

N-11

チオール エン反応によるテレケリックオリゴプロピレンの末端官能基変換 Terminal Functionalization of Telechelic Oligopropylene by Thiol-ene Reaction

仲野尚弘¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Takahiro Nakano¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Polypropylene is poor adhesiveness, printing performance and compatibility to other material. Copolymerization of propylene and polar monomer has been applied to synthesis of functional polypropylene. We have reported on terminal functionalization of isotactic telechelic oligopropylene (iPP-TVD). However, previous method was high cost, long reaction time and high reaction temperature. Thiol-ene reaction is focused as Click reaction and applied to functionalization of polymer. In this study, we tried to terminal functionalization of iPP-TVD by thiol-ene reaction.

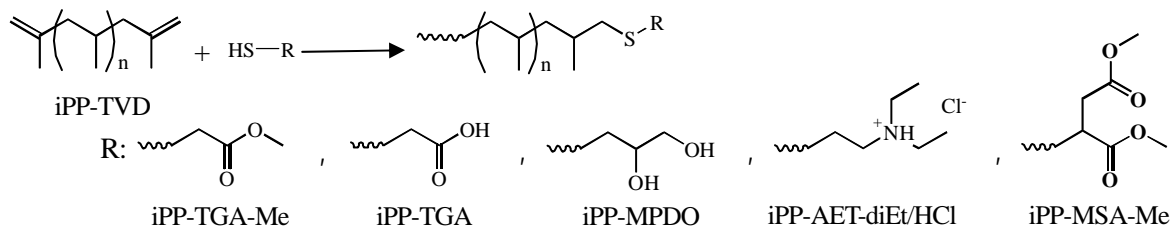
1. 緒言

非極性ポリマーであるポリプロピレン(iPP)は汎用プラスチックの中でも軽量,安価で成形性などに優れ多くの分野で使用されているが,接着特性,印刷特性,他の極性ポリマーとの相溶性に乏しいといった欠点がある.これまで,極性モノマーとの共重合などを用いて,分子鎖中や末端に官能基導入する方法が検討されている.

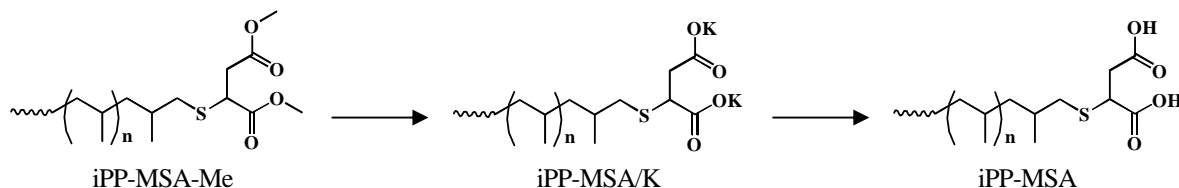
我々は,制御熱分解技術により得られるテレケリックオリゴプロピレン(iPP-TVD)の官能基変換(ヒドロキシル基,アミノ基,カルボキシル基,無水こはく酸環,アクリロイル基,臭素基,アントラニル基)と共重合体合成を行ってきた.しかし従来の官能基変換は反応試剤が高い,反応時間が長い,反応温度が高いなどといった欠点がある.そこで本研究では,高効率の反応であり,酸素による反応の阻害もなく,二重結合とチオール化合物を適切に選択すれば反応が完全に進行することが知られているチオール-エン反応^{[1], [2]}を用いることにより安価で簡便な iPP-TVD への官能基変換を試みた.

2. 実験

両末端二重結合を有するテレケリックポリプロピレン(iPP-TVD, $M_n=1000$)は市販ポリプロピレン(iPP)の制御熱分解によって調製した.チオール エン反応は,iPP-TVD と, α -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN),トルエンまたはトルエン・クロロホルム混合溶媒及びチオール化合物[チオグリコール酸メチル(TGA-Me),メルカプト酢酸(TGA),3-メルカプト-1,2-プロパンジオール(MPDO),2-ジエチルアミノエタンチオール塩酸塩(AET-diEt/HCl),メルカプトこはく酸ジメチル(MSA-Me)]を所定量加え窒素置換後,80℃で所定の時間攪拌した.反応終了後過剰量のメタノールで再沈殿精製し,沈殿を吸引ろ過により回収しそれぞれ対応する末端官能基化 iPP を得た^{[3], [4]}.



iPP-MSA-Me はさらに THF に溶解後,水酸化カリウム/エタノール溶液を加え還流下 3 時間攪拌後過剰量のメタノールで再沈殿精製し,沈殿を吸引ろ過により回収し iPP-MSA/K を得た.さらに iPP-MSA/K をメタノール分散液に塩酸を加え室温 3 時間攪拌し,反応終了後吸引ろ過により回収し iPP-MSA を得た.



1: 日大院理工, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2: 三栄興業, San-ei Kogyo, Corp. 3: 日大理工, College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

Fig.1 にチオール エン反応の一例として, iPP-TVD, iPP-TGA, iPP-AET-diEt 及び iPP-MSA-Me の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す. iPP-TVD の 4.6 及び 4.7ppm の末端二重結合に由来するシグナル f は, チオール エン反応により消失した. そして, 結合部のメチレンプロトンのシグナル g が 2.2~2.7ppm に出現した. また, TGA 由来の 3.2ppm のシグナル j, AET-diEt 由来の 1.4, 3 及び 3.2ppm のシグナル n, o, p, q, MSA-Me 由来の 2.7, 3 及び 3.6~3.8ppm のシグナル r, s, t, u が出現した. 以上, 反応の定量的進行が確認された.

