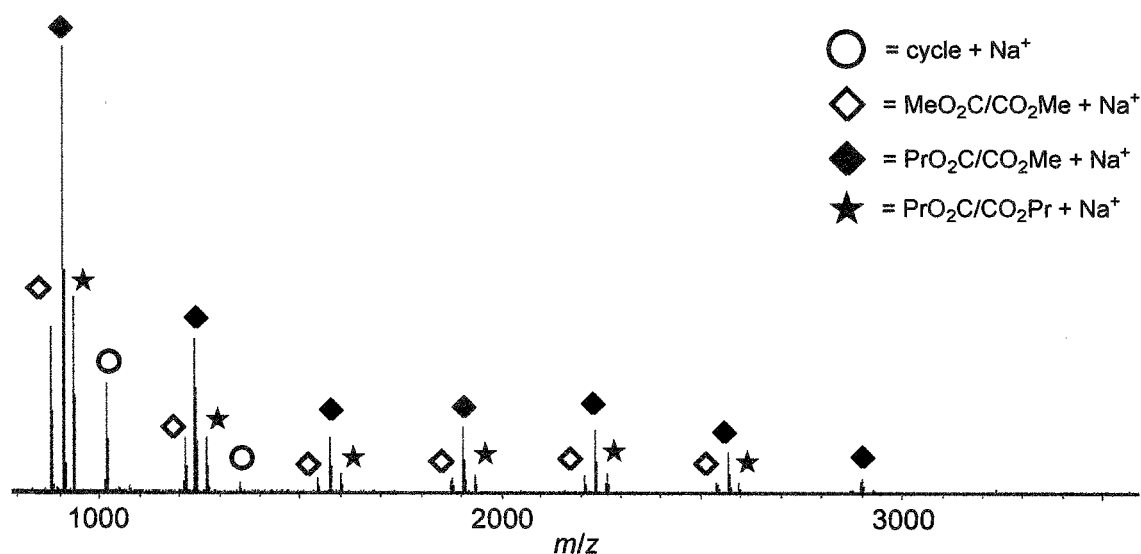


Figure 3-4-4. MALDI-TOF mass spectrum of the product obtained by the polymerization of equimolar **1a** and **2a** with 20 mol% of **6a** and 5 mol% of $t\text{BuOK}$ in diglyme ($[\mathbf{2a}]_0 = 1.0 \text{ mol/L}$) at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-4-1, Entry 4).

これはエステル結合が生成する際に脱離するギ酸メチルとギ酸プロピルの沸点差があまりないためと思われる。そこで、最初に減圧加熱下で等モル下重縮合を行って、主に環状ポリエステルとした後に **6a** を加えることにした。等モルの **1a** と **2a** に、5 mol% の $t\text{BuOK}$ 存在下 diglyme 中、減圧加熱下 4 時間反応させた後、20 mol% の **6a** と追加する触媒量を 5 mol% に減らして反応させた結

果、収率 62% で $M_n = 4480$, $M_w/M_n = 2.87$ のポリマーを得た (Table 3-4-1, Entry 5)。このポリマーの末端は $\text{PrO}_2\text{C}/\text{CO}_2\text{Pr}$ のみであった (Figure 3-4-5)。

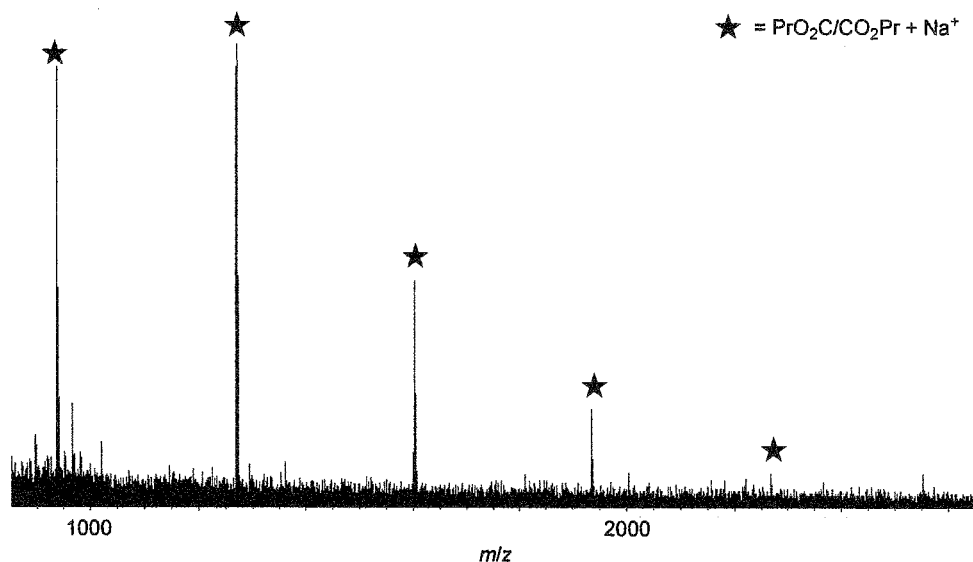


Figure 3-4-5. MALDI-TOF mass spectrum of the products obtained by the polymerization of equimolar **1a** and **2a** with 5 mol% of $t\text{BuOK}$ in diglyme ($[\mathbf{2a}]_0 = 0.6$ mol/L) at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 4 h, followed by addition of a solution of 20 mol% of **6a** and 5 mol% of $t\text{BuOK}$ in diglyme ($[\mathbf{2a}]_0 = 0.5$ mol/L) and stirring at room temperature for 3 day (Table 3-4-1, Entry 5).

次にトリエチレングリコール鎖 (T_3EG) を有する **6b** を用いた。前項の ExR **6a** と比べて、ギ酸 T_3EG エステルはギ酸メチルより十分に沸点が高いので、最初から **1a** と **2a** と混ぜて重合を行っても官能基化ができると考えた。しかし、等モルの **1a** と **2a** の重合を、20 mol% の **6b** と 5 mol% の $t\text{BuOK}$ 添加して diglyme 中で行ったが、両末端に T_3EG エステルが導入されたポリマーは生成しなかった。これは T_3EG 鎖とドデカンジオール鎖の diglyme への溶解性が異なるためと考えた。そこで溶媒を2つのモノマーと **6b** の3つの化合物が良く

溶けるトルエンに変更して、同様な重縮合を行った結果、両末端に T₃EG エステルが導入されたポリマーのみが生成したことを MALDI-TOF MS で確認した (Table 3-4-1, Entry 6; Figure 3-4-6)。

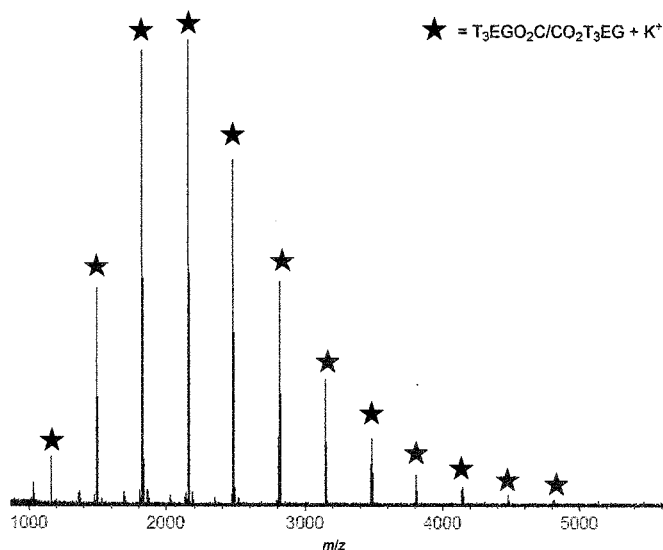


Figure 3-4-6. MALDI-TOF mass spectrum of the product obtained by the polymerization of equimolar **1a** and **2a** with 20 mol% of **6b** in the presence of 5 mol% of ^tBuOK and 24 mol% of 18-crown-6 in toluene ([**2a**]₀ = 1.0 mol/L) under reduced pressure (90-100 Torr) at 65 °C for 1 day (Table 3-4-1, Entry 6).

最後に、4-ブロモベンジル基 (BrBn) を有する **6c** を用いた。トルエン中で同様に重縮合を行った結果、両末端に BrBn エステルが導入されたポリマーのみが生成したことを MALDI-TOF MS で確認した (Table 3-4-1, Entry 7; Figure 3-4-7)。

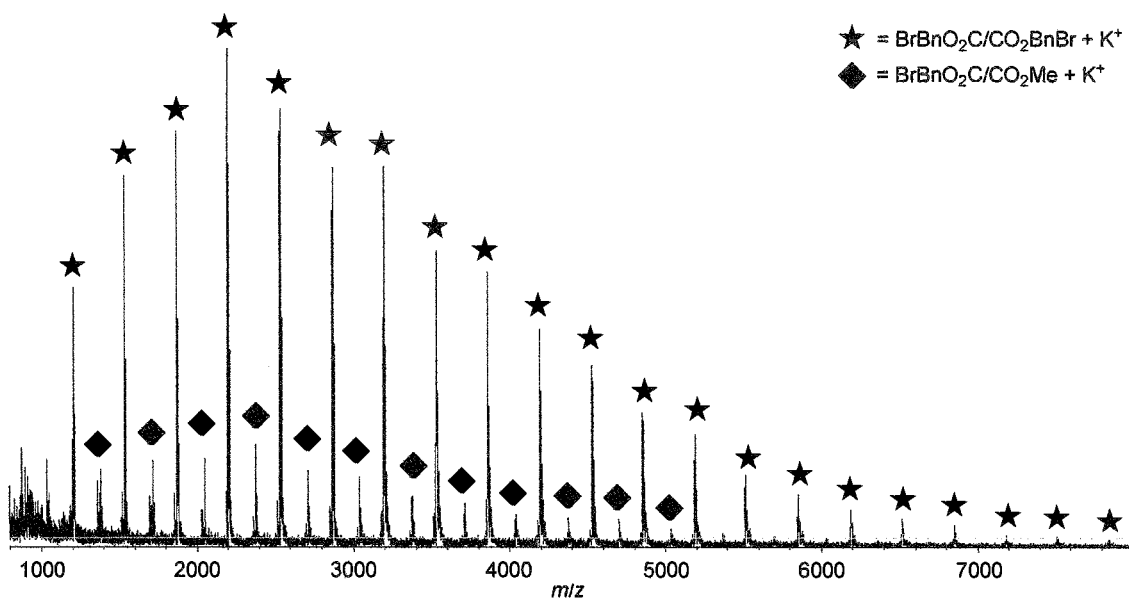


Figure 3-4-7. MALDI-TOF mass spectrum of the product by the polymerization of equimolar **1a** and **2a** with 20 mol% of **6c** and 5 mol% of ^tBuOK in toluene ($[2a]_0 = 1.0$ mol/L) at 65 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-4-1, Entry 7).

3-4-3 トリブロック共重合体の合成

macro-ExR としてポリエチレングリコール ($M_n = 1000$) [PEG] エステル **6d** を用いてトリブロック共重合体の合成を検討した。その結果、 $M_n = 8570$, $M_w/M_n = 1.20$ のポリマーが得られた (Table 3-4-1, Entry 8)。この溶出曲線には、**6d** の溶出時間と同じ時間に肩がなく、単峰性であった (Figure 3-4-8a)。

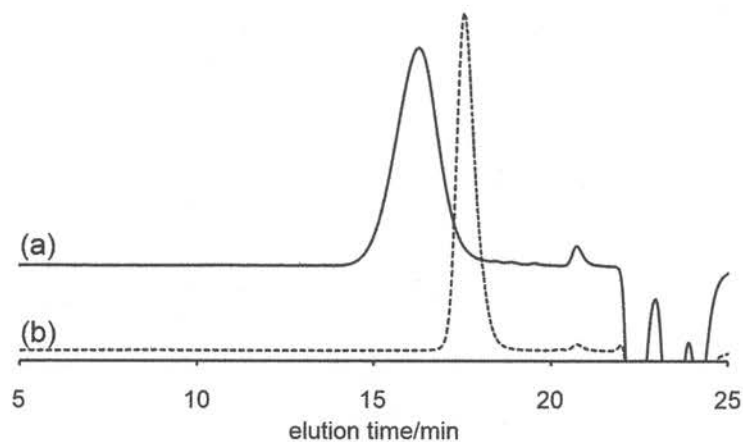


Figure 3-4-8. GPC elution curves of (a) the product obtained by the polymerization of equimolar **1a** and **2a** with 20 mol% of **6d** and 5 mol% of t BuOK in toluene ($[2a]_0 = 1.0$ mol/L) at 65 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day (Table 3-4-1, Entry 8, $M_n = 8570$, $M_w/M_n = 1.20$) and (b) **6d**.

1 HNMR スペクトルでは (Figure 3-4-9a)、1.5 ppm 付近に **1a** 由来のアルコール末端の β 位にあるシグナル (a) がないことから、**1a** 末端は存在していない。次にメチルエステルのシグナル (b) と PEG エステルのシグナル (c) の強度比から鎖状ポリマー上における PEG 末端の割合は 98% である。従って、トリブロック共重合体が主生成物であることが分かった。

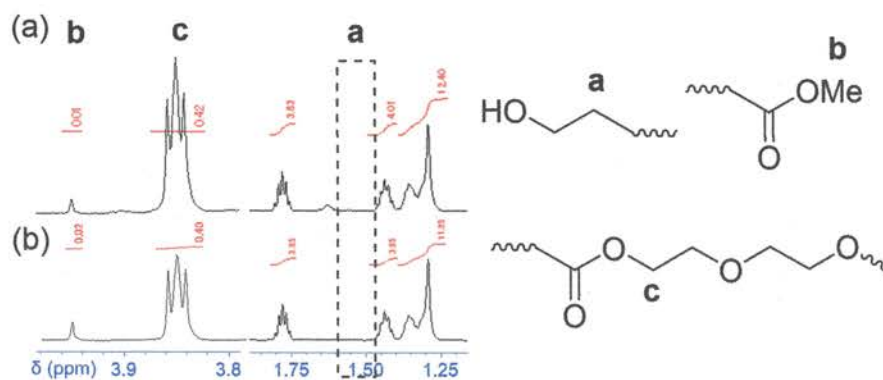


Figure 3-4-9. ^1H NMR spectra of polymers end-functionalized by (a) **6d** (Table 3-4-1, Entry 8), and (b) **6b** (Entry 6).

このトリブロックコポリマーを DSC で分析した (Figure 3-4-10b)。 T_m は -1.2 と $29.2\text{ }^\circ\text{C}$ の二つが観測された。前者はポリエステルホモポリマー (a) の $T_m = 1.4\text{ }^\circ\text{C}$ と似た温度を示した。後者は PEG ($M_w = 1000$) の T_m に近い。従ってブロック共重合体が生成していることが示唆された。一方、 T_g はポリエステルのホモポリマーの $-20.2\text{ }^\circ\text{C}$ から $9.8\text{ }^\circ\text{C}$ に上昇した。

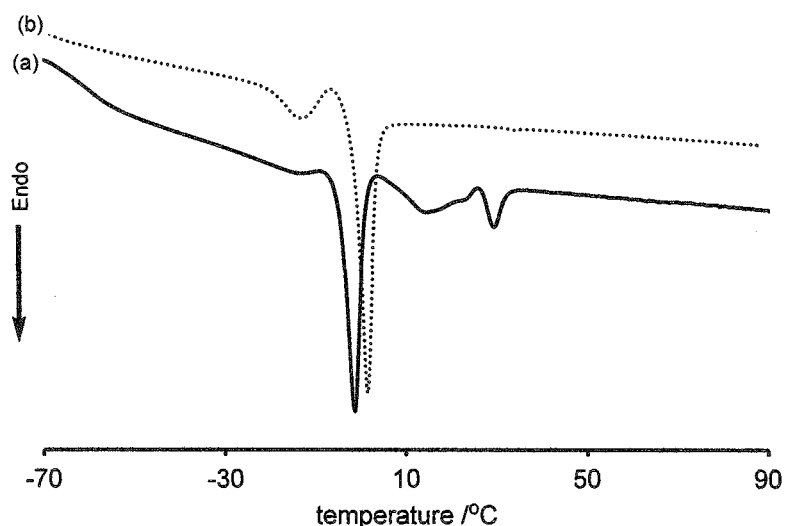
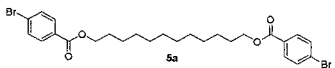
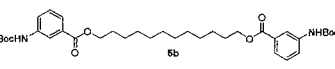
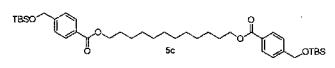
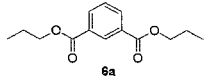
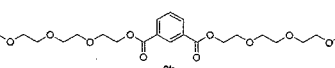
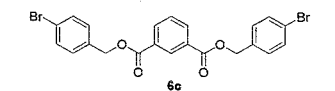
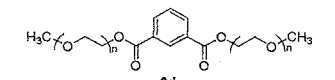


Figure 3-4-10. DSC curves for (a) PEG-*b*-PEs-*b*-PEG (Table 3-4-1, Entry 8), and (b) polyester from **1a** and **2a** obtained at the heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ under a nitrogen atmosphere.

Table 3-4-1. Synthesis of Telechelic Polymers by Polycondensation of **1a** and **2a** in the Presence of ExR **5** or **6**.^a

Entry	ExR 5 or 6	Yield (%) ^b	M_n^c	M_w/M_n^c	End groups ^d
1 ^e		70	3740	1.41	BrPhCO ₂ /O ₂ CPhBr, HO/O ₂ CPhBr
2 ^f		61	4630	1.38	H ₂ NPhCO ₂ /O ₂ CPhNH ₂
3		87	4600	1.32	TBSOCH ₂ PhCO ₂ /O ₂ CPh -CH ₂ OTBS, TBSOCH ₂ PhCO ₂ /CO ₂ M
					e
4 ^e		81	4880	1.65	PrO ₂ C/CO ₂ Pr, MeO ₂ C/CO ₂ Me
5 ^g	6a	62	4480	2.87	PrO ₂ C/CO ₂ Pr
6		50	5410	1.32	T ₃ EGO ₂ C/CO ₂ T ₃ EG ^h
7		93	2940	1.50	BrBnO ₂ C/CO ₂ BnBr, BrBnO ₂ C/CO ₂ Me
8		46	8570	1.20	PEGO ₂ C/CO ₂ PEG ^h

^a Polymerization of equimolar **1a** and **2a** was carried out in the presence of 20 mol% of ExR and 5.0 mol% of ^tBuOK in toluene ([**2a**]₀ = 1.0 mol/L) under reduced pressure (90-100 Torr) at 65 °C for 1 day. ^b Isolated yield obtained by precipitation into methanol. ^c Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^d Determined from

the MALDI-TOF mass spectra. ^e Polymerization was carried out in diglyme at room temperature. ^f Values of deprotected polymer. ^g Polymerization of equimolar **1a** and **2a** was carried out in the presence of 5.0 mol% of ^tBuOK in diglyme ($[2a]_0 = 0.6$ mol/L) at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 4 h, and then a solution of 20 mol% of **6a** and 5.0 mol% of ^tBuOK in diglyme was added ($[2a]_0 = 0.5$ mol/L), followed by stirring under normal pressure at room temperature for 3 days. ^h Determined from the ¹H NMR spectra.

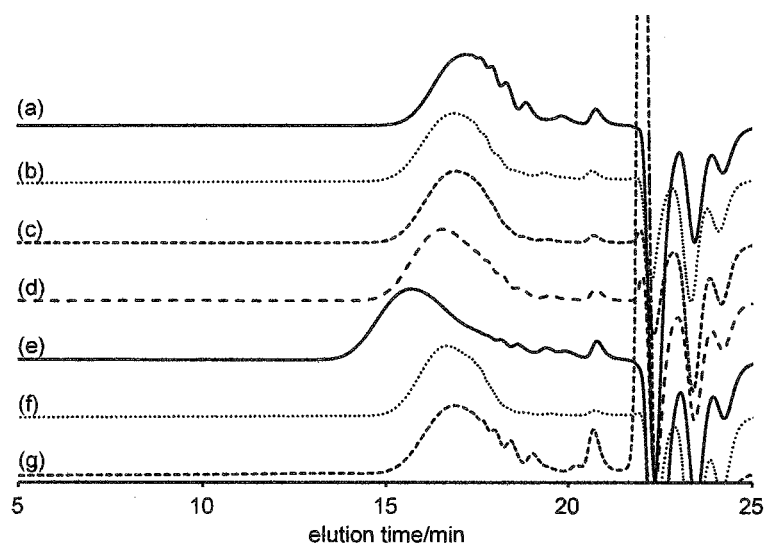


Figure 3-4-11. GPC elution curves of products obtained by the polymerization of equimolar of **1a** and **2a** was carried out in the presence of 20 mol% of ExR and 5 mol% of ^tBuOK in diglyme: ExR, M_n , and M_w/M_n are (a) **5a**, 3740, 1.41 (Table 3-4-1, Entry 1), (b) **5b**, 4630, 1.38 [after deprotection] (Entry 2), (c) **5c**, 4600, 1.32 (Entry 3), (d) **6a**, 4880, 1.65 (Entry 4), (e) **6a**, 4480, 2.87 (Entry 5), (f) **6b**, 5410, 1.32 (Entry 6), and (g) **6c**, 2940, 1.50 (Entry 7).

