〔速 報〕

ペンダントグループに TEMPO 構造をもつポリビニルアルコールの合成

佐藤 力哉^{*1}・勝又 愛啓^{*1}・桐生 康弘^{*1}・池田 安弘^{*1}

(受付 2009 年 4 月 10 日・審査終了 2009 年 6 月 5 日)

1 緒 言

2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド(TEMPO)は、ラジカル近傍が嵩高い置換基に囲まれているためラジカル状態で安定しており、そのためさまざまな分野で応用されている。たとえば、このラジカルをタンパク質や膜脂質に導入して動的挙動を調べるためのスピンプローブ剤として¹⁾、またこのラジカルが、酸素中心ラジカルやビニルモノマーとは反応しないものの、炭素中心ラジカルとは素早く結合し、安定なアルコキシアミンを与えることを利用して重合禁止剤として使用されてきた²⁾。さらには、このアルコキシアミンの C-ON 結合が比較的弱いことを利用し Rizzard らはこの反応を利用したラジカル重合法(SFRP 法)を提案した³⁾。Georges⁴⁾、Hawker⁵⁾、Yoshida⁶⁾らはこの反応をさまざまなモノマーに利用し、種々の構造制御されたポリマーを得ている。

一方、ポリビニルアルコール(PVA)は、多くのヒドロキシル基を有していることから合成高分子でありながら水溶性という性質のほか、造膜性、接着性に優れた材料として数多く用いられている。この PVA に TEMPO 構造を導入することで両者の性質を合わせ持った新しい材料を合成すれば、PVA の製膜性や接着性と TEMPO のラジカル捕捉能を利用することで新たな材料合成への応用が期待される。そこで本研究では、PVA のペンダントに TEMPO 構造を持つ新しい PVA 誘導体の合成を目的とした。

2 実 験

2.1 試薬

PVA(クラレ製：重合度 500，ケン化度 99%)および他の試薬は市販品をそのまま使用した。また、溶媒は必要に応じて常法により乾燥精製して使用した。

2.2 合成

Scheme に従いペンダントに TEMPO 構造を持つ PVA の合成を検討した。(Scheme 1)

3 結果と考察

4-FB-TEMP-H の合成では、¹H NMR より 7.9 および 8.3 ppm に二置換ベンゼン、10.1 ppm にホルミル基、5.45 ppm にピペリジン環の 4 位のピークがそれぞれ観測できたことより目的物の生成を確認した。収率は 64% であった。また、PVA への 4-FB-TEMP-H のホルマー化反応では、生成物の ¹H NMR より 4-FB-TEMP-H に観測された 10.1 ppm のホルミル基由来のピークが消失し、それに伴いそれぞれ対応するピークが確認されていたことより PVA へ 4-FB-TEMP-H がホルマー化した目的物の生成が確認された。結果を表にまとめた。PVA への 4-FB-TEMP-H 導入は、最大で 19% であることがわかったが、これ以上の向上は観測されなかった。(Table 1) また、反応系にゲル化は観測されなかったことより、PVA 鎖間の反応は少ないかほとんど起こっていないものと思われる。次にペンダントの TEMP-H 構造の TEMPO 基への変換を試みた。酸化剤に過酸化水素を用いてタングステン酸ナトリウム触媒により酸化したところ⁷⁾、生成物の ESR スペクトルより TEMPO 基特有の 3 本線が確認され目的物(PVA-4-FB-TEMPO)の生成が確認された。変換率を ESR スペクトルより TEMPOL を標準に用いて求めたところ、最大約 6% であった。(Table 1) このポリマーラジカルの溶媒による ESR 特性を調べたところ、PVA を良く溶かす溶媒である H₂O、DMSO 中では大きなシグナルが観測されたものの、TEMPO が可溶で PVA が溶けにくい溶媒であるクロロホルムやベンゼン中ではシグナルが非常に弱いほとんど観測されなかった。以上のことから TEMPO 構造が PVA のペンダント構造中に導入されていることが示唆された。今後、PVA の特性を利用して新しいスピンプローブ剤開発への応用や、TEMPO 基の特性を生かして新しい機能を持った材料合成に利用できることが

^{*1} 山形大学大学院理工学研究科(〒992-8510 米沢市城南 4-3-16)