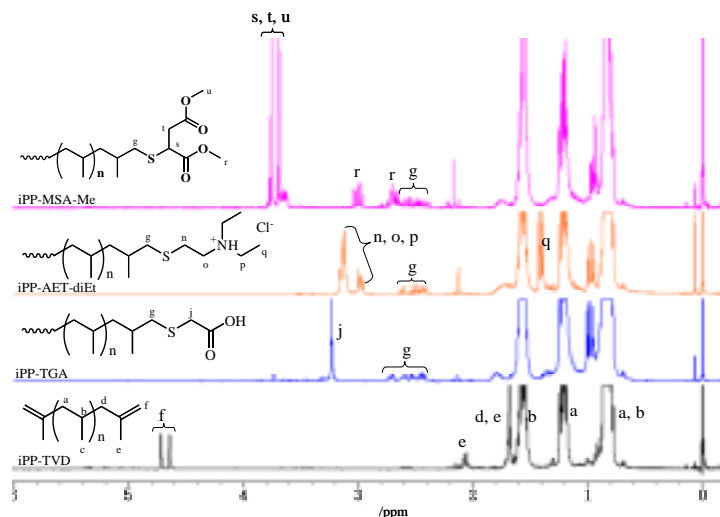


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ Spectra of iPP-TVD, iPP-TGA, iPP-AET-diEt and iPP-MSA-Me ($\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}$)

Fig.2 に iPP-MSA-Me, iPP-MSA/K 及び iPP-MSA の IR スペクトルを示す. iPP-MSA/K においては iPP-MSA-Me の 1740cm^{-1} 付近に見られる脂肪酸と脂肪族アルコールのエステルの C=O の伸縮振動の吸収が消失し, 1600cm^{-1} 付近にカルボキシレートの非対称伸縮振動の吸収が出現した. また, iPP-MSA においては 1600cm^{-1} 付近の吸収が消失し, 1710cm^{-1} 付近に脂肪族カルボン酸の C=O 間の伸縮振動の吸収が出現した.

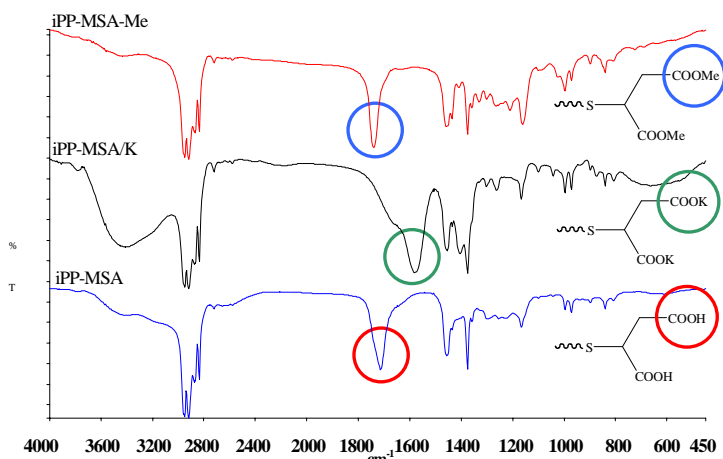


Fig. 2 IR spectra of iPP-MSA-Me, iPP-MSA/K and iPP-MSA

Fig.3 に iPP-TVD, iPP-TGA, iPP-MSA-Me 及び iPP-MSA の TG 曲線を示す. C-S 結合の結合解離エネルギーは C-C 結合より $17\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 低い^[5]ため, 熱安定性の低下が予想される. しかし全てにおいて iPP-TVD とほぼ同じ温度での重量減少が開始し, 一段階で減少していることから, C-S の結合が熱安定性に与える影響はほとんどない.

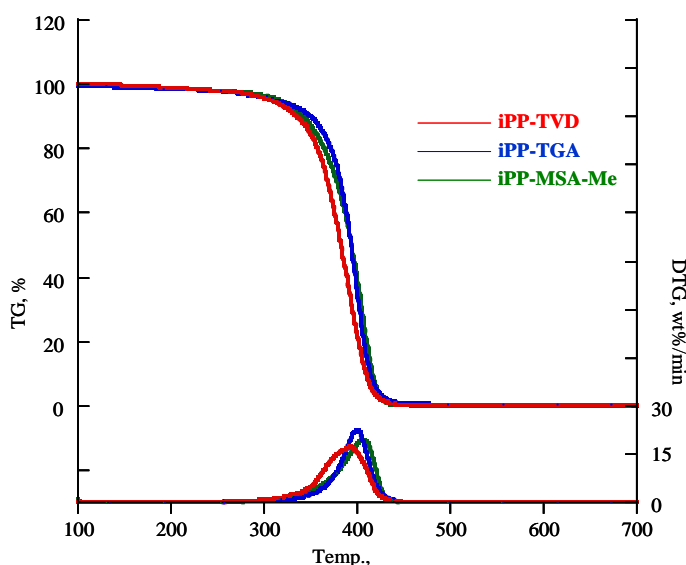


Fig. 3 TG and DTG curves of iPP-TVD, iPP-TGA and iPP-MSA-Me

4. 結言

チオール エン反応による iPP-TVD の官能基変換反応は簡便且つ定量的に進行することが明らかになった.

5. 参考文献

- [1] for example; Charlos E.Hoyle et al., *Angewante Chemie International Edition*, 49, 1540-1573 (2010)
- [2] 岡村晴之 他, *化学*, 65, 70-71 (2010)
- [3] Jerome Mazzolini et al., *Macromolecules*, 44, 3381-3387 (2011)
- [4] J.Scott Parent et al., *Macromolecules*, 38, 5538-5544 (2005)
- [5] 花屋実, *化学便覧基礎編改訂 5 版*, 日本化学会編, 315-318 (2004)