第五節 重縮合の反応メカニズム

前半で述べた非等モル下の重合の重合が、第三章第一節で述べたように重合中に生成した環状ポリマーが過剰のモノマーとの平衡反応によって鎖状ポリマーへと変換される過程が起きているのか MALDI-TOF MS で追跡した。**1a** に対して 1.25 当量の **2a** の 120 °C における重合によって得られた生成物の MALDI-TOF MS の経時変化を Figure 3-5-1 に示す。その結果、開始 4 分 (**1a** の転化率 100%) で両末端が **2a** 由来のジメチルエステル末端ポリマーが主要ピークであり、HO/CO₂Me 末端ポリマーピークが次に大きく見え、環状ポリマーは低分子量側に小さく見えた (Figure 6a)。7 分以降では HO/CO₂Me 末端ポリマーピークが小さくなり、15 分後には消失した (Figure 6b-d)。環状ポリマーは 24 時間後に消失した (Figure 6h)。

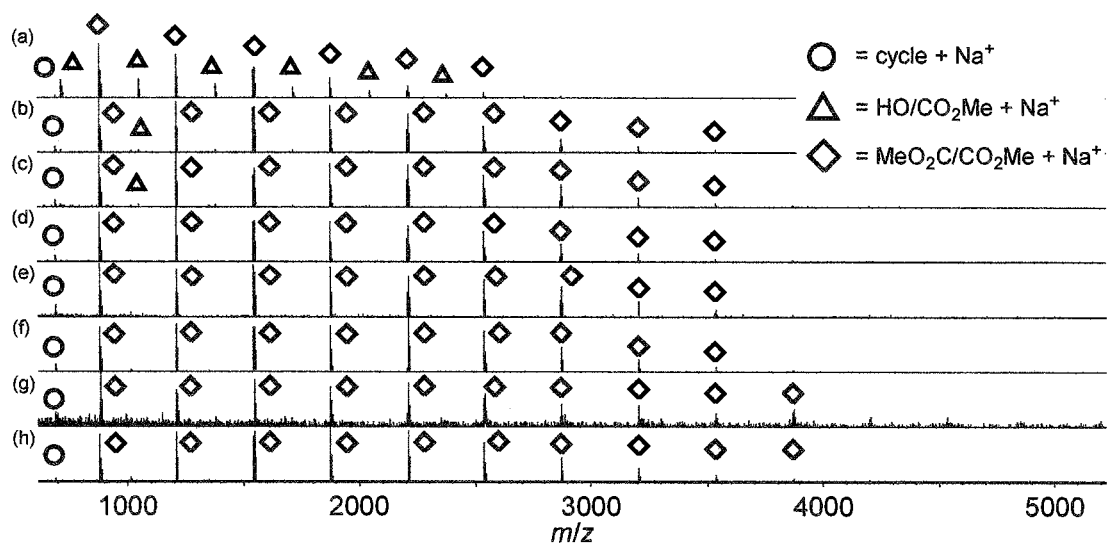


Figure 3-5-1. MALDI-TOF mass spectra of products as a fraction obtained by the polymerization of 1.0 equiv of **1a** and 1.25 equiv. of **2a** with 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme ($[\mathbf{1a}]_0 = 0.6$ M) at sampling times: (a) 4 min ($M_n = 2000$, $M_w/M_n = 1.42$), (b) 7 min ($M_n = 2710$, $M_w/M_n = 1.43$), (c) 10 min ($M_n = 2810$, $M_w/M_n = 1.43$), (d)

15 min ($M_n = 2900$, $M_w/M_n = 1.43$), (e) 30 min ($M_n = 2980$, $M_w/M_n = 1.41$), (f) 60 min ($M_n = 2980$, $M_w/M_n = 1.40$), (g) 120 min ($M_n = 2970$, $M_w/M_n = 1.38$), (h) 1440 min ($M_n = 3000$, $M_w/M_n = 1.25$).

したがって、この平衡重合系では環状ポリマーが蓄積される様子は見られず、重合初期から過剰モノマーが両末端に反応したポリマーが生成していた。また、片末端がアルコールポリマーが両末端エステルポリマーに変換されるのには少し時間がかかっていた。環サイズの小さい特定の環状ポリマーは、エステル結合が少ないためかさらに時間がかかって鎖状ポリマーに変換されていく様子が見られた。

第六節 まとめ

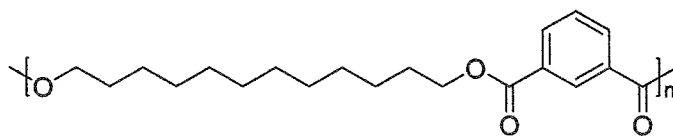
本章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルとの可逆的エステル-エステル交換反応に基づく非等モル下重縮合によるテレケリックポリマーの合成を検討した。**1a** 過剰下では、 $[1a]_0/[2a]_0 = 1.20$, $[2a]_0 = 2.0$ mol/L の時、両末端がジオールのテレケリックポリマーが得られた。一方、**2a** 過剰下では、 $[1a]_0/[2a]_0 = 0.80$, $[1a]_0 = 0.6$ mol/L の時、両末端がジメチルエステルのテレケリックポリマーが得られた。また、テトラエチレングリコールギ酸エステルや脂肪族ジカルボン酸メチルとの非等モル下平衡重縮合でも純度の高いテレケリックポリマーが得られた。一方、同じモル比でジオールとジカルボン酸ジクロリドとの不可逆的非等モル下重縮合を行うと、環状ポリマーが混ざることがわかり、非等モル下重縮合によってテレケリックポリマーだけを合成するには平衡重合が有効であることを明らかにした。

次にジオールエステルとイソフタル酸ジエステルの等モル下平衡重縮合に ExR を添加したテレケリックポリマーの合成を検討した。その結果、種々の官能基を両末端に有するテレケリックポリマーが得られた。ExR はジオールエステル、ジカルボン酸エステルのどちらを用いても末端官能基化が可能であり、PEG を有するジカルボン酸エステル ExR では、PEG-*b*-ポリエステル-*b*-PEG トリブロック共重合体も得ることができた。この官能基化の挙動は、4 分の時点でメインピークは両末端がメチルエステルのポリマーであり、サブピークとして片末端がメチルエステルのポリマーであったが、7 分の時点で片末端がメチルエステルのポリマーがほとんど観測されなかった。つまり、この平衡重合では環状ポリマーがほとんど合成していないことが分かった。

第七節 実験項

1.20 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ($[2a]_0 = 0.60 \text{ mol/L}$) (Table 3-2-1, Entry 1)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに 1a 372 mg (1.44 mmol)、2a 233 mg (1.20 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.5 mg (0.058 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えて、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。その残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を収量 298 mg (収率 74%) で得た。



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.68 (d, 1n H), 8.22 (d, $J = 7.5$ Hz, 2n H), 7.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 1n H), 4.33 (t, $J = 6.5$ Hz, 4n H), 1.77 (quint, $J = 7.0$ Hz, 4n H), 1.43 (quint, $J = 7.0$ Hz, 4n H), 1.38-1.25 (m, 12n H); IR (KBr) 2926, 2852, 1729, 1609, 1475, 1305, 1241, 1174, 1135, 1098, 1029, 970, 730 cm^{-1} .

1.25 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ($[\mathbf{2a}]_0 = 0.60$ mol/L) (Table 3-2-1, Entry 2)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに **1a** 387 mg (1.50 mmol)、**2a** 233 mg (1.20 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.7 mg (0.059 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えて、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。その残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を収量 234 mg (収率 58%) で得た。

1.20 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ($[\mathbf{2a}]_0 = 1.0$ mol/L) (Table 3-2-1, Entry 3)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに **1a** 373 mg (1.44 mmol)、**2a** 234 mg (1.20 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.8 mg (0.061 mmol)、乾燥 diglyme 1.2 mL を加えて、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応

を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。その残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を収量 267 mg (収率 67%) で得た。

1.20 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ([2a]₀ = 2.0 mol/L) (Table 3-2-1, Entry 4)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに 1a 372 mg (1.44 mmol)、2a 236 mg (1.21 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.6 mg (0.059 mmol)、乾燥 diglyme 0.6 mL を加えて、120 °C, 90 Torr で 1 日撹拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。その残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を収量 232 mg (収率 57%) で得た。

1.14 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ([2a]₀ = 2.0 mol/L) (Table 3-2-1, Entry 5)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに 1a 356 mg (1.38 mmol)、2a 234 mg (1.21 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 7.1 mg (0.063 mmol)、乾燥 diglyme 0.6 mL を加えて、120 °C, 90 Torr で 3 日撹拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過

をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。その残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として黄色粘性液体を収量 207 mg (収率 52%) で得た。

1.09 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ($[2a]_0 = 2.0 \text{ mol/L}$) (Table 3-2-1, Entry 6)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに 1a 342 mg (1.32 mmol)、2a 234 mg (1.21 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.4 mg (0.057 mmol)、乾燥 diglyme 0.6 mL を加えて、120 °C, 92 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。この残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として黄色粘性液体を収量 160 mg (収率 40%) で得た。

0.83 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ($[1a]_0 = 0.60 \text{ mol/L}$) (Table 3-2-2, Entry 1)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに 1a 311 mg (1.20 mmol)、2a 282 mg (1.45 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.4 mg (0.057 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えて、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。この残渣を良溶媒に塩化メ

チレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として黄色粘性液体を収量 350 mg (収率 87%) で得た。

0.80 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ($[1a]_0 = 0.60 \text{ mol/L}$) (Table 3-2-2, Entry 2)

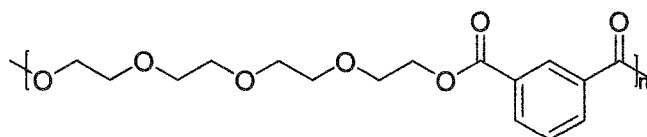
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに 1a 310 mg (1.20 mmol)、2a 292 mg (1.50 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.5 mg (0.058 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えて、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。この残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を収量 183 mg (収率 46%) で得た。

0.77 当量の 1a と 2a の可逆的重縮合 ($[1a]_0 = 0.60 \text{ mol/L}$) (Table 3-2-2, Entry 3)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに 1a 310 mg (1.20 mmol)、2a 303 mg (1.56 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.9 mg (0.062 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えて、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。この残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を収量 237 mg (収率 59%) で得た。

1b と 1.25 当量の 2a の可逆的重縮合 ([1a]₀ = 0.60 mol/L) (Table 3-2-2, Entry 4)

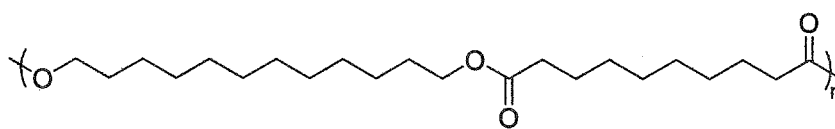
5 mL ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナシフラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 13.5 mg (0.120 mmol)、18-crown-6 35.3 mg (0.133 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加え、5 mL ナスフラスコに **1b** 300 mg (1.20 mmol)、**2a** 292 mg (1.50 mmol)、乾燥 diglyme 1.0 mL を加えて固体が溶けるまで攪拌した。その後、5 mL ナシフラスコから 1.0 mL を 5 mL ナスフラスコに移し、120 °C, 90 Torr で 24 時間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化カリウム水溶液で 2 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をした。この残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を 82.1 mg (収率 21%) で得た。



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.69 (s, 1n H), 8.22 (d, *J* = 7.8 Hz, 2n H), 7.52 (t, *J* = 7.8 Hz, 1n H), 4.49 (t, *J* = 4.8 Hz, 4n H), 3.83 (quint, *J* = 4.8 Hz, 4n H), 3.72-3.65 (m, 8n H); IR (KBr) 2871, 1720, 1439, 1353, 1239, 1095, 1035, 946, 865, 731 cm⁻¹.

1a と 1.26 当量の 2b の可逆的重縮合 ([1a]₀ = 0.60 mol/L) (Table 3-2-2, Entry 5)

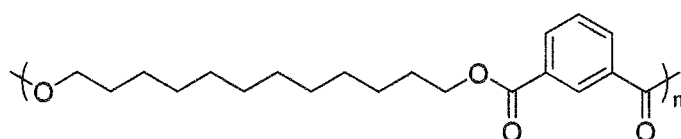
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 6.6 mg (0.059 mmol)、**1a** 310 mg (1.20 mmol)、**2b** 347 mg (1.51 mmol)、乾燥 diglyme 2.0 mL を加えた後に、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をした。この残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として白色固体を 286 mg (収率 65%) で得た。



3a と 1.25 当量の **4a** の不可逆的重縮合 ($[3a]_0 = 0.60 \text{ mol/L}$) (Table 3-3-1, Entry 2)

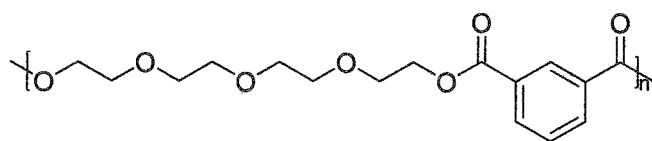
5 mL ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴン置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに **3a** 0.244 g (1.20 mmol) を加え、グローブボックスから取り出し、そこへ窒素気流下で乾燥塩化メチレン 1.0 mL、乾燥ピリジン 0.25 mL (3.10 mmol) を加えた後、0 °C で 10 分間攪拌した。グローブボックス内で 5 mL ナシフラスコに **4a** 3.05 g (1.50 mmol) を加え、グローブボックスから取り出し、そこへ窒素気流下で乾燥塩化メチレン 1.0 mL を加えた。この溶液を 5 mL ナスフラスコに窒素気流下で 2 分間滴下しながら全量加えた後、室温で 24 時間攪拌した。これに窒素気流下で乾燥メタノール 0.1 mL を加えて反応を止め、30 分間攪拌した後、塩化メチレンで希釈し、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 1 回

洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムをろ過し、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥させた。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を行い、メタノール不溶部として、白色固体を 0.253 g (収率 63%) で得た。



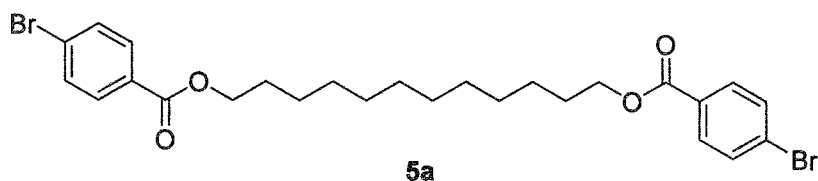
3b と 1.25 当量の 4a の不可逆的重縮合 ([3a]₀ = 0.60 mol/L) (Table 3-3-1, Entry 3)

5 mL ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴン置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに **3b** 234 mg (1.20 mmol) を加え、グローブボックスから取り出し、そこへ窒素気流下で乾燥塩化メチレン 1.0 mL、乾燥ピリジン 0.24 mL (2.98 mmol) を加えた後、0 °C で 10 分間攪拌した。グローブボックス内で 5 mL ナシフラスコに **4a** 3.06 g (1.51 mmol) を加え、グローブボックスから取り出し、そこへ窒素気流下で乾燥塩化メチレン 1.0 mL を加えた。この溶液を 5 mL ナスフラスコに窒素気流下で 2 分間滴下しながら全量加えた後、室温で 24 時間攪拌した。これに窒素気流下で乾燥メタノール 0.1 mL を加えて反応を止め、30 分間攪拌した後、塩化メチレンで希釈し、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 1 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムをろ過し、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥させた。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を行い、メタノール不溶部として、白色粘性液体を 90.1 mg (収率 23%) で得た。



1,12-ドデカンジオール ビス (4-ブロモ安息香酸エステル) (5a) の合成 ⁷

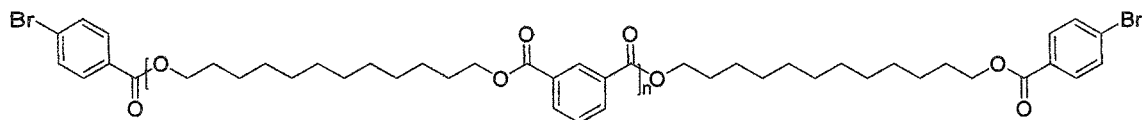
30 mL ナスフラスコに 4-ブロモ安息香酸 1.14 g (5.69 mmol)、1,12-ドデカンジオール 0.500 g (2.47 mmol)、EDCI 1.09 g (5.69 mmol)、DMAP 0.711 g (5.82 mmol)、乾燥 DMF 8 mL 加えて室温で 39 時間攪拌した。塩化メチレンで希釈し、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (SiO₂; 酢酸エチル:ヘキサン = 2:1) で精製し、白色個体を収量 1.270 g (収率 93%) で得た。



mp. 64.8-65.7 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.90 (dt, *J* = 8.4 and 1.8 Hz, 4 H), 7.58 (dt, *J* = 8.4 and 1.8 Hz, 4 H), 4.30 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 1.75 (quint, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 1.42 (quint, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 1.38-1.24 (m, 12 H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 165.9, 131.7, 131.1, 129.4, 127.9, 65.4, 29.5, 29.4, 29.2, 28.7, 26.0; IR (KBr) 2920, 2852, 1715, 1589, 1474, 1398, 1293, 1176, 1131, 1068, 1012, 851, 755 cm⁻¹.

5a を用いたテレケリックポリマーの合成 (Table 3-4-1, Entry 1)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で **1a** 0.155 g (0.601 mmol)、**2a** 0.117 g (0.603 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 3.6 mg (0.032 mmol)、**5a** 68.4 mg (0.120 mmol)、乾燥 diglyme 0.6 mL を加え、グローブボックス内から取り出して、120 °C, 12 kPa (90 Torr) で 1 日攪拌した。これに、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈し、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行い、メタノール不溶部として、淡黄色粘性液体を収量 0.1403 g (収率 70%) で得た。

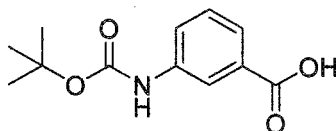


$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.68 (s, 1n H), 8.21 (d, $J = 7.4$ Hz 2n H), 7.89 (d, $J = 8.6$ Hz, 4 H), 7.57 (d, $J = 9.0$ Hz, 4 H), 7.52 (t, $J = 7.4$ Hz, 4n H), 4.33 (t, $J = 6.9$ Hz, 4n H), 4.30 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 1.77 (quint, $J = 6.9$ Hz, 4n H), 1.42 (quint, $J = 7.4$ Hz 4n H), 1.45-1.29 (m, 12n H); IR (KBr) 2918, 2850, 1718, 1589, 1476, 1240, 1102, 1012, 971, 758, 730 cm^{-1} .

3-(*tert*-ブトキシカルボニルアミノ)安息香酸の合成⁸

100 mL ナスフラスコに 3-アミノ安息香酸 2.04 g (14.9 mmol)、トリエチルアミン 3.2 mL (23.0 mmol)、二炭酸ジ-*tert*-ブチル 5.2 mL (22.6 mmol)、ジオキサン 40 mL、水 20 mL を加えて、室温で 21 時間攪拌をした。減圧下で溶媒を除去

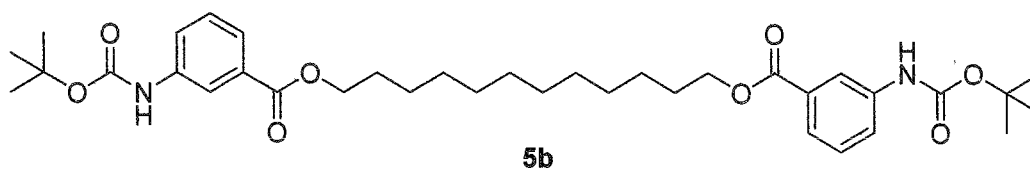
した後、6 M HCl を滴下して酸性にした。酢酸エチルで抽出を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして粗生成物の白色固体を収量 3.03 g (収率 86%) で得た。



mp 195-197 °C (lit³:189-190 °C); ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.53 (s, 1 H), 8.13 (s, 1 H), 7.61 (d, *J* = 9.6 Hz, 1 H), 7.52 (dt, *J* = 9.6 and 2.4 Hz, 1 H), 7.35 (t, *J* = 9.6 Hz, 1 H), 1.47 (s, 9 H); ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆) δ 167.3, 152.8, 139.8, 131.3, 128.8, 122.9, 122.2, 118.8, 79.3, 28.1; IR (KBr) 3354, 3006, 2972, 2645, 2586, 1694, 1594, 1529, 1452, 1292, 1242, 1158, 1058, 945, 747 cm⁻¹.

1,12-ドデカンジオール ビス 3-(*tert*-ブトキシカルボニルアミノ)安息香酸エステル (5b) の合成

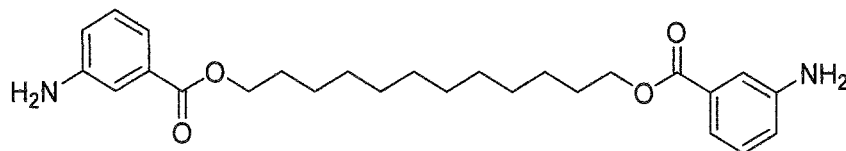
100 mL ナスフラスコに 1,12-ドデカンジオール 1.08 g (5.35 mmol)、EDCI 2.49 g (13.0 mmol)、4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ピリジン 1.56 g (12.8 mmol)、3-(*tert*-ブトキシカルボニルアミノ)安息香酸 2.97 g (12.5 mmol)、乾燥塩化メチレン 18 mL を加えて室温で 1 日攪拌した。1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして得られた粗生成物をクロマトグラフィー (SiO₂; AcOEt:Hexane = 1:4) を用いて精製を行い、白色固体として収量 2.94 g (収率 86%) で得た。



mp 115.1-118.6 °C; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 7.88 (s, 2 H), 7.74 (br s, 2 H), 7.70 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.36 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 6.64 (s, 2 H), 4.30 (t, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 1.75 (quint, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 1.52 (s, 9 H), 1.42 (quint, $J = 7.8$ Hz, 4 H), 1.38-1.26 (m, 12 H); $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ 166.4, 152.6, 138.6, 131.2, 129.0, 124.1, 122.8, 119.4, 65.2, 29.49, 29.45, 29.2, 28.7, 28.3, 26.0; IR (KBr) 3378, 2917, 2846, 1726, 1702, 1610, 1526, 1489, 1367, 1314, 1241, 1152, 964, 753 cm^{-1} .

