

博士論文

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

Study on preparation of poly(oxetane) derivatives
with various side chains and their application to
solid polymer electrolytes

平成 28 年 3 月

山口大学大学院医学系研究科

応用分子生命科学系専攻

中野 陽平

目次

第1章 序論	1
1.1 環状エーテル	1
1.2 オキセタン	2
1.2.1 オキセタンの合成	2
1.2.2 オキセタンの重合	3
1.2.3 バックバイティング反応	6
1.3 本研究の目的	6
1.4 参考文献	8
第2章 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	11
2.1 緒言	11
2.2 実験	11
2.2.1 試薬	11
2.2.2 モノマー合成	11
2.2.2.1 <i>n</i> -Butyl methanesulfonate (BuMs)の合成	11
2.2.2.2 3-Ethyl-3-butoxymethyloxetane (C ₄ EO)の合成	12
2.2.2.3 3-Ethyl-3-[(2-methoxyethoxy)methyl]-oxetane (MeOEO)の合成	13
2.2.2.4 3-(2-Cyanoethoxymethyl)-3-ethyloxetane (CNEO)の合成	13
2.2.3 重合	14
2.2.4 測定条件	14
2.3 結果と考察	14
2.4 結論	20
2.5 参考文献	21
第3章 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	22
3.1 緒言	22
3.2 実験	23
3.2.1 試薬	23
3.2.2 合成	23
3.2.2.1 3-Ethyl-3-(4-toluenesulfonyloxymethyl) oxetane (EHOTs)の合成	23
3.2.2.2 3-Ethyl-3-(phenoxy)methyl oxetane (PhEO)の合成	23
3.2.2.3 3-Ethyl-3-[(2,4,6-trimethylphenoxy)methyl] oxetane (MesEO)の合成	24
3.2.2.4 3-Ethyl-3-[6- <i>t</i> butyl-(2,4-Xyle)] oxetane (<i>t</i> BuXEO)の合成	25

3.2.3 重合	26
3.2.4 測定条件	26
3.3 結果と考察	26
3.4 結論	30
3.5 参考文献	30
第4章 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	32
4.1 緒言	32
4.2 実験	33
4.2.1 試薬	33
4.2.2 合成	33
4.2.2.1 C ₄ EO の合成	33
4.2.2.2 3-Ethyl-3-[(hexyloxy) methyl] oxetane (C ₆ EO)の合成	33
4.2.2.3 3-Ethyl-3-[(octyloxy) methyl] oxetane (C ₈ EO)の合成	34
4.2.2.4 3-Ethyl-3-[(dodecyloxy) methyl] oxetane (C ₁₂ EO)の合成	35
4.2.2.5 3-Ethyl-3-[(octadecyloxy) methyl] oxetane (C ₁₈ EO)の合成	35
4.2.2.6 Oleyl iodide の合成	36
4.2.2.7 3-Ethyl-3-[(octadecyloxy(9, z)) methyl] oxetane (C ₁₈ <i>cis</i> EO)の合成	37
4.2.3 重合	37
4.2.4 測定条件	38
4.3 結果と考察	38
4.3.1 アルキル基の長さが異なるオキセタン誘導体のカチオン開環重合挙動	38
4.3.2 側鎖のアルキル基の長さが環状オリゴマーの生成に与える原因	41
a) 側鎖の Van der Waals 力と環状オリゴマーの生成量の関係	41
b) 側鎖の長さが同じで立体構造の異なるオキセタン誘導体の重合	43
c)各重合溶媒種での C ₁₈ EO の重合	45
d)重合中の最安定構造	47
4.4 結論	49
4.5 参考文献	50
第5章 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	51
5.1 緒言	51
5.2 実験	52
5.2.1 試薬	52

5.2.2	モノマー合成	52
5.2.2.1	3-Ethyl-3-oxetanecarboxylic acid (1) の合成	52
5.2.2.2	N-(2-hydroxyethyl)-3-ethyl-3-oxetaneamide (2) の合成	53
5.2.2.3	N-[2-(cyanoethoxy)ethyl]-3-ethyl-3-oxetaneamide (1CEOA)の合成	53
5.2.2.4	1-Cyanoethoxy-2-(cyanoethoxy)methyl-2-butanamine (3) の合成	54
5.2.2.5	N-1,1-bis[(2-cyanoethoxy)methyl]-propane-3-ethyl-3-oxetaneamide (2CEOA)の合成	55
5.2.2.6	Tris(cyanoethoxymethyl)aminomethane (4) の合成	55
5.2.2.7	N-{2-(2-cyanoethoxy)-1,1-bis[(2-cyanoethoxy)methyl]ethyl}-3-ethyl-3-oxetaneamide (3CEOA)の合成	56
5.2.2.8	3-(3-Hydroxypropoxy)propionitrile (5) の合成	57
5.2.2.9	3-Propoxy-propanenitrile 3-ethyl-3-oxetanoate (1CEES)の合成	57
5.2.2.10	2,2-Bis[(2-cyanoethoxy)methyl]-1-butanol (6) の合成	58
5.2.2.11	2,2-Bis[(2-cyanoethoxy)methyl]-butane 3-ethyl-3-oxetanoate(2CEES)の合成	58
5.2.2.12	Tris(2-cyanoethoxymethyl)ethanol (7) の合成	59
5.2.2.13	2,2-Bis[(2-cyanoethoxy)methyl]-3-propoxy-propanenitrile 3-ethyl-3-oxetanoate (3CEES)の合成	59
5.2.2.14	CNEO の合成	60
5.2.3	重合	60
5.2.3.1	1CEOA, 2CEOA, 3CEOA の重合	60
5.2.3.2	1CEES, 2CEES, 3CEES の重合	60
5.2.4	測定条件	61
5.3	結果と考察	61
5.3.1	3CEOA の重合	63
5.3.2	シアノエトキシ基の導入数の違いが重合に与える影響	65
5.3.3	1CEES, 2CEES, 3CEES の重合	66
5.3.4	合成したポリマーの評価	66
5.4	結論	68
5.5	参考文献	69
第6章	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	70
6.1	緒言	70
6.2	実験	72
6.2.1	試薬	72

6.2.2 合成	72
6.2.2.1 4,3CEOA, CNEO の合成	72
6.2.2.2 Tris(2-cyanoethoxymethylene)carbomethacrylamide (MCA)の合成	72
6.2.3 重合	73
6.2.3.1 3CEOA の重合	73
6.2.3.2 CNEO の重合	73
6.2.3.3 MCA の重合	73
6.2.4 電解質膜の調製	74
6.2.5 測定条件	74
6.3 結果と考察	75
6.3.1 P3CEOA を用いた電解質膜の特性	75
6.3.2 P3CEOA を用いた電解質膜の電気化学特性	79
6.3.3 ポリマー構造がイオン伝導に与える影響	81
6.4 結言	84
6.5 参考文献	84
第7章 総括	86
発表論文	88
謝辞	89

第1章 序論

1.1 環状エーテル

シクロアルカンの一部がエーテル結合になったものを環状エーテルという。三員環、四員環、五員環、六員環の環状エーテルは順にエポキシド、オキシタン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)と呼ばれている(Scheme 1-1)。これら環状エーテルは酸素が非共有電子対を有することから、ルイス塩基性及び水素結合受容性を示す。THF や THP は多くの有機化合物を溶解させ比較的安定であるため、非プロトン性溶媒として利用されている。一方、エポキシドとオキシタンは高い環歪みエネルギーを有しており、重合性が高いことから重合性モノマーとして利用されている。



Scheme 1-1

Table 1-1 にエポキシドとオキシタンの環歪みエネルギー[1]及び pK_a [2]を示す。オキシタンの環歪みエネルギー(107 kJ/mol)はエポキシドの環歪みエネルギー(114 kJ/mol)と同程度の値を示すことが知られている。また、オキシタンの pK_a (-2.02)は、エポキシドの pK_a (-3.70)よりも高く、オキシタンはエポキシドよりも高い塩基性を示すことが知られている。したがって、オキシタンはエポキシドより高いカチオン開環重合性が期待される。

Table 1-1 Ring strain energy and pK_a of epoxide and oxetane

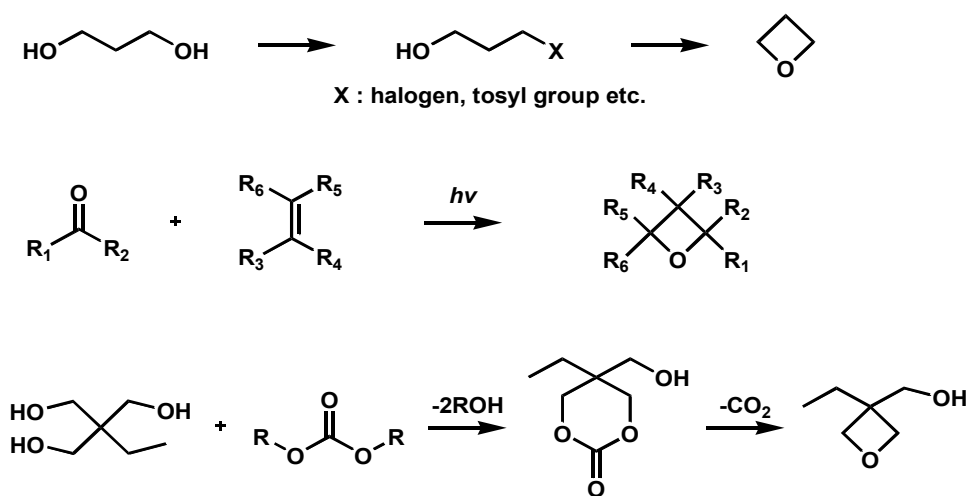
	Ring strain energy (kJ/mol)	pK_a
Epoxide	114	-3.70
Oxetane	107	-2.02

また、オキシタンはエポキシドと異なり以下の点で優れていると考えられている。1)オキシタンはエポキシドと異なり塩基性に対して安定であるため合成ルート的设计の幅が広い[3]。2)オキシタンはエポキシドで問題となっている変異原性が発現しにくいと考えられており、変異原性の一つの指標である Ames 試験にて陰性を示す[4, 5]。3)オキシタンはエポキシドよりもメチレン鎖が一つ長いことから重合前後の体積収縮率が低いと考えられている[6]。以上のことからオキシタンはエポキシドに代わる優れた材料として期待される。

1.2 オキセタン

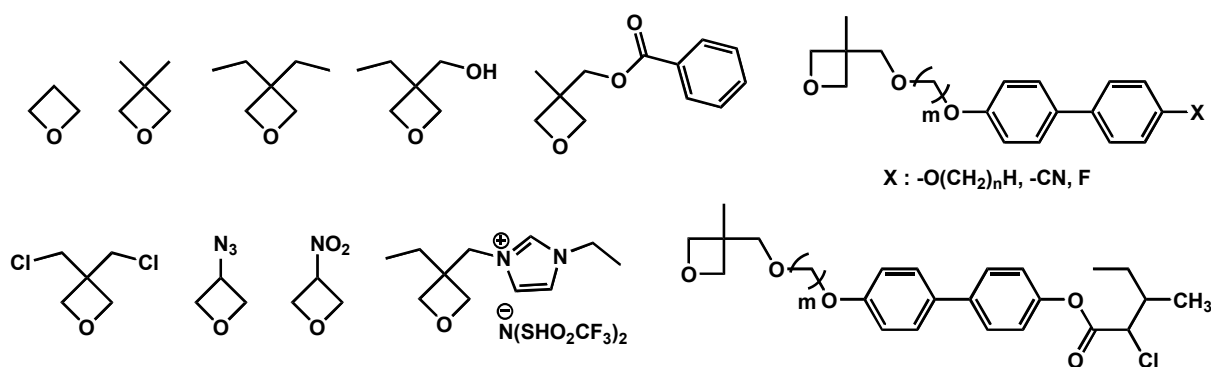
1.2.1 オキセタンの合成

オキセタンは様々な方法で合成されてきた(Scheme 1-2)。ジオール誘導体を用いた場合、初めに脱離基であるハロゲンやトシル基を導入し、その後分子内 Williamson エーテル合成を行い、2step でオキセタン環を生成できる[7, 8]。また、オキセタン環は Paterno-Bucci 反応によっても合成できると報告されている[9]。この方法はカルボニル基を有する化合物とビニル化合物に紫外線を照射し、光二量化をさせることでオキセタンが生成する。また、オキセタン環はトリメチロールプロパンのようなトリオールとジエチルカーボネートのようなカーボネートを反応させて環状カーボネートを生成させ、生成した環状カーボネートを脱炭酸することで生成できることが報告されている[10]。



Scheme 1-2

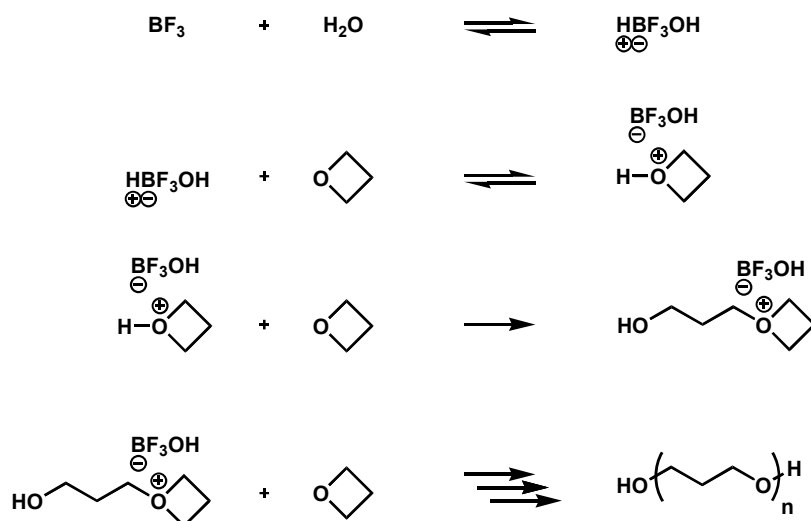
現在までに様々な側鎖を有するオキセタン誘導体が合成されている。置換基を持たないオキセタン[11]、3位にメチル基[12, 13]やエチル基[14]などアルキル基を有するオキセタン、ヒドロキシル基[15, 16]、クロロ基[17]、アジド基[18]、ニトロ基[18]、エステル[19]など様々な極性基を側鎖に有するオキセタン、さらに機能付与を目的としてイオン液体構造を側鎖に有するオキセタン[20]、液晶構造を側鎖に有するオキセタン[21, 22]など様々なオキセタン誘導体の合成が行われてきている(Scheme 1-3)。



Scheme 1-3

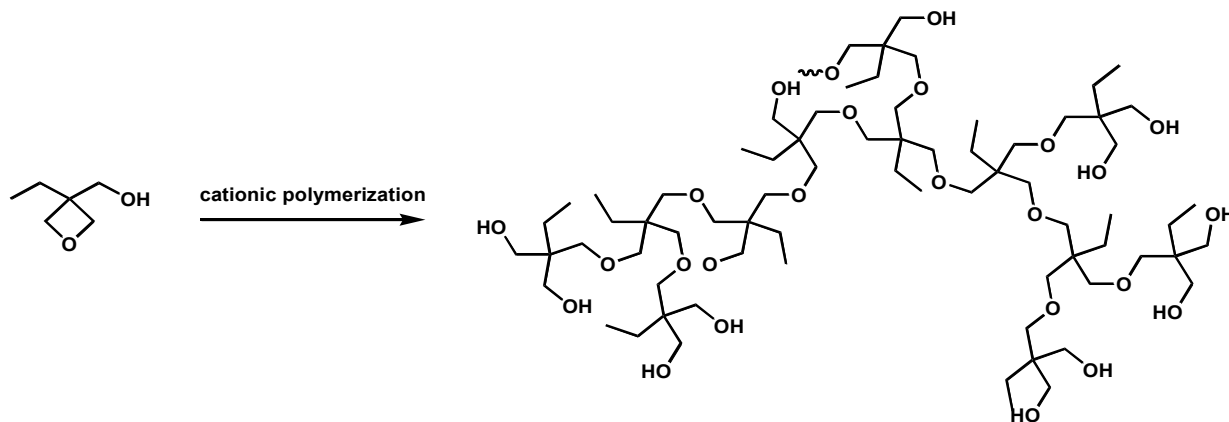
1.2.2 オキセタンの重合

上述したようにオキセタンは高いカチオン開環重合性を示し、従来、オキセタンの重合にはこの手法が主に用いられてきた[11, 23]。その重合スキームを Scheme 1-4 に示す。まず、オキセタンの酸素に開始剤より生成したプロトンが付加する。この反応は平衡反応でありプロトンが付加したり脱離したりしている。次に、このプロトン化オキセタンにもう一分子のオキセタンが S_N2 的に求核攻撃しトリアルキルオキソニウムカチオンとなる。これが重合の開始反応となり、ここにオキセタンが連続的に反応していき重合が進行する。



Scheme 1-4

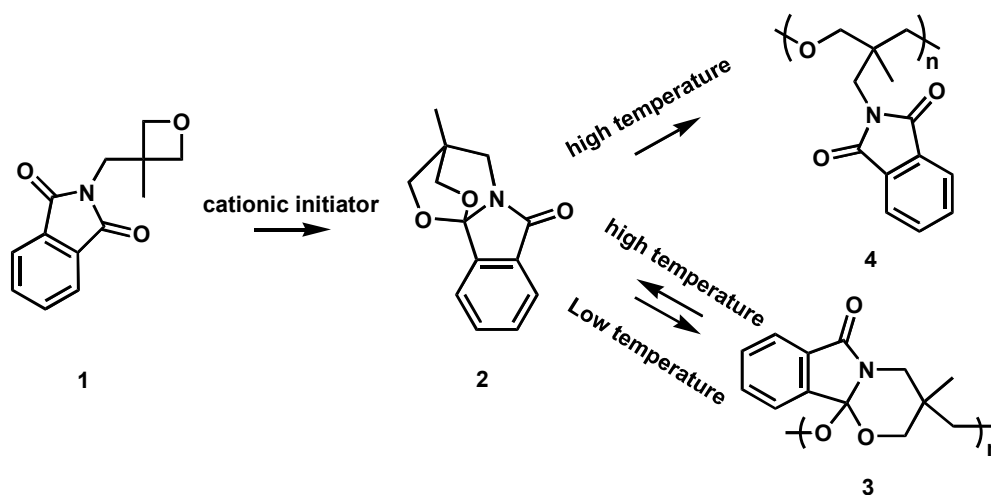
また、カチオン開環重合以外にも様々な重合が検討されている。ヒドロキシル基を側鎖に有する 3-エチル-3-オキセタンメタノールをカチオン開環重合した際、側鎖のヒドロキシル基が成長末端のオキセタン環へ求核攻撃するためハイパーブランチポリマーが生成することが報告されている(Scheme 1-5)[15, 16]。また、重合条件(重合温度、開始剤濃度など)により分岐度の異なるハイパーブランチポリマーが合成できることも報告されている[24-26]。