Scheme 1. Synthesis of PVA-4-FB-TEMPO

Table 1. Synthesis of PVA-4-FP-TEMPO^{a)}

Run	4-FP-TEMP-H (mol%)	Recovery ^{b)} (%)	4-FP-TEMP-H ^{c)} content (%)	4-FP-TEMPO ^{d)} content (%)
1	10	83	1.5	0.6
2	20	74	2.5	2.0
3	30	56	4.7	2.5
4	40	53	6.1	3.0
5	60	77	13	4.5
6	70	67	16	5.8
7	100	68	19	5.7

^{a)} Reaction condition: PVA (n = 500) 0.5 g, acetic acid 12.5 mL, H R_2O 6 mL, at 80°C, 48 h.

^{b)} Recovery = $\frac{\text{PVA} - 4\text{FP-TEMP-H (g)}}{\text{PVA (g)} + 4\text{FP-TEMP-H (g)}} \times 100$

^{c)} 4-FP-TEMP-H

content (%) = $\frac{m}{n + 2m} \times 100$

Determined by $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6).

^{d)} Determined by ESR in DMSO. TEMPOL standard.

4-FP-TEMP-H : R = H

4-FP-TEMPO : R = O•

期待される。

文 献

4 結 論

本研究では、TEMPO 構造をペンダント構造に有するポリビニルアルコールの合成を検討した。その結果、¹H NMR, IR, ESR スペクトルにより PVA ペンダント構造に TEMPO 基が導入され、導入率は最大で 19% になることがわかった。PVA への導入は、PVA が可溶性溶媒中では TEMPO 基の ESR シグナルが強く現れるものの、TEMPO が可溶で PVA が不溶性溶媒中ではシグナル強度も非常に弱いほとんど現れないことから示された。このポリマーは PVA と TEMPO 基の特性を合わせ持っており今後多方面での応用が期待される。

- 1) Ian E. P. Smith, Shirley Schreiner-Muccillo, and Derek Marsh, "Free Radicals in Biology", Vol. I, Academic Press. (1984).
- 2) G. Moad and D. H. Solomon, "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Elsevier Science, Amsterdam, Japan, Tokyo (2006).
- 3) E. Rizzardo, *Chem. Aust.*, **54**, 32 (1987).
- 4) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 5316 (1993).
- 5) C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185 (1994).
- 6) T. Miura and Y. Yoshida, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 879 (2002).
- 7) H. Mitsui, S. Zenki, T. Shiota, and S. Murahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 874 (1984).

[Short Communications]

Synthesis of Poly(vinyl alcohol)s Having TEMPO Units in Their Pentant Groups

Rikiya SATO^{*1}, Yoshihiro KATSUMATA^{*1}, Yasuhiro KIRYU^{*1}, and Yasuhiro IKEDA^{*1}

^{*1}Graduate School of Science and Engineering Yamagata University (4-3-16 Johnan, Yonezawa 992-8510, Japan)

A condensation reaction of *p*-formylbenzoic acid and 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine using 1,1'-carbonyldiimidazole in DMSO at 80°C for 48 h produced the ester (*p*-FB-TEMP-H) in a 64% yield. The acetalation of the formyl group of *p*-FB-TEMP-H with poly(vinyl alcohol) (PVA) in the presence of acetic acid as an acid catalyst yielded the corresponding acetals of PVA and *p*-FB-TEMP-H (PVA-*p*-FB-TEMP-H). The introduction rates of *p*-FB-TEMP-H onto PVA were calculated from ¹H NMR results of the products. The rates of the acetalation based on PVA monomer unit were about 1.5–19%. The oxidation of PVA-*p*-FB-TEMP-H with H₂O₂ using sodium tungstate as a catalyst converted the piperidine ring into a 2,2,6,6-tetramethyl piperidine-*N*-oxyl (TEMPO) structure. The ESR measurements of the polymer radicals obtained showed strong signals in good solvents for PVA but not in poor solvents for PVA. These results indicate the introduction of a TEMPO structure onto PVA.

KEY WORDS Poly(vinyl alcohol) / Acetalation / *p*-Formylbenzoic Acid / TEMPO / 1,1'-Carbonyldiimidazole /

(Received April 10, 2009; Accepted June 5, 2009)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **66**, 524–526 (2009)]

©2009, The Society of Polymer Science, Japan