ドデカンジオールビス 3-アミノ安息香酸エステルの合成⁹

20 mL ナスフラスコに **5b** 644 mg (1.00 mmol) と乾燥塩化メチレン 5.0 mL を加えて氷浴を用いて冷やした。トリフルオロ酢酸 1.5 mL (20 mmol) を加えて、室温で 18 時間攪拌をした。飽和炭酸ナトリウム水溶液を滴下して中性にした。塩化メチレンで抽出を行い、水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして粗生成物の黄色固体を収量 401 mg (収率 91%) で得た。

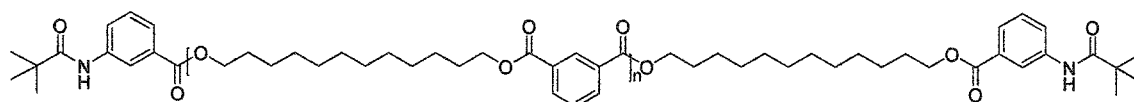


mp 65.0-66.0 °C; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 7.43 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.35 (t, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 7.21 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.85 (dd, $J = 7.8$ and 2.4 Hz, 2 H), 4.28 (t, $J = 7.2$ Hz,

4 H), 3.77 (br s, 4 H), 1.75 (quint, $J = 6.6$ Hz, 4 H), 1.42 (quint, $J = 7.8$ Hz, 4 H), 1.38-1.24 (m, 12 H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 166.8, 146.4, 131.5, 129.2, 119.7, 119.3, 115.7, 65.1, 29.53, 29.49, 29.3, 28.7, 26.0; IR (KBr) 3416, 3389, 3336, 2926, 2851, 1726, 1706, 1605, 1589, 1458, 1321, 1289, 1234, 1108, 1070, 1019, 995, 948, 883, 806, 752, 680 cm^{-1} .

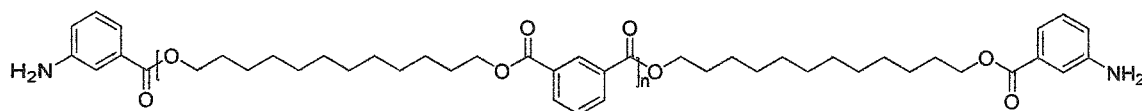
5b を用いたテレケリックポリマーの合成 (Table 3-4-1, Entry 2)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに **1a** 309 mg (1.20 mmol)、**2a** 233 mg (1.20 mmol)、**5b** 155 mg (0.243 mol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.7 mg (0.060 mmol)、脱酸素トルエン 2.0 mL を加えて、65 °C, 93 Torr で 1 日撹拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして粗生成物の淡黄色粘性液体を得た。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を収量 426 mg (収率 77%) で得た。



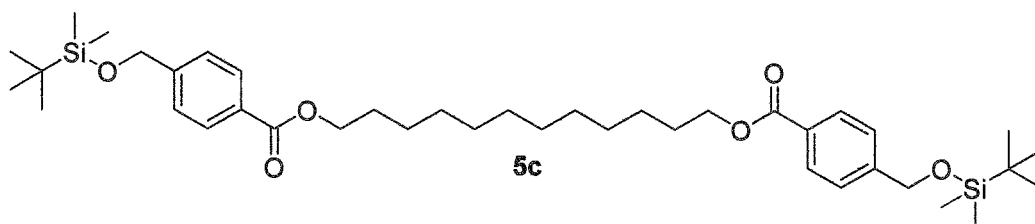
Boc 保護されたアミンで官能基化されたポリエステル脱保護 (Table 3-4-1, Entry 2)

5 mL ナスフラスコに ポリエステル 107 mg (0.322 mmol) と乾燥塩化メチレン 1.0 mL を加えて氷浴で 0 °C に冷やした。そこにトリフルオロ酢酸 0.5 mL (6.53 mmol) を加えて、室温で 26 時間攪拌した。飽和炭酸ナトリウム水溶液で中性にした後、塩化メチレンで 3 回抽出し、水で 3 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして、淡黄色粘性液体として 65.1 mg (粗収率 61%) で得た。

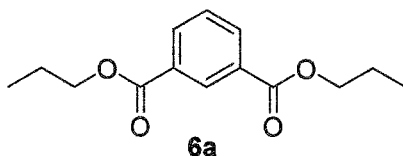


1,12-ドデカンジオール ビス[4-(*tert*-ブチルジメチルシリオキシ)メチル]安息香酸エステル (5c) の合成

10 mL ナスフラスコに 1,12-ドデカンジオール 156 mg (0.769 mmol)、EDCI 371 mg (1.94 mmol)、4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ピリジン 230 mg (1.88 mmol)、4-(*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ)メチル安息香酸 503 mg (1.89 mmol)、乾燥塩化メチレン 2.6 mL を加えて室温で 1 日攪拌した。1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして得られた粗生成物をクロマトグラフィー (SiO₂; AcOEt:Hexane = 1:1, 1:13) を用いて精製を行い、無色液体として収量 0.329 g (収率 61%) で得た。



100 mL ナスフラスコにイソフタル酸クロリド 2.41 g (11.9 mmol)、*n*-プロパノール 12 mL (CaH₂ で蒸留済み)、乾燥塩化メチレン 12 mL を窒素気流下で 100 mL ナスフラスコに氷浴を用いて 0 °C に冷やしながら加え、室温で 1 日攪拌した。そのまま減圧下で溶媒を除去し、塩化メチレンで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄した。その残渣を減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして無色液体で粗収量 3.232 g (粗収率 108%) で得た。

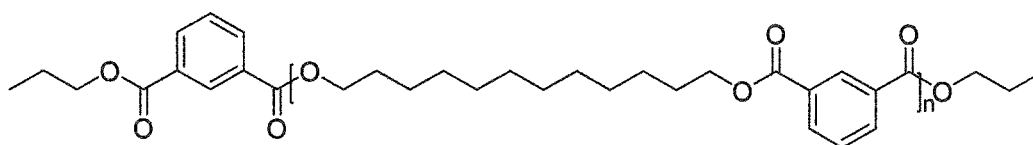


¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.70 (t, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 8.23 (dd, *J* = 8.0 and 2.0 Hz, 2 H), 7.53 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 4.32 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 H), 1.82 (sext, *J* = 7.5 Hz, 4 H), 1.05 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 165.6, 133.4, 130.7, 130.4, 128.3, 66.6, 21.9, 10.3; IR (KBr) 3076, 2970, 2880, 1724, 1609, 1465, 1437, 1390, 1301, 1238, 1132, 1095, 1077, 981, 957, 730 cm⁻¹.

6a を用いたテレケリックポリマーの合成 (Table 3-4-1, Entry 4)

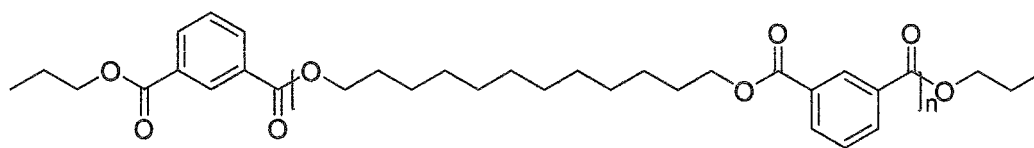
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で **1a** 0.152 g (0.601 mmol)、**2a** 0.117 g (0.603 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 3.7 mg (0.033 mmol)、**6a** 33.1 mg (0.132 mmol)、乾燥 diglyme 0.6 mL を加え、グローブボックス内から取り出して、120 °C, 12 kPa (90 Torr) で 1 日攪拌した。これに、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈し、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄し、

無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。この残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行い、メタノール不溶部として、淡黄色粘性液体を収量 0.1585 g (収率 81%) で得た。



6a を用いたテレケリックポリマーの合成 (ポリエステルの系中発生) (Table 3-4-1, Entry 5)

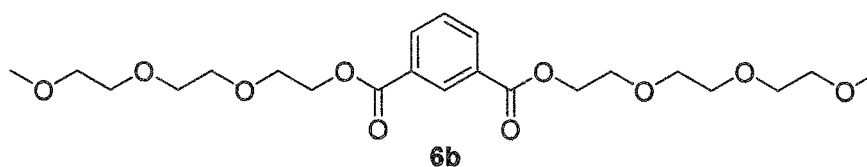
10 mL 二つ口ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで減圧乾燥し、グローブボックス内で 10 mL 二つ口ナスフラスコに **1a** 0.156 g (0.603 mmol)、**2a** 0.117 g (0.600 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 3.4 mg (0.030 mmol)、乾燥 diglyme 1.0 mL を加え、グローブボックス内から取り出して、120 °C, 12 kPa (90 Torr) で 4 時間攪拌した。グローブボックス内で 5 mL ナシフラスコに **6a** 0.612 g (0.245 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.2 mg (0.055 mmol)、乾燥 diglyme 0.4 mL を加えて、この反応溶液を 10 mL 二つ口ナスフラスコに窒素気流下で 0.2 mL 加えて、室温で 3 日攪拌した。これに、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈し、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。この残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行い、メタノール不溶部として、淡黄色粘性液体を収量 0.124 g (収率 62%) で得た。



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.68 (s, 1n H) 8.22 (dd, $J = 8.0$ and 1.7 Hz, 2n H), 7.52 (t, $J = 7.0$ Hz, 1n H), 4.33 (t, $J = 6.8$ Hz, 4n H), 4.31 (t, $J = 6.0$ Hz, 4 H) 1.81 (t, $J = 6.9$ Hz, 4 H), 1.77 (quint, $J = 8.0$ Hz, 4n H), 1.43 (quint, $J = 7.4$ Hz, 4 H), 1.35-1.28 (m, 12n H), 1.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 6 H).

イソフタル酸ビストリエチレングリコールメチルエーテル (6b) の合成 ¹¹

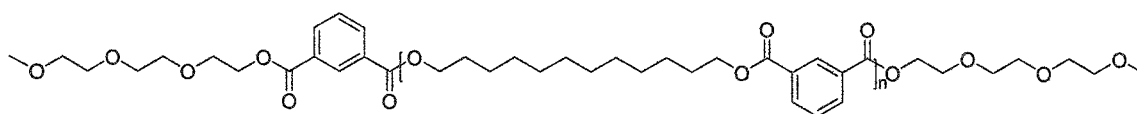
20 mL ナスフラスコにトリエチレングリコール 2.3 mL (14.7 mmol) を加え、そこに窒素気流下で乾燥塩化メチレン 3.0 mL、乾燥ピリジン 0.86 mL (11 mmol) を加えた後、 0°C で 10 分攪拌した。5 mL ナスフラスコにイソフタル酸クロリド 1.00 g (4.94 mmol)、窒素気流下で乾燥塩化メチレン 2.0 mL を加えた。この溶液を 20 mL ナスフラスコに窒素気流下で滴下しながら全量を加えた後、室温で 1 日攪拌した。これを酢酸エチルで希釈し、1 M 塩酸で 3 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過を行い、減圧下で溶媒を留去した後、減圧下で乾燥を行った。その残渣をクロマトグラフィー (SiO_2 ; 酢酸エチル) で精製し、白色透明液体で収量 1.65 g (収率 76%) で得た。



^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (t, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 8.25 (dd, $J = 7.5$ and 2.0 Hz, 2 H), 7.53 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 4.51 (t, $J = 4.5$ Hz, 4 H), 3.85 (t, $J = 6.0$ Hz, 4 H), 3.74-3.71 (m, 4 H), 3.70-3.64 (m, 8 H), 3.55 (dd, $J = 5.0$ and 3.0 Hz, 4 H), 3.37 (s, 6 H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 165.6, 133.9, 130.9, 130.5, 128.5, 71.8, 70.63, 70.56, 70.52, 69.1, 64.4, 59.0; IR (KBr) 2875, 1952, 1724, 1609, 1454, 1353, 1303, 1239, 1104, 938, 853, 732, 656 cm^{-1} .

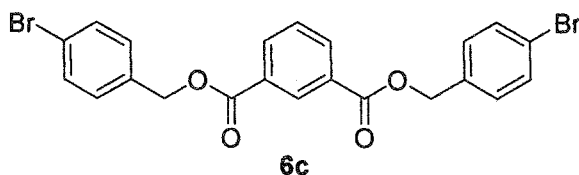
6b を用いたテレケリックポリマーの合成 (Table 3-4-1, Entry 6)

5 mL ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナシフラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 13.2 mg (0.118 mmol)、18-crown-6 46.7 mg (0.177 mmol)、脱酸素トルエン 0.8 mL を加え、5 mL ナスフラスコに **1a** 310 mg (1.20 mmol)、**2a** 233 mg (1.20 mmol)、**6b** 111 mg (0.242 mol)、脱酸素トルエン 1.6 mL を加えて固体が溶けるまで攪拌した。その後、5 mL ナシフラスコから 0.4 mL を 5 mL ナスフラスコに移し、65°C, 88 Torr で 24 時間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をした。得られた残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として白色粘性液体を収量 198 mg (収率 50%) で得た。



イソフタル酸ビス (4-ブロモベンジル) (6c) の合成

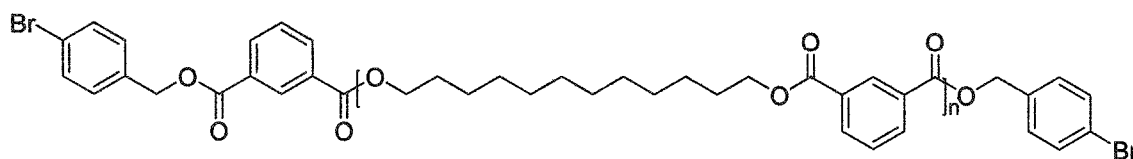
20 mL ナスフラスコに 4-ブロモベンジルアルコール 1.96 g (10.5 mmol)、乾燥ピリジン 1.0 mL (12.4 mmol) と乾燥 THF 5.0 mL を加えて氷浴を用いて冷やした。窒素気流下で 2.3 M イソフタル酸ジクロリド THF 溶液 2.0 mL (4.64 mmol) を加えて、室温で 1 日間攪拌をした。水を加えて反応を止めて、減圧下で溶媒を除去した。塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして得られた粗生成物をクロマトグラフィー (SiO₂; AcOEt:Hexane = 1:4) を用いて精製を行い、白色固体として収量 0.993 g (収率 42%) で得た。



mp = 144.2-145.8 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.71 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 8.25 (dd, *J* = 7.8 and 1.8 Hz, 2 H), 7.54 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.52 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H), 5.33 (s, 4 H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 165.4, 134.7, 134.1, 131.8, 130.9, 130.4, 130.0, 128.7, 122.5, 66.3; IR (KBr) 1722, 1493, 1372, 1321, 1240, 1149, 1072, 1016, 967, 797, 725 cm⁻¹.

6c を用いたテレケリックポリマーの合成 (Table 3-4-1, Entry 7)

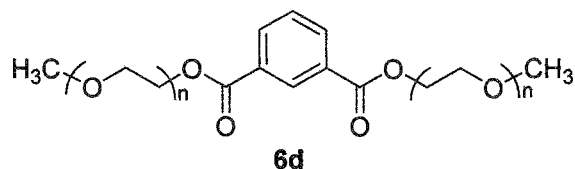
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに **1a** 311 mg (1.20 mmol)、**2a** 233 mg (1.20 mmol)、**6c** 123 mg (0.244 mol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.3 mg (0.056 mmol)、脱酸素トルエン 2.0 mL を加えて、65 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、減圧乾燥をして粗生成物の白黄色粘性液体を得た。良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として淡黄色粘性液体を収量 371 mg (収率 93%) で得た。



イソフタル酸ビス メトキシ(ポリエチレングリコール) エステルの合成 (**6d**)¹¹

20 mL ナスフラスコに PEG-1000 4.44 g (4.44 mmol) を加え、そこへ窒素気流下で乾燥塩化メチレン 2.3 mL, 乾燥ピリジン 0.13 mL (1.61 mmol) を加えた後、別に用意した 5 mL ナスフラスコにイソフタル酸クロリド 0.151 g (0.742 mmol) を加え、そこへ窒素気流下で乾燥塩化メチレン 0.5 mL を加えた。この反応溶液を 20 mL ナスフラスコに窒素気流下で滴下しながら全量加えた後、室温で 48 時間攪拌した。これを塩化メチレンで希釈し、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をして白色

ロウ状固体を粗収量 2.849 g (粗収率 177%) で得た。この粗生成物を分取 HPLC で精製し収量 0.913 g (収率 57%) で得た。

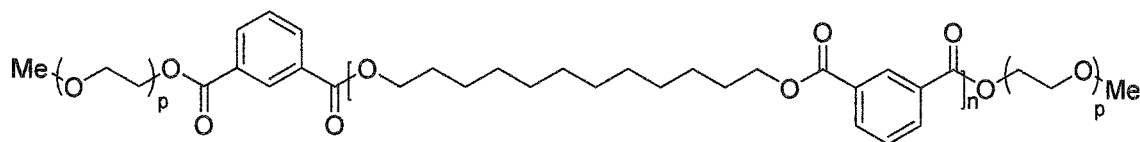


^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (t, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 8.25 (dd, $J = 8.0$ and 2.0 Hz, 2 H), 7.54 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 4.50 (t, $J = 4.5$ Hz, 4 H), 3.85 (t, $J = 5.0$ Hz, 4 H), 3.72-3.69 (m, 4 H) 3.68-3.59 (m, 178 H), 3.55 (dd, $J = 5.0$ and 2.5 Hz, 4 H), 3.38 (s, 6 H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 165.7, 133.9, 130.9, 130.6, 128.6, 71.9, 70.5, 69.1, 64.4, 59.0; IR (KBr) 2882, 1722, 1468, 1360, 1344, 1281, 1235, 1114, 946, 843 cm^{-1} .

6d を用いたトリブロックコポリマーの合成 (Table 3-4-1, Entry 8)

5 mL ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナシフラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 6.6 mg (0.059 mmol)、18-crown-6 22.7 mg (0.086 mmol)、脱酸素トルエン 0.4 mL を加え、5 mL ナスフラスコに **1a** 155 mg (0.601 mmol)、**2a** 117 mg (0.604 mmol)、**6d** 247 mg (0.116 mmol)、脱酸素トルエン 0.8 mL を加えて固体が溶けるまで攪拌した。その後、5 mL ナシフラスコから 0.2 mL を 5 mL ナスフラスコに移し、65 °C, 90 Torr で 24 時間攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて塩化メチレンで希釈を行い、1 M 塩酸で 2 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化カリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した。こ

の残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒に氷浴で冷やしたメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として白黄色粘性液体を収量 92.7 mg (収率 46%) で得た。



引用文献

1. S. M. Guillaume, ed., *Handbook of Telechelic Polyesters, Polycarbonates, and Polyethers*, Jenny Stanford Publishing, Boca Raton, 2017.
2. S. Leimgruber and G. Trimmel, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2015, **146**, 1081-1097.
3. H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 4723-4742.
4. J. E. Puskas, M. Castano and A. L. Gergely, in *Green Polymer Chemistry: Biobased Materials and Biocatalysis*, American Chemical Society, 2015, vol. 1192, ch. 2, pp. 17-25.
5. H. R. Kricheldorf and G. Schwarz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, **24**, 359-381.
6. R. Okabayashi, Y. Ohta and T. Yokozawa, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 4973-4979.
7. T. O. Lopes, D. A. da Silva Filho, A. A. M. Lapis, H. C. B. de Oliveira and B. A. D. Neto, *J. Phys. Org. Chem.*, 2014, **27**, 303-309.
8. F. Mu, S. L. Coffing, D. J. Riese, R. L. Geahlen, P. Verdier-Pinard, E. Hamel, J. Johnson and M. Cushman, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 441-452.
9. Y. Ohta, Y. Kamijyo, S. Fujii, A. Yokoyama and T. Yokozawa, *Macromolecules*, 2011, **44**, 5112-5122.
10. E. A. A. Wallén, J. A. M. Christiaans, M. M. Forsberg, J. I. Venäläinen, P. T. Männistö and J. Gynther, *J. Med. Chem.*, 2002, **45**, 4581-4584.
11. A. Borissov, I. Marques, J. Y. C. Lim, V. Félix, M. D. Smith and P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 4119-4129.

