

氏名	なかの ようへい 中野 陽平
授与学位	博士(学術)
学位記番号	医博甲第1454号
学位授与年月日	平成28年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	医学系研究科(博士後期課程) 応用分子生命科学系専攻
学位論文題目	様々な側鎖を有するポリオキセタン誘導体の合成とそのポリマー電解質への応用に関する研究
論文審査委員	主査 山口大学 教授 堤 宏守 山口大学 教授 森田 昌行 山口大学 教授 上村 明男 山口大学 准教授 岡本 浩明 山口大学 助教 上野 和英

【学位論文内容の要旨】

四員環エーテル構造を有する化合物はオキセタンと呼ばれ、高い環歪みエネルギーと高い塩基性を有していることから三員環エーテル構造を有するエポキシドと同様に高いカチオン開環重合性を有すると期待されている。また、オキセタンは重合中に末端のヒドロキシル基や主鎖のエーテル酸素が成長末端へ攻撃するバックバイティング反応によりポリマーのみならず環状オリゴマーも同時に生成することが報告されている。環状オリゴマーの生成量には重合温度やモノマー濃度が大きく影響を与えることが報告されており、オキセタンの重合は非常に興味深い。しかし、オキセタンの重合に関する報告例数はエポキシドの報告例数に比べて約20分の1程度と少なく、特に側鎖構造の違いが重合挙動に与える影響についての報告は極僅かである。

本論文では、オキセタンの側鎖構造の違いが重合挙動に与える影響について調査を行った。また、ポリオキセタン誘導体の応用例として、ポリマー電解質用のマトリックスポリマーとしての可能性について検討を行った。

第1章では、緒論として、オキセタン誘導体の合成やその用途等、従来研究について、取りまとめて示している。

第2章では、極性の異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について比較検討を行った。今回合成した中で最も極性の低いブチル基を側鎖に有するオキセタン誘導体は最も高い重合性を示した。一方、メトキシ基を側鎖末端に有するオキセタン誘導体は、重合中に末端のヒドロキシル基及び主鎖のエーテル酸素だけでなく側鎖末端のエーテル酸素がバックバイティング反応を引き起こし様々な環状オリゴマーを与えていることが明らかとなった。

第3章では、フェニル基の置換基が異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について比較検討を行った。フェニル基の置換基が嵩高くなるにつれて重合速度は低下し、さらに環状オリゴマーを多く生成することが明らかとなった。

第4章では、アルキル基の長さの異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について比較検討を行った。オキセタンの側鎖のアルキル基が長くなるほど環状オリゴマーを多く生成する結果となった。最も多くの環状オリゴマーを与えた側鎖にオクタデシル基を有するオキセタン誘導体では、その割合が87%であり非常に高い値を示した。これは、側鎖のアルキル基がVan der Waals力により凝集し、成長末端であるオキセタン環と末端のヒドロキシル基が接近することでバックバイティング反応が促進され環状オリゴマーを生成しやすくなっているためと考えられる。

第5章では、シアノエトキシ基の数の異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について比較検討を行った。ここで検討したオキセタン誘導体は側鎖のシアノエトキシ基の数に関わらず低い重合性を示した。これらのオキセタン誘導体は、いずれもシアノエトキシ基とオキセタン環がアミド結合を介して結合されており、共通部分であるアミド基が強く重合挙動に影響を与えていることが示唆された。これら合成したポリマーの熱分解温度はすべて280°C以上であった。また、合成したポリマーの中でも分岐構造を有するものは様々な溶媒に可溶であることが明らかとなった。

第6章では、シアノエトキシ基を側鎖に有するポリオキセタンのポリマー電解質への応用について検討した。その結果、この調製した真性ポリマー電解質は、室温付近でのイオン伝導度が 10^{-4} S/cmと比較的高いイオン伝導度を示した。さらにこの真性ポリマー電解質のリチウムイオン電池への応

用を検討するため、試験セルを構築し、サイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、ニッケル板上におけるリチウムの析出・再溶解がみられた。さらに主鎖構造と側鎖構造の違いがイオン伝導などに与える影響について調査を行うため、シアノエトキシ基を側鎖に1つ有するポリオキセタンとシアノエトキシ基を側鎖に3つ有するポリメタクリルアミドを同様に合成し、これらのポリマーを用いた真性ポリマー電解質の調製を行った。これら調製した電解質膜の中で最も高いイオン伝導度を示したのはシアノエトキシ基を側鎖に3つ有するポリオキセタンを用いた電解質膜であった。この電解質膜が最も高いイオン伝導度を示した理由としては、ガラス転移点が低く柔軟なポリオキセタン主鎖と多量のリチウム塩を解離することが可能な複数のニトリル基の両者を併せ持つためと考えられた。