Scheme 1-5

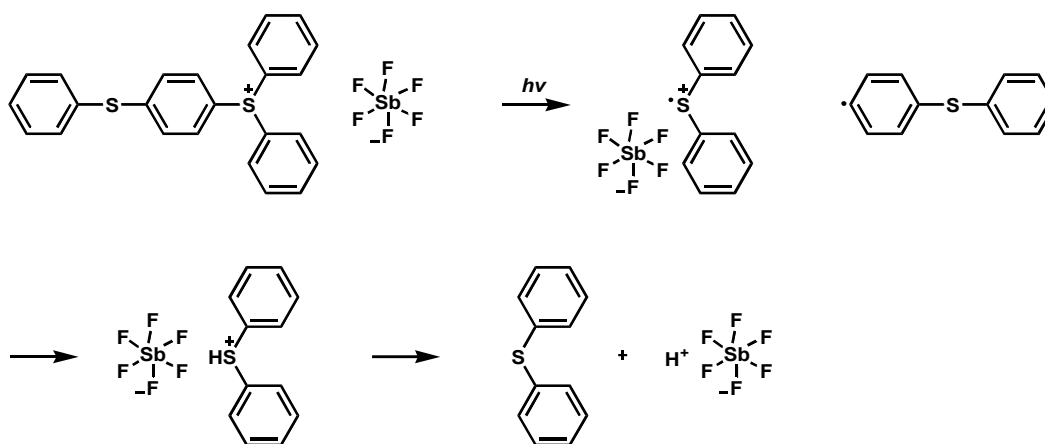
Scheme 1-6 に示すように側鎖にフタルイミドあるいはエステルを有するオキセタンは開始剤

に三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体などのカチオン開始剤を用いた際、重合温度の選択によりポリエーテル(4)とポリアセタール(3)を与えることが報告されている[19, 27]。これらの報告によると重合を低温で行った場合ポリアセタール(3)が生成し、重合を高温で行った場合、ポリアセタール(3)は解重合し(2)を与え、再重合が行われポリエーテル(4)が生成すると示されている。



Scheme 1-6

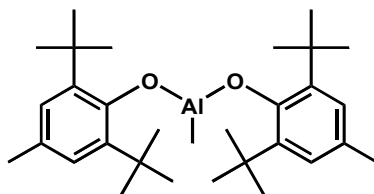
オキシタンのジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム-ヘキサフルオロアンチモナートなどの光酸発生剤を用いた光カチオン開環重合は Sasaki らにより初めて報告された[28, 29]。その重合スキームは Scheme 1-7 に示すようである[30]。まず、光酸発生剤が光(通常は紫外線)を吸収し分解することでラジカルが生成する。次に生成したラジカルが溶媒または光酸発生剤自身から水素を引き抜き酸を発生させる。この酸がオキシタン環に付加し、カチオン開環重合と同様の機構で重合が進行する。これらの報告によるとオキシタンの光カチオン開環重合は重合速度が速く、重合度が大きいと示されている。また、Nuyken らの報告によるとオキシタン誘導体を光カチオン開環重合した際、硬化収縮は約 3.9%と比較的低いと示されている[31]。



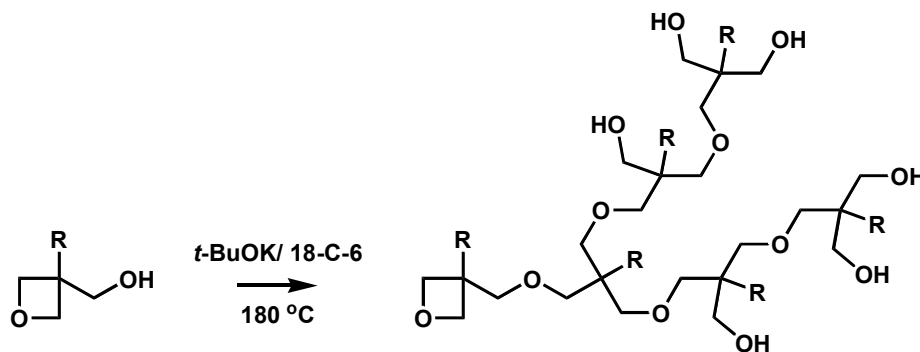
Scheme 1-7

従来、オキシタンはその高いルイス塩基性によりアニオン開環重合は不可能と考えられていた。しかし、近年、嵩高い有機アルミニウムを開始剤(Scheme 1-8)として用いるとオキシタンはアニ

オン重合することが報告された[32, 33]。また、それ以外ではカリウム *t*-ブトキシドを開始剤として用いた 3-エチル-3-オキセタンメタノールの開環重合で、多くのヒドロキシル基を有するハイパーブランチポリマーが得られることが報告されている(Scheme 1-9)[34]。

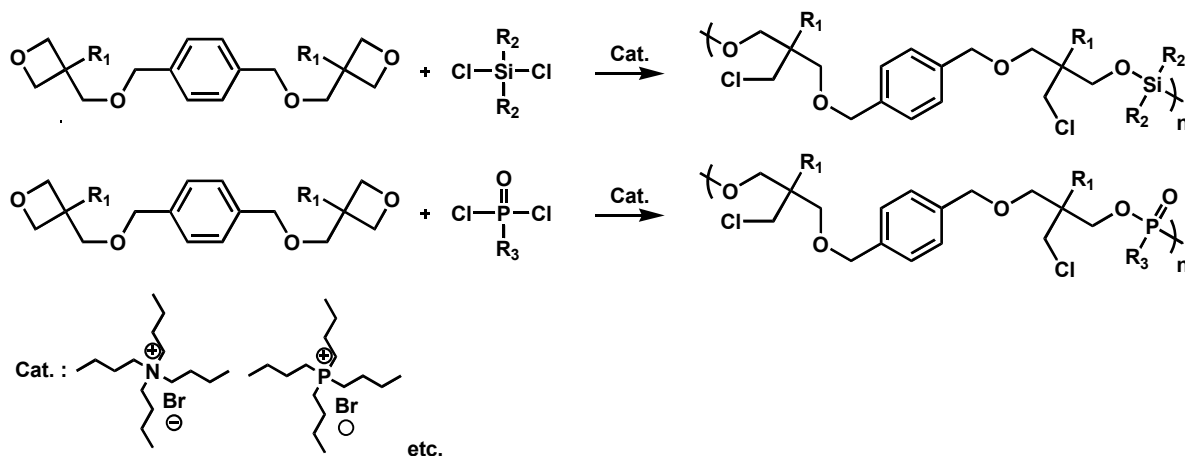


Scheme 1-8

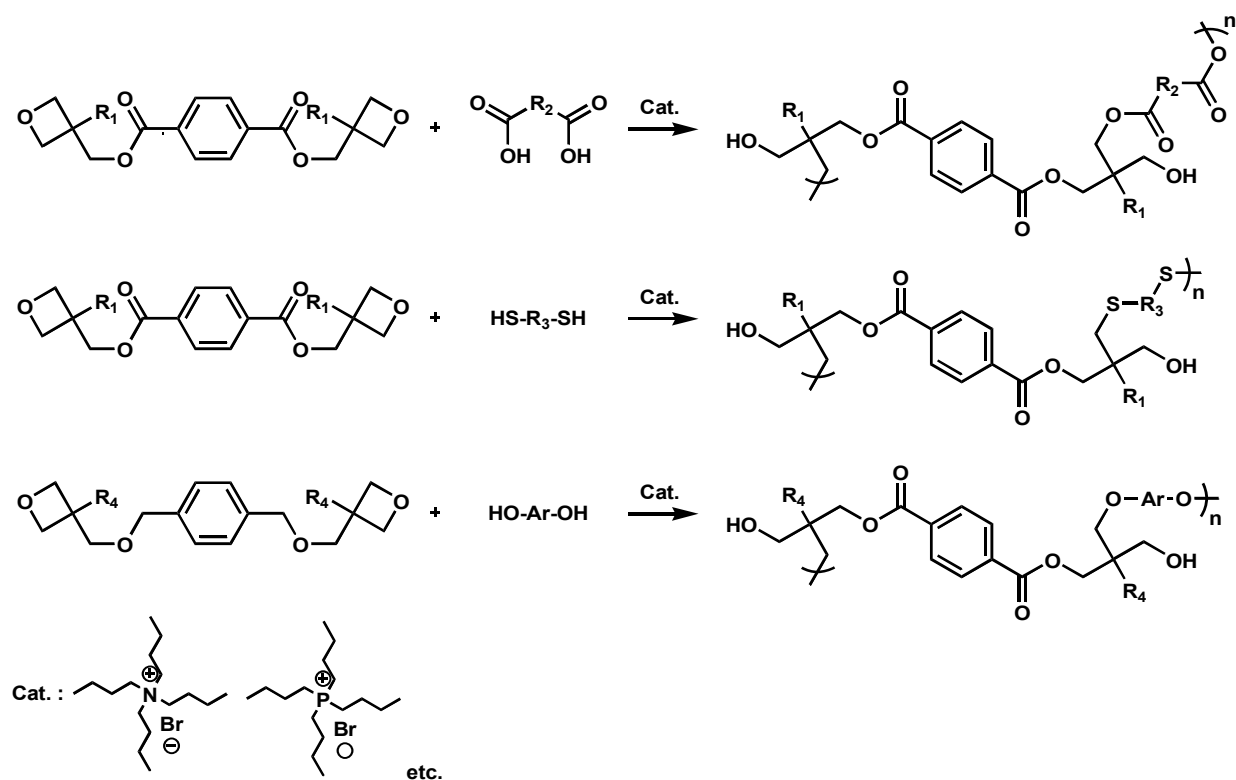


Scheme 1-9

ビスオキセタン誘導体は第四級オニウム塩(テトラブチルアンモニウムブロミドやテトラブチルホスホニウムブロミドなど)やクラウンエーテル錯体などの触媒存在下でシリルクロリドやホスホニルクロリドなどの活性ハライドと重付加し、側鎖に反応性のあるクロロメチル基を有するポリマーが得られると報告されている(Scheme 1-10)[35, 36]。また、ビスオキセタン誘導体は上記のような触媒存在下、重合温度 120°C 以上で、カルボン酸、チオールおよびフェノールと重付加し、側鎖にヒドロキシル基を有するポリマーが得られることも報告されている(Scheme 1-11)[37-39]。このようにオキセタンは様々な重合方法が検討されてきた。



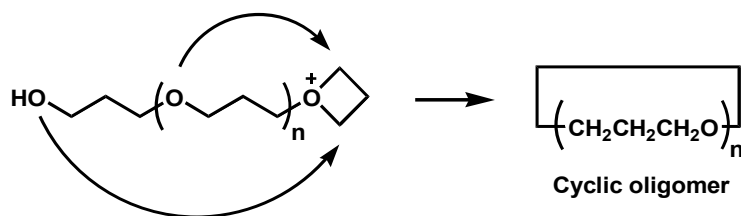
Scheme 1-10



Scheme 1-11

1.2.3 バックバイティング反応

Rose らは、オキセタンが重合中に開始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鎖状ポリマーだけでなく環状 4 量体も生成することを報告している (Scheme 1-12) [11, 23]。さらに Rose らはオキセタンの重合温度を高くするほど環状 4 量体が多く生成し、全体のモノマーの転化率は低下することを報告している。その後、Dreyfuss らによりオキセタンの重合により鎖状ポリマーと環状 4 量体だけでなく環状 3 量体も生成することが報告された [40]。さらに Dreyfuss らは開始剤種と溶媒種が環状オリゴマーの生成量に影響を及ぼしていることも報告した。また、Bucquoye らによりオキセタンを重合する際、モノマー濃度を低くするほど環状オリゴマーが多く生成することが報告された [13, 14]。



Scheme 1-12

1.3 本研究の目的

上述したようにオキセタンの重合は非常に興味深いものの、Fig. 1-1 に示すように報告例数が少なくその詳細については明らかとなっていないことが多い (Scifinder による検索. key words :

“epoxide polymerization” or “ethylene oxide polymerization” or “oxirane polymerization” or “oxacyclopropane polymerization”, “oxetane polymerization” or “trimethylene oxide polymerization” or “1,3-epoxypropane polymerization” or “oxacyclobutane polymerization”)(2016年1月時点)。特にオキシエタンの側鎖構造の違いが重合に与える影響については我々の知る限り報告例が少なく、その詳細が明らかとなればオキシエタンの新たな有用性が見出せると期待される。

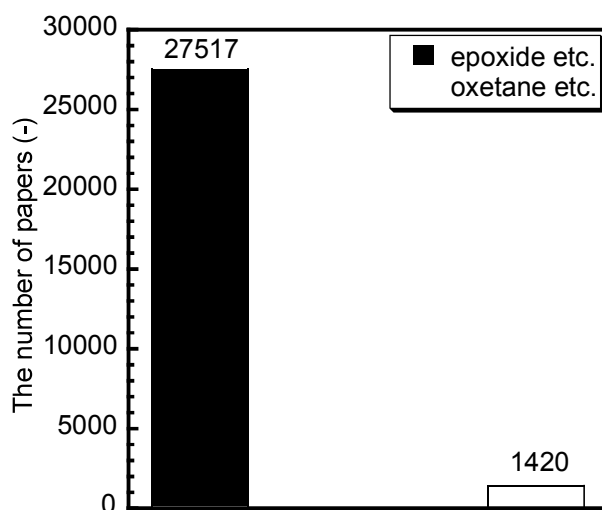
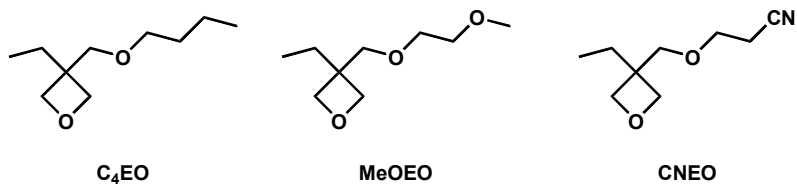


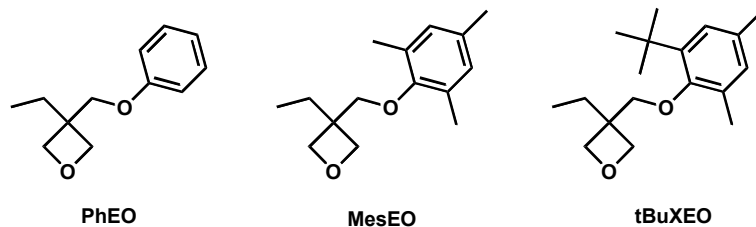
Fig. 1-1 The number of papers of epoxide and oxetane.

本研究では、オキシエタンの側鎖構造の違いが重合に与える影響について調査を行った。第2章では極性の異なる側鎖、第3章ではフェニル基の置換基の異なる側鎖、第4章ではアルキル基の長さの異なる側鎖、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シエタン誘導体の合成及びそのカチオン開環重合挙動について調査を行った。Fig. 1-2にこれらオキシエタン誘導体を示す。加えて第6章では、このポリオキシエタン誘導体を用いたポリマー電解質への応用について検討を行った。

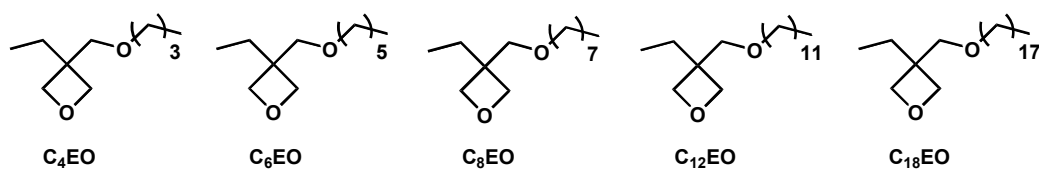
Chapter 2



Chapter 3



Chapter 4



Chapter 5

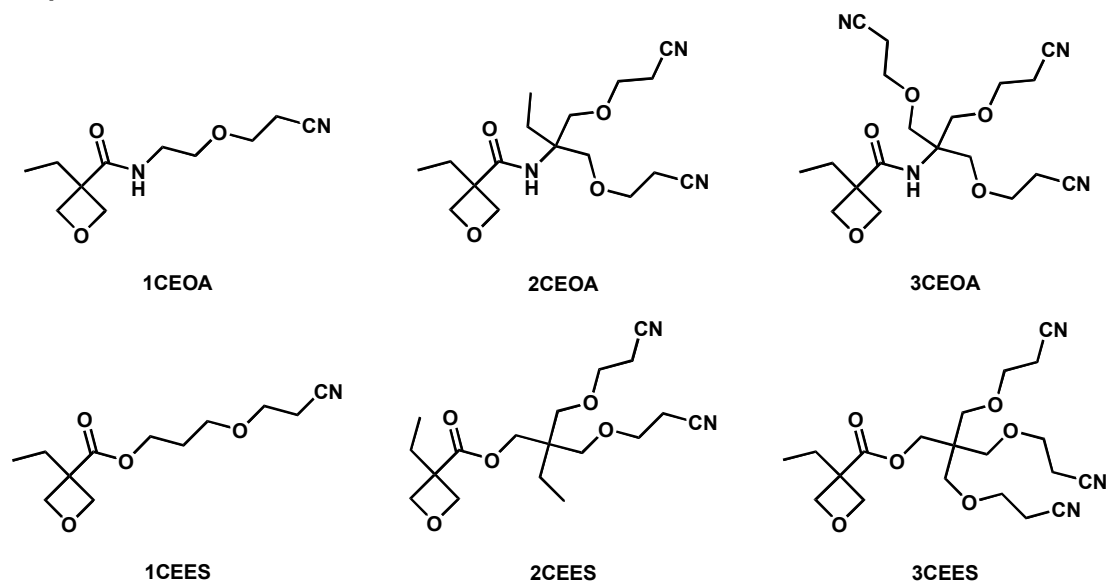


Fig. 1-2 Oxetane monomers.

1.4 参考文献

- [1] S. Sakai, *Kobunshi* **17** (1968) (1) 27.
- [2] E.-M. Christ, S.S. Müller, E. Berger-Nicoletti, H. Frey, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **52** (2014) (19) 2850.
- [3] 井手文雄, *プラスチックハードコート応用技術*, シーエムシー出版 (2008) 29.
- [4] 佐々木裕, *日本接着学会誌* **38** (2002) (12) 452.
- [5] 小池信明, *東亜合成グループ研究年報* **10** (2007) 40.