第四章

エステル-エステル交換反応による

ポリ (メチルアクリレート) の側鎖官能基化

第一節 はじめに

4-1-1 はじめに

第二章では、エステル-エステル交換反応を用いてジオールエステルとジカルボン酸エステルの重縮合を検討した。このエステル-エステル交換反応が対称型ジエステルの重縮合やポリエステル主鎖交換だけでなく、ポリマー側鎖のエステル部位にも有効ではないかと考えた。

ビニルポリマーの側鎖を官能基化する方法は次の2つに大別できる。

- 1) 側鎖に活性官能基を有するモノマーを重合した後に、官能基を高分子反応によって導入する方法¹⁻³
- 2) エステル部位などの反応性側鎖を持つ汎用ポリマーに対して官能基を高分子反応によって直接導入する方法⁴⁻¹⁰

従って、エステル-エステル交換反応による側鎖エステル部位への官能基の導入は、後者に分類できる。そこで、本章では、汎用ポリマーの一つであるポリメチルアクリレート (PMA) の側鎖に対してギ酸モノエステルとのエステル-エステル交換反応を行い、種々の官能基の導入を検討した。さらに PMA とポリエステル (PEs) との交換反応を行うことで PMA-graft-PEs の合成も検討した。

第二節 ギ酸エステルと PMA の交換反応

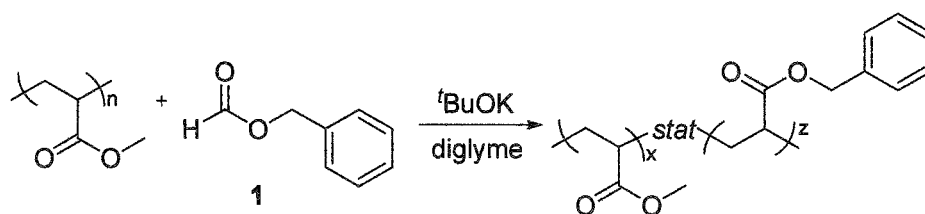
本節では、原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いて合成した PMA とギ酸エステルとのエステル-エステル交換反応を行い、PMA の側鎖交換について検討した。

4-2-1 ギ酸ベンジル と PMA の交換反応

まず、ギ酸ベンジル **1** を用いて PMA とのエステル-エステル交換の最適条件を検討した。必要な PMA は ATRP によって合成した (**P1**: $M_n = 16700$, $M_w/M_n = 1.15$; **P2**: $M_n = 11200$, $M_w/M_n = 1.10$)。¹¹

はじめに、**P1** と 1 当量の **1** を 5 mol% の *t*BuOK 存在下 diglyme 中で減圧条件 (90-100 Torr) で 120 °C で 1 日反応させた。この得られたポリマーを ¹H NMR スペクトルで分析したところ、ベンジルエステルとメチルエステルの比 (Bn/Me) は 11/89 であった (Table 4-2-1, Entry 1)。反応速度が遅く、反応の進行度が遅いと考え、反応活性種を増加させるため、*t*BuOK を 4 倍 (20 mol%) にして反応をさせた結果、Bn/Me は 38/62 となった (Table 4-2-1, Entry 2)。触媒量に比例して Bn の導入率が 4 倍になった。

高分子量体は側鎖が多く存在するため、すべての側鎖が交換反応を起こすのに時間がかかると予想された。そこで、**P1** よりも分子量の低い **P2** と 1 当量の **1** と反応させた結果、Bn/Me は 70/30 となり、Entry 1 よりも多く導入された (Entry 3)。次に 2 当量の **1** と反応させた結果、¹H NMR スペクトルにおいて、メチルエステルのシグナルは観測されず、ベンジルエステルの導入率は 100% になった (Entry 4)。このことから、側鎖交換反応は、PMA の分子量が影響することがわかった。



Scheme 4-2-1

Table 4-2-1. Transesterification of PMA with benzyl formate (**1**)^a

Entry	PMA ^b	mol% of cat.	Equiv of 1	Yield (%) ^c	$M_n(M_w/M_n)$ ^d	Bn/Me mol ratio ^e
1	P1	5	1	14	18300 (1.14)	11/89
2	P1	20	1	49	19100 (1.19)	38/62
3	P2	5	1	19	13400 (1.23)	70/30
4	P2	5	2	64	13100 (1.23)	100/0

^a Transesterification of PMA with **1** was carried out in the presence of ^tBuOK in diglyme under reduced pressure (90 Torr) for 1 day at 120 °C. ^b P1 ($M_n = 16700$, $M_w/M_n = 1.15$), P2 ($M_n = 11200$, $M_w/M_n = 1.10$). ^c Isolated yield by precipitation into MeOH. ^d Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^e Determined by ¹H NMR spectra.

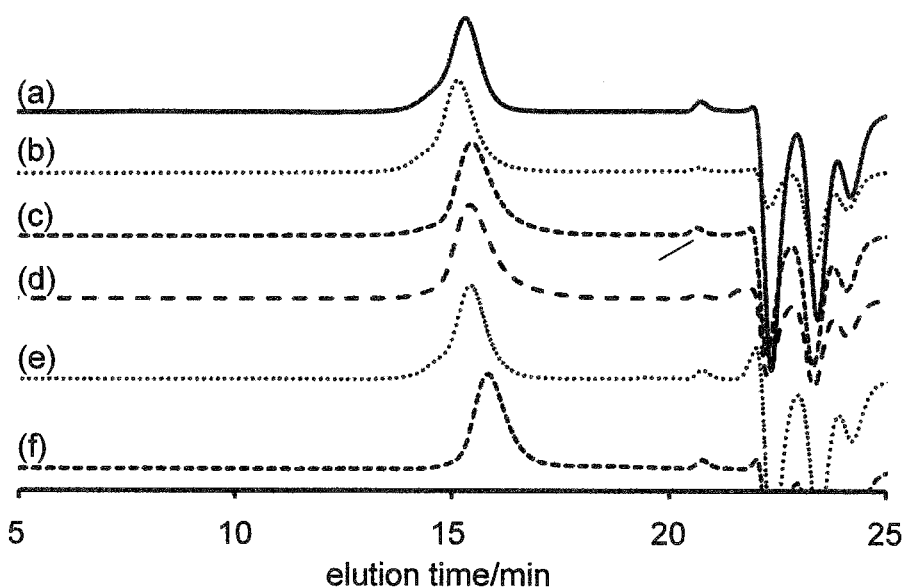
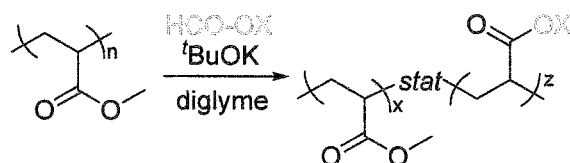


Figure 4-2-1. GPC elution curves of products obtained by the transesterification of **1** and PMA with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme at 120 °C under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day: M_n , and M_w/M_n are (a) 18300, 1.14 (Table 1, Entry 1), (b) 19100, 1.19 (Entry 2), (c) 13400, 1.23 (Entry 3), (d) 13100, 1.23 (Entry 4), (e) P1, (f) P2.

4-2-2 種々のエステルと PMA のエステル交換反応

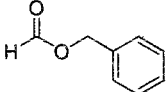
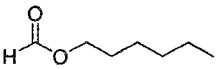
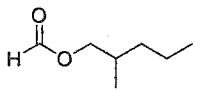
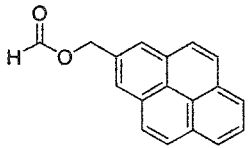
PMA (**P3**: $M_n = 7950$) と種々のギ酸エステルとのエステル交換反応を行った (Scheme 4-4-2, Table 4-4-2)。



Scheme 4-2-2

初めに、**P3** と 1.74 当量のギ酸へキシルを反応させた結果、 $M_n = 12900$ のポリマーが得られた (Table 2, Entry 2)。このポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルのへキシルエステルとメチルエステルの比率は 96/4 であり、ほぼすべてのメチルエステルがへキシルエステルに変換された。次に、分岐鎖のギ酸 2-メチルペンチルを選択した。**P3** と 1.45 当量のギ酸 2-メチルペンチルとの反応を行った結果、 $M_n = 14530$ のポリマーが生成し、変換率は 74% と少し低下した (Entry 3)。さらに、芳香環を含む 1.45 当量のギ酸 2-ピレニルメチル と反応させた結果、85% 導入され、 $M_n = 8950$ であった (Entry 4)。これらの結果から、脂肪鎖や芳香環を含むギ酸エステルを用いて PMA に対応するアルキル基を導入できることを見出した。

Table 4-2-2. Transesterification of PMA and X formate^a

Entry	HCO-OX	Equiv of X formate	Yield (%) ^b	M_n^c	M_w/M_n^c	X/Me ^d
1		1.75	68	8600	1.33	96/4
2		1.74	58	12900	1.21	96/4
3		1.45	18	14530	1.38	74/26
4		1.68	63	8950	1.33	85/15

^a Transesterification of PMA ($M_n = 7950$) with X formate was carried out in the presence of potassium *tert*-butoxide in diglyme under reduced pressure (90-100 Torr) at 120 °C for 1 day. ^b Isolated yield by precipitation into MeOH. ^c Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^d Molar composition ratio of X ester to methyl ester, determined by ¹H NMR spectrum.

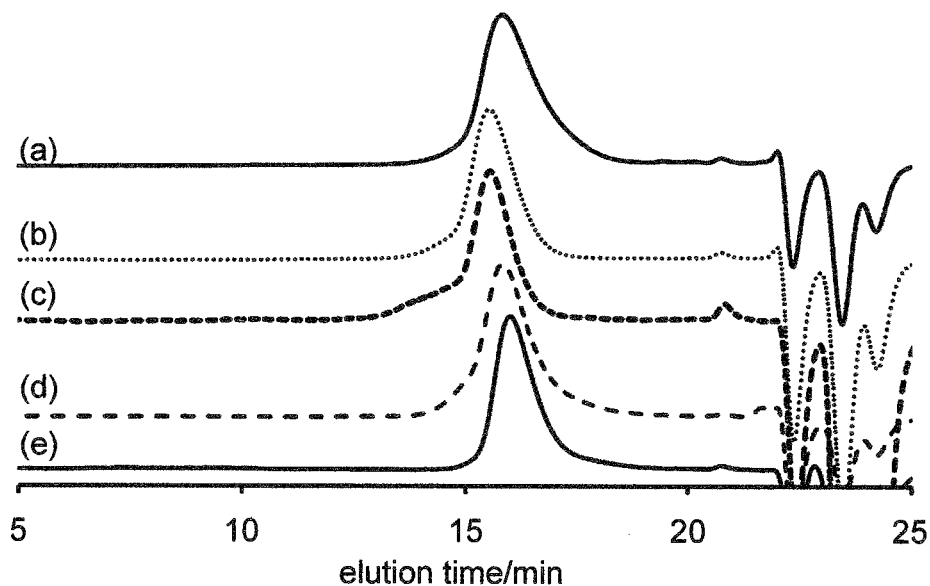
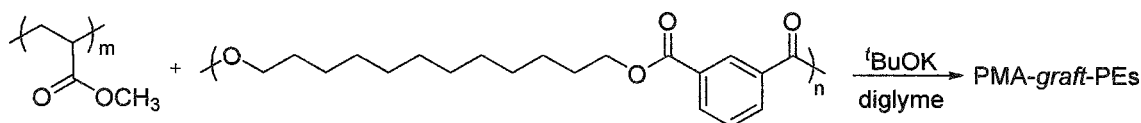


Figure 4-2-2. GPC elution curves of products obtained by the transesterification of formate and P4 was carried out in the presence of 5 mol% of *t*BuOK in diglyme at 120

°C for 1day: M_n , and M_w/M_n are (a) 8600, 1.33 (Table 4-4-2, Entry 1), (b) 12900, 1.21 (Entry 2), (c) 14500, 1.38 (Entry 3), (d) 8950, 1.33 (Entry 4), (e) **P3**.

第三節 PMA-graft-PEs の合成

第二節では、PMA とギ酸エステルとの交換反応を検討した。次に、エステル-エステル交換反応の特徴を活かして、PMA 側鎖とポリマーとのエステル-エステル交換反応を検討した。つまり、PMA とポリエステル (PEs) との交換反応を行い、PMA-graft-PEs の合成を目指した (Scheme 4-3-1)。この反応は PEs の 1 つのエステル結合と反応するとグラフトポリマーが、2 つのエステル結合と反応すると、PEs が架橋剤となり、難溶性ゲルが得られると予想される。



Scheme 4-3-1

P4 ($M_n = 34700$, $M_w/M_n = 1.30$) と 0.1 当量の PEs ($M_n = 11200$, $M_w/M_n = 1.67$) を 5 mol% の $t\text{BuOK}$ 存在下 diglyme 中で反応させた結果、溶解性の低いポリマーが得られた。このポリマーの分子量は $M_n = 23300$, $M_w/M_n = 44.0$ であった (Figure 4-3-1a)。得られたポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルから PEs のカルボニル基のオルト位のシグナル a と PMA のカルボニル基の α 位のシグナル b から組成比を算出すると、PEs/PMA=4/96 であった (Figure 4-3-2)。DSC によるポリマーの分析を行った結果、 $T_g = 13.2^\circ\text{C}$ であり、**P4** と似た DSC 曲線が得られた (Figure 2c)。この生成物は、溶解性は低い、GPC 溶離液の THF や ^1H

NMR 測定におけるクロロホルムに溶解したことから、マイクロゲルを含む可能性はあるが、目的としたグラフトポリマーであると思われる。

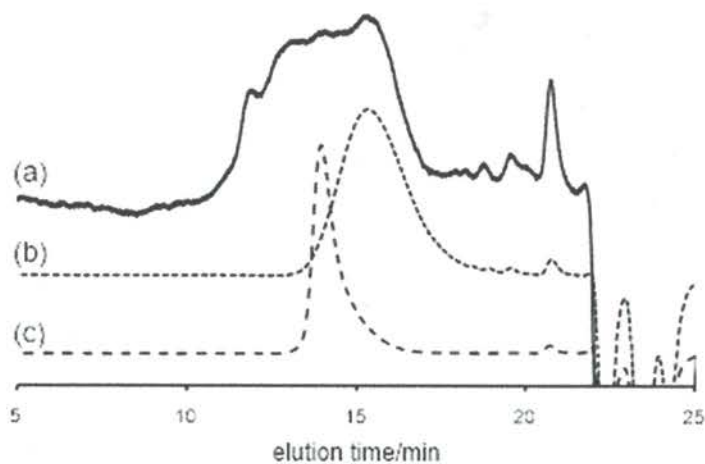


Figure 4-3-1. GPC elution curves of polymer; (a) obtained polymer of soluble in THF ($M_n = 23300$, $M_w/M_n = 44.0$), (b) PEs ($M_n = 11200$, $M_w/M_n = 1.67$), (c) **P4** ($M_n = 34700$, $M_w/M_n = 1.30$).

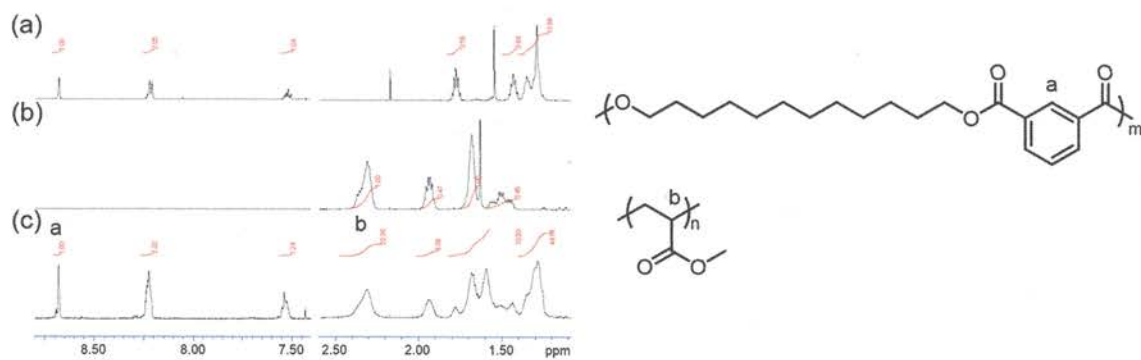


Figure 4-3-2. ^1H NMR spectra in CDCl_3 at $25\text{ }^\circ\text{C}$ of (a) PEs. (b) PMA. (c) obtained polymer.

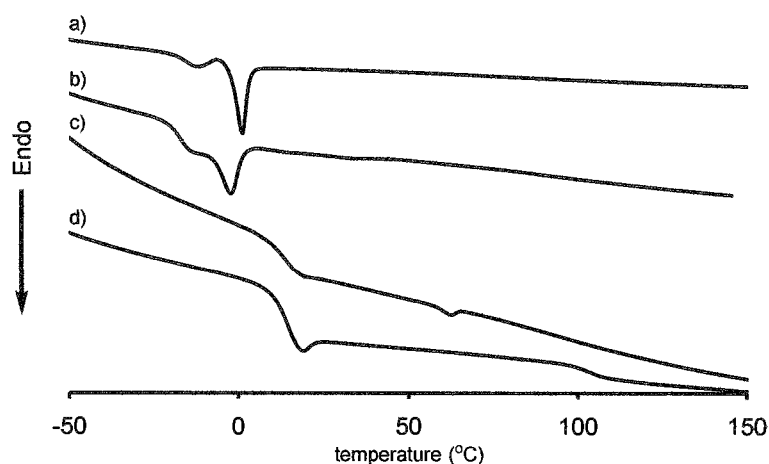
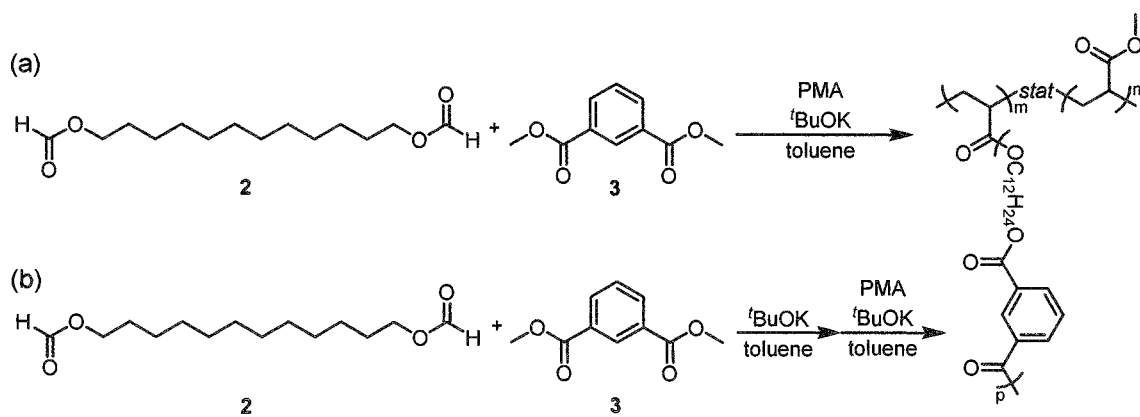


Figure 4-3-3. DSC curves during heating of (a) PEs, (b) copolymer obtained by the polymerization of **2** and **3** in the presence of **P5** (Table 4-3-1, Entry 1), (c) transesterification of **P4** and PEs (d) **P4** at the heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

PMA と少量の PEs の反応を行い、PMA の割合が多い共重合体を得られたので、PEs の割合が多い共重合体の合成を行うため、ポリマー同士の交換反応ではなく、PMA 存在下で PEs の合成を行った (Scheme 4-3-2a)。



Scheme 4-3-2

等モルの **2** と **3** の重合を 0.2 当量の PMA (**P5**: $M_n = 6660$, $M_w/M_n = 1.26$) と 5 mol% の *t*BuOK 存在下で反応させた結果、ゲルが得られた。THF に膨潤させて、一部溶解したポリマーの分子量は、 $M_n = 10000$, $M_w/M_n = 10.1$ であった (Table 4-3-1, Entry 1)。しかしながら、ゲル全体の分子量も PEs と PMA の存在比も算出することが出来なかった。

次に、等モルの **2** と **3** の重合を行って、系中に PEs を合成したところに、0.2 当量の PMA (**P5**: $M_n = 6660$, $M_w/M_n = 1.26$) を添加させて反応させた結果、 $M_n = 8170$, $M_w/M_n = 3.09$ のポリマーが得られた (Table 4-3-1, Entry 2)。このポリマーは溶解性が高く、¹H NMR スペクトルから PEs と PMA の組成比 (PEs/PMA) は、PEs/PMA = 87/13 であり、前述の PMA に少量の PEs を反応させて得た溶解性の低いポリマーよりも PEs の成分は多かった。PEs 過剰下で合成した二種類のポリマーを DSC で分析した結果、 T_g はどちらも約 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ であったが、 T_m は難溶性ゲルの方が低い T_m 値を示した (Figure 4-4-4)。これは PMA 鎖が共重合体の PEs 部位の結晶化を促進したと思われる。

Table 4-3-1. Polycondensation of **2** and **3** in the presence of PMA^a

Entry	Method ^b	Yield (%) ^c	$M_n(M_w/M_n)$ ^d	PEs/PMA molar ratio ^e	T_g^f	T_m^f
1	Pre	79 ^g	10000 (10.1) ^h	^j	-15.2	-2.5
2	Post	74	8170 (3.09)	87/13	-15.9	1.2

^a Polycondensation of equimolar **2** and **3** was carried out in the presence of 5 mol% of potassium *tert*-butoxide and 20 mol% of PMA ($M_n = 6660$, $M_w/M_n = 1.26$) in toluene under reduced pressure (90-100 Torr) at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 day. ^b Pre: PMA was present in the reaction mixture of **2** and **3** from the beginning; Pro: PMA was added after the polycondensation of **2** and **3** for 1 h. ^c Isolated yield by precipitation into methanol. ^d Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^e Determined by ¹H NMR spectrum. ^f Determined by DSC. ^g Gel was obtained. ^h Soluble part in THF. ⁱ Insoluble in CDCl_3 .