第7章では本研究で得られた結果の総括を示した。

【論文審査結果の要旨】

四員環エーテル構造を有する化合物（オキセタン）は、高い環歪みエネルギーと高い塩基性を有していることから三員環エーテル構造を有するエポキシドと同様の高い重合性を有すると期待されている。本論文では、分岐構造、極性、長さの異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について調査を行うと共に、ポリオキセタン誘導体の応用例として、真性ポリマー電解質用マトリックスとしての可能性について検討を行った。

第1章においては、本論文の研究背景などについて述べた。

第2章においては、極性の異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について検討した結果を取りまとめた。極性の低いブチル基を側鎖に有する場合に最も高い重合性を示した。一方、側鎖末端にメトキシ基を導入したオキセタン誘導体の場合では、末端のヒドロキシル基および主鎖のエーテル酸素だけでなく側鎖末端のエーテル酸素がバックバイティング反応を引き起こし様々な環状オリゴマーを生成していることを明らかにした。

第3章においては、フェニル基の置換基が異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について検討を行った。フェニル基の置換基が嵩高くなるにつれて重合速度は低下した。また、フェニル基の置換基が嵩高くなるにつれて環状オリゴマーの生成量が多くなることが明らかとなった。

第4章においては、アルキル基の長さの異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について検討を行った。この重合反応においては、アルキル鎖が短い場合には、ポリマー生成が主な反応になるのに対して、アルキル鎖が長鎖になるにつれて、環状オリゴマーの生成反応が主反応になることを明かとした。これは、側鎖アルキル鎖間の Van der Waals 力に基づく反応サイトの接近に依るものと考察された。

第5章においては、シアノエトキシ基の数の異なる側鎖を有するオキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動について検討を行った。ここで検討したオキセタン誘導体の反応性は、シアノエトキシ基の数に依存しないと共に、側鎖とオキセタン環との間に存在するアミド結合による反応性の低下が観察された。

第6章においては、シアノエトキシ基を側鎖に有するポリオキセタンのポリマー電解質への応用について検討した。これは、第5章において合成された分岐構造を側鎖に有するポリオキセタン誘導体について、そのリチウムイオン電池用ポリマー電解質への応用を検討した。調製した真性ポリマー電解質は、室温付近でのイオン伝導度が 10^{-4} S/cm と比較的高いイオン伝導度を示した。

第7章においては、本論文全体の総括について述べた。

公聴会においては、第1章、第4章、第6章及び第7章について主に発表を行った。公聴会の参加者は、約20名であった。

公聴会での主な質問内容は、(1) アルキル鎖間の相互作用が環状オリゴマーの生成に有利に働く場合と直鎖状ポリマーの生成に有利に働く場合の機構の差をどう考えるか、(2) 副反応のバックバイティング反応は、オキセタンの重合のみでみられるものかどうか、(3) オキセタンの重合で得られる環状オリゴマーの応用の可能性についてのアイデアは何かあるか、(4) シアノエトキシ基を複数有するポリオキセタンの中におけるイオン伝導機構や、他の高分子固体電解質との違いは何か、特徴となる点はどこか、(5) 他の開始剤の利用やモノマー濃度の影響について検討を行っているか、などであった。これらの質問に対して、発表者より概ね的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士(学術)の論文に十分値するものと判断した。論文内容及び本審査会、公聴会での質問に対する応答などから総合的に判断した。論文内容および審査会、公聴会での質問への応答などから、最終試験を合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は以下のとおりである(関連論文 計3編、参考論文 0編)

1. Yohei Nakano, Hiromori Tsutsumi, "Ion conduction and electrochemical performance of poly(oxetane)-based electrolytes with tri(cyanoethoxymethyl) moiety as a side chain", *ECS Transactions*, **62**(1), 255-263 (2014).
2. Yohei Nakano, Hiromori Tsutsumi, "Ionic conductive properties of solid polymer electrolyte based on poly(oxetane) with branched side chains of terminal nitrile groups", *Solid State Ionics*, **262**, 774-777 (2014).
3. Yohei Nakano, Keisuke Shinke, Kazuhide Ueno, Hiromori Tsutsumi, "Solid polymer electrolytes prepared from poly(methacrylamide) derivative having tris(cyanoethoxymethyl) group as its side chain", *Solid State Ionics*, **286**, 1-6 (2016).