- [6] 西久保忠臣, 亀山敦, 栗山晃, *Japan Patent Kokai* **2002-322268**.
- [7] T.W. Campbell, *The Journal of Organic Chemistry* **22** (1957) (9) 1029.
- [8] T.W. Campbell, V.S. Foldi, *The Journal of Organic Chemistry* **26** (1961) (11) 4654.
- [9] S.H. Schroeter, C.M. Orlando, *The Journal of Organic Chemistry* **34** (1969) (5) 1181.
- [10] D.B. Pattison, *Journal of the American Chemical Society* **79** (1957) (13) 3455.
- [11] J.B. Rose, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1956) (0) 542.
- [12] A.C. Farthing, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1955) (0) 3648.
- [13] M. Bucquoye, E.J. Goethals, *Die Makromolekulare Chemie* **179** (1978) (7) 1681.
- [14] M.R. Bucquoye, E.J. Goethals, *Polymer Bulletin* **2** (1980) (10) 707.
- [15] M. Bednarek, T. Biedron, J. Helinski, K. Kaluzynski, P. Kubisa, S. Penczek, *Macromolecular Rapid Communications* **20** (1999) (7) 369.
- [16] H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, *Macromolecular Rapid Communications* **20** (1999) (8) 453.
- [17] A.C. Farthing, R.J.W. Reynolds, *Journal of Polymer Science* **12** (1954) (1) 503.
- [18] K. Baum, P.T. Berkowitz, V. Grakauskas, T.G. Archibald, *The Journal of Organic Chemistry* **48** (1983) (18) 2953.
- [19] S. Kanoh, M. Naka, T. Yokozuka, S. Itoh, T. Nishimura, M. Honda, M. Motoi, N. Matsuura, *Macromolecular Chemistry and Physics* **203** (2002) (3) 511.
- [20] K. Matsumoto, T. Chijiwa, T. Endo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **52** (2014) (20) 2986.
- [21] Y. Kawakami, K. Takahashi, H. Hibino, *Macromolecules* **24** (1991) (16) 4531.
- [22] Y.-K. Yun, D.-H. Ko, J.-I. Jin, Y.S. Kang, W.-C. Zin, B.-W. Jo, *Macromolecules* **33** (2000) (18) 6653.
- [23] J.B. Rose, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1956) (0) 546.
- [24] Y. Mai, Y. Zhou, D. Yan, H. Lu, *Macromolecules* **36** (2003) (25) 9667.
- [25] H. Magnusson, E. Malmstrom, A. Hult, *Macromolecules* **34** (2001) (17) 5786.
- [26] D. Yan, J. Hou, X. Zhu, J.J. Kosman, H.-S. Wu, *Macromolecular Rapid Communications* **21** (2000) (9) 557.
- [27] S. Kanoh, T. Nishimura, H. Senda, H. Ogawa, M. Motoi, T. Tanaka, K. Kano, *Macromolecules* **32** (1999) (8) 2438.
- [28] H. Sasaki, J.V. Crivello, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **29** (1992) (10) 915.
- [29] H. Sasaki, J.M. Rudziński, T. Kakuchi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **33** (1995) (11) 1807.
- [30] 伊藤雅志, *三洋化成ニュース* **438** (2006) 1.
- [31] O. Nuyken, R. Böhner, C. Erdmann, *Macromolecular Symposia* **107** (1996) (1) 125.
- [32] A.J. Amass, M.C. Perry, D.S. Riat, B.J. Tighe, E. Colclough, M.J. Stewart, *European Polymer Journal* **30** (1994) (5) 641.
- [33] D. Takeuchi, T. Aida, *Macromolecules* **29** (1996) (25) 8096.
- [34] H. Kudo, A. Morita, T. Nishikubo, *Polym J* **35** (2003) (1) 88.
- [35] S. Minegishi, M. Ito, A. Kameyama, T. Nishikubo, *Journal of Polymer Science Part A:*

Polymer Chemistry **38** (2000) (12) 2254.

[36] S. Minegishi, S. Tsuchida, M. Sasaki, A. Kameyama, H. Kudo, T. Nishikubo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **40** (2002) (21) 3835.

[37] T. Nishikubo, A. Kameyama, A. Suzuki, *Reactive and Functional Polymers* **37** (1998) (1-3) 19.

[38] T. Nishikubo, A. Kameyama, M. Ito, A. Suzuki, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **36** (1998) (16) 2873.

[39] T. Nishikubo, A. Kameyama, M. Ito, T. Nakajima, H. Miyazaki, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **37** (1999) (15) 2781.

[40] P. Dreyfuss, M.P. Dreyfuss, *Polym J* **8** (1976) (1) 81.

第 2 章 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

2.1 緒言

カチオン重合において溶媒の極性は、Fig. 2-1 に示すようにカルボカチオンとカウンターアニオンの相互作用に大きく影響を与え、重合速度および分子量にも影響を与えることが一般的に知られている[1]。また、カチオン重合においてモノマーの側鎖の極性基は成長炭素カチオンや重合開始剤と相互作用し、重合を阻害することも報告されている[2, 3]。このようにカチオン重合において極性は重合挙動に大きな影響を与えることがわかる。しかしながら、オキセタンの側鎖の極性基が重合中におこるバックバイティング反応に与える影響については報告例がなく、非常に興味深い。

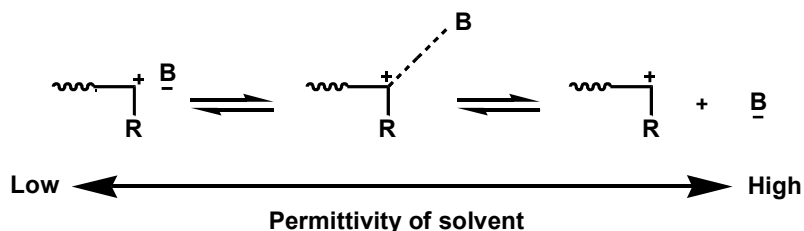
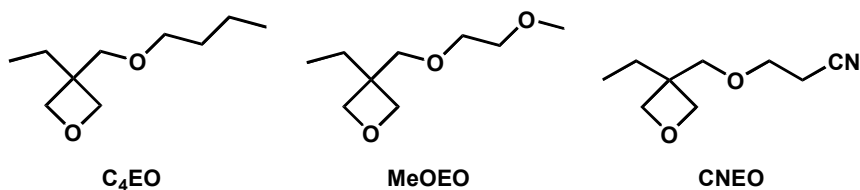


Fig. 2-1 Effect of solvent on interaction of carbocation and counter anion.

本研究では極性の異なる側鎖(ブチル基、メトキシ基、ニトリル基)を有するオキセタン誘導体の合成及びそのカチオン開環重合挙動について調査を行った。Scheme 2-1 にこれらオキセタン誘導体の構造を示す。



Scheme 2-1

2.2 実験

2.2.1 試薬

重合溶媒として用いたクロロホルムは硫酸で洗浄し、水で洗浄した後、蒸留しモレキュラーシーブスで脱水したものを使用した。その他の試薬は記載のない限りそのまま使用した。

2.2.2 モノマー合成

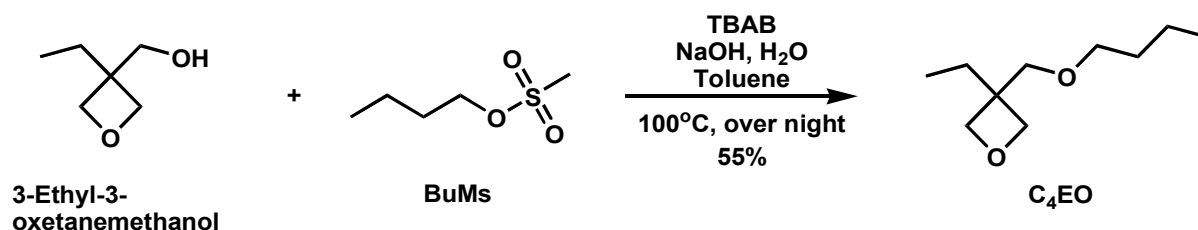
2.2.2.1 *n*-Butyl methanesulfonate (BuMs)の合成



1000 mL ナスフラスコにブタノール(22.87 mL, 0.25 mol)、トリエチルアミン(104.53 mL, 0.75 mol)、モレキュラーシーブスで脱水したジクロロメタン(200 mL)を加えた。この混合溶液を 0°C にてメタンスルホニルクロリド(19.34 mL, 0.25 mol)をゆっくり滴下し、13 h 攪拌した。攪拌終了後、水(250 mL)で 2 回洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターで溶媒除去を行った。その後、得られた液体を減圧蒸留(70°C/ 1 mmHg)により精製し無色の液体を得た。収量 19.05 g (125 mmol) 収率 50 %

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta = 0.95$ (t, 3H, $J = 7.32$ Hz, - CH_2 - $\underline{\text{CH}_3}$), 1.44 (sex, 2H, $J = 7.32$ Hz, - CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_3), 1.73 (quin, 2H, $J = 7.32$ Hz, - $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 - CH_3), 3.02 (s, 3H, - O- SO_2 - $\underline{\text{CH}_3}$), 4.24 (t, 2H, $J = 6.71$ Hz, - O- $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 -)

2.2.2.2 3-Ethyl-3-butoxymethyloxetane (C₄EO)の合成



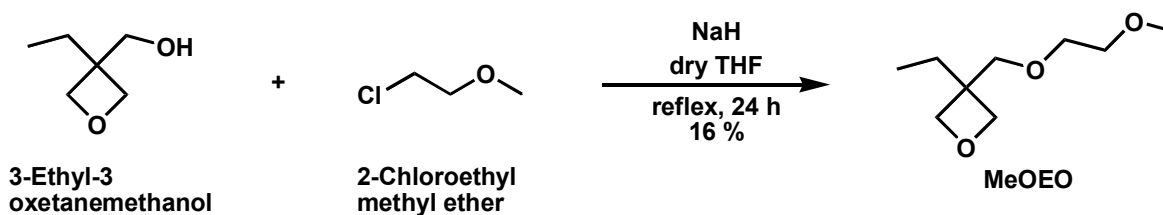
500 mL のナスフラスコに BuMs(23.41 g, 0.15 mol)、3-エチル-3-オキセタンメタノール(17.42 g, 0.15 mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)(4.83 g, 0.015 mol)、40wt%NaOH 水溶液(100 mL)、トルエン(100 mL)を加え、100 °C にて一晩攪拌した。反応終了後、水で 2 回洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターで溶媒除去を行った。その後、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/酢酸エチル: ヘキサン= 1: 15, R_f 値 = 0.31)で精製した。得られた液体を減圧蒸留(90°C/ 15 mmHg)により精製し、無色の液体を得た。収量 12.43 g (72 mmol) 収率 55 %

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta = 0.92$ (m, 6H, - $\underline{\text{CH}_3}$), 1.37 (sex, 2H, $J = 6.71$ Hz, - CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_3), 1.56 (quin, 2H, $J = 6.71$ Hz, - $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 - CH_3), 1.74 (q, 2H, $J = 7.32$ Hz, - C- $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_3), 3.46 (t, 2H, $J = 6.71$ Hz, -O- $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 - CH_2 - CH_3), 3.53 (s, 2H, - C- $\underline{\text{CH}_2}$ - O-), 4.39 (dd, 4H, $J = 6.10$ Hz, - $\underline{\text{CH}_2}$ - O- $\underline{\text{CH}_2}$ - C).

$^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ $\delta = 8.19$ (-C- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$), 13.90 (- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$), 19.32 (- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$), 26.71 (-C- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$), 31.64 (- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$), 43.40 (-C- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$), 71.30 (-O- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$), 73.34 (- $\underline{\text{CH}_2}$ -O- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$), 78.63 (- $\underline{\text{CH}_2}$ -O- $\underline{\text{CH}_2}$ -C).

IR (KBr, cm^{-1}): 548, 1115 (CH_2 -O- CH_2), 719, 786, 829, 1375, 1465, 2860, 2924 (CH_3 , - CH_2 -), 984 (ring's C-O-C)

2.2.2.3 3-Ethyl-3-[(2-methoxyethoxy)methyl]-oxetane (MeOEO)の合成



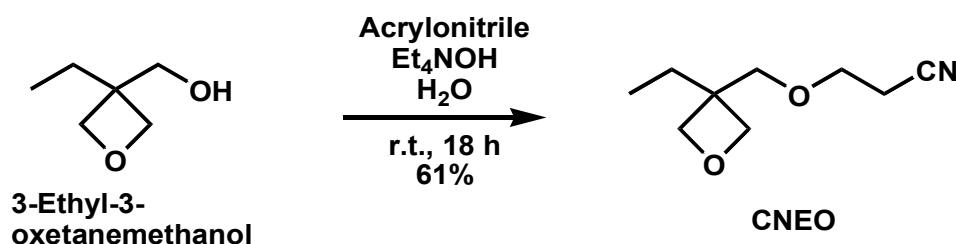
アルゴン雰囲気下の 300 mL 三口フラスコに水素化ナトリウム(3.19 g)を加え、ヘキサンで洗浄した。洗浄後、この三口フラスコにモレキュラーシーブスで脱水したテトラヒドロフラン(100 mL)、モレキュラーシーブスで脱水した 3-エチル-3-オキシタンメタノール(5.69 mL, 0.05 mol)を加えしばらく攪拌した。その後、クロロエチルメチルエーテル(4.57 mL, 0.05 mol)を加えアルゴン雰囲気下で 24 h 還流した。還流後、水を加えロータリーエバポレーターを用いて THF を除去した。この残渣にクロロホルムを加え、水で二回洗浄し、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ 酢酸エチル:ヘキサン=1:4, Rf 値 = 0.27)で精製した。得られた液体を減圧蒸留(100°C/ 10 mmHg)により精製し目的生成物が無色液体として得られた。収量 1.42 g (8.2 mmol) 収率 16 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ = 0.89 (t, 3H, J = 7.32 Hz, -C- CH_2 - $\underline{\text{CH}_3}$), 1.76 (q, 2H, J = 7.32 Hz, -C- $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_3), 3.39 (s, 3H, -O- $\underline{\text{CH}_3}$), 3.57 (q, 2H, J = 4.60 Hz, - $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 -O- CH_3), 3.61 (s, 2H, -C- $\underline{\text{CH}_2}$ -O-), 3.63 (q, 2H, J = 4.60 Hz, - CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$ -O- CH_3), 4.39 (dd, 4H, J = 6.10 Hz, - $\underline{\text{CH}_2}$ -O- $\underline{\text{CH}_2}$ -C).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 8.14(- $\underline{\text{CH}_3}$), 26.59 (- $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_3), 43.37 ($\underline{\text{C}}$ - CH_2 - CH_3), 59.07 (-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 70.85 (- $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 -O- CH_3), 71.91 (- $\underline{\text{CH}_2}$ -O- CH_3), 73.94 (C- $\underline{\text{CH}_2}$ -O-), 78.46 (- $\underline{\text{CH}_2}$ -O- $\underline{\text{CH}_2}$ -C).

IR (KBr, cm^{-1}): 542, 1111, 1199 (CH_2 -O- CH_2), 982 (ring's C-O-C), 1359, 1381, 1460, 2873, 2929 (CH_3 , - CH_2).

2.2.2.4 3-(2-Cyanoethoxymethyl)-3-ethyloxetane (CNEO)の合成



文献[4]を参考に合成した。200 mL のナスフラスコに 3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキシタン (23.23 g, 0.199 mol)、アクリロニトリル(27.21 mL, 0.415 mol)、さらにイオン交換水(10 mL)を加え攪拌した。その後、20%テトラエチルアンモニウム=ヒドロキシド溶液($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{OH}^-$)(2.6 mL)を加え、室温で 18 時間攪拌させながら反応させた。攪拌後、ジエチルエーテルで 3 回抽出した後、無水硫酸マグネシウムを用いて脱水処理を行い、得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒除去を行った。その後、展開溶媒(シリカゲル/ 酢酸エチル:ヘキサン=1:2, Rf

値 = 0.28)でカラムクロマトグラフィーを行った。そして、得られた液体を減圧蒸留(113 °C/1 mmHg)により精製し、無色の液体を得た。収量 20.41 g (121 mmol) 収率 61%

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0.89 (t, 3H, $J = 7.32$ Hz, -C-CH₂-CH₃), 1.76 (q, 2H, $J = 7.32$ Hz, C-CH₂-CH₃), 2.63 (t, 2H, $J = 6.10$ Hz, -CH₂-CN), 3.63 (s, 2H, -C-CH₂-O-), 3.71 (t, 2H, $J = 6.10$ Hz, -O-CH₂-CH₂-CN), 4.40 (dd, 4H, $J = 6.10$ Hz, -CH₂-O-CH₂-C).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 8.15(-CH₃), 18.82(-CH₂-CN), 26.60(-CH₂-CH₃), 43.37(-(CH₂)₄-C), 65.94(-CH₂-CH₂-CN), 73.95(-CH₂-O-CH₂-CH₂-CN), 78.22(-CH₂-O-CH₂-C), 117.66(-CN).

IR (KBr, cm^{-1}): 584, 1118 (CH₂-O-CH₂), 980 (ring's C-O-C), 787, 826, 1369, 1415, 1462, 2881, 2945 (CH₃, CH₂CH₃, -CH₂-), 2256 (CN).

HRMS (ESI⁺ M+H) m/z 170.1181 Calcd for C₉H₁₆NO₂ m/z 170.1181.