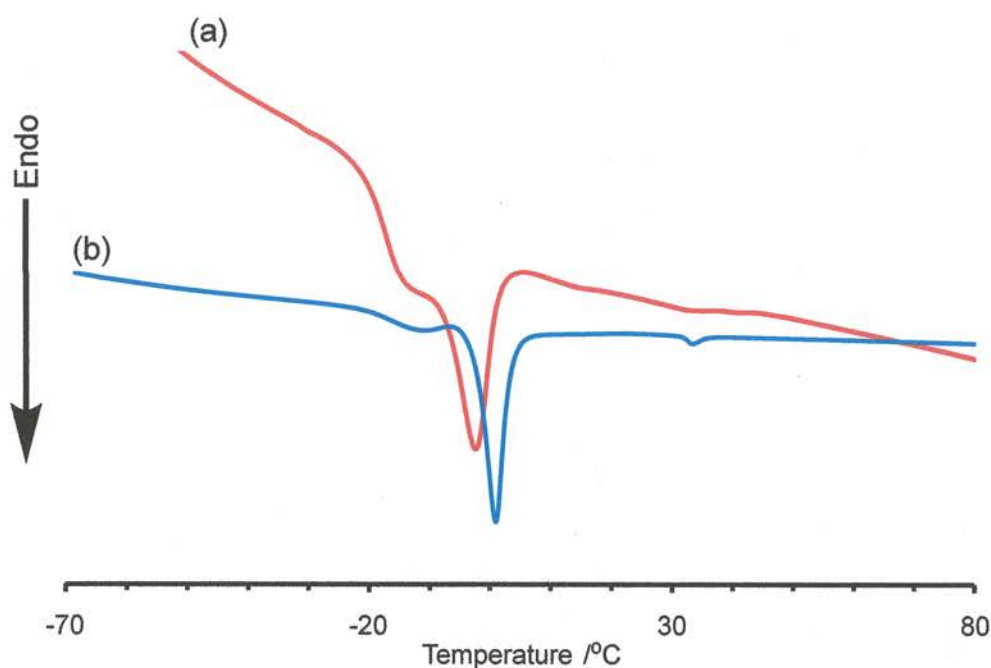


Figure 4-3-4. DSC curves during heating of copolymer obtained by the polymerization of **2** and **3** (a) in the presence of PMA (Table 4-3-1, Entry 1) and (b) PMA was added after polymerization at the heating rate of 10 °C/min under a nitrogen atmosphere.

第四節 まとめ

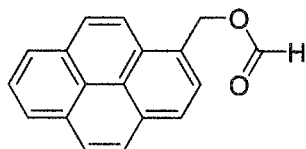
本章では、PMA とエステルとのエステル-エステル交換反応による PMA の側鎖官能基化について検討した。まず、PMA とギ酸ベンジル **1** のエステル-エステル交換反応による触媒量、**1** の当量、PMA の分子量の有効範囲を検討した結果、5 mol% の *t*BuOK 存在下 diglyme 中で 2 当量の **1** と反応させることによって、分子量が 11000 までの PMA の側鎖のメチルエステルをベンジルエステルに定量的に変換できることを明らかにした。また、PMA の側鎖交換反応の一般性を明らかにするため、種々の構造を有するギ酸エステルとの交換反応を検討した。その結果、脂肪鎖および芳香環を含むギ酸エステルにかかわらず、対応する側鎖を導入することができた。また、PMA と PEs のポリマー同士の交換反応では、PMA 過剰下、または PEs 過剰下のどちらの条件でも PMA-graft-

PEs が得られた。共重合体の ^1H NMR スペクトルから PEs/PMA 比を算出し、PMA に対しては 5% までの PEs が、PEs に対しては 13% までの PMA が導入出来た。

第五節 実験項

ピレン-2-メタノールギ酸エステル (1d) の合成

20 mL ナスフラスコに ピレン-2-メタノール 794 mg (3.42 mmol)、EDCI 1.01 g (5.27 mmol)、DMAP 653 mg (5.35 mmol)、乾燥塩化メチレン 10 mL を加えて、氷浴で 0°C に冷やした。ギ酸 0.2 mL (5 mmol) を加えて、室温で 1 日攪拌した。1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後、ろ過をし、減圧下で溶媒を除去して、黄色固体として 782 mg (粗収率 88%) を得た。



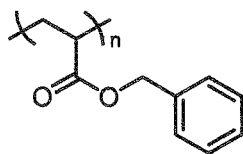
mp = $100.8\text{--}103.0^\circ\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.28 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H), 8.23 (s, 1 H), 8.22 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 8.18 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 8.10 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 8.07 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 8.04 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 5.93 (s, 2 H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 160.9, 131.9, 131.2, 130.7, 129.6, 128.4, 128.0, 127.9, 127.3, 126.1, 125.64, 125.56, 124.9, 124.63, 124.61, 122.7, 64.1; IR (KBr) 3042, 2938, 2345, 1719, 1592, 1460, 1367, 1215, 1186, 951, 917, 892, 834, 819, 752 cm^{-1} .

アクリル酸メチルの重合¹¹

アルゴンで置換したシュレンク管に、アクリル酸メチル 4.20 mL (46.7 mmol)、2-ブロモイソ酪酸エチル 0.03 mL (0.20 mmol)、臭化銅 33.2 mg (0.23 mmol)、トリス [2-(ジメチルアミノ)エチル] アミン (Me6TREN) 0.06 mL (0.22 mmol) を加えた。液体窒素を用いた凍結脱気とアルゴンによる置換を 3 回ずつ行った後、30 °C で 48 分間攪拌した。空気に曝してからクロロホルムに溶解させてメタノールに滴下した。メタノール不溶ポリマーをセライトを用いて濾過し、セライト上のポリマーをクロロホルムに溶解させ、減圧下でクロロホルムを留去して淡黄色粘性液体として 4.54 g (収率 112%) を得た。

PMA と ギ酸ベンジルのエステル交換反応 (Table 4-4-2, Entry 1)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで減圧下、乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに PMA 45.4 mg (0.527 mmol)、ギ酸ベンジル 126 mg (0.922 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 3.9 mg (0.035 mmol)、乾燥 diglyme 1.0 mL を加えて、120 °C、90 Torr で還流を 1 日間行った。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として茶色粘性液体 58.2 mg (収率 68%) を得た。



PMA と PEs のエステル交換によるグラフト共重合体の合成

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで減圧乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに PMA ($M_n = 34700$) 28.3 mg (0.329 mmol)、PEs₁ ($M_n = 11200$) 20.7 mg (0.062 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 1.5 mg (0.014 mmol)、乾燥 diglyme 0.6 mL を加えて、120 °C で還流を 1 日間行った。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、飽和塩化ナトリウム水溶液で 2 回洗浄を行い、減圧下で溶媒を留去した。残渣を両溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を行い、淡黄色粘性液体として 10.8 mg (収率 22%) を得た。

PMA 存在下 2 と 3 の重縮合によるグラフト共重合体の合成

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで減圧下、乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに PMA 19.8 mg (0.230 mmol)、**2** 330 mg (1.28 mmol)、**3** 234 mg (1.20 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 5.7 mg (0.051 mmol)、脱酸素トルエン 0.6 mL を加えて、65 °C、100 Torr で還流を 1 日間行った。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、ろ過を行い、減圧下で溶媒を留去した。ソックスレー抽出器を用いて抽出を行い、淡黄色固体として収量 135 mg (収率 32%) で得た。

2 と 3 の重縮合による系中発生した PEs と PMA のエステル交換によるグラフト共重合体の合成

10 mL 二つロナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで減圧下、乾燥した。グローブボックス内で 10 mL 二つロナスフラスコに **2** 330 mg (1.28 mmol)、**3** 235 mg (1.21 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 6.4 mg (0.057 mmol)、脱酸素トルエン 1.6 mL を加えて、5 mL ナシフラスコに PMA 28.0 mg (0.325 mmol)、カリウム *tert*-ブトキシド 7.2 mg (0.064 mmol)、脱酸素トルエン 0.6 mL を加えた。この溶液を 0.4 mL を二つロナスフラスコに加えて 65 °C、100 Torr で還流を 1 日間行った。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで抽出を行い、1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去した後、残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部とし淡黄色個体 299 mg (収率 74%) を得た。

引用文献

1. B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky, G. Louche, R. Y. Lee and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2005, **38**, 7540-7545.
2. A. Das and P. Theato, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1434-1495.
3. Y. Li, J. Yang and B. C. Benicewicz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 4300-4308.
4. R. E. Yardley, A. Rabiee Kenaree, X. Liang and E. R. Gillies, *Macromolecules*, 2020, **53**, 8600-8609.
5. Y. Ogura, T. Terashima and M. Sawamoto, *ACS Macro Lett.*, 2013, **2**, 985-989.
6. Y. Ogura, T. Terashima and M. Sawamoto, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**, 5012-5015.
7. D. Ito, Y. Ogura, M. Sawamoto and T. Terashima, *ACS Macro Lett.*, 2018, **7**, 997-1002.

8. C. Fleischmann, A. Anastasaki, W. R. Gutekunst, A. J. McGrath, P. D. Hustad, P. G. Clark, D. S. Laitar and C. J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, **55**, 1566-1574.
9. C. P. Easterling, T. Kubo, Zachary M. Orr, G. E. Fanucci and B. S. Sumerlin, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 7705-7709.
10. J. G. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2017, **55**, 2554-2560.
11. J. Xia, S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5958-5959.

第五章

エステル-カーボネート交換反応を用いた
ポリカーボネート及びポリエステルを含む
共重合体の合成

第一節 はじめに

第二章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルの重縮合とポリエステル同士の主鎖交換反応を明らかにしている。また、カーボネート結合はエステル結合と同様な挙動を示すことから、エステルとカーボネートの縮合によるポリカーボネートの合成にも応用できることを期待した。

ポリカーボネートは一般的に以下の方法で合成されている。

- 1) 環状カーボネートの開環重合: 塩基によるアニオン開環重合、Lewis 酸によるカチオン開環重合、酵素による開環重合など様々な方法がある。¹⁻³
- 2) ジオール (or ester) とカーボネートの重縮合: 金属触媒を添加して、高温で行うことで高分子量体が得られる。⁴⁻⁷
- 3) ジオール (or ester) とホスゲンの重縮合: ホスゲンは致死性ガスであり、危険である。また、ホスゲンは気体であるためにモノマーのモルバランスを調整するのが困難である。^{8,9}

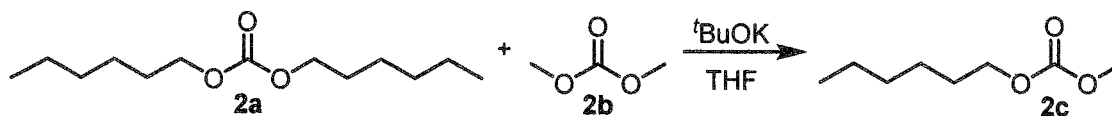
前述のジオールエステルとカーボネートの重縮合は脱離成分がエステルであり、これはポリエステルを合成するためのジオールエステルとジカルボン酸エステルの重縮合と同じ機構であるため、ポリカーボネートの合成にエステル-エステル交換反応が適応可能であると考えた。

そこで本章はエステルとカーボネートのエステル-エステル交換反応を行い、ポリカーボネートの合成を目指した。また、ポリエステルとポリカーボネートの主鎖の分子間交換反応によってポリエステルとポリカーボネートの共重合体 (PEs-co-PC) の合成も検討した。

第二節 低分子のカーボネート-カーボネートの交換反応

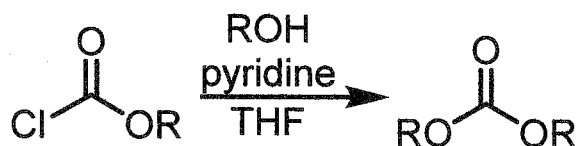
カーボネート-カーボネート間の交換反応がエステル-エステル間の交換反

応と同様に平衡に達するのが速いかを調査した (Scheme 5-2-1)。



Scheme 5-2-1

ジヘキシルカーボネート (2a) とヘキシルメチルカーボネート (2c) はアルコールとクロロギ酸エステルを塩基存在下で反応させて合成した。¹⁰



Scheme 5-2-2

触媒量の $t\text{BuOK}$ 存在下等モルの 2a と ジメチルカーボネート (2b) の反応を室温で行い、GC で反応を追跡したところ、わずか 30 秒で 2a の転化率が 50% に達し、2c の収率は 43% であった。このことから、アルコキシド触媒によるカーボネート-カーボネート交換反応もエステル-エステル交換反応と同様に平衡に達するのが速いことがわかった。

第三節 エステルとカーボネートの重合の条件検討

前節の低分子カーボネートを用いたモデル反応によって、低分子エステルの時と同様に平衡に達するのが速いことが分かったので、1,12-ドデカンジオールフォルメート (1) とジアルキルカーボネート (2) の平衡重縮合においても、減

末端、カーボネート両末端が観察された (Figure 5-3-1)。これらの 4 種類の末端は一般的な $A_2 + B_2$ 重縮合のポリマーの生長過程に現れる末端である。したがって、この濃度では反応がまだ十分に進行していないことを示している。一方、1.0 mol/L では、ポリエステル合成の時と同様にアルコール末端ポリマーと環状ポリマーが生成していることから反応が十分に進行して高分子量体が生成したと説明できる (Figure 5-3-2)。最後に 2.0 mol/L では様々な末端が観測できたことからまだ重合途中で反応を処理していることがわかる (Figure 5-3-3)。

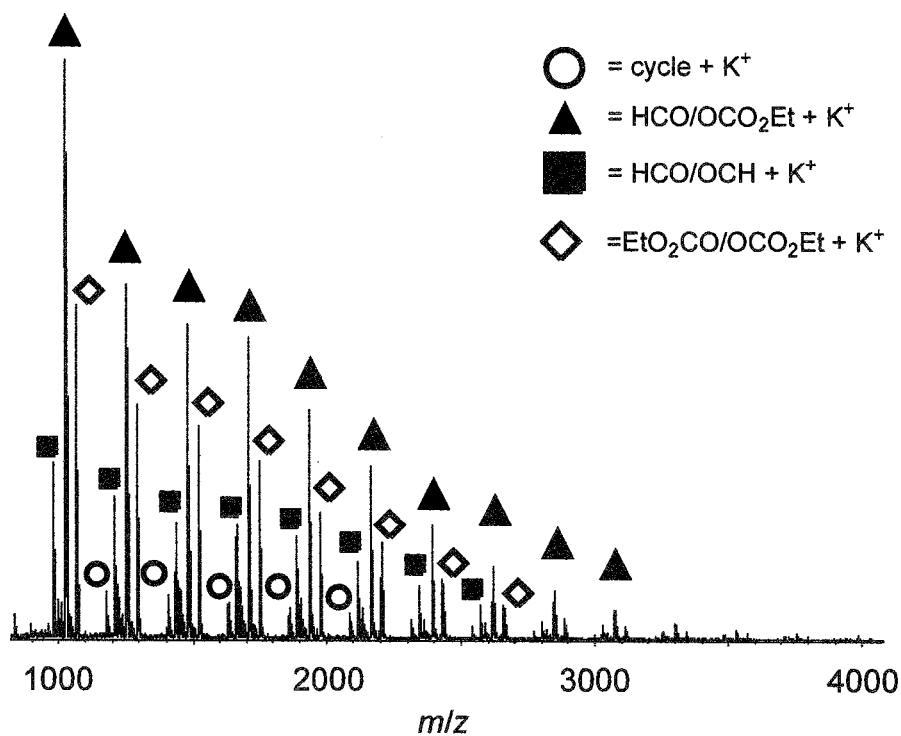


Figure 5-3-1. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **1** and **2d** with 5 mol% of t BuOK in toluene ($[1]_0 = 0.60$ mol/L) under (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day (Table 5-3-1, Entry 1).

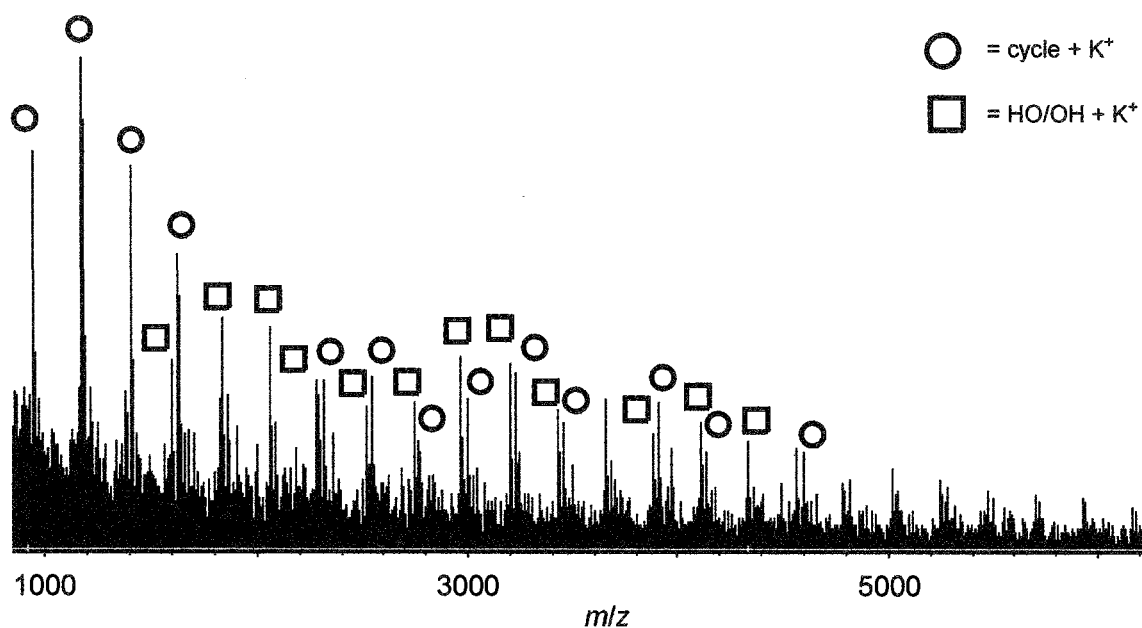


Figure 5-3-2. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **1** and **2d** with 5 mol% of ^tBuOK in toluene ([**1**]₀ = 1.0 mol/L) under (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day (Table 5-3-1, Entry 2).

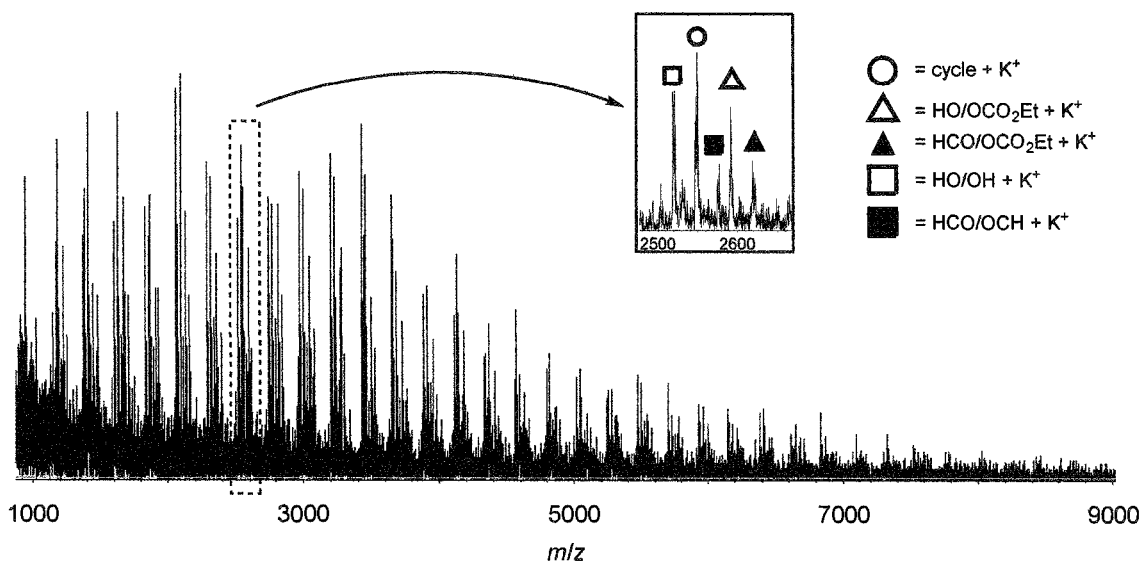


Figure 5-3-3. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **1** and **2d** with 5 mol% of ^tBuOK in toluene ([**1**]₀ = 2.0 mol/L) under (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day (Table 5-3-1, Entry 3).

