

N-40

## 超臨界二酸化炭素中でのチオール・エン反応による iPP-MSA-Me の合成

## Synthesis of iPP-MSA-Me using Thiol-Ene Reaction in Supercritical Carbon Dioxide

松山史典<sup>1</sup>, 佐藤和也<sup>2</sup>, 星徹<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>Fuminori Matsuyama<sup>1</sup>, Kazuya Sato<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>

Abstract: A novel synthesis process of telechelic isotactic polypropylene chemically modified by dimethyl-mercaptosuccinate (iPP-MSA-Me) was conducted in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>). iPP-MSA-Me was synthesized using the thiol-ene reaction of  $\alpha,\omega$ -diisopropenyloligopropylene (iPP-TVD) and dimethyl-mercaptosuccinate (MSA-Me). A reaction rate in scCO<sub>2</sub> was higher than the conventional method in organic solvents. In the use of scCO<sub>2</sub> with the penetrant diffuseness to polymers, iPP-TVD could effectively react in the state of the solid.

## 1. 緒言

我々は、iPP の制御熱分解により得られたテレケリックオリゴプロピレン (iPP-TVD) の末端ビニリデン基とメルカプトコハク酸(MSA)とのチオール・エン反応により調製した両末端カルボン酸化オリゴプロピレン (iPP-MSA) を用いて、iPP の結晶化を阻害しない iPP 系テレケリックアイオノマーを調製した<sup>1)</sup>。

iPP-TVD はその分子量によって結晶化度や力学特性が異なり、力学特性に優れた iPP 系テレケリックアイオノマーの創製には、高分子量の iPP-TVD を用いる必要があるが、高分子量の iPP-TVD は有機溶媒に溶解しにくい。そのため、液相 (均一相) 中での反応が難しく、反応率が非常に低い。我々は、高分子量 iPP-TVD の末端ビニリデン基を高反応率で化学修飾するために、超臨界二酸化炭素 (scCO<sub>2</sub>) に着目した。scCO<sub>2</sub> は気体の拡散性と液体の溶解性を併せもつことが特徴である。scCO<sub>2</sub> は高分子の非晶領域に浸透し、結晶領域には浸透しないため、モノマーを溶解した scCO<sub>2</sub> を高分子固体の非晶領域に浸透することで、高分子非晶領域中で反応させることが可能である<sup>2)</sup>。iPP-TVD の末端ビニリデン基は非晶領域に存在するため、メルカプトコハク酸ジメチル(MSA-Me)を溶解した scCO<sub>2</sub> を iPP-TVD に浸透させることによって、iPP-TVD を溶解させることなく、末端ビニリデン基と MSA-Me とのチオール・エン反応が期待される。

チオール・エン反応とは、チオール (R-SH) とエン (R'-CH=CH-R'') とのラジカル付加反応である。まず、開始剤の照射あるいは加熱により生成したラジカルがチオールの水素を引き抜き、チールラジカルが生成する。次に、生成したラジカルがエンと反応し、アルキルラジカルを生成する。このアルキルラジカルはチオールから水素を引き抜いてチールラジカルを再生し、このサイクルを繰り返すことにより連鎖的な連続反応が進行する。ラジカル開始剤から生成する極僅かなラジカルが連鎖的に反応することができるため、きわめて高効率の反応である。一般に、ラジカル反応は雰囲気中の酸素により抑制されるが、この系では酸素による反応の抑制効果は少ないことが特徴である<sup>3)</sup>。

本研究では、固体状 iPP-TVD の末端ビニリデン基を、scCO<sub>2</sub> を用いたチオール・エン反応によって化学修飾することを目的とした。ここでは、低分子量 iPP-TVD を原料とし、有機溶媒中と scCO<sub>2</sub> 中で両末端ジカルボキシル化オリゴプロピレン(iPP-MSA-Me)のについて報告する。

## 2. 実験

## 【有機溶媒中でのチオール・エン反応】

iPP-TVD (Mn=1.0×10<sup>3</sup>, 0.2 g)、MSA-Me 1.488 ml、 $\alpha,\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.0657 g 及び溶媒トルエン(2 ml)を反応容器仕込み、窒素雰囲気下 60 °C もしくは 80 °C で 8 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム及び純水を加え分液操作を行った。その後、メタノールにて再沈殿精製し減圧乾燥(24 時間)することによって iPP-MSA-Me を得た。

1: 日大理工・学部・応化 2: 日大理工・院・応化 3: 日大理工・教員・応化

【scCO<sub>2</sub> 中でのチオール・エン反応】

耐圧容器に iPP-TVD (Mn=1.0×10<sup>3</sup>, 0.2 g) を仕込み、60 もしくは 80 °C の反応温度まで昇温し、シリンジで MSA-Me 1.488 ml、AIBN 0.0657 g を加え、6 MPa の圧力で 8 時間加熱した。反応終了後、室温まで冷却除圧し、生成物を回収した。その後、クロロホルム及び純水を加え分液操作を行い、メタノールにて再沈殿精製し減圧乾燥することによって iPP-MSA-Me を得た。

## 3. 結果・考察

Fig.1 に iPP-TVD、及びトルエン中及び scCO<sub>2</sub> 中で合成した iPP-MSA-Me の IR スペクトルを示す。末端ビニリデン基に由来する 886cm<sup>-1</sup> 付近の吸収が減少し、新たに 1740cm<sup>-1</sup> 付近のメチルエステルの C=O 結合の吸収が出現したことから、反応が進行したことを確認した。