2.2.3 重合

重合は3方コックを取り付けたナスフラスコを用い、重合および溶液調製ともに乾燥アルゴン雰囲気下で行った。また、重合中は各時間毎に所定量の反応液を取り出し、1M NaOH/4M NaCl水溶液で重合を停止させた。

2.2.4 測定条件

ポリマーの分子量と分子量分布の測定はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作製した検量線を基に算出した。カラムはShodex GPC LF-804[昭和電気(株)]、ガードカラムはShodex GPC LF-G[昭和電気(株)]、示差屈折計にRID-10A[島津製作所(株)]を取り付けたLC-10ADVP[島津製作所(株)]を用いて、溶媒にテトラヒドロフラン、流速1.0 mL/min、30°Cで測定した。核磁気共鳴(NMR)測定は、核磁気共鳴測定装置にJNM-LA500[日本電子(株)]を使用した。内部基準にテトラメチルシラン(TMS)、溶媒にクロロホルム-dを用いて、室温で測定した。IRスペクトルはIR Prestige21[島津製作所(株)]を用い、KBr法によって測定した。MSスペクトルはLCT Premier XE[Waters]を用い測定した。

2.3 結果と考察

オキセタンの側鎖の極性基が重合時に生成する環状オリゴマーの量に与える影響について調査を行うため、C₄EO、MeOEO、CNEOをそれぞれ合成した。また、合成したC₄EO(Run 1)、MeOEO(Run 2)、CNEO(Run 3)を開始剤にBF₃Et₂O(10 mol%)、溶媒にクロロホルム(0.85 M)を用いて40°Cで4 h 重合を行った(Table 2-1)。転化率は反応中にサンプリングして $^1\text{H NMR}$ 測定を行い、求めたモノマーの消費率から算出した。Fig. 2-2にRun 1~3のモノマーの転化率の経時変化を示す。この結果より、どのモノマーを用いた場合も重合初期は転化率が線形増加することが示された。文献[5]を参考にこの直線の傾きから反応速度定数(k)を算出した(Table 2-1)。また、薄層クロマトグラフィー(TLC)を用いてこれらモノマーのR_f値を算出したところ展開溶媒(酢酸

エチル:ヘキサン=1:6)を用いた場合、C₄EO で0.81、MeOEO で0.31、CNEO で0.13であった。このためこれらモノマーの極性は C₄EO < MeOEO < CNEO の順に高くなると考えられる。

Table 2-1 Polymerization of C₄EO, MeOEO and CNEO with BF₃Et₂O^{a)}

Run	monomer	Conv. (%) ^{b)}	k (Ls ⁻¹ mol ⁻¹)	Rf ^{c)}
1	C ₄ EO	99	1.30	0.81
2	MeOEO	99	1.65	0.31
3	CNEO	91	0.35	0.13

a) Polymerization of C₄EO, MeOEO and CNEO with BF₃Et₂O(10mol%) in CHCl₃(0.85 M) at 40°C for 4 h in Ar.

b) Estimated by ¹H NMR (solvent CDCl₃)

c) Estimated by TLC (developing solvent: Ethyl acetate:Hexane=1:6)

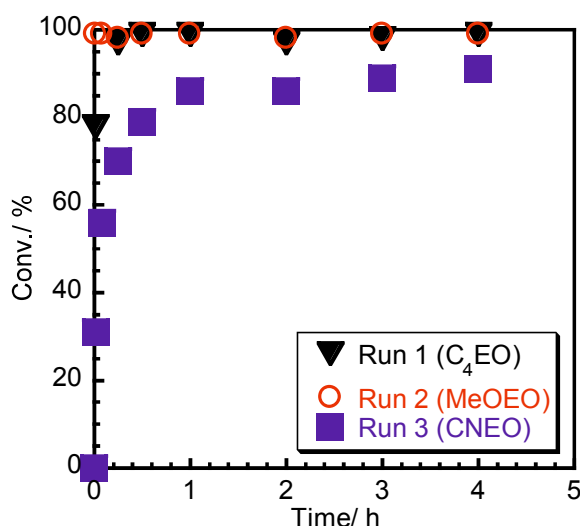


Fig. 2-2 Time-Conversion curves of Run 1-3.

これらの結果より最も極性の高い CNEO を用いた Run 3 は Conv.(91%)、 k (0.35 Ls⁻¹mol⁻¹)とも最も低い値を示した。この Run 3 の低い重合性は CNEO の側鎖のニトリル基が重合活性種であるオキソニウムカチオンに相互作用することで過剰に安定化させるためと考えられる。

Fig. 2-3 に Run 1~3 の重合停止時の GPC チャートを示す。また、Table 2-2 に Fig. 2-3 から求めたポリマーとオリゴマーの数平均分子量(M_n)および多分散度(M_w/M_n)を示す。Fig. 2-3 より Run 1、Run 3 において高分子領域にブロードなピークがみられるだけでなくオリゴマー領域に鋭いピークが観測された。この Run 1 と Run 3 のオリゴマー領域の鋭いピークはそれぞれ $M_n=710$, 690 、 $M_w/M_n=1.06$, 1.05 であった。これら鋭いピークを同定するため TOF-MS 測定を行った。

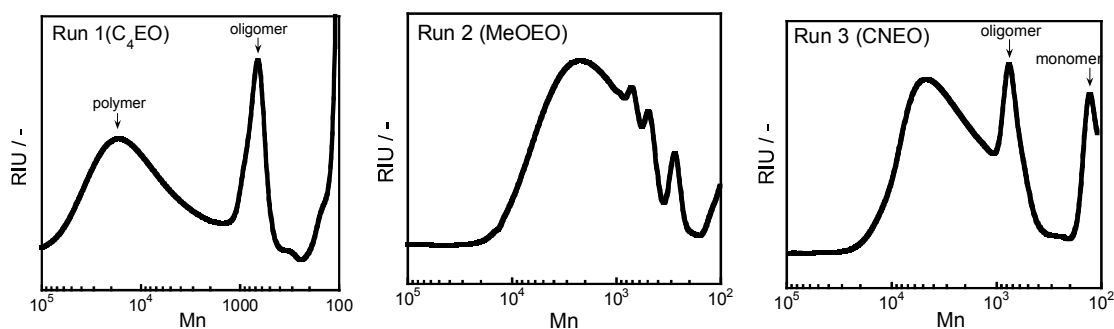


Fig. 2-3 GPC charts of Run 1-3.

Table 2-2 M_n and M_w/M_n of polymer and oligomer for Run 1~3

Run	Monomer	Polymer		Oligomer	
		M_n	M_w/M_n	M_n	M_w/M_n
1	C ₄ EO	7860	2.22	710	1.06
2	MeOEO	2110	1.57	460	1.15
3	CNEO	2980	1.56	690	1.05

Fig. 2-4 に Run 1 の重合停止時の TOF-MS スペクトルを示す。この結果より、鎖状 3~4 量体、環状 3~5 量体のピークが観測された。これらの構造式を Scheme 2-2 に示す。以降、環状 n 量体を CM n 、鎖状 n 量体を LM n と示す。また、これらのピーク強度を Table 2-3 に示す。この結果より、イオン強度は環状 3 量体(155000)及び環状 4 量体(14200, 6820)で著しく高い値を示した。したがって、GPC チャート(Fig. 2-3 Run 1)でみられた $M_n=710$, $M_w/M_n=1.06$ の鋭いピークは主に環状 3 量体および環状 4 量体であると考えられる。Run 3 でも同様に環状 4 量体(HRMS(ESI+M+NH₄) m/z 694.4747 calcd for C₃₆H₆₄N₅O₈ m/z 694.4755)が主に観測された。

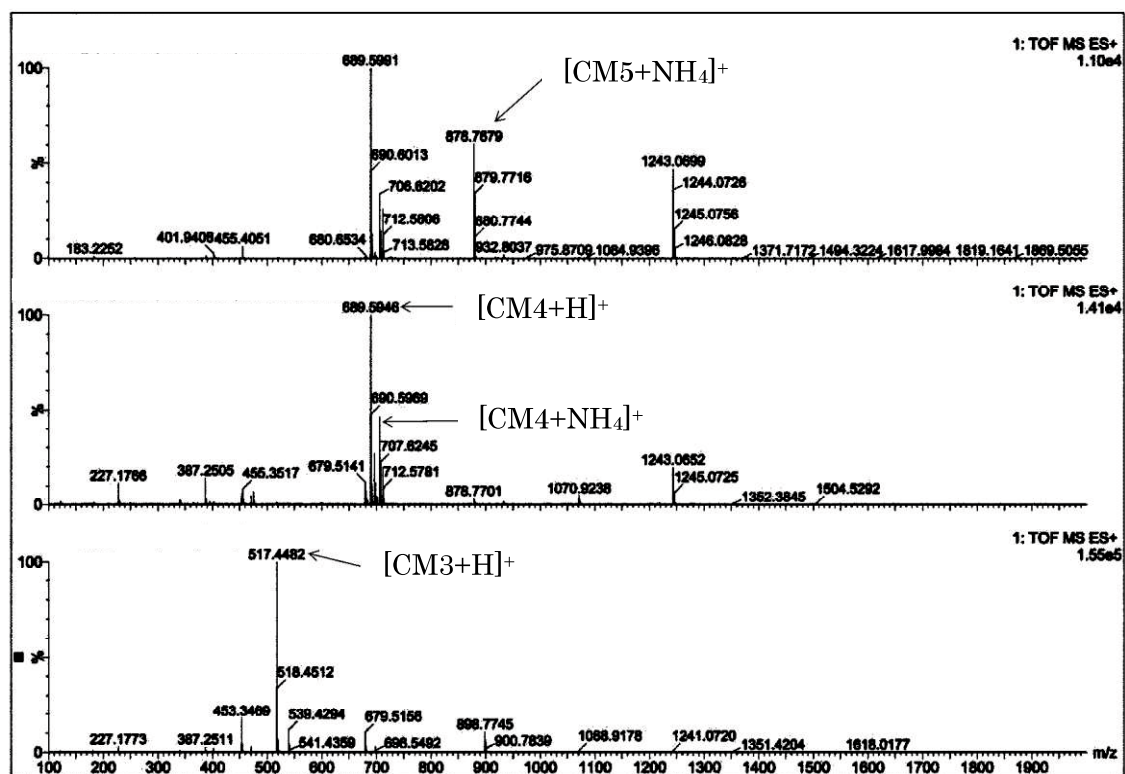
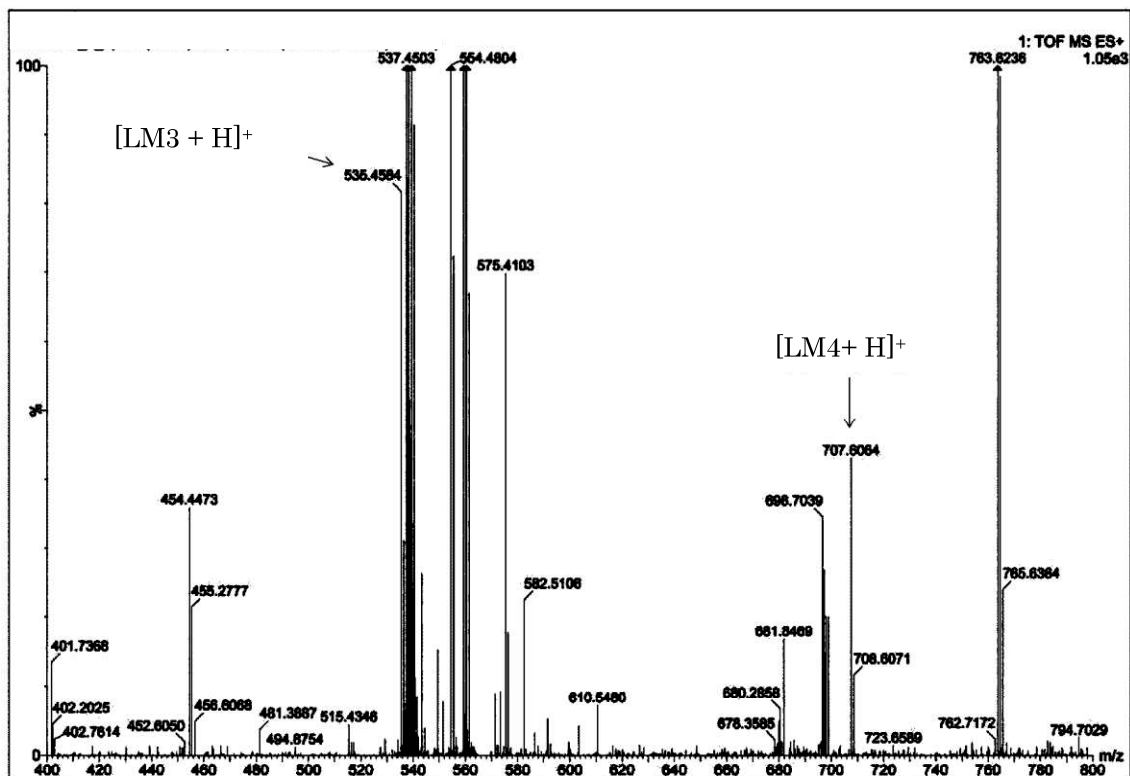
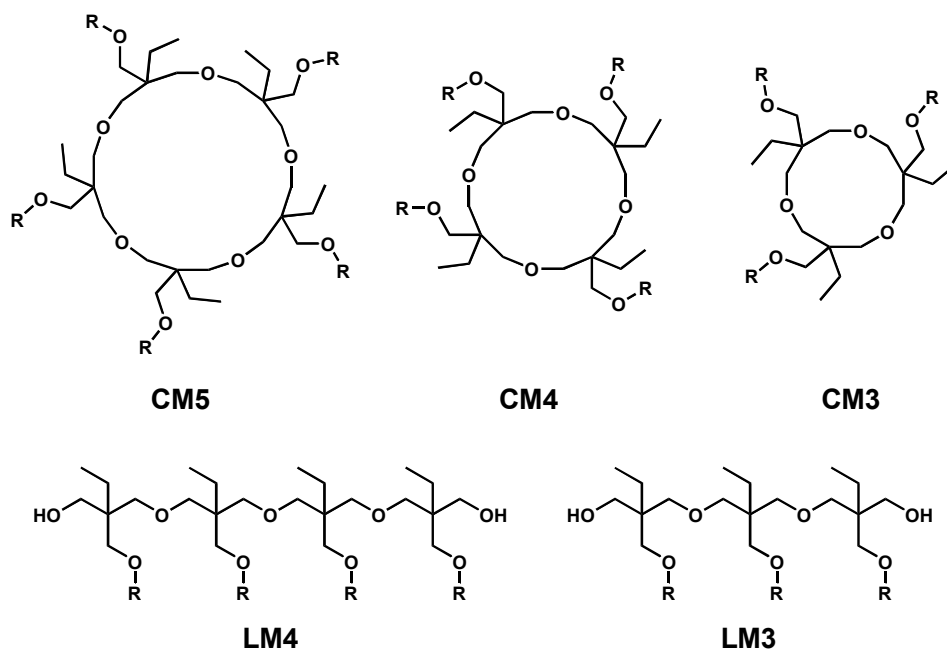


Fig. 2-4 TOF-MS spectra of Run 1 (C₄EO).



Scheme 2-2

Table 2-3 TOF-MS results of C₄EO (Run1)

Oligomer	Molecular formula	m/z		Ion intensity
		Found	Calcd	
[LM3+H] ⁺	C ₃₀ H ₆₃ O ₇	535.4584	535.4574	840
[LM4+H] ⁺	C ₄₀ H ₈₃ O ₉	707.6064	707.6037	450
[CM3+H] ⁺	C ₃₀ H ₆₁ O ₆	517.4482	517.4468	155000
[CM4+H] ⁺	C ₄₀ H ₈₁ O ₈	689.5946	689.5931	14200
[CM4+NH ₄] ⁺	C ₄₀ H ₈₄ NO ₈	706.6188	706.6197	6820
[CM5+NH ₄] ⁺	C ₅₀ H ₁₀₄ NO ₁₀	878.7679	878.7660	6600

一方、MeOEO(Run 2)においては GPC チャート(Fig. 2-3 Run 2)にてオリゴマー領域に複数の鋭いピークが観測された。これらのピークを同定するため TOF-MS 測定を行った。Run 2 の重合停止時の TOF-MS スペクトルを Fig. 2-5 に示す。この結果より、環状 2~6 量体のピークが観測された。さらに側鎖末端のエーテル酸素がバックバイティング反応を起こした環状 2 量体と環状 3 量体のピークが観測された(Scheme 2-3)。側鎖末端のエーテル酸素がバックバイティング反応を起こした環状 n 量体を SM_n と表記する。また、これらのピーク強度を Table 2-4 に示す。この結果より、MeOEO(Run 2)では様々な環状オリゴマーを生成していることがわかった。