5-3-2 カーボネートの検討

次に、カーボネートの種類について検討を行った。これは先に述べたようにジアルキルカーボネート自身の沸点によるジオールエステルとのモルバランスの保ちやすさと、脱離成分のギ酸エステルの留去しやすさも変化するからである。つまり低沸点の脱離成分になるカーボネートを選択すると、平衡重縮合においてポリマーが成長する方向に偏りやすくなる。そこで、最も沸点の低いギ酸メチル **2b** を選択した。等モル下の **1** と **2b** に 5 mol% t BuOK 存在下トルエン中、90-100 Torr、60 °C で重合を行った結果、分子量は低かった (Entry 4)。MALDI-TOF MS でポリマーの末端を調べると、環状ポリマーとアルコール両末端が観測された (Figure 5-3-4)。

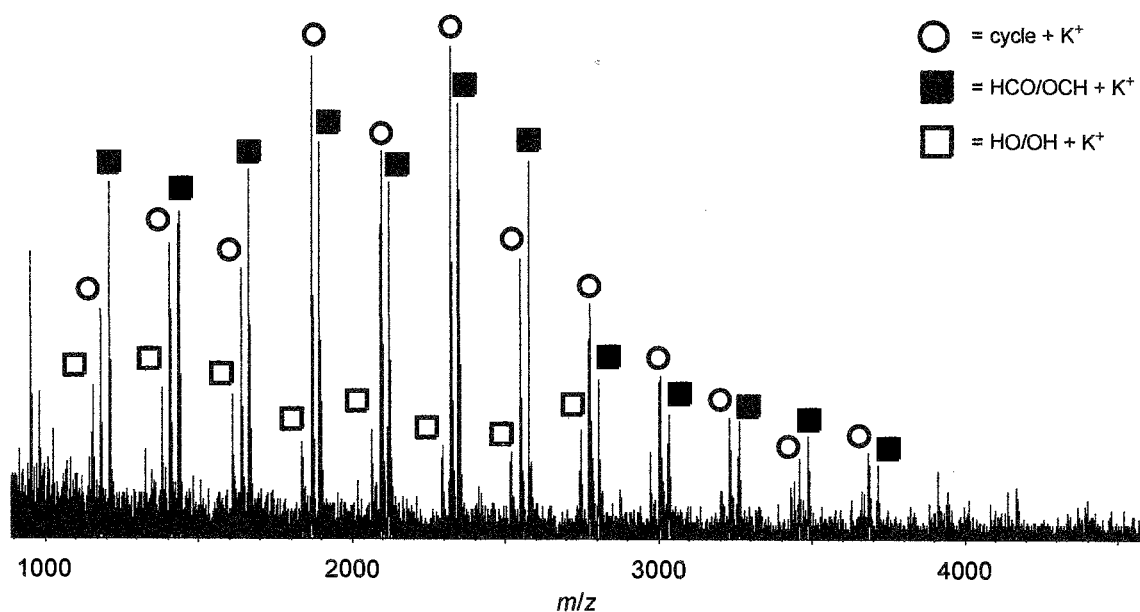


Figure 5-3-4. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **1** and **2b** with 5 mol% of t BuOK in toluene ($[1]_0 = 1.0$ mol/L) under (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day (Table 5-3-1, Entry 4).

アルコール末端が多い理由は **2b** の沸点 (bp = 90 °C) がトルエンの沸点よりも低く、脱離成分とともに系外に留去してしまったことから、両モノマーを等モルに維持できなかつたことが原因と考えた。実際、より長いアルキル鎖であるジエチルカーボネート (**2d**) を用いて同様に重合を行った結果、分子量は $M_n = 11600$ まで増加している (Entry 2)。このポリマーの末端は低分子領域が環状ポリマーで、高分子量域がアルコール両末端であった (Figure 5-3-2)。これは第二章で最も分子量が増大したポリエステルと同様な末端である。さらに長い dipropyl carbonate (**2e**) を用いた結果、最も高い分子量であった (Entry 5)。しかし、多種類のポリマー末端が見えたことからまだ反応途中であり、さらに分子量を上げることが可能であることを示している (Figure 5-3-5)。これについては次の溶媒の検討のところで述べる。

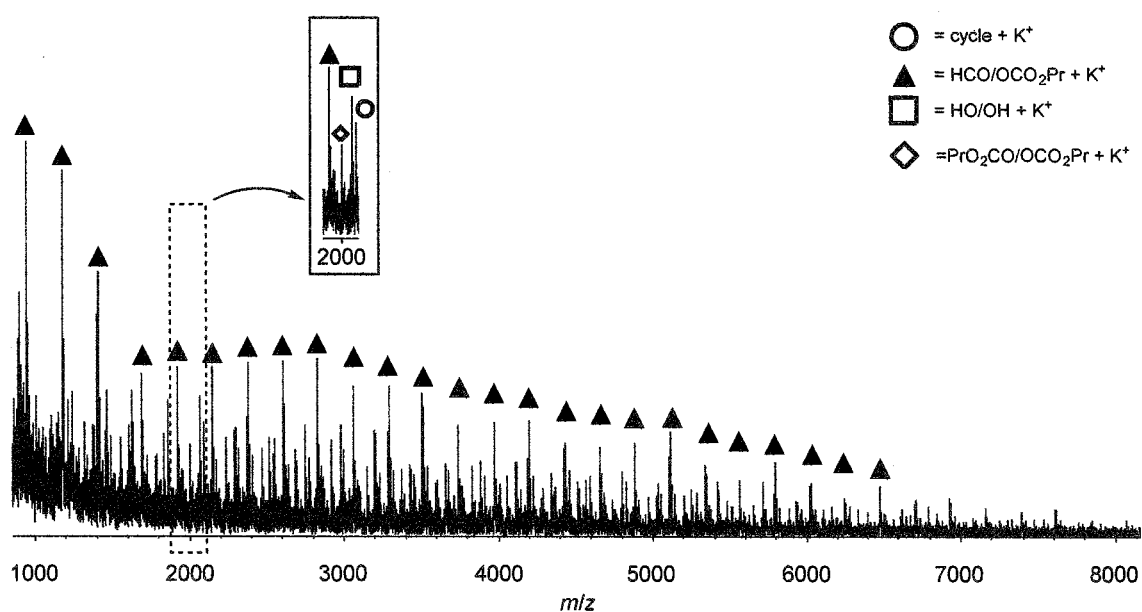


Figure 5-3-5. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the

polymerization of equimolar **1** and **2e** with 5 mol% of ^tBuOK in toluene ($[1]_0 = 1.0$ mol/L) under (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day (Table 5-3-1, Entry 5).

5-3-3. 溶媒の検討

最後に、ポリエステルの合成の時に最適溶媒であったジエチレングリコールジメチルエーテル (diglyme) 中で **2e** を用いる重合を行った結果、分子量を約 3 万まで上げることができた (Entry 6)。このポリマーを MALDI-TOF MS で観測すると、低分子量域で環状ポリマーのみが観測された (Figure 5-3-6)。従って、**2e** を用いる重合では、トルエンよりも diglyme の方が適した溶媒であることが判明した。

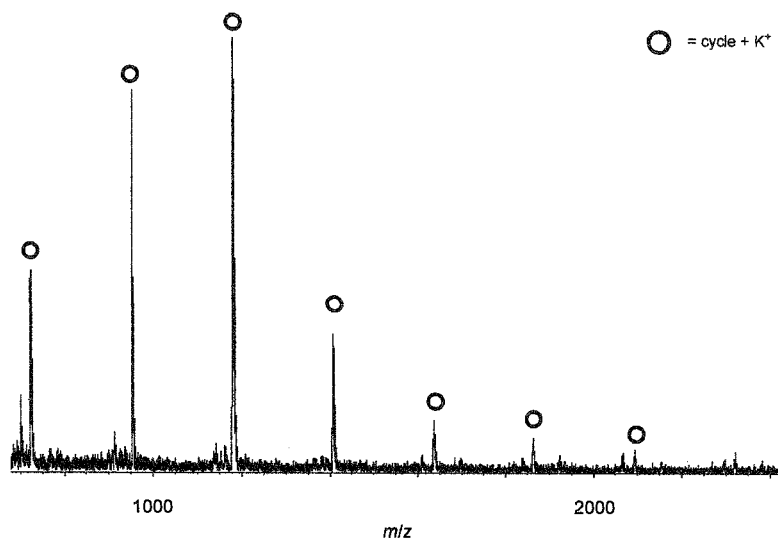


Figure 5-3-6. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **1** and **2e** with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme ($[1]_0 = 1.0$ mol/L) under (90-100 Torr) at 120 °C for 1 day (Table 5-3-1, Entry 6).

Table 5-3-1. polycondensation of **1** and carbonate **2**^{a)}

Entry	carbonate 2	mo/L ^{b)}	solvent	Yield(%) ^{c)}	M_n ^{d)}	M_w/M_n ^{d)}
1	2d	0.6	toluene	32	2880	1.12
2	2d	1.0	toluene	57	11600	1.63
3	2d	2.0	toluene	74	7710	1.47
4	2b	1.0	toluene	32	3150	1.14
5	2e	1.0	toluene	62	13800	1.66
6 ^{e)}	2e	1.0	diglyme	78	27200	1.79

^{a)} Polycondensation of **1** and carbonate **2** was carried out in the presence of 5 mol% potassium *tert*-butoxide in solvent under reduced pressure (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day. ^{b)} $[1]_0 = [2]_0 = [\text{mol/L}]$. ^{c)} Isolated yield of polymer precipitated into MeOH. ^{d)} Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^{e)} Reaction was carried out at 120 °C.

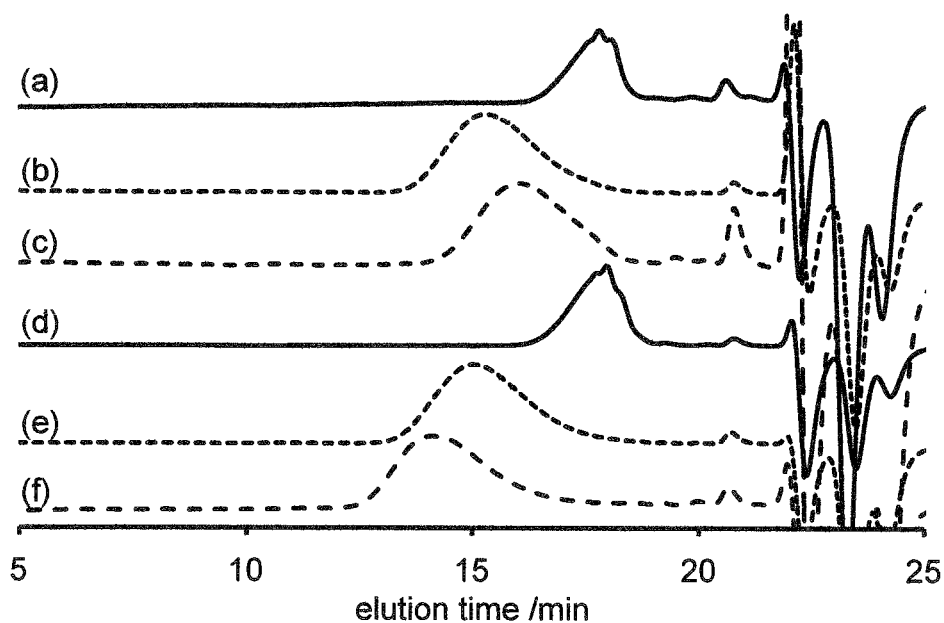


Figure 5-3-7. GPC elution curves of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **1** and **2** with 5 mol% of catalyst in solvent for 1 day: **2**, solvent, M_n , and M_w/M_n

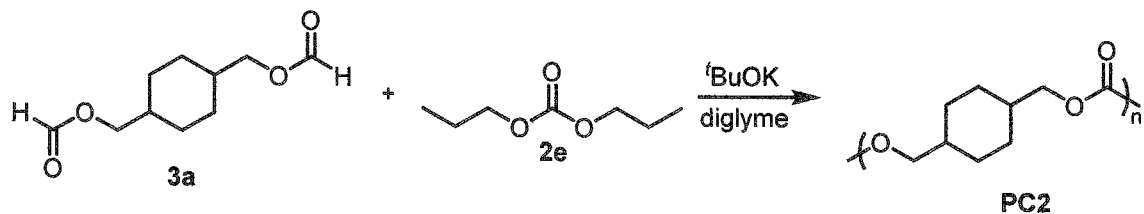
is (a) **2d**, toluene, $M_n = 2880$, $M_w/M_n = 1.12$ (Table 1, Entry 1), (b) **2d**, toluene, $M_n = 11600$, $M_w/M_n = 1.63$ (Entry 2), (c) **2d**, toluene, $M_n = 7710$, $M_w/M_n = 1.47$ (Entry 3), (d) **2b**, toluene, $M_n = 3150$, $M_w/M_n = 1.14$ (Entry 4), (e) **2e**, toluene, $M_n = 13800$, $M_w/M_n = 1.66$ (Entry 5), (d) **2e**, diglyme, $M_n = 27200$, $M_w/M_n = 1.79$ (Entry 6).

第四節 種々のエステルによるポリカーボネートの合成

第三節で主鎖骨格を一定にして、分子量約 30 kD のポリカーボネートを合成できる条件を見出した。第四節では、主鎖骨格を変化させて種々のポリカーボネートの合成を検討した。

5-4-13 と **2d** の重合

ジオールとギ酸の脱水縮合を EDCI と DMAP を用いて **3a-d** を合成した。まず、**3a** と **2b** の重縮合を $t\text{BuOK}$ 存在下、減圧加熱下で行った (Scheme 5-4-1)。メタノールを用いて沈殿精製を行った結果、**PC2** を $M_n = 13100$, $M_w/M_n = 1.59$ で得た (Table 5-4-1, Entry 1)。**PC2** の末端は環状ポリマー、アルコール両末端、アルコール/プロピルカーボネート末端の 3 種類の末端が観測された (Figure 5-4-1)。環状ポリマーは重縮合終期には観測される形状であり、アルコール末端は触媒として添加している $t\text{BuOK}$ の分だけ発生するため、どの反応段階でも観測される末端である。このことから反応が終期まで達したことがわかる。



Scheme 5-4-1

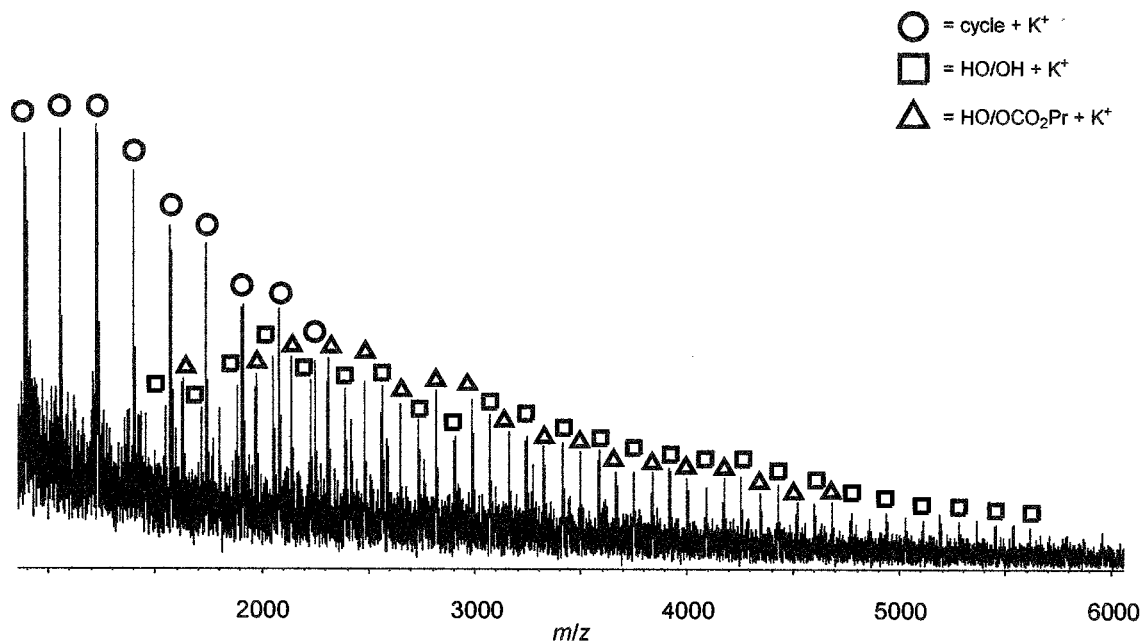
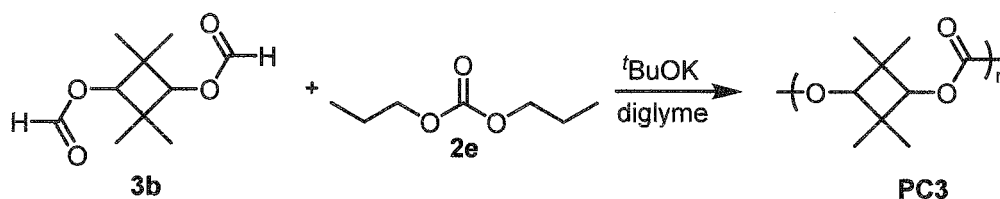


Figure 5-4-1. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **3a** and **2e** with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme ($[3a]_0 = 1.0$ mol/L) under (90-100 Torr) at 120 °C for 1 day (Table 5-4-1, Entry 1).

かさ高い 2,2,4,4-テトラメチルシクロブタノールホルメート (**3b**) と **2d** の重縮合を行い、メタノール中での沈殿精製を行った (Scheme 5-4-2)。その結果、**PC3** を $M_n = 3730$, $M_w/M_n = 1.60$ で得た (Table 5-4-1, Entry 2)。このポリマーの主要末端はアルコール末端であった (Figure 5-4-2)。従って、**3b** のアルコキシド周辺の立体障害が大きく、プロピルカーボネートと反応しにくいためにアルコール末端が多く観測されたとと思われる。



Scheme 5-4-2

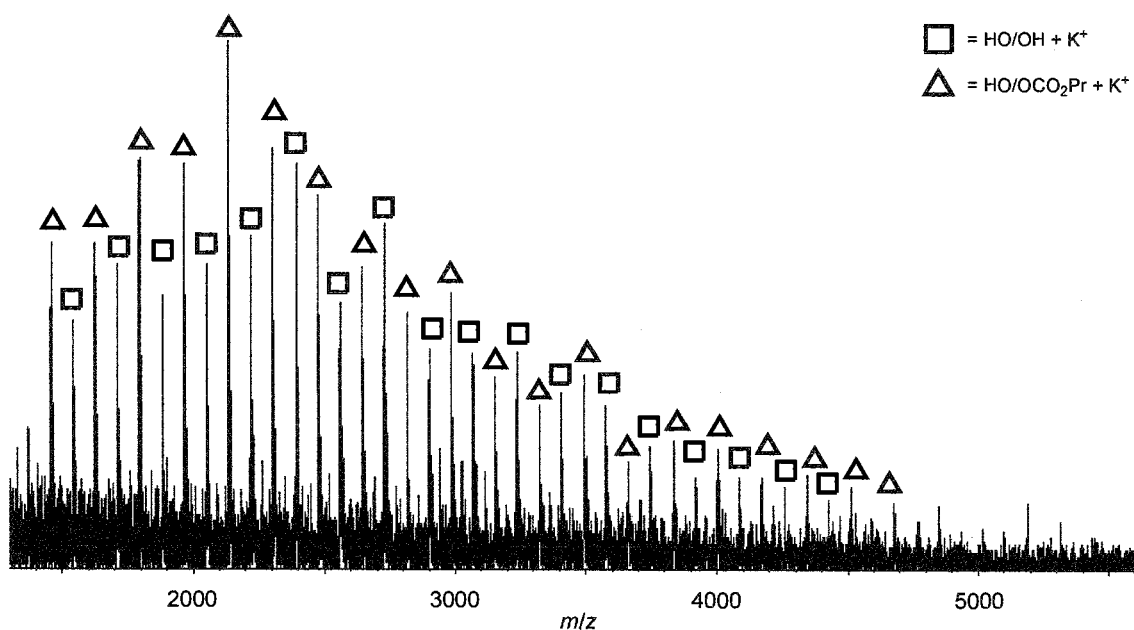
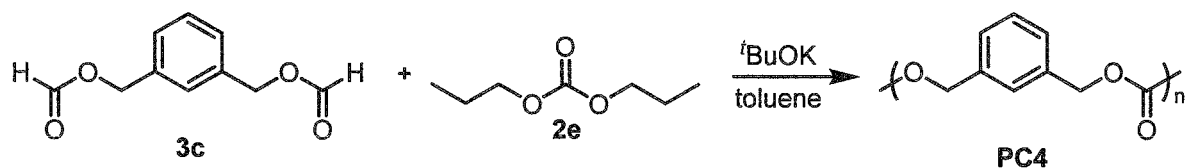


Figure 5-4-2. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **3b** and **2e** with 5 mol% of ^tBuOK in diglyme ($[\mathbf{3b}]_0 = 1.0$ mol/L) under (90-100 Torr) at 120 °C for 1 day (Table 5-4-1, Entry 2).