Fig.2 に iPP-TVD、及びトルエン中及び scCO<sub>2</sub> 中で合成した iPP-MSA-Me の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。60 及び 80 °C のトルエン中で合成した iPP-MSA-Me では、4.7 ppm 付近の末端ビニリデンプロトンに由来する e のシグナルは消失しなかった。<sup>1</sup>H-NMR スペクトル中の各シグナルの積分強度比より、反応率を求めると、60 °C で 29 mol%、80 °C で 40 mol% となった。

scCO<sub>2</sub> 中で 60 °C で合成した iPP-MSA-Me では 4.7 ppm 付近の末端ビニリデンに由来する e のシグナルが消失しなかったが、80 °C で反応させた場合、完全に消失した。反応率は 60 °C で 96 mol%、80 °C で 100 mol% となり、トルエン中より反応が進行した。scCO<sub>2</sub> 中 80 °C で反応させた場合、1.8 ppm 付近にトルエン中では観測されない新たなシグナルが出現したが、このシグナルは精製によって消失した。scCO<sub>2</sub> 中で反応させることで高分子の非晶領域に反応試剤 MSA-Me が浸透し高分子固体内であっても末端二重結合とのチオール・エン反応が定量的に進行したと考えられる。

## 4. 結言

有機溶媒中(トルエン)では十分進行しないが、scCO<sub>2</sub> 中では、固体試料であっても反応試剤を溶解した scCO<sub>2</sub> が非晶領域に浸透し非晶領域に存在する末端二重結合とのチオール・エン反応が定量的に進行することが明らかになった。

## 5. 参考文献

- [1] 工藤慎平ら, 高分子学会予稿集, 61(1), 1003(2012)
- [2] Rui, Zhu *et al.*, *Macromolecules*, 44, 6103-6112 (2011)
- [3] 岡村晴之ら, 化学, 65 (11), 70-71 (2010)

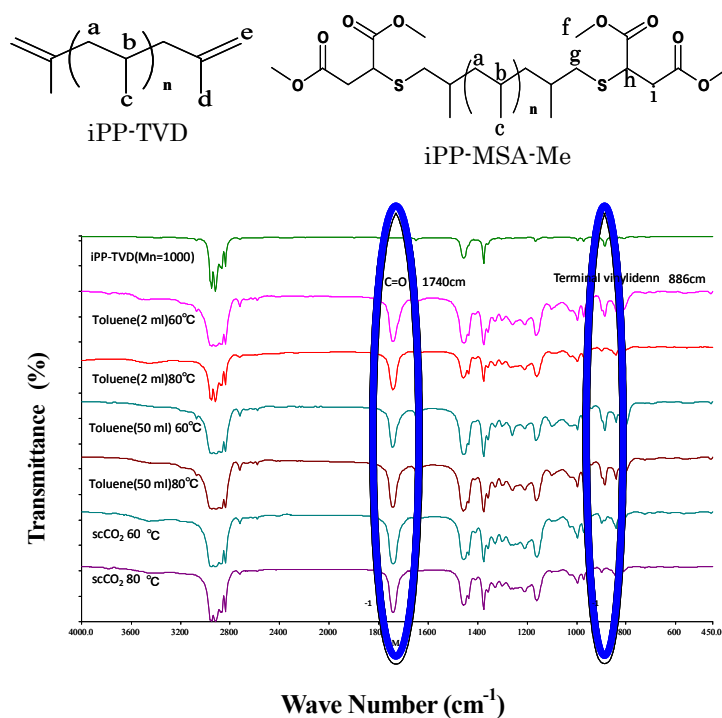
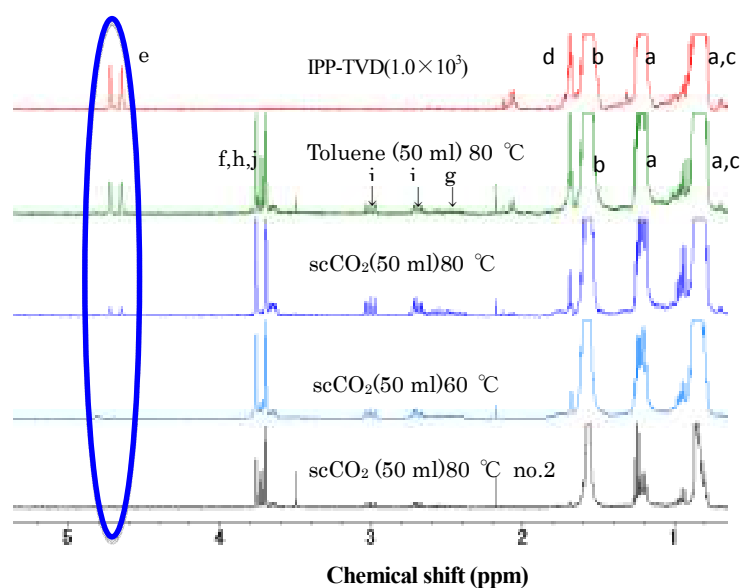


Fig.1 IR spectra of iPP-TVD and iPP-MSA-Me.

Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of iPP-TVD and iPP-MSA-Me.