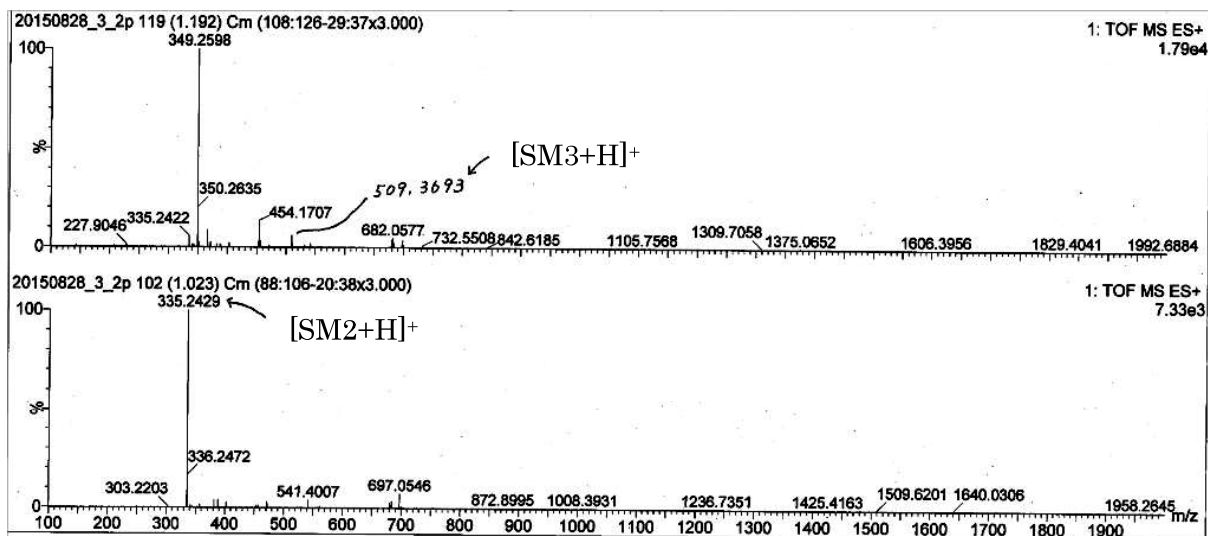
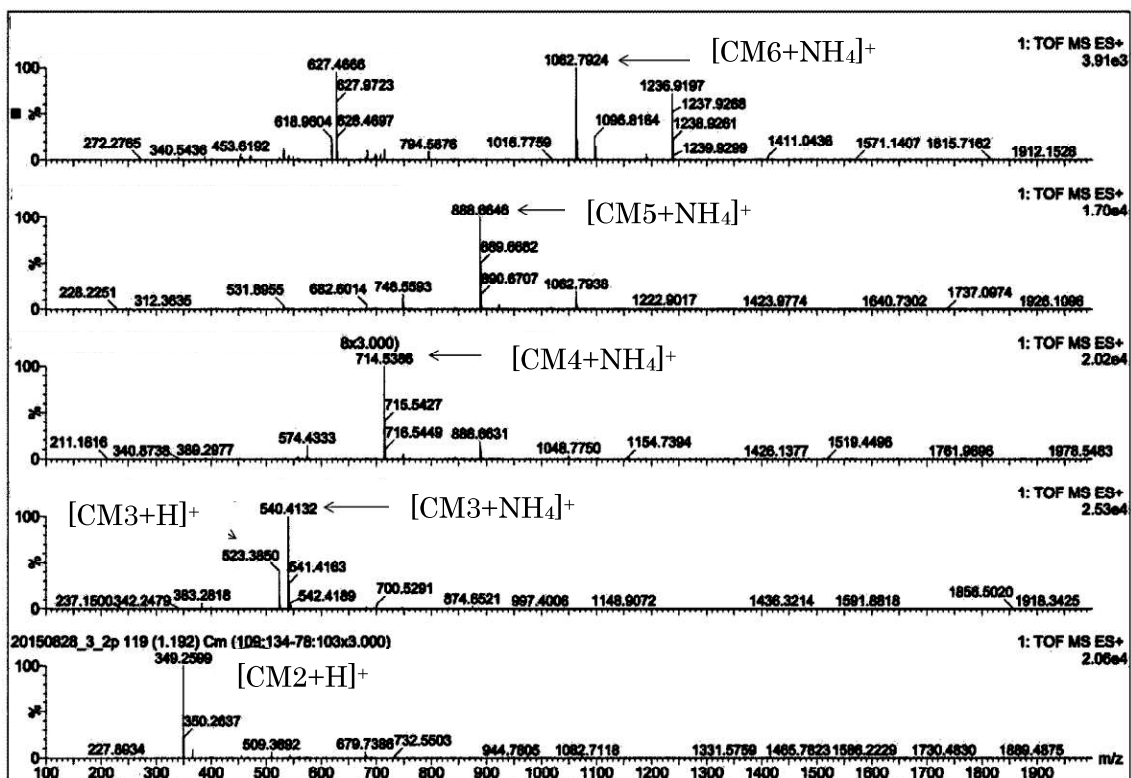
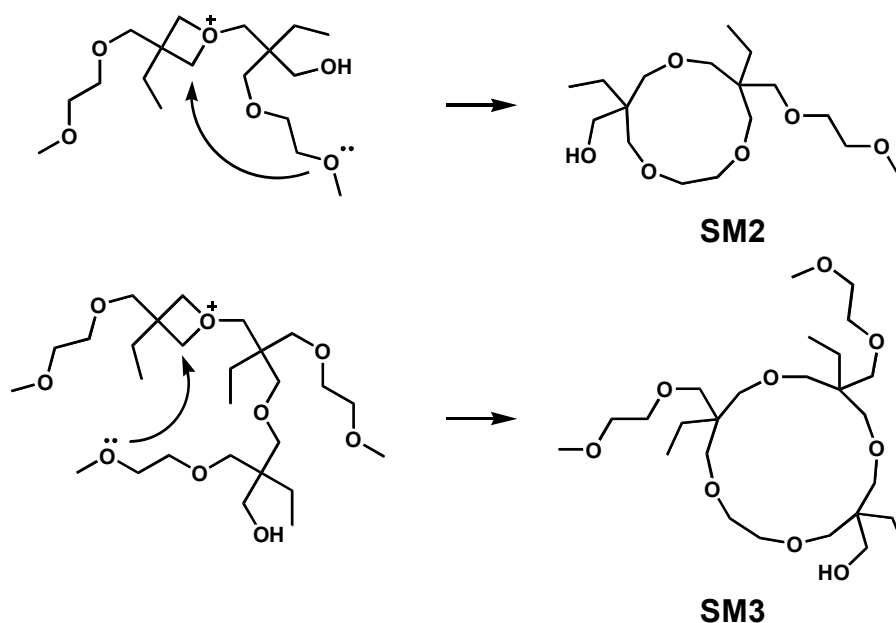


Fig. 2-5 TOF-MS spectra of Run 2 (MeOEO).



Scheme 2-3

Table 2-4 TOF-MS results of Run 2(MeOEO)

Oligomer	Molecular formula	m/z		Ion intensity
		Found	Calcd	
[CM2+H] ⁺	C ₁₈ H ₃₇ O ₆	349.2599	349.2590	20600
[CM3+H] ⁺	C ₂₇ H ₅₅ O ₉	523.3850	523.3846	10120
[CM3+NH ₄] ⁺	C ₂₇ H ₅₈ NO ₉	540.4132	540.4112	25300
[CM4+NH ₄] ⁺	C ₃₆ H ₇₆ NO ₁₂	714.5386	714.5368	20200
[CM5+NH ₄] ⁺	C ₄₅ H ₉₄ NO ₁₅	888.6646	888.6623	17000
[CM6+NH ₄] ⁺	C ₅₄ H ₁₁₂ NO ₁₈	1062.7924	1062.7879	3910
[SM2+H] ⁺	C ₁₇ H ₃₅ O ₆	335.2429	335.2434	7330
[SM3+H] ⁺	C ₂₆ H ₅₃ O ₉	509.3693	509.3690	1090

2.4 結論

本章では、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調査を行った。今回合成した中では、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(C₄EO)が最も高い重合性を示した。C₄EOと側鎖にニトリル基を有するオキセタン誘導体(CNEO)のカチオン開環重合では、ポリマーのみならず環状3量体および環状4量体も多く生成していることが明らかとなった。側鎖末端にメトキシ基を導入したオキセタン誘導体(MeOEO)のカチオン開環重合では、開始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て様々な環状オリゴマーが生成していることがわかった。本章で重合したオキセタン誘導体は3つと少なく、側鎖にカルボニル基やチオエーテルなどを有するオキセタン誘導体の重合を行い、比較検討する必要がある。

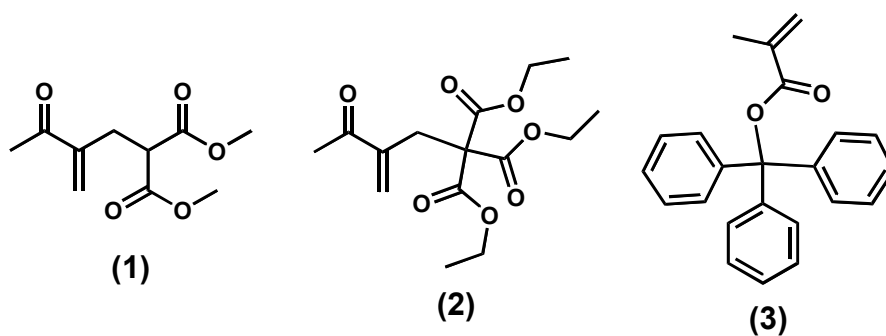
2.5 参考文献

- [1] 遠藤剛, 三田文雄, *高分子合成化学, 化学同人* (2001) 47.
- [2] S. Aoshima, T. Yoshida, A. Kanazawa, S. Kanaoka, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **45** (2007) (10) 1801.
- [3] 市村健太, 橋本保, *Mem. Grad. Eng. Univ. Fukui* **56** (2008) 77.
- [4] Y. Shintani, H. Tsutsumi, *Journal of Power Sources* **195** (2010) (9) 2863.
- [5] 福原吏奈, 箕輪淳, 小杉健一朗, 山本祥正, 石井宏幸, 河原成元, *高分子論文集* **72** (2015) (1) 22.

第3章 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

3.1 緒言

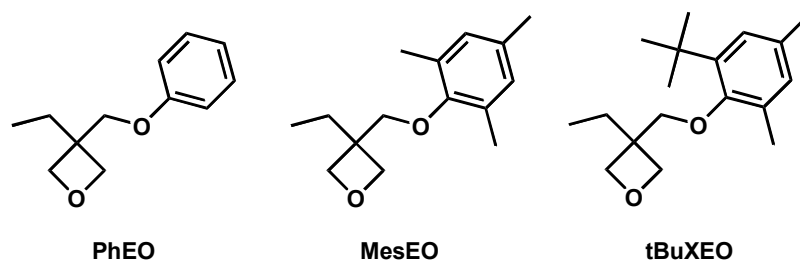
重合においてモノマー側鎖の高さは重合性に大きな影響を与えることが知られている[1]。例えば、側鎖が $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ である α -ビスカルボメトキシエチル酸メチル(1)の場合は重合が進行するが、側鎖が $\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ である α -トリスカルボエトキシエチル酸メチル(2)は重合が進行しない(Scheme 3-1)。また、モノマー側鎖の高さは生成するポリマーの立体構造に影響を与えることも知られている。岡本らは側鎖に嵩高い置換基を有するメタクリル酸エステル(3)を重合し一方巻きのらせん構造をもつ光学活性なポリマーを合成している(Scheme 3-2) [2, 3]。このポリマーのらせん構造はポリマー側鎖の置換基どうしの立体反発により保持されていると考えられている。しかしながら、オキセタンの側鎖の高さが重合挙動に与える影響については我々の知る限り報告例が少なく非常に興味深い。



Scheme 3-1

Scheme 3-2

本研究では嵩高さの異なる側鎖(フェニル基、トリメチルベンゼン、*t*-ブチルキシレン)を有するオキセタン誘導体の合成およびそのカチオン開環重合挙動について調査を行った。Scheme 3-3 にこれらオキセタン誘導体の構造を示す。



Scheme 3-3

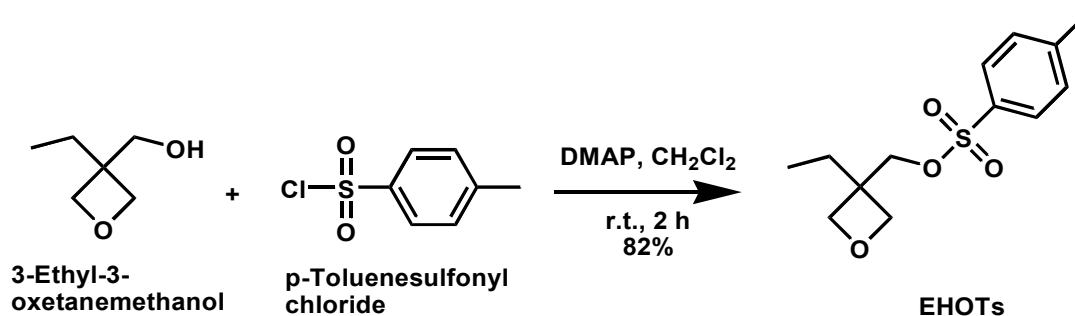
3.2 実験

3.2.1 試薬

重合溶媒として用いたクロロホルムは硫酸で洗浄し、水で洗浄し、水で洗浄した後、蒸留しモレキュラーシーブスで脱水したものを使用した。

3.2.2 合成

3.2.2.1 3-Ethyl-3-(4-toluenesulfonyloxymethyl) oxetane (EHOTs)の合成

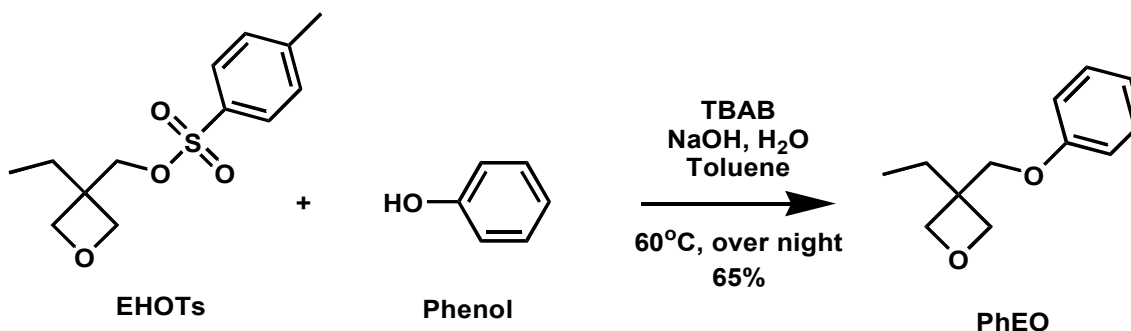


300 mL の三口フラスコに Ar 置換しながら脱水した 3-エチル-3-オキセタンメタノールを 13.7 mL (0.12 mol)、70°C で 3 h 減圧乾燥させた N, N-ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP)を 14.70 g (0.10 mol)、モレキュラーシーブスにより脱水したジクロロメタンを 100 mL 加えた。さらに、この三口フラスコを氷水中で冷却しながら、塩化パラトルエンスルホニルを 19.1 g (0.10 mol) ゆっくりと加え、室温で 2h 攪拌した。次に、この三口フラスコ内の溶液をイオン交換(150 mL×2 回)、1M の塩酸(150 mL×2 回)で洗浄した。その後、有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で脱水した。洗浄後、MgSO₄を濾別し、エバポレーターで溶媒除去を行い無色の液体を得た。収量 22.03 g (82 mmol) 収率 82 %

IR (KBr, cm⁻¹): 969 (ring's C-O-C), 1176, 1364(-SO₂), 664, 723, 1491, 1602 (PhCH₃), 831, 1093, 1361, 1463, 2877, 2957 (CH₃, CH₂CH₃, -CH₂-).

¹H NMR(CDCl₃): δ= 0.81 (t, 3H, *J*= 7.32 Hz, -C-CH₂-CH₃), 1.74 (t, 2H, *J*= 7.32 Hz, -CH₂-CH₃), 2.47 (s, 3H, -SO₂-C-CH-CH-C(CH₃)-CH-CH-), 4.17 (s, 2H, -C-CH₂-O-), 4.31 (dd, 4H, *J*= 6.10 Hz, -CH₂-O-CH₂-C), 7.38 (d, 2H, *J*= 7.94 Hz, -SO₂-C-CH-CH-C-CH-CH-), 7.81 (d, 2H, *J*= 7.94 Hz, -SO₂-C-CH-CH-CH-C-CH-CH-).

3.2.2.2 3-Ethyl-3-(phenoxymethyl) oxetane (PhEO)の合成



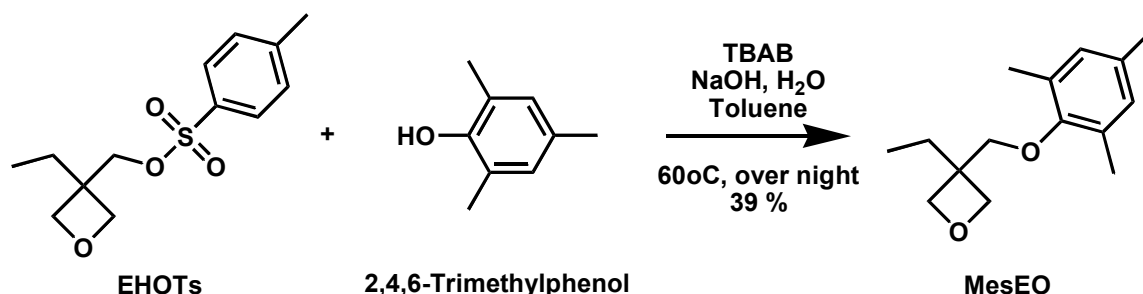
300 mL のナスフラスコに EHOTs を 6.83 mL (0.03 mol)、フェノールを過剰量(4.18 g (0.04 mol))、トルエンを 100 mL、40 wt% NaOHaq を 100 mL 加えた。ここに相関移動触媒として機能するテトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)を 0.967 g (0.003 mol)加え、60°C で激しく攪拌しながら一晩還流した。室温まで冷却後、イオン交換水(100 mL)を加え、分液漏斗を用いて有機層を分取した。この有機層をさらにイオン交換水(150 mL×3回)で洗浄した。洗浄後、無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)を用いて脱水を行った。脱水後、MgSO₄を濾別した後、エバポレーターを用いて溶媒除去を行った。さらに、得られた残渣を減圧蒸留(80 °C/ 1 mmHg)により精製し、無色の液体を得た。収量 3.77 g (20 mmol) 収率 65 %

IR (KBr, cm⁻¹): 1045, 1173 (ring's C-O-C), 1247, 1292 (Ph- O-CH₂-), 694, 761, 1391 (Ph- mono- substituted), 754, 980, 1390, 1494, 2862, 2966 (-CH₂-, CH₃, CH₂CH₃).

¹H NMR(CDCl₃): δ= 0.94 (t, 3H, *J*= 7.32 Hz, - C- CH₂- CH₃), 1.89 (q, 2H, *J*= 7.32 Hz, - C- CH₂- CH₃), 4.08 (s, 2H, - C- CH₂- O-), 4.49 (dd, 4H, *J*= 6.10 Hz, - CH₂- O- CH₂- C), 6.95 (m, 1H, - O- C- CH- CH- CH- CH-CH-), 6.97 (m, 3H, - O- C- CH- CH- CH- CH-CH-), 7.30 (m, 2H, - O- C- CH- CH- CH- CH-CH-).