、ジベンジルアルコールフォルメート (**3c**) と **2e** の重縮合を行い、後処理を行った後に、メタノールを用いて沈殿精製を行った (Scheme 5-4-3)。その結果、**PC4** を $M_n = 2970$, $M_w/M_n = 1.36$ で得た (Table 5-4-1, Entry 3)。このポリマーの主要末端は環状ポリマーと HO/CO₂Et であった (Figure 5-4-3)。



Scheme 5-4-3

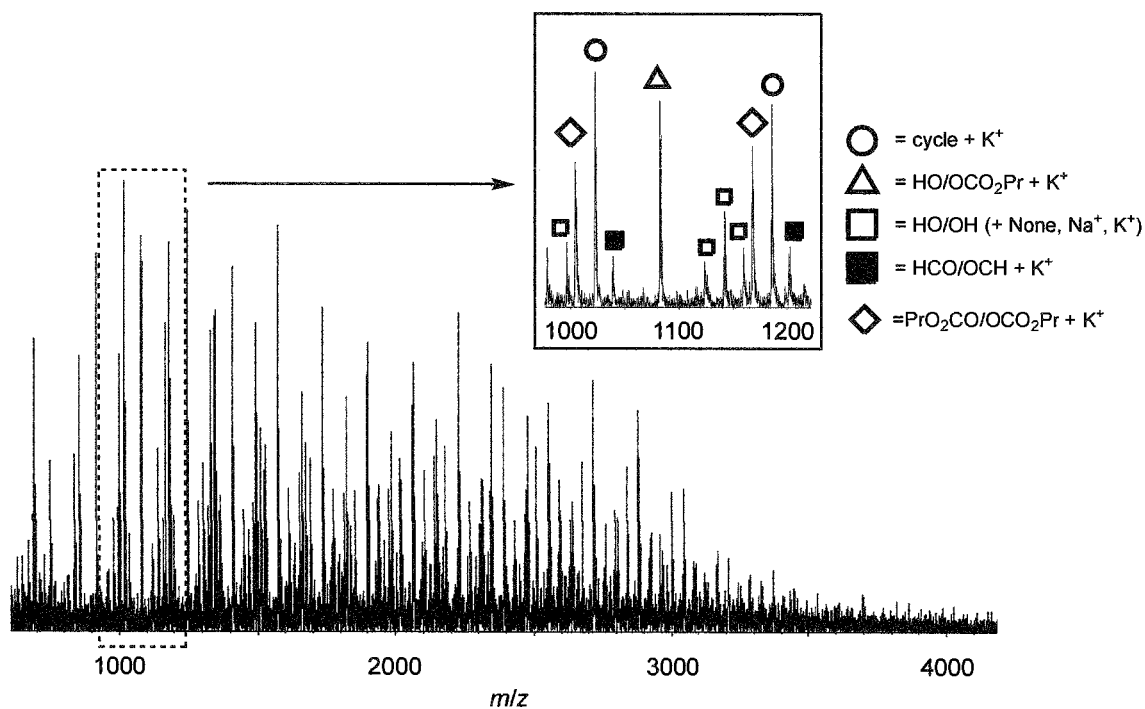
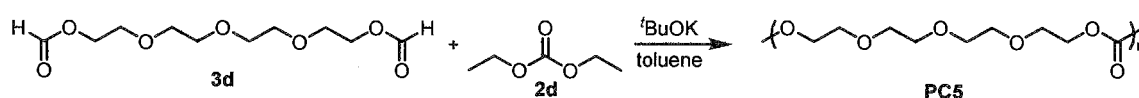


Figure 5-4-3. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **3c** and **2e** with 5 mol% of $t\text{BuOK}$ in diglyme ($[\mathbf{3c}]_0 = 1.0$ mol/L) under (90-100 Torr) at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 day (Table 5-4-1, Entry 3).

最後に、アルカンジオールよりも極性の高いテトラエチレングリコールジオールフォルメート (**3d**) と **2e** の重縮合を、 $t\text{BuOK}$ と 18-crown-6 のトルエン溶液を用いて減圧加熱下で行ったが、分子量は伸びなかった。これは **3c** 由来のアルコキシドが **2e** 由来のアルコキシドよりも求核性が低いことが原因と考えた。そこで **3d** と **2d** の重縮合を同様にいき、メタノールを用いた沈殿精製を行っ

た結果、**PC5** を $M_n = 4010$, $M_w/M_n = 1.16$ で得た (Table 5-4-1, Entry 4)。このポリマーの末端は HO/CO₂Et、EtO₂C/CO₂Et、HO/OH の三種類であった (Figure 5-4-4)。アルキル鎖と比べてエチレングリコール鎖は求核性が乏しいため、アルキル鎖の時よりもエチルカーボネート末端が観測されたと考えられる。以上、種々の構造のポリカーボネートが得られることを明らかにした。



Scheme 5-4-4

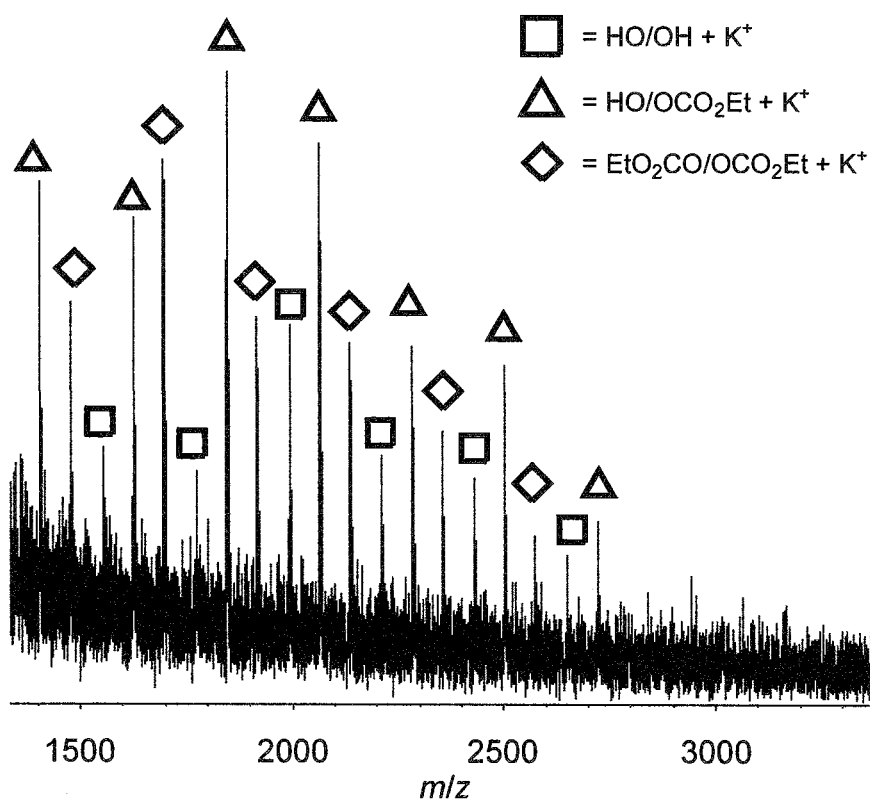
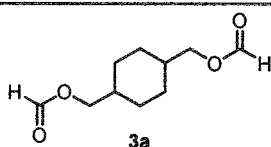
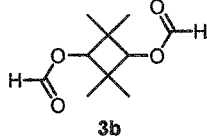
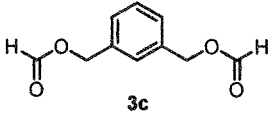
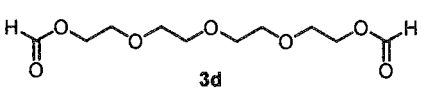


Figure 5-4-4. MALDI-TOF mass spectrum of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **3d** and **2d** with 5 mol% of ^tBuOK in toluene ($[3d]_0 = 1.0$ mol/L) under (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day (Table 5-4-1, Entry 4).

Table 5-4-1. polycondensation of **3** and carbonate **2**

Entry	2	3	Yield(%) ^{a)}	M_n ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}
1 ^{c)}	2e		36	13100	1.59
2 ^{c)}	2e		21	3730	1.17
3 ^{c)}	2e		18	2970	1.36
4 ^{d, e)}	2d		11	4010	1.16

^{a)} Isolated yield of polymer precipitated into MeOH at 0 °C. ^{b)} Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). ^{c)} Polycondensation **3** and carbonate **2e** was carried out in the presence of 5 mol% potassium *tert*-butoxide in diglyme under reduced pressure (90-100 Torr) at 120 °C for 1 day. ^{d)} Polycondensation **3** and carbonate **2d** was carried out in the presence of 5 mol% potassium *tert*-butoxide in toluene under reduced pressure (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day. ^{e)} Addition potassium *tert*-butoxide toluene solution with 6 mol% of 18-crown-6.

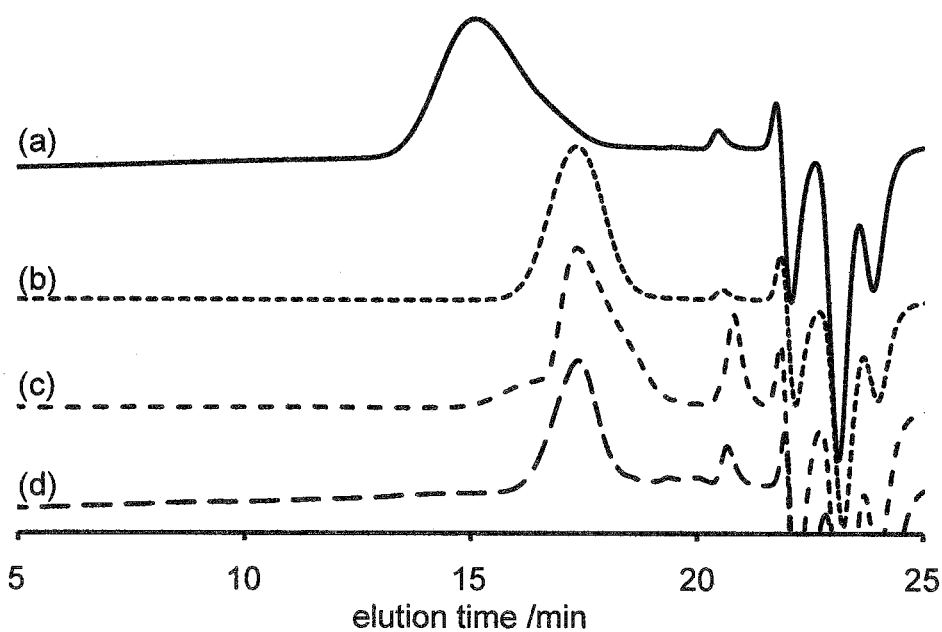


Figure 5-4-5. GPC elution curves of polycarbonate obtained by the polymerization of

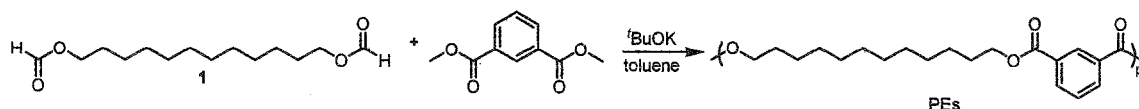
equimolar **3** and **2** with 5 mol% of *t*BuOK in solvent under reduced pressure (90-100 Torr) for 1 day: **3**, **2**, solvent, temperature (°C), M_n , and M_w/M_n is (a) **3a**, **2e**, diglyme, 120, 13100, 1.59 (Table 5-4-1, Entry 1), (b) **3b**, **2e**, diglyme, 120, 3730, 1.17 (Entry 2), (c) **3c**, **2e**, diglyme, 120, 2970, 1.36 (Entry 3), (d) **3d**, **2d**, toluene, 60, 4010, 1.16 (Entry 4).

第五節 PEs-*stat*-PC の合成

前節まではエステル-カーボネート交換反応によるポリカーボネートの合成について検討してきた。また、第二章では、異なるポリエステル同士のエステル-エステル交換反応を行い、共重合体を得られている。そこで本節では、異なる種類のポリマー同士の交換反応、つまりポリエステル (PEs) とポリカーボネート (PC) の主鎖交換反応による PEs-*stat*-PC の合成を検討した。

5-5-1 PEs-*stat*-PC の合成

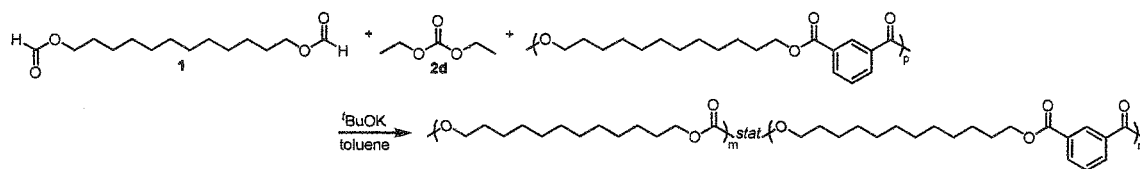
最初に、第二章に記載してある方法で PEs を合成した (Scheme 5-5-1)。その結果、 $M_n = 11200$, $M_w/M_n = 1.67$ の PEs が得られた。



Scheme 5-5-1

まず、1 当量の PEs 存在下、**1** と **2d** の重縮合をトルエン中還流下で行った (Scheme 5-5-2)。その後、後処理を行い、メタノール中に沈殿精製を行った結果、 $M_n = 5030$, $M_w/M_n = 1.32$ のポリマーが得られた (Table 5-5-1, Entry 1)。このポリマーの PEs:PC 比を $^1\text{H NMR}$ から算出したところ、PEs:PC = 47:53 であった。

(Figure 5-5-1b)。仕込み比と同様な割合の PEs-*stat*-PC が得られた。



Scheme 5-5-2

次に、PEs を 0.47 当量で同様に重縮合を行った結果、 $M_n = 4820$, $M_w/M_n = 1.34$ のポリマーが得られた (Table 5-5-1, Entry 2)。このポリマーの PEs:PC 比を ^1H NMR から算出したところ、PEs:PC = 33:67 であった (Figure 5-5-1c)。仕込み比と同様な割合の PEs-*stat*-PC が得られた。最後に、PEs を 0.24 当量でも重合を行った、結果、 $M_n = 7580$, $M_w/M_n = 1.46$ のポリマーが得られた (Table 5-5-1, Entry 3)。このポリマーの PEs:PC 比を ^1H NMR から算出したところ、PEs:PC = 19:81 であった (Figure 5-5-1d)。これらの結果から PEs の仕込み比によって任意の割合の PEs を PC に導入できることを明らかにした。

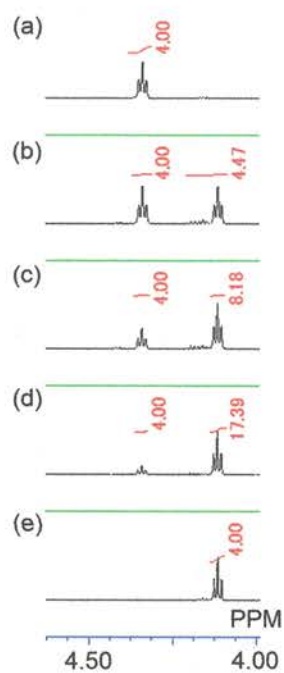


Figure 5-5-1. ¹H NMR spectra of (a) PEs, (b) PEs-*stat*-PC (PEs:PC = 47:53; Table 5-5-1, Entry 1), (c) PEs-*stat*-PC (PEs:PC = 33:67; Entry 2), (d) PEs-*stat*-PC (PEs:PC = 19:81; Entry 3), (e) PC (Table 5-3-1, Entry 2).

Table 5-5-1. polycondensation of **1** and carbonate **2d** with PEs^{a)}

Entry	PEs (equiv) ^{b)}	Yield(%) ^{c)}	PEs:PC ^{d)}	M_n ^{e)}	M_w/M_n ^{e)}	T_m ^{f)}	T_c ^{f)}
1	1.0	58	47:53	5030	1.32	22.4	10.6
2	0.47	73	33:67	4820	1.34	39.1	24.0
3	0.24	50	19:81	7580	1.46	52.2	38.3
4	0	57	0:100	11600	1.67	51.7	47.3

a) Polycondensation of **1** and **2d** was carried out in the presence of PEs ($M_n = 11200$, $M_w/M_n = 1.67$) and 5 mol% potassium *tert*-butoxide in toluene under reduced pressure (90-100 Torr) at 60 °C for 1 day. b) $[PEs]_0/[1]_0$ c) Isolated yield of polymer precipitated into MeOH. d) Determined by ¹H NMR spectrum. e) Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF). f) Determined by DSC.

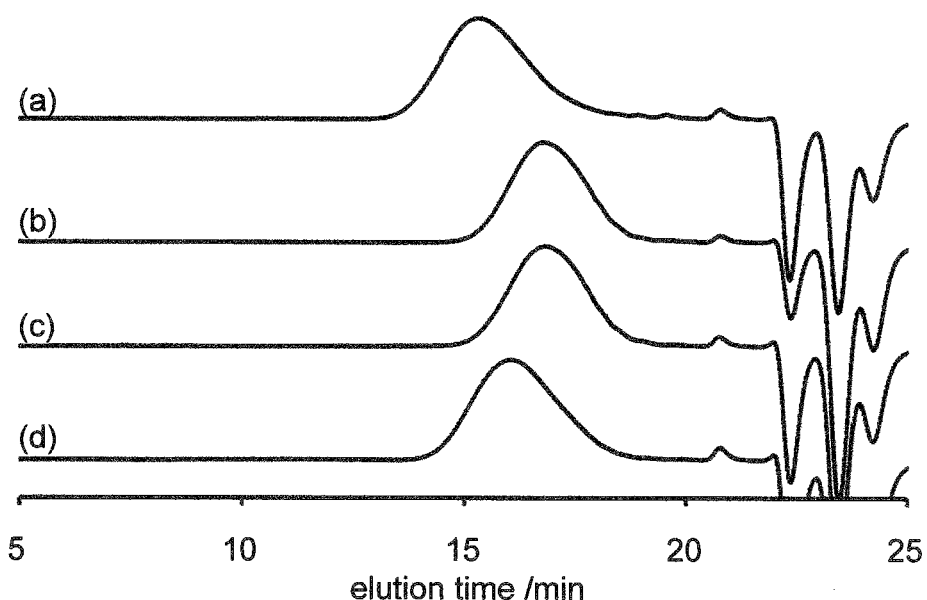


Figure 5-5-1. GPC elution curves of polycarbonate obtained by the polymerization of equimolar **1** and **2d** with PEs and 5 mol% of catalyst in toluene at 60 °C under reduced

pressure (90-100 Torr) for 1 day: equiv of PEs, M_n , and M_w/M_n is (a) PEs, (b) 1.0, $M_n = 5030$, $M_w/M_n = 1.32$ (Table 5-5-1, Entry 1), (c) 0.47, $M_n = 4820$, $M_w/M_n = 1.34$ (Entry 2), (d) 0.24, $M_n = 7580$, $M_w/M_n = 1.46$ (Entry 3).

5-5-2 PEs-*stat*-PC の熱物性

初めに、共重合体の合成に用いた PEs の T_c は $-10.8\text{ }^\circ\text{C}$ であった (Figure 5-5-2a)。また、最も分子量が大きいポリカーボネートの T_c は $47.3\text{ }^\circ\text{C}$ であった (Figure 5-5-2e)。さらに、この PEs と PC を物理的に混合したサンプルは単独サンプルと同様の温度で2つのピークを示した (Figure 5-5-2f)。

次に、得られた4つの PEs-*stat*-PC を DSC で分析した (Figure 5-5-2b-d)。PEs₄₇-*stat*-PC₅₃ の T_c は $10.6\text{ }^\circ\text{C}$ であった (Figure 5-5-2b)。PEs₃₃-*stat*-PC₆₇ の T_c は $24.0\text{ }^\circ\text{C}$ であった (Figure 5-5-2c)。PEs₁₉-*stat*-PC₈₁ の T_c は $38.3\text{ }^\circ\text{C}$ であった (Figure 5-5-2d)。これらの得られたピークは前述の物理的な混合を行ったサンプルとは異なり1つのピークを示したことから物理的な混合ではなく、化学的な結合をもつ共重合体であることが明らかになった。さらに、ホモポリマーと得られた共重合体の T_c を比較すると、PC 組成の増加にともなって T_c が比例的に上昇した。このことから導入する PEs の量を調製することによって任意の組成の共重合体が見出された。

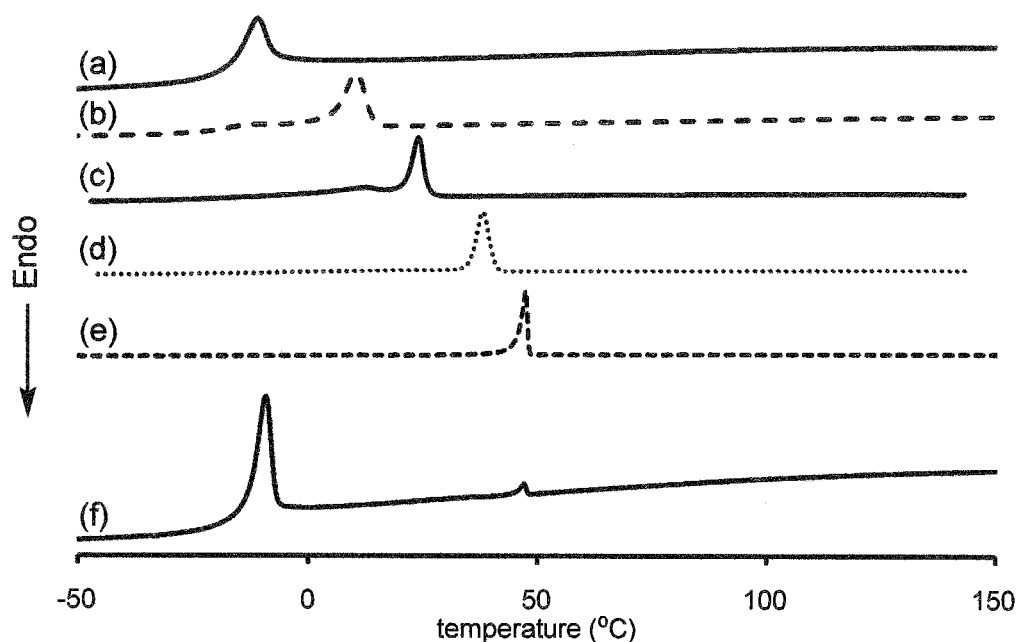


Figure 5-5-2. DSC curves during cooling of (a) PEs ($T_c = -10.8$ °C), (b) PEs-*stat*-PC (PEs:PC = 47:53; $T_c = 10.6$ °C; Table 5-5-1, Entry 1), (c) PEs-*stat*-PC (PEs:PC = 33:67; $T_c = 24.0$ °C; Entry 2), (d) PEs-*stat*-PC (PEs:PC = 19:81; $T_c = 38.3$ °C; Entry 3), (e) PC ($T_c = 47.3$ °C; Table 5-3-1, Entry 2), (f) mixture of PEs and PC.