¹³C NMR(CDCl₃): δ= 8.19 (- C- CH₂- CH₃), 26.69 (- C- CH₂- CH₃), 43.15 (CH₃- CH₂- C- CH₂- O-), 70.06 (CH₃- CH₂- C- CH₂- O-), 78.20 (CH₂- O- CH₂- C), 114.46 (- O- C- CH- CH- CH- CH-CH-), 120.91 (- O- C- CH- CH- CH- CH-CH-), 129.45 (- O- C- CH- CH- CH- CH-CH-), 158.98 (- O- C- CH- CH- CH- CH-CH-)

3.2.2.3 3-Ethyl-3-[(2,4,6-trimethylphenoxy)methyl] oxetane (MesEO)の合成



500 mL のナスフラスコに EHOTs を 6.83 mL (0.03 mol)、2,4,6-トリメチルフェノールを 4.07 g (0.03 mol)、トルエンを 150 mL、40 wt% NaOHaq を 150 mL 加えた。ここに相関移動触媒として機能するテトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB) 0.967 g (0.003 mol)を加え、60°C で激しく攪拌しながら一晩還流した。室温まで冷却後、イオン交換水(100 mL)を加え、分液漏斗を用いて有機層を分取した。この有機層をさらにイオン交換水(150 mL×3回)で洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で脱水した。脱水後、MgSO₄を濾別し、エバポレーターを用いて溶媒除去を行った。さらに、得られた残渣を減圧蒸留(102 °C/ 1 mmHg)により精製し、黄色の液体を得た。収量 2.09 g (8.9 mmol) 収率 39 %

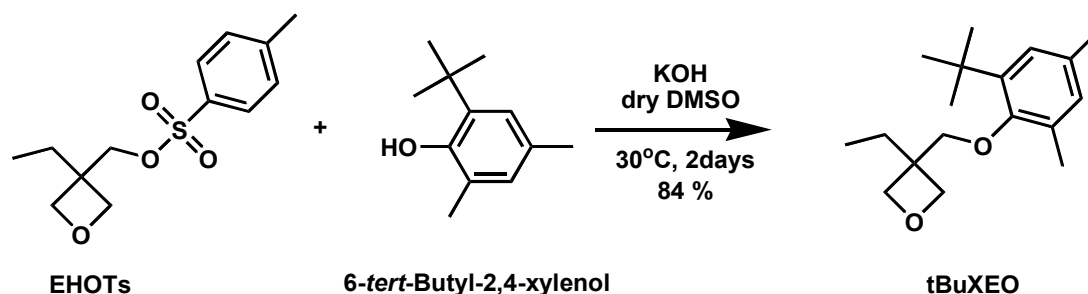
IR (KBr, cm⁻¹): 1020, 1143 (ring's C-O-C), 1020, 1143 (Ph- O- CH₂-), 725, 846 (Ph- 1, 3, 5-tri-substituted)735, 986, 1378, 1485, 2862, 2948 (-CH₂-, CH₂CH₃, CH₃).

¹H NMR(CDCl₃): δ= 1.01 (t, 3H, *J*= 7.32 Hz, -C- CH₂- CH₃), 1.92 (q, 2H, *J*= 7.32 Hz, - C-

$\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2.24 (s, 3H, $-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 2.26 (s, 6H, $-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 3.87 (s, 2H, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4.51 (dd, 4H, $J=6.10$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 6.83 (s, 2H, $-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$).

^{13}C NMR(CDCl_3): $\delta=8.25$ ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 16.27 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 20.60 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 26.47 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 43.84 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 73.85 ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 129.57 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 130.34 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 133.27 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 152.86 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$).

3.2.2.4 3-Ethyl-3-[6-*tert*-butyl-(2,4-Xyle)] oxetane (*t*BuXEO)の合成



200 mL の三口フラスコに Ar 置換しながら水酸化カリウム (KOH) を 4.69 g (0.083 mol)、6-*tert*-Butyl-2,4-xyleneol を 5.61 mL (0.03 mol)、モレキュラーシーブスにより脱水した DMSO を 100 mL 加え、室温で 30 分攪拌した。30 分後、EHOTs を 13.7 mL (0.06 mol) 加え、30°C で 2 日間攪拌した。室温まで冷却後、ヘキサン(150 mL)を加え、分液漏斗を用いてヘキサン層を分取した。このヘキサン層をさらにイオン交換水(150 mL×3 回)で洗浄した。洗浄後、ヘキサン層を無水硫酸マグネシウム(MgSO_4)で脱水した。脱水後、 MgSO_4 を濾別し、エバポレーターを用いて溶媒除去を行った。さらに、得られた残渣を減圧蒸留(200 °C/1 mmHg)により精製し、無色の液体を得た。収量 6.95 g (25 mmol) 収率 84 %

IR (KBr, cm^{-1}): 983, 1141 (ring's C-O-C), 1212, 1255, 1302 ($\text{C}_6\text{H}_6-\text{O}-\text{CH}_2$), 672, 806, 855 (Ph- 1, 3, 5- tri-substituted), 755, 1359, 1381, 1430, 2738, 2872, 2953 ($-\text{CH}_2-$, CH_2CH_3 , CH_3).

^1H NMR(CDCl_3): $\delta=1.02$ (t, 3H, $J=7.32$ Hz, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.37~1.41 (m, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.90 (q, 2H, $J=7.32$ Hz, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.24 (s, 6H, $-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 3.87 (s, 2H, $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-$), 4.46 (dd, 4H, $J=6.10$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 6.83 (s, 2H, $-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-$).

^{13}C NMR(CDCl_3): $\delta=8.35$ ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 17.69 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 20.92 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 27.38 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 30.10 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.04 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 73.71 ($-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-$), 77.22 ($\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 125.92 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 130.68 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-$), 130.87 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 132.50 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}-$), 142.30 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 154.09 ($-\text{O}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-$).

HRMS(ESI⁺ M+NH₄) m/z 294.2437 Calcd for C₁₈H₃₂NO₂ m/z 294.2433.

3.2.3 重合

重合は3方コックを取り付けたナスフラスコを用い、重合および溶液調製ともに乾燥アルゴン雰囲気下で行った。また、重合中は各時間毎に所定量の反応液を取り出し、1M NaOH/4M NaCl水溶液で重合を停止させた。

3.2.4 測定条件

ポリマーの分子量と分子量分布の測定はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作製した検量線を基に算出した。カラムはShodex GPC LF-804[昭和電気(株)]、ガードカラムはShodex GPC LF-G[昭和電気(株)]、示差屈折計にRID-10A[島津製作所(株)]を取り付けたLC-10ADVP[島津製作所(株)]を用いて、溶媒にテトラヒドロフラン、流速1.0 mL/min、30°Cで測定した。核磁気共鳴(NMR)測定は、核磁気共鳴測定装置にJNM-LA500[日本電子(株)]を使用した。内部基準にテトラメチルシラン(TMS)、溶媒にクロロホルム-dを用いて、室温で測定した。IRスペクトルはIR Prestige21[島津製作所(株)]を用い、KBr法によって測定した。MSスペクトルはLCT Premier XE[Waters]を用い測定した。

3.3 結果と考察

Table 3-1にPhEO (Run 1)、MesEO (Run 2)、tBuXEO (Run 3)の重合条件、転化率、ポリマーとオリゴマーの M_n 、 M_w/M_n 、 k を示す。重合は開始剤に $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ (10mol%)、溶媒にクロロホルム($[\text{M}]_0 = 0.85 \text{ M}$)を用いてアルゴン雰囲気下、40°Cにて行った。転化率は反応中にサンプリングして ^1H NMR測定を行い、求めたモノマーの消費率から算出した。Fig. 3-1にRun 1-3のモノマーの転化率の経時変化を示す。この結果よりモノマーの転化率は重合初期では線形的に増加し重合時間が経過するにつれ一定の値を示すことがわかった。文献[4]を参考にこの重合初期でみられる直線の傾きから k を算出した。 k はPhEO(0.11) > MesEO(0.011) > tBuXEO(0.0074)の順に低くなった。このように側鎖の嵩高さが大きくなるにつれて k が低くなる原因としては側鎖の立体障害による重合阻害が考えられる。

Table3-1 Cationic polymerization of oxetane derivative monomers.

Run	Monomer	Time [h]	Conv. ^(a) [%]	polymer ^(b)		oligomer ^(b)		k [L s ⁻¹ mol ⁻¹]
				M_n	M_w/M_n	M_n	M_w/M_n	
1	PhEO	4	98	23000	2.38	600	1.10	0.11
2	MesEO	24	96	11000	1.42	800	1.17	0.011
3	tBuXEO	30	97	14400	1.42	1000	1.12	0.0074

Polymerization with $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ (10 mol%) in Chloroform ($[\text{M}]_0=0.85 \text{ M}$) at 40°C in Ar.

(a) Estimated by ^1H NMR (solvent CDCl_3). (b) Estimated by GPC (solvent THF).

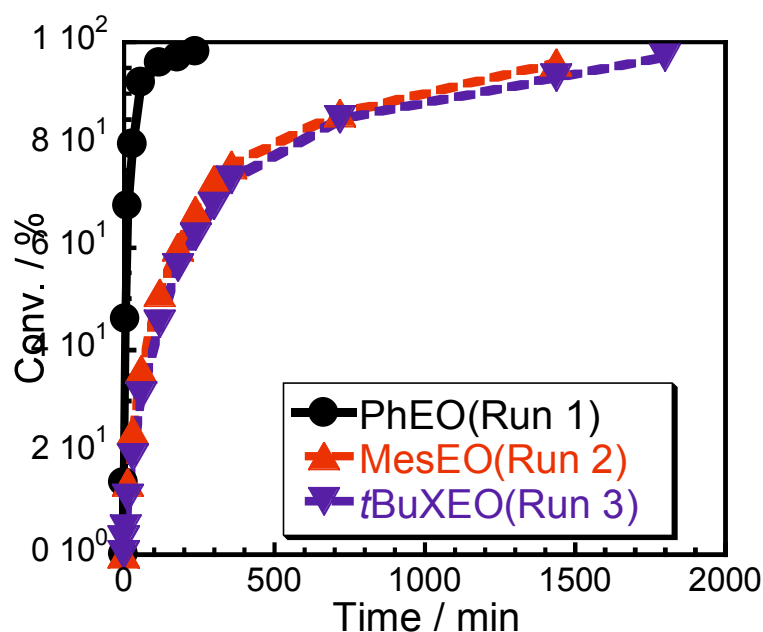


Fig. 3-1 Time-conversion curves of Run 1-3.

Fig. 3-2 に各モノマーの重合停止時の GPC チャートを示す。この結果より、各モノマーにおいてポリマーだけでなくオリゴマー領域に鋭いピークが観測された。このオリゴマー領域の鋭いピークの化合物を同定するため TOF-MS 測定を行った。Fig. 3-3 に PhEO の重合停止時の TOF-MS 測定結果を示す。この結果より、環状 3 量体 (HRMS (ESI+ M+H) m/z 577.3526 Calcd for $C_{36}H_{49}O_6$ m/z 577.3529) 及び環状 4 量体 (HRMS (ESI+ M+H) m/z 769.4691 Calcd for $C_{48}H_{65}O_8$ m/z 769.4679, HRMS (ESI+ M+NH₄) m/z 786.4946 Calcd for $C_{48}H_{68}NO_8$ m/z 786.4945) のピークが主に観測された (Table 3-2)。このことから、GPC チャートで見られたオリゴマー領域の鋭いピークは主に環状オリゴマーであると考えられる。MesEO 及び tBuXEO でも同様に環状体が主に観測されると考えられる。

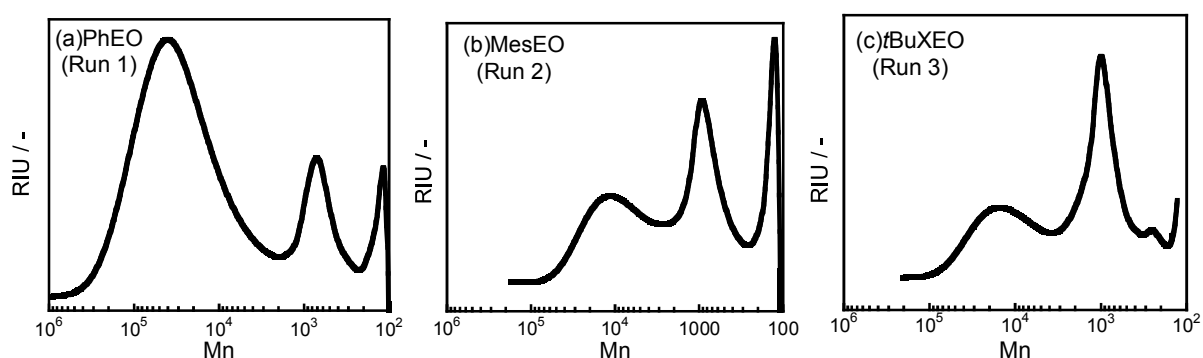


Fig. 3-2 GPC charts of Run 1-3.

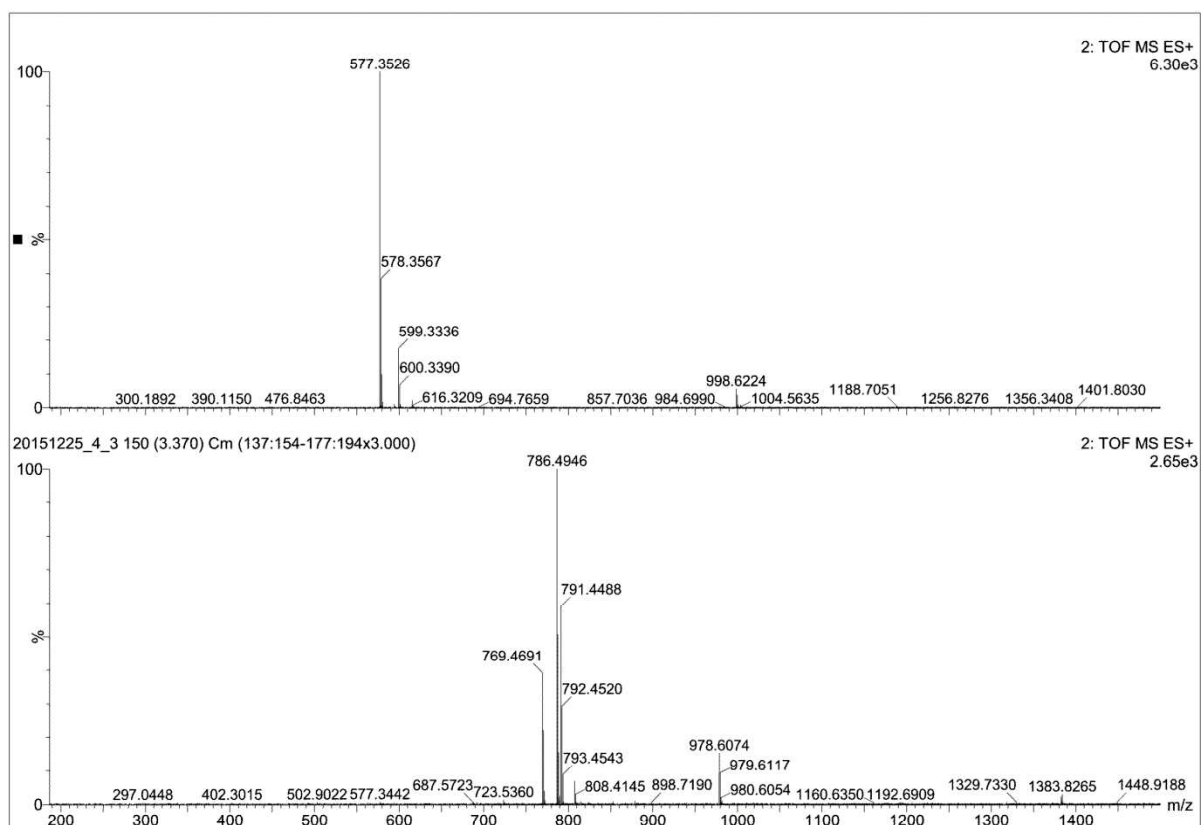


Fig. 3-3 TOF-MS spectra of Run 1 (PhEO).

Table 3-2 TOF-MS results of Run 1 (PhEO)

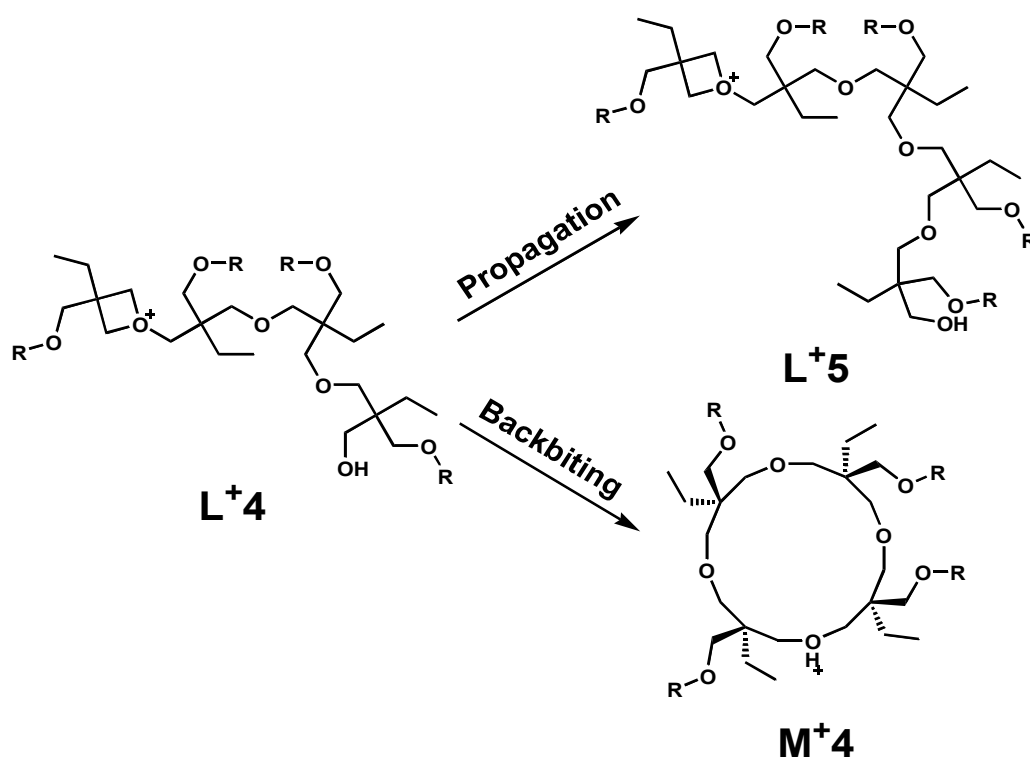
Oligomer	Molecular formula	m/z		Ion intensity
		Found	Calcd	
[CM3+H] ⁺	C ₃₆ H ₄₉ O ₆	577.3526	577.3529	6300
[CM4+H] ⁺	C ₄₈ H ₆₅ O ₈	769.4691	769.4679	1060
[CM4+NH ₄] ⁺	C ₄₈ H ₆₈ NO ₈	786.4946	786.4945	2650

次に Fig. 3-2 の GPC チャートをポリマーとオリゴマーの 2 つのピークに波形分離を行い、それぞれのピーク面積比を算出した (Table 3-3)。この結果より、環状オリゴマーのピーク面積比は PhEO (12%)、MesEO (34%)、*t*BuXEO (58%) の順に高くなることがわかった。したがって、側鎖の高さが高くなるにつれ環状オリゴマーのピーク面積比が高くなることが分かった。

Table 3-3 Ratio of polymer and oligomer for Run 1-3

Run	monomer	Area ratio (%)	
		polymer	oligomer
1	PhEO	88	12
2	MesEO	66	34
3	<i>t</i> BuXEO	42	58

Scheme 3-4 に示すように、重合中成長末端を有する鎖状 4 量体(L+4)は成長反応が進行し成長末端を有する鎖状 5 量体(L+5)を形成するか、バックバイティング反応によりプロトン付加した環状 4 量体(C+4)を形成する。ここでは、どちらの反応が進行しやすいかについて生成熱(ΔH_f°)を用いて考察する。それぞれの ΔH_f° は Chem 3D Untra 8.0 に搭載の MOPAC 2000 を使用し、半経験的分子軌道法 (AM1) により計算した (Table 3-3)。また、L+4 と L+5 の生成熱の差 ($\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(L+5)$)、L+4 と C+4 の生成熱の差 ($\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(C+4)$) を算出した。この結果より、 $\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(L+5)$ はフェニル基の置換基が嵩高くなるにつれて小さな値を示した。したがって、フェニル基の置換基が嵩高くなるにつれて成長反応が進行しにくくなると考えられる。一方、 $\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(C+4)$ はフェニル基の置換基の嵩高さに関わらず同程度の値を示した。さらに、 $\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(C+4)$ と $\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(L+5)$ の比 ($[\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(C+4)] / [\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(L+5)]$) を算出した。また、Fig. 3-4 に $[\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(C+4)] / [\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(L+5)]$ と環状オリゴマーのピーク面積比の関係図を示す。この結果より、フェニル基の置換基が嵩高くなるにつれて、環状オリゴマーのピーク面積比と $[\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(C+4)] / [\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(L+5)]$ は高くなることが分かった。



Scheme 3-4

Table 3-4 Heat of formation of Run 1-3

Monomer	$\Delta H_f^\circ(L+4)$ (kcal/mol)	$\Delta H_f^\circ(L+5)$ (kcal/mol)	$\Delta H_f^\circ(C+4)$ (kcal/mol)	$\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(L+5)$ (kcal/mol)	$\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(C+4)$ (kcal/mol)	$[\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(C+4)] /$ $[\Delta H_f^\circ(L+4) - \Delta H_f^\circ(L+5)]$ (-)
PhEO	-31.73	-144.99	-85.55	113.26	53.82	0.48
MesEO	-104.11	-193.59	-164.91	89.48	60.80	0.68
tBuXEO	-142.61	-203.38	-201.85	60.77	59.24	0.97

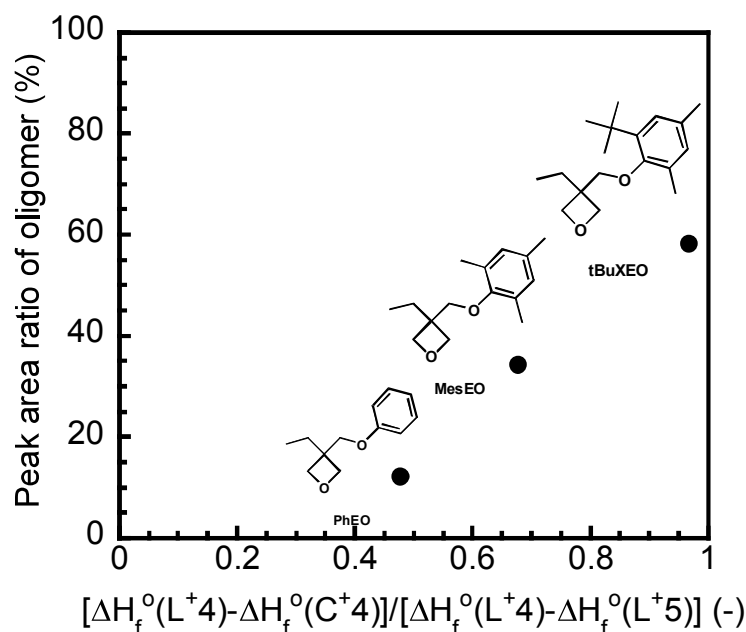


Fig. 3-4 Relationship diagram between peak area ratio of oligomer and $[\Delta H_f^0(L+4)-\Delta H_f^0(C+4)]/[\Delta H_f^0(L+4)-\Delta H_f^0(L+5)]$.

以上の結果より、オキセタン誘導体の側鎖にフェニル基を有する場合、フェニル基の置換基の高さは重合性に影響を与え、フェニル基の置換基が高くなるにつれ環状オリゴマーが生成しやすくなることが明らかとなった。

3.4 結論

本章では、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調査を行った。フェニル基の置換基が高くなるにつれて、反応速度定数は小さな値を示すことがわかった。これは、側鎖同士の立体障害により重合が阻害されているためと考えられる。重合停止時の GPC チャートよりポリマーのみならずオリゴマー領域に鋭いピークが観測された。TOF-MS 測定の結果、このピークは主に環状 3 量体及び環状 4 量体由来であると考えられる。また、ポリマーと環状オリゴマーの割合を GPC チャートより算出したところ、フェニル基の置換基が高くなるにつれて環状オリゴマーの割合が高くなることがわかった。成長反応とバックバイティング反応のどちらが進行しやすいかについて調査を行うため、生成熱を用いて考察したところ、フェニル基の置換基が高くなるにつれてバックバイティング反応が起こりやすくなることが明らかになった。本章で重合したオキセタン誘導体は 3 つと少なく、さらに高い置換基を有するフェニル基を側鎖にもつオキセタン誘導体や 1 つあるいは 2 つメチル基を有するフェニル基を側鎖にもつオキセタン誘導体の重合を行い、比較検討を行う必要がある。

3.5 参考文献

- [1] 山田文一郎, 高分子技術レポート 2 (2012) 1.

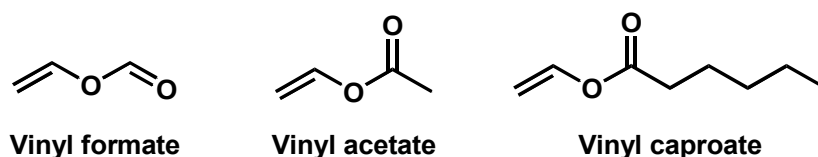
- [2] 日本化学会編, *化学総説 精密重合*, 学会出版センター **18** (1993).
- [3] 岡本佳男, 八島栄次, *有機合成化学協会誌* **45** (1987) (8) 792.
- [4] 福原吏奈, 箕輪淳, 小杉健一郎, 山本祥正, 石井宏幸, 河原成元, *高分子論文集* **72** (2015) (1)
- 22.

第4章 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

4.1 緒言

アルキル基は C_nH_{2n+1} で表される置換基であり自己組織化単分子膜(SAM: Self Assembled Monolayer)、液晶の末端基、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用のカラム(ODS カラム)など様々な分野で応用されている。さらにアルキル基はその長さを変化させることで物性や構造に影響を与えることが知られている。SAM においては、アルキル基の長さを変化させることで正確に膜厚を制御することができることが報告されており、メチレンユニット($-CH_2-$)数が一つ増加すると、約 1.3 Å 膜厚が増加する[1]。液晶においては、末端基のアルキル基の長さが短いとネマチック相、長くなるとスメクチック相をとり易いことが知られている[2]。

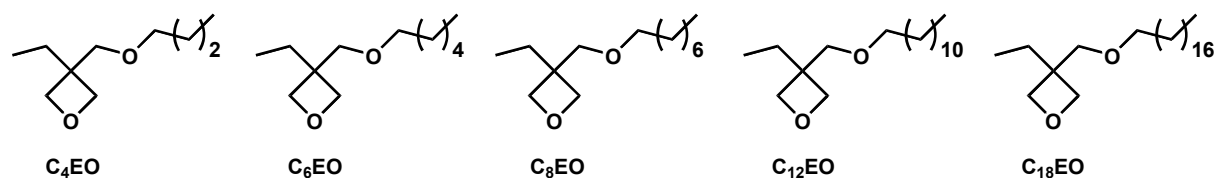
重合においてもモノマー側鎖のアルキル基の長さが影響を与えることはよく知られている。一般的にその長さが長くなるほど重合速度は小さくなるとされている[3]。例えば、ビニルエステルの重合では、その重合速度はギ酸ビニル > 酢酸ビニル > カプロン酸ビニルの順となる[4] (Scheme 4-1)。



Scheme 4-1

また、モノマー側鎖のアルキル基の長さは乳化共重合のモノマー反応性比にも影響を与えると報告されている[5]。この報告によると塩化ビニル(M_1)と脂肪酸ビニル(M_2)の共重合において、脂肪酸ビニルのアルキル基が長くなるほど r_1 が大きくなり共重合性は著しく低下するとされている。この原因は長鎖アルキル基を有するビニルモノマーは水溶性が低く、水中の拡散が少ないためと考えられている。また、モノマー側鎖のアルキル基の長さは生成するポリマーの立体構造にも影響を与えると報告されている。Masuda らによると、長さの異なる側鎖を有するモノマーでポリアセチレンを合成する際、側鎖が短すぎると主鎖周辺の立体障害が大きくなり、長すぎるとランダムコイルが優先することによりらせん方向性が低下すると報告されている[6]。しかしながら、オキセタンの側鎖のアルキル基の長さが重合挙動に与える影響については我々の知る限り報告例が少なく非常に興味深い。

本研究では、アルキル基の長さの異なる側鎖(ブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタドデシル基)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った。Scheme 4-2 にこれらオキセタン誘導体の構造を示す。



Scheme 4-2

4.2 実験

4.2.1 試薬

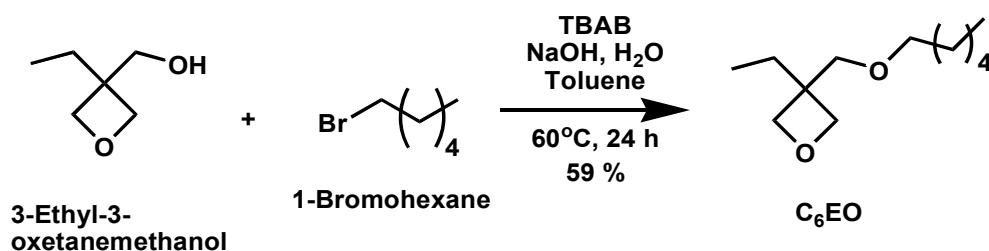
重合溶媒として用いたクロロホルムは硫酸で洗浄し、水で洗浄した後、蒸留しモレキュラーシーブスで脱水したものを使用した。重合溶媒で用いた 2-ブタノン、1,2-ジクロロエタン、トルエンは蒸留しモレキュラーシーブスで脱水したものを使用した。その他の試薬は記載のない限りそのまま使用した。

4.2.2 合成

4.2.2.1 C₄EO の合成

C₄EO は第 2 章を参考に合成した。

4.2.2.2 3-Ethyl-3-[(hexyloxy) methyl] oxetane (C₆EO) の合成



1000 mL のナスフラスコに 3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタンを 5.70 mL (0.05 mol)、1-ブロモヘキサンを 6.96 mL (0.05 mol)、トルエンを 250 mL、40 wt% NaOHaq を 250 mL 加えた。ここに、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)を 1.62 g (0.005 mol)加え、60°C で激しく攪拌しながら 1 日間還流した。室温まで冷却後、イオン交換水を加え、分液漏斗を用いて有機層を分取した。この有機層をさらにイオン交換水(150 mL×3回)で洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で脱水した。脱水後、MgSO₄を濾別した後、エバポレーターを用いて溶媒除去を行った。得られた残渣を減圧蒸留(100 °C/ 1 mmHg)により精製し、無色の液体を得た。収量 5.90 g (29 mmol) 収率 59 %

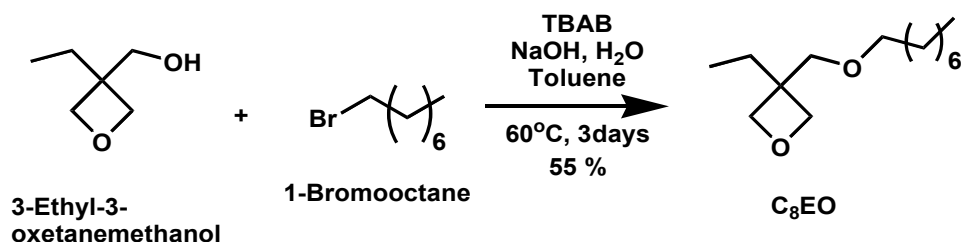
IR (KBr, cm⁻¹): 546, 1114 (CH₂-O-CH₂), 985 (ring's C-O-C), 730, 788, 828, 1378, 1458, 2863, 2935 (CH₃, CH₂CH₃, -CH₂-).

¹H NMR(CDCl₃): δ= 0.85~ 0.93 (m, 6H, -C-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃), 1.24~ 1.38 (m, 6H, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 1.57 (quin, 2H, J= 6.71 Hz, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 1.74 (q,

2H, $J = 7.32$ Hz, -C-CH₂-CH₃), 3.45 (t, 2H, $J = 6.71$ Hz, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 3.52 (s, 2H, -C-CH₂-O-), 4.39 (dd, 4H, $J = 6.10$ Hz, -CH₂-O-CH₂-C).

¹³C NMR(CDCl₃): $\delta = 8.17$ (-C-CH₂-CH₃), 14.09 (-CH₂-CH₂-CH₃), 22.59 (-CH₂-CH₂-CH₃), 26.70 (-C-CH₂-CH₃), 29.19 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.46 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.62 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 43.37 (CH₃-CH₂-C-), 71.61 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 73.32 (-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 78.62 (-O-CH₂-C-CH₂-)

4.2.2.3 3-Ethyl-3-[(octyloxy) methyl] oxetane (C₈EO)の合成



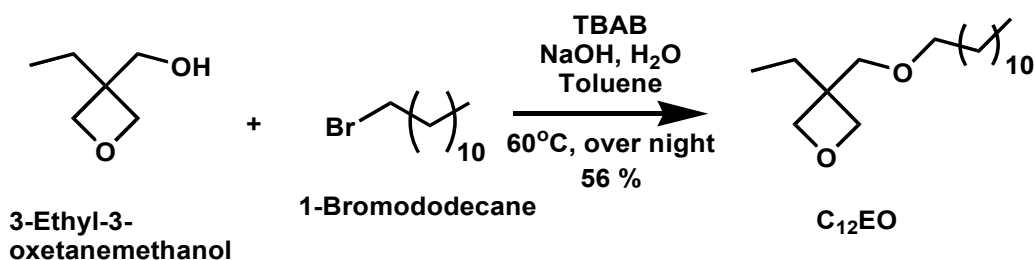
1000 mL のナスフラスコに 3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキシタンを 5.70 mL (0.05 mol)、1-ブromoオクタンを 8.64 mL (0.05 mol)、トルエンを 200 mL、40 wt% NaOH aq を 200 mL 加えた。ここにテトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) を 1.62 g (0.005 mol) 加え、60°C で激しく攪拌しながら 3 日間還流した。室温まで冷却後、ここにイオン交換水 (100 mL) を加え、分液漏斗を用いて有機層を分取した。この有機層をさらにイオン交換水 (150 mL × 3 回) で洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウム (MgSO₄) で脱水した。脱水後、MgSO₄ を濾別した後、エバポレーターを用いて溶媒除去を行った。得られた残渣を展開溶媒 (シリカゲル/酢酸エチル:ヘキサン = 1:15, R_f = 0.31) を用いてカラムクロマトグラフィーにより粗精製をした。さらに得られた残渣を減圧蒸留 (83 °C / 1 mmHg) により精製し、無色の液体を得た。収量 6.28 g (28 mmol) 収率 55 % 融点 38 °C

IR (KBr, cm⁻¹): 1116, 1144 (CH₂-O-CH₂), 987 (ring's C-O-C), 718, 786, 828, 887, 1376, 1455, 2868, 2930 (CH₃, CH₂CH₃, -CH₂-).

¹H NMR(CDCl₃): $\delta = 0.85 \sim 0.93$ (m, 6H, -C-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃), 1.22~1.37 (m, 10H, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 1.57 (quin, 2H, $J = 6.71$ Hz, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 1.74 (q, 2H, $J = 7.32$ Hz, -C-CH₂-CH₃), 3.44 (t, 2H, $J = 6.71$ Hz, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₃), 3.52 (s, 2H, -C-CH₂-O-), 4.38 (dd, 4H, $J = 6.10$ Hz, -CH₂-O-CH₂-C).

¹³C NMR(CDCl₃): $\delta = 8.19$ (-C-CH₂-CH₃), 14.06 (-CH₂-CH₂-CH₃), 22.62 (-CH₂-CH₂-CH₃), 26.10 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 26.70 (-C-CH₂-CH₃), 29.25 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.38 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.50 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.80 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 43.37 (CH₃-CH₂-C-), 71.61 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 73.32 (-C-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 78.61 (-CH₂-O-CH₂-C)

4.2.2.4 3-Ethyl-3-[(dodecyloxy) methyl] oxetane (C₁₂EO)の合成



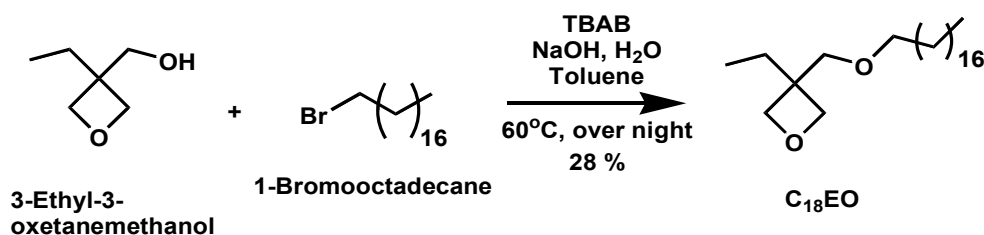
1000 mL のナスフラスコに 3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタンを 11.40 mL (0.1 mol)、1- ブロモドデカンを 23.96 mL (0.1 mol)、トルエンを 200 mL、40 wt% NaOHaq を 200 mL 加えた。ここにテトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB) 3.22 g (0.01 mol)を加え、60°C で激しく攪拌しながら一晩還流した。室温まで冷却後、イオン交換水(200 mL)を加え、分液漏斗を用いて有機層を分取した。この有機層をさらにイオン交換水(200 mL×3回)で洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で脱水した。脱水後、MgSO₄を濾別した後、エバポレーターを用いて溶媒除去を行った。得られた残渣を展開溶媒(シリカゲル/ 酢酸エチル: ヘキサン= 1: 20, R_F= 0.27)を用いてカラムクロマトグラフィーにより粗精製し、無色の液体を得た。収量 15.28 g (54 mmol) 収率 56 % 融点 1 °C

IR (KBr, cm⁻¹): 1038, 1117 (CH₂-O-CH₂), 985 (ring's C-O-C), 727 788, 1275, 1379, 1458, 2857, 2930 (CH₃, CH₂CH₃, -CH₂-).