第六節 まとめ

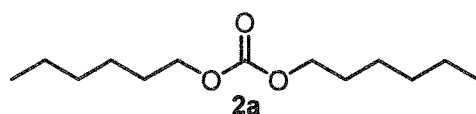
本章では、ジオールエステルとジアルキルカーボネートとの可逆的なエステル-カーボネート交換反応によるポリカーボネートの合成を検討した。ジヘキシルカーボネートとジメチルカーボネートのアルコキシド触媒交換反応をGCで追跡した結果、30秒で平衡に達した。そこで、ジオールエステル **1** とジアルキルカーボネート **2** の重縮合におけるカーボネートの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討した結果、ジプロピルカーボネート (**2d**), diglyme, $[2]_0 = 1.0$ M の時、最も高分子量のポリカーボネートが得られた。次に、種々のジオールエステル **3** と **2d** を行った結果、剛直な骨格よりも柔軟な骨格のジオールエステルを用いたときのほうが分子量が高くなることを見出した。

最後に、ポリエステルとポリカーボネートという異なる種類のポリマーの共重合体を得るために、PEs 存在下で **1** と **2d** の重縮合を検討した。その結果、PEs の仕込み比によって、得られた共重合体の組成比を制御することができ、また、得られた共重合体の T_g も組成によって制御できることを明らかにした。

第七節 実験項

ジヘキシルカーボネートの合成 (**2a**)¹⁰

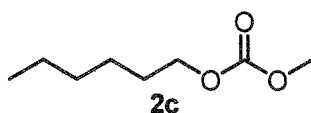
ドラフト内で 50 mL ナスフラスコを氷浴で冷やししながら、窒素気流下でクロロ酸ヘキシル 2.0 mL (12.7 mmol)、ヘキサノール 1.7 mL (14 mmol) を滴下し、乾燥ピリジン 1.0 mL (12 mmol)、乾燥 THF 24 mL を加えて、室温に戻し、1 日攪拌した。水を加えて、塩化メチレンで抽出し、1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過を行い、減圧下で溶媒を留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (SiO₂; 酢酸エチル:ヘキサン = 1:20) で精製し、無色透明液体として 2.63 g (収率 94%) を得た。



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 4.12 (t, $J = 6.7$ Hz, 4 H), 1.66 (quint, $J = 7.2$ Hz, 4 H), 1.37 (quint, $J = 7.2$ Hz, 4 H), 1.35-1.27 (m, 8 H), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 68.0, 31.4, 28.6, 25.4, 22.5, 14.0; IR (KBr) 2958, 2931, 2860, 1747, 1468, 1403, 1257, 1037, 794 cm⁻¹.

ヘキシルメチルカーボネートの合成 (2c)¹⁰

ドラフト内で 50 mL ナスフラスコを氷浴で冷やしながら、窒素気流下でクロロギ酸メチル 0.90 mL (12 mmol)、ヘキサノール 1.7 mL (14 mmol) を滴下し、乾燥ピリジン 1.0 mL (12 mmol)、乾燥 THF 24 mL を加えて、室温に戻し、1 日攪拌した。水を加えて、塩化メチレンで抽出し、1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回、飽和塩化ナトリウム水溶液で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過を行い、減圧下で溶媒を留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (SiO₂; 酢酸エチル:ヘキサン = 1:10) で精製し、無色透明液体 1.02 g (収率 54%) を得た。



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 4.14 (t, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 3.78 (s, 3 H), 1.37 (quint, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.34-1.27 (m, 4 H), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 155.9, 68.3, 54.6, 31.4, 28.6, 25.3, 22.5, 14.0; IR (KBr) 2958, 2931, 2860, 1751, 1444, 1389, 1265, 943, 794 cm⁻¹.

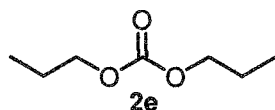
低分子カーボネート間の交換反応

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンで減圧乾燥し、グローブボックス内で 5 mL ナスフラスコに **2a** 136 mg (0.591 mmol)、炭酸ジメチル 52.4 mg (0.582 mmol)、1,4-ジヘキシルオキシベンゼン 16.0 mg (0.0575 mmol)、脱酸素 THF 0.70 mL を加えた。バイアルにカリウム *tert*-ブトキシド 6.7 mg (0.060 mmol) と 脱酸素 THF 1.0 mL を加えた。この溶液 0.50 mL をナスフラスコに

加えた。時間毎にサンプリングを行い、GC で分析を行った。

ジプロピルカーボネートの合成 (2e)¹⁰

ドラフト内で 50 mL ナスフラスコを氷浴で冷やししながら、窒素気流下で乾燥プロパノール 2.0 mL (27 mmol)、乾燥ピリジン 1.0 mL (12 mmol)、乾燥 THF 48 mL を加えて、クロロギ酸プロピル 2.6 mL (23 mmol) を 0 °C で滴下し、室温で 1 日攪拌した。水を加えて、塩化メチレンで抽出し、1 M 塩酸で 1 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回、10 wt% 塩化カルシウム水溶液で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過を行い、減圧下で溶媒を留去した。残渣を蒸留で精製し、無色透明液体 1.67 g (収率 49%) を得た。

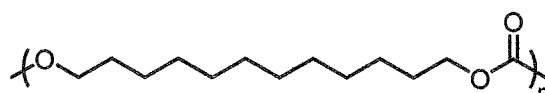


¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 4.10 (t, *J* = 6.6 = Hz, 4 H), 1.70 (sext, *J* = 7.2 Hz, 4 H), 0.97 (t, *J* = 7.2 Hz, 6 H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 155.4, 69.4, 22.0, 10.1; IR (KBr) 2971, 2882, 1746, 1465, 1404, 1350, 1256, 1054, 936, 794 cm⁻¹.

1 と 2e の重縮合 (Table 5-3-1, Entry 6) (general procedure)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンを用いて減圧下で乾燥し、グローブボックス内で 1 309 mg (1.19 mmol)、2e 178 mg (1.22 mmol)、乾燥 diglyme 1.2 mL、カリウム *tert*-ブトキシド 7.0 mg (0.062 mmol) を加えた後に、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈を行い、飽和塩化ナトリウム水溶液で 2 回洗浄

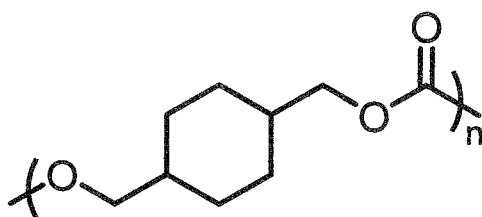
をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をした。残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒に氷浴で冷やしたメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として白色固体を 214 mg (収率 78%) で得た。



$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 4.12 (t, $J = 6.6$ Hz, 4n H), 1.66 (quint, $J = 6.6$ Hz, 4n H), 1.38-1.25 (m, 16n H).

3a と 2e の重縮合 (Table 5-4-1, Entry 1)

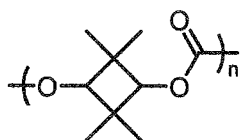
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンを用いて減圧下で乾燥し、グローブボックス内で **3a** 247 mg (1.23 mmol)、**2e** 176 mg (1.20 mmol)、乾燥 diglyme 1.2 mL、カリウム *tert*-ブトキシド 7.2 mg (0.064 mmol) を加えた後に、120 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈を行い、飽和塩化カリウム水溶液で 2 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をした。残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒に氷浴で冷やしたメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として白色固体を 74.0 mg (収率 36%) で得た。



$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 4.00 (2d, $J = 7.8$ Hz, 4n H), 1.70-1.40 (m, 4n H), 1.02 (quint, $J = 9.0$ Hz, 4n H).

3b と 2e の重縮合 (Table 5-4-1, Entry 2)

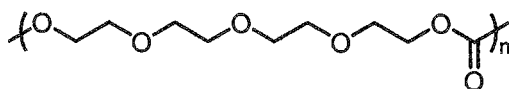
5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンを用いて減圧下で乾燥し、グローブボックス内で **3b** 238 mg (1.19 mmol)、**2e** 176 mg (1.21 mmol)、乾燥 diglyme 1.2 mL、カリウム *tert*-ブトキシド 7.4 mg (0.066 mmol) を加えた後に、120 °C, 90 Torr で 1 日撹拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈を行い、飽和塩化カリウム水溶液で 2 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をした。残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒に氷浴で冷やしたメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として白色固体を 41.5 mg (収率 21%) で得た。



$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 4.00 (2d, $J = 7.2$ Hz, 2n H), 1.84 (d, $J = 7.2$ Hz, 2n H), 1.70-1.40 (m, 2n H), 1.02 (t, $J = 7.2$ Hz, 2n H).

3c と 2d の重縮合 (Table 5-4-1, Entry 3)

5 mL ナスフラスコと 5 mL ナシフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンを用いて減圧下で乾燥し、グローブボックス内でナスフラスコに **3c** 303 mg (1.21 mmol)、**2d** 141 mg (1.19 mmol)、脱酸素トルエン 0.8 mL を加えて、ナシフラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 11.6 mg (0.103 mmol)、18-crown-6 32.6 mg (0.123 mmol)、脱酸素トルエン 0.3 mL を加えた。ナシフラスコの溶液 0.2 mL をナスフラスコに加えた後に、60 °C, 90 Torr で 1 日撹拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈を行い、飽和塩化カリウム水溶液で 2 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をした。残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒に氷浴で冷やしたメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として白色固体を 29.8 mg (収率 11%) で得た。



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 4.28 (t, *J* = 4.8 Hz, 4n H), 3.72 (t, *J* = 4.8 Hz, 4n H), 3.65 (s, 8n H).

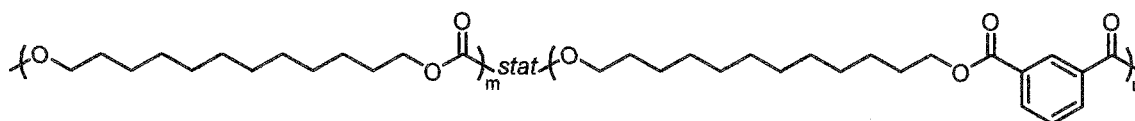
3d と 2d の重縮合 (Table 5-4-1, Entry 4)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンを用いて減圧下で乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 7.5 mg (0.067 mmol)、**3d** 233 mg (1.20 mmol)、**2d** 142 mg (1.20 mmol)、脱酸素トルエン 1.2 mL を加えた後に、60 °C, 90 Torr で 1 日撹拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈を行い、飽和塩化カリウム水溶液で 2 回

洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をした。残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒に氷浴で冷やしたメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として白色固体を 83.2 mg (収率 42%) で得た。

PEs 存在下 **1** と **2d** の重縮合 (Table 5-5-1, Entry 1; general procedure)

5 mL ナスフラスコをアルゴンで置換しながらヒートガンを用いて減圧下で乾燥し、グローブボックス内でカリウム *tert*-ブトキシド 7.0 mg (0.062 mmol)、**1** 310 mg (1.20 mmol)、**2d** 142 mg (1.20 mmol)、PEs ($M_n = 11200$, $M_w/M_n = 1.67$) 404 mg (1.22 mmol)、脱酸素トルエン 1.5 mL を加えた後に、60 °C, 90 Torr で 1 日攪拌をした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を止めて、塩化メチレンで希釈を行い、飽和塩化ナトリウム水溶液で 2 回洗浄をし、無水硫酸マグネシウムで乾燥をした。その後ろ過をし、減圧下で溶媒を除去し、減圧乾燥をした。残渣を良溶媒に塩化メチレン、貧溶媒にメタノールを用いて沈殿精製を 1 回行ない、メタノール不溶部として黄色粘性液体を 390 mg (収率 58%) で得た。



引用文献

1. W. Yu, E. Maynard, V. Chiaradia, M. C. Arno and A. P. Dove, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 10865-10907.
2. J. Feng, R.-X. Zhuo and X.-Z. Zhang, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 211-236.
3. S. Paul, Y. Zhu, C. Romain, R. Brooks, P. K. Saini and C. K. Williams, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6459-6479.

4. W. Zhu, X. Huang, C. Li, Y. Xiao, D. Zhang and G. Guan, *Polym. Int.*, 2011, **60**, 1060-1067.
5. O. Haba, I. Itakura, M. Ueda and S. Kuze, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1999, **37**, 2087-2093.
6. Z. Wang, X. Yang, S. Liu, J. Hu, H. Zhang and G. Wang, *RSC Advances*, 2015, **5**, 87311-87319.
7. B. A. Sweileh, Y. M. Al-Hiari, M. H. Kailani and H. A. Mohammad, *Molecules*, 2010, **15**, 3661-3682.
8. H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz and C.-L. Schultz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 803-808.
9. H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz and C.-L. Schultz, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1742-1748.
10. M. Petrowsky, A. Fleshman, M. Ismail, D. T. Glatzhofer, D. N. Bopege and R. Frech, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 10098-10105.

第六章

総括

二官能求電子性モノマーと二官能求核性モノマーの重縮合 ($A_2 + B_2$ 重縮合) は等モル下で行うと、特異な構造をしていない限り、最終生成物として環状物が得られるため、末端は存在しない。一方、非等モル下 $A_2 + B_2$ 重縮合は過剰に用いたモノマーがポリマーの成長末端を封止するため、分子量は等モル下重縮合の場合よりも低くなるが、過剰に用いたモノマーが両末端に有するポリマーだけが得られる。これらのことは高分子の世界では一般常識になりつつある。また、動的共有結合による交換反応はいくつも報告されている。我々は重縮合によって得られた炭素 - 炭素二重結合を導入した環状ポリマーと交換反応剤 (ExR) とのメタセシス交換反応を行い、高純度のテレケリックポリマーを合成した。また、エステル-エステル交換反応がエステル-アルコール交換反応よりも平衡に達する速度が速いことを発見した。そこで本研究では、このエステル-エステル交換反応を用いてポリマーの主鎖、側鎖、ポリマー末端の修飾を第一の目的とした。さらにエステル結合以外の類似結合におけるエステル-エステル交換反応を用いた高分子合成を第二の目的とした。

第二章では、ジオールのエステルとジカルボン酸エステルとのエステル-エステル交換反応によるポリエステルの新規合成法について検討した。まずはドデカンジオールのエステル **1** とイソフタル酸メチル (**2**) のエステル-エステル交換反応による重縮合の脱離成分の除去方法、触媒、ジオールエステルの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討した結果、カリウム *tert*-ブトキシド存在下、diglyme 中でジオールギ酸エステル **1** を **2** に 125 °C で減圧下作用させると、 $M_n = 27800$ のポリエステル (PEs₁) が得られることを明らかにした。次に種々の構造を有するジオールエステル及びジカルボン酸メチルによる重合を行った結果、種々のカルボン酸ジエステルの重合で得られたポリエステルはいずれも分子量が 1 万以上であった。また、カルボン酸クロリドを用いた方法では利用で

きない塩基性部位の導入も可能であった。エステル-エステル交換反応の特徴を示すため PEs₁ と PCL の共重合体の合成を検討した。両ポリマーのエステル-エステル交換反応、および PCL 存在下における **1** と **2** の重合反応いずれの方法でも PEs₁ と PCL のランダム共重合体が生成していることを ¹³C NMR スペクトルと DSC から確認した。

第三章では、ジオールエステルとジカルボン酸エステルとの可逆的エステル-エステル交換反応に基づく非等モル下重縮合によるテレケリックポリマーの合成を検討した。アルコール過剰下では、 $[1]_0/[2]_0 = 1.20$, $[2]_0 = 2.0 \text{ mol/L}$ の時、両末端がジオールのテレケリックポリマーが得られた。また、カルボン酸エステル過剰下では、 $[1]_0/[2]_0 = 0.80$, $[1]_0 = 0.6 \text{ mol/L}$ の時、両末端がジメチルエステルのテレケリックポリマーが得られた。一方、同じモル比でジオールとジカルボン酸ジクロリドとの不可逆的非等モル下重縮合を行うと、環状ポリマーが混ざることがわかり、非等モル下重縮合によってテレケリックポリマーだけを合成するには平衡重合が有効であることを明らかにした。次にジオールエステルとイソフタル酸ジエステルの等モル下平衡重縮合に ExR を添加したテレケリックポリマーの合成を検討した。その結果、種々の官能基を両末端に有するテレケリックポリマーが得られた。ExR はジオールエステル、ジカルボン酸エステル、どちらでも末端官能基化が可能であり、PEG を有するジカルボン酸エステル ExR では、PEG-*b*-PEs-*b*-PEG トリブロック共重合体も得ることができた。

第四章では、汎用ポリマーであるポリアクリル酸メチル (PMA) の側鎖におけるエステル-エステル交換反応を行い、種々のアルキルエステルへの変換を検討した。まず、ギ酸ベンジルと PMA の側鎖交換反応においてベンジルエステルへの変換率が 100% になる条件を見出した。また、種々のギ酸エステルを用いても高い変換率であった。ポリエステルと PMA のポリマー間の交換反応では、

ポリエステルが主であるグラフト共重合体、及び PMA が主であるグラフト共重合体をそれぞれ合成した。

第五章では、ジオールエステルとジアルキルカーボネートとの可逆的なエステル-エステル交換反応によるポリカーボネートの合成を検討した。低分子でのモデル反応を GC で追跡した結果、この反応は 30 秒で平衡に達した。ジオールエステル **1** とジアルキルカーボネート **3** の重縮合におけるカーボネートの種類、反応溶媒、モノマー濃度の条件を検討した結果、ジプロピルカーボネート (**3**), diglyme, $[3]_0 = 1.0 \text{ M}$ の時、最も高分子量のポリカーボネートが得られた。次にポリエステルとポリカーボネートの共重合体を得るために、PEs₁ 存在下で **1** と **3** の重縮合を行った。その結果、PEs₁ の仕込み比によって、得られた共重合体の組成を制御することが可能であった。さらに、得られた共重合体の DSC 曲線から PEs₁ の組成比に比例して、 T_g が制御できることを明らかにした。

最後に今後の展望を示す。一般的な重縮合の概念として、テレケリックポリマーを合成するには片方のモノマーを過剰に用いれば良いとされてきたが、実際は可逆的な平衡重縮合を用いなければ環状ポリマーが混在することが判明した。これは今後、重縮合を用いて高純度のテレケリックポリマーを合成する指針となり、縮合系テレケリックポリマーの高品質化に寄与できる。さらに、汎用ポリマーであるポリメチルアクリレートの側鎖におけるエステル-エステル交換反応によって脂肪族、芳香族や嵩高さを考慮せずに種々の基が導入できたので、この方法が既成ポリマーの化学的修飾を行う一つの手法として応用されることが期待される。本研究では古くから研究されている広義のエステル結合のみを扱った。縮合系ポリマーに用いられている動的共有結合は他にも多くの種類があり、これらの高分子合成も同様に可逆的な重縮合を用いれば、高純度のテレケリックポリマーが合成できることが期待される。

発表論文

- 1) T. Katoh, Y. Ogawa, Y. Ohta and T. Yokozawa, “Synthesis of polyester by means of polycondensation of diol ester and dicarboxylic acid ester through ester–ester exchange reaction”, *J. Polym. Sci.*, **2021**, *59*, 787-797.
- 2) T. Katoh, T. Suzuki, Y. Ohta and T. Yokozawa, “Importance of reversible reaction for the synthesis of telechelic polymer by means of polycondensation using an excess of one monomer”, *Polym. Chem.*, *accepted*. DOI: 10.1039/D1PY01498F
- 3) T. Katoh, Y. Ohta, and T. Yokozawa, “Functionalization of poly(methyl acrylate) with formate esters and polyester through ester-ester exchange reaction”, *J. Polym. Sci.*, *submitted*.
- 4) T. Katoh, M. Saso, Y. Ohta, and T. Yokozawa, “Synthesis of polycarbonates and their copolymers with polyester through ester-carbonate exchange reaction”, *in preparation*.

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始、親身に指導して頂いた神奈川県工学部物質生命化学科教授 横澤 勉先生、技術教務職員 太田 佳宏先生に深く感謝します。本研究を進めるにあたって多大なご助言ならびにご協力を頂きました神奈川県 金 仁華教授、亀山 敦教授、高橋 明特別助教、国立臺灣大學 戴子安教授、及び横澤研究室 張 耿博士、小坂 研太郎博士、杉田 一博士に深く感謝いたします。

さらに、研究室での生活をともにした、上川原 タケル氏、内田 達也氏、亀山 洸瑠氏、大川 優介氏、小林 紗奈氏、小林 浩熙氏、島田 涼太氏、島田 龍祐氏、宮崎 聡氏、六年間研究を支えてくださった同研究室の皆様に心からの感謝を致します。

さらに、共同研究者として、本研究の一部に直接協力して頂いた鈴木 智也氏、笹生 万愛氏に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

本研究に関して助言を頂いた金研究室の竹渕 はるか氏及び糸賀 稜氏に感謝を致します。

最後に、多大なる面で支えて頂きました両親に心から感謝の意を表します。

令和 4 年 1 月 13 日

加藤 顕禎