¹H NMR(CDCl₃): δ= 0.86~ 0.91 (m, 6H, -C-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃), 1.21~ 1.36 (m, 18H, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1.57 (quin, 2H, J= 6.71 Hz, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 1.74 (q, 2H, J= 7.32 Hz, -C-CH₂-CH₃), 3.45 (t, 2H, J= 6.71 Hz, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₃), 3.52 (s, 2H, -C-CH₂-O-), 4.39 (dd, 4H, J= 6.10 Hz, -CH₂-O-CH₂-C).

¹³C NMR(CDCl₃): δ= 8.16 (-C-CH₂-CH₃), 14.09 (-CH₂-CH₂-CH₃), 22.66 (-CH₂-CH₂-CH₃), 26.10 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-), 26.70 (-C-CH₂-CH₃), 29.51 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-CH₂-CH₃, -O-CH₂-CH₂-CH₂-), 31.89 (-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-CH₂-CH₃), 43.37 (CH₃-CH₂-C-), 71.62 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-), 73.33 (-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-), 78.61 (-CH₂-O-CH₂-C)

4.2.2.5 3-Ethyl-3-[(octadecyloxy) methyl] oxetane (C₁₈EO)の合成



1000 mL のナスフラスコに 3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタンを 3.42 mL (0.03 mol)、1- ブロモオクタデカンを 10.00 mL (0.03 mol)、トルエンを 250 mL、40 wt% NaOHaq を 250 mL

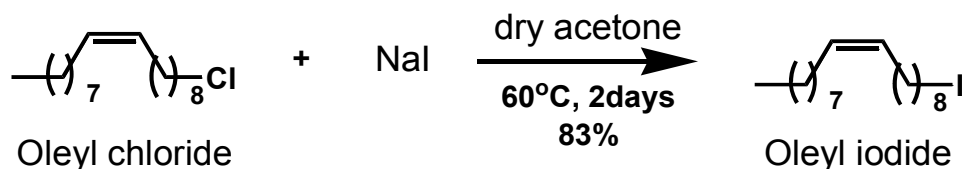
加えた。ここにテトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB) 3.22 g (0.003 mol)を加え、60 °Cで激しく攪拌しながら一晩還流した。室温まで冷却後、イオン交換水(150 mL)を加え、分液漏斗を用いて有機層を分取した。この有機層はさらにイオン交換水(200 mL×3回)で洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で脱水した。脱水後、MgSO₄を濾別した後、エバポレーターを用いて溶媒除去をした。得られた残渣を展開溶媒(シリカゲル/ 酢酸エチル: ヘキサン= 1: 12, R_f= 0.29)を用いてカラムクロマトグラフィーにより粗精製をした。さらに得られた残渣を減圧蒸留(200 °C/ 1 mmHg)により精製し、白色の固体を得た。収量 3.11 g (8.4 mmol) 収率 28 % 融点 29°C

IR (KBr, cm⁻¹):1041, 1117 (CH₂-O-CH₂), 982 (ring's C-O-C), 720, 782, 827 1272, 1377, 1458, 2857, 2930 (CH₃, CH₂CH₃, -CH₂).

¹H NMR(CDCl₃): δ= 0.85~0.90 (m, 6H, -C-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃), 1.22~1.36 (m, 30H, -CH₂-CH₂-(CH₂)₁₅-CH₃), 1.57 (quin, 2H, J= 6.71 Hz, -CH₂-CH₂-(CH₂)₁₅-CH₃), 1.74 (q, 2H, J= 7.32 Hz, -C-CH₂-CH₃), 3.45 (t, 2H, J= 6.71 Hz, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₅-CH₃), 3.53 (s, 2H, -C-CH₂-O-), 4.38 (dd, 4H, J= 6.10 Hz, -CH₂-O-CH₂-C).

¹³C NMR(CDCl₃): δ= 8.18 (-C-CH₂-CH₃), 14.10 (-CH₂-CH₂-CH₃), 22.67 (-CH₂-CH₂-CH₃), 26.12 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-), 26.71 (-C-CH₂-CH₃), 29.52 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₂-CH₂-CH₂-CH₃, -O-CH₂-CH₂-CH₂-), 31.91 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 43.39 (CH₃-CH₂-C-), 71.63 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₂-), 73.34 (-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₁₂-), 78.63 (-CH₂-O-CH₂-C).

4.2.2.6 Oleyl iodide の合成



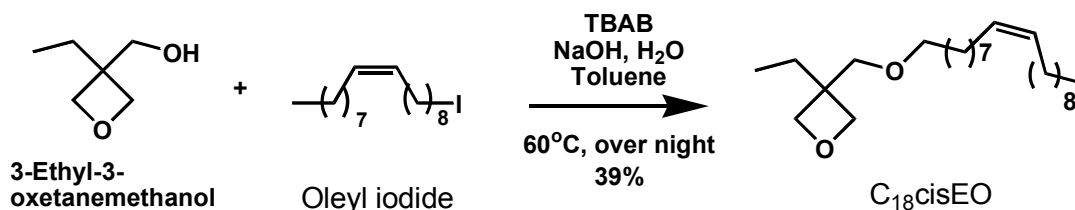
300 mLの三口フラスコにヨウ素化ナトリウム(NaI)を9.00 g (0.06 mol)加えた。さらに、Ar置換しながらモレキュラーシーブスにより脱水したアセトン(100 mL)、オレイルクロリドを9.90 mL (0.03 mol)加え、60°Cで攪拌しながらAr雰囲気下で2日間還流した。室温まで冷却後、三口フラスコ内の溶液をろ過した後、エバポレーターで溶媒を除去した。次に、分液漏斗を用いてヘキサン(50 mL)とイオン交換水(100 mL×3回)で洗浄を行った。洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で脱水した。脱水後、MgSO₄を濾別し、エバポレーターを用いて溶媒を除去した。収量 9.52 g (25 mmol) 収率 83 %

IR (KBr, cm⁻¹): 510, 720, 963, 1457, 2582, 2926 (CH₃, CH₂CH₃, -CH₂-), 721, 850, 3002 (-HC=CH-(cis)), 1182, 1228 (CH₂-I).

¹H NMR(CDCl₃): δ= 0.88 (t, 3H, J= 6.71 Hz, -CH₃), 1.23~1.35 (m, 22H, -(CH₂)₅-CH₂-HC=CH-CH₂-(CH₂)₆-), 1.82 (quin, 2H, J= 7.32 Hz, -CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-HC=CH-CH₂-

(CH₂)₆-), 2.01 (m, 4H, -CH₂-HC=CH-CH₂-), 3.19 (t, 2H, *J* = 7.32 Hz, I-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-), 5.35 (m, 2H, -HC=CH-).

4.2.2.7 3-Ethyl-3-[(octadecyloxy(9, z)) methyl] oxetane (C₁₈cisEO)の合成



500 mL のナスフラスコに 3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタンを 1.48 mL (0.013 mol)、オレイルヨードを 4.37 mL (0.013 mol)、トルエンを 100 mL、40 wt% NaOHaq を 100 mL 加えた。ここにテトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB) 0.419 g (0.0013 mol)を加え、60°C で激しく攪拌しながら一晩還流した。室温まで冷却後、イオン交換水(100 mL)を加え、有機層を分取した。さらにこの有機層をイオン交換水(150 mL×3 回)で洗浄後、さらに飽和食塩水(150 mL×3 回)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で脱水した。脱水後、MgSO₄を濾別した後、エバポレーターを用いて溶媒除去を行った。さらに、得られた残渣を展開溶媒(シリカゲル/ 酢酸エチル: ヘキサン= 1: 15, R_f= 0.30)でカラムクロマトグラフィーを行い、無色の液体を得た。
 収量 1.87 g 収率 39% 融点 -20 °C

IR (KBr, cm⁻¹): 1040, 1119 (CH₂-O-CH₂), 983 (ring's C-O-C), 719, 824, 3001 (-HC=CH-(cis)), 727 786, 831, 882, 1376, 1460, 2851, 2925 (CH₃, CH₂CH₃, -CH₂-).

¹H NMR(CDCl₃): δ = 0.86~0.91 (m, 6H, -C-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃), 1.21~1.36 (m, 22H, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-CH=CH-CH₂-(CH₂)₆-CH₃), 1.57 (quin, 2H, *J* = 6.71 Hz, -O-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-), 1.75 (q, 2H, *J* = 7.32 Hz, -C-CH₂-CH₃), 2.02 (m, 4H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 3.52 (s, 2H, -C-CH₂-O-), 4.39 (dd, 4H, *J* = 6.10 Hz, -CH₂-O-CH₂-C), 5.34 (m, 2H, -CH=CH-).

¹³C NMR(CDCl₃): δ = 8.18 (-C-CH₂-CH₃), 14.09 (-CH₂-CH₂-CH₃), 22.67 (-CH₂-CH₂-CH₃), 26.11(-O-CH₂-CH₂-CH₂-), 26.71(-C-CH₂-CH₃), 27.18(-CH₂-CH=CH-CH₂-), 29.41 (-CH₂)₄-CH₂-CH=CH-CH₂-(CH₂)₄-), 31.89 (-CH₂-CH₂-CH₃), 32.59 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₄-), 43.38 (CH₃-CH₂-C-), 71.62 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₄-), 73.35(-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-(CH₂)₄-), 78.62 (-CH₂-O-CH₂-C), 129.91 (-CH=CH-).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 367.3576 Calcd for C₂₄H₄₇O₂ m/z 367.3576.

4.2.3 重合

重合は 3 方コックを取り付けたナスフラスコを用い、重合および溶液調製ともに乾燥アルゴン雰囲気下で行った。また、重合中は各時間毎に所定量の反応液を取り出し、1M NaOH/4M NaCl 水溶液で重合を停止させた。

4.2.4 測定条件

ポリマーの分子量と分子量分布の測定はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作製した検量線を基に算出した。カラムは Shodex GPC LF-804[昭和電気(株)]、ガードカラムは Shodex GPC LF-G[昭和電気(株)]、示差屈折計に RID-10A[島津製作所(株)]を取り付けた LC-10ADVP[島津製作所(株)]を用いて、溶媒にテトラヒドロフラン、流速 1.0 mL/min、30°Cで測定した。核磁気共鳴(NMR)測定は、核磁気共鳴測定装置に JNM-LA500[日本電子(株)]を使用した。内部基準にテトラメチルシラン(TMS)、溶媒にクロロホルム-d を用いて、室温で測定した。IR スペクトルは IR Prestige21[島津製作所(株)]を用い、KBr 法によって測定した。MS スペクトルは LCT Premier XE[Waters]を用い測定した。融点は DSC3100S[ブルカーAXS(株)]を用いて、-120~100°Cの温度範囲で、昇温速度 10°C/min で測定を行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 アルキル基の長さが異なるオキセタン誘導体のカチオン開環重合挙動

Table 4-1 に各モノマー(C₄EO(Run 1), C₆EO(Run 2), C₈EO(Run 3), C₁₂EO(Run 4), C₁₈EO(Run 5))の重合条件、転化率、ポリマーとオリゴマーの M_n 、 M_w/M_n 、 k をそれぞれ示す。重合は開始剤に BF₃Et₂O(10mol%)、溶媒にクロロホルム([M]₀ = 0.85 M)を用いてアルゴン雰囲気下、40°Cにて行った。転化率は反応中にサンプリングして ¹H NMR 測定を行い、求めたモノマーの消費率から算出した。Fig. 4-1 に Run 1-5 のモノマーの転化率の経時変化を示す。この結果よりモノマーの転化率は重合初期では線形的に増加し重合時間が経過するにつれ一定の値を示すことがわかった。文献[7]を参考にこの重合初期で見られる直線の傾きから k を算出した。この結果より k は C₄EO(1.30) > C₆EO(0.17) > C₈EO(0.067) > C₁₂EO(0.03) = C₁₈EO(0.03)の順に低くなり、モノマーの側鎖のアルキル基が長くなるほど k は低い値となることがわかった。これは、モノマーの側鎖のアルキル基が長くなるほど重合時立体障害により重合が阻害されるためと考えられる。

Table 4-1 Cationic polymerization of oxetane derivative monomers

Run	Monomer	Time	Conv. ^(a)	polymer ^(b)		oligomer ^(b)		k
				M_n	M_w/M_n	M_n	M_w/M_n	
		(h)	[%]					[L s ⁻¹ mol ⁻¹]
1	C ₄ EO	4	99	7000	2.39	700	1.04	1.30
2	C ₆ EO	4	99	10500	1.62	900	1.09	0.17
3	C ₈ EO	4	95	17000	1.30	900	1.10	0.067
4	C ₁₂ EO	4	92	12000	1.40	1200	1.04	0.030
5	C ₁₈ EO	6	96	10000	1.02	2800	1.04	0.030

Polymerization of oxetane derivative monomers with BF₃Et₂O (10 mol%) in CHCl₃ (0.85 M) at 40 °C in Ar. a) Estimated by ¹H NMR (solvent CDCl₃). b) Estimated by GPC (solvent THF).

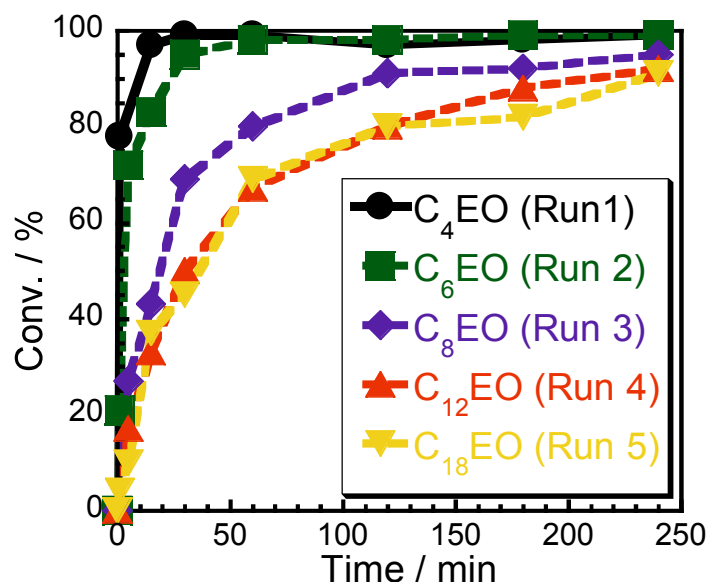


Fig. 4-1 Time conversion curves of Run 1-5.

Fig. 4-2 に各モノマー(C₄EO(Run 1), C₆EO(Run 2), C₈EO(Run 3), C₁₂EO(Run 4), C₁₈EO(Run 5))の重合停止時の GPC チャートを示す。この結果より、すべてのモノマーにおいて高分子領域にブロードなピークがみられるだけでなくオリゴマー領域に鋭いピークが観測された。

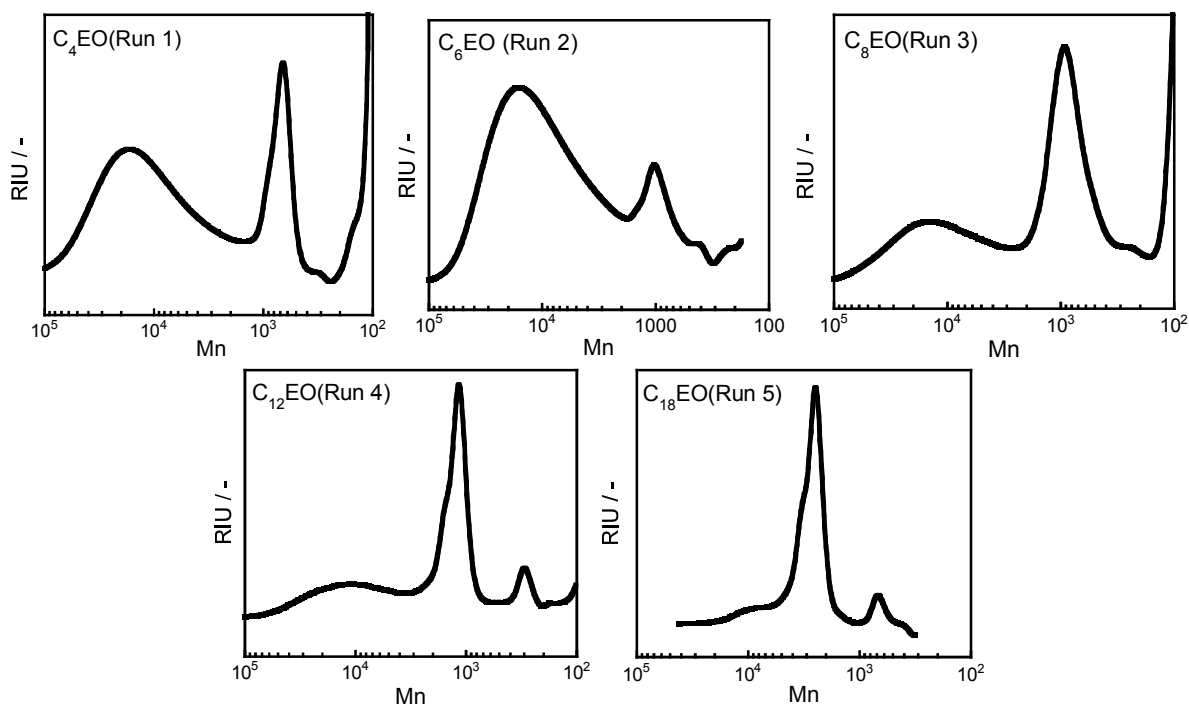


Fig. 4-2 GPC charts of Run 1-5.

Fig. 4-2 の GPC チャートで見られるオリゴマー領域の鋭いピークを同定するため TOF-MS 測定により構造解析を行った。Fig. 4-3 に Run 5(C₁₈EO)の重合停止時の TOF-MS 測定結果を示す。この結果より、環状 3 量体(HRMS (ESI⁺ M+H) m/z 1106.1006 Calcd for C₇₂H₁₄₅O₆ m/z 1106.1041)と環状 4 量体(HRMS (ESI⁺ M+NH₄) m/z 1491.5010 Calcd for C₉₆H₁₉₆NO₈ m/z

1491.4961)に帰属されるピークが主に観測された。Run 1～Run 4においても同様に環状3量体と環状4量体に帰属されるピークが主に観測された。これらの結果より Fig. 4-2 の GPC チャートで観測されたオリゴマー領域の鋭いピークは主に環状3量体及び環状4量体であると考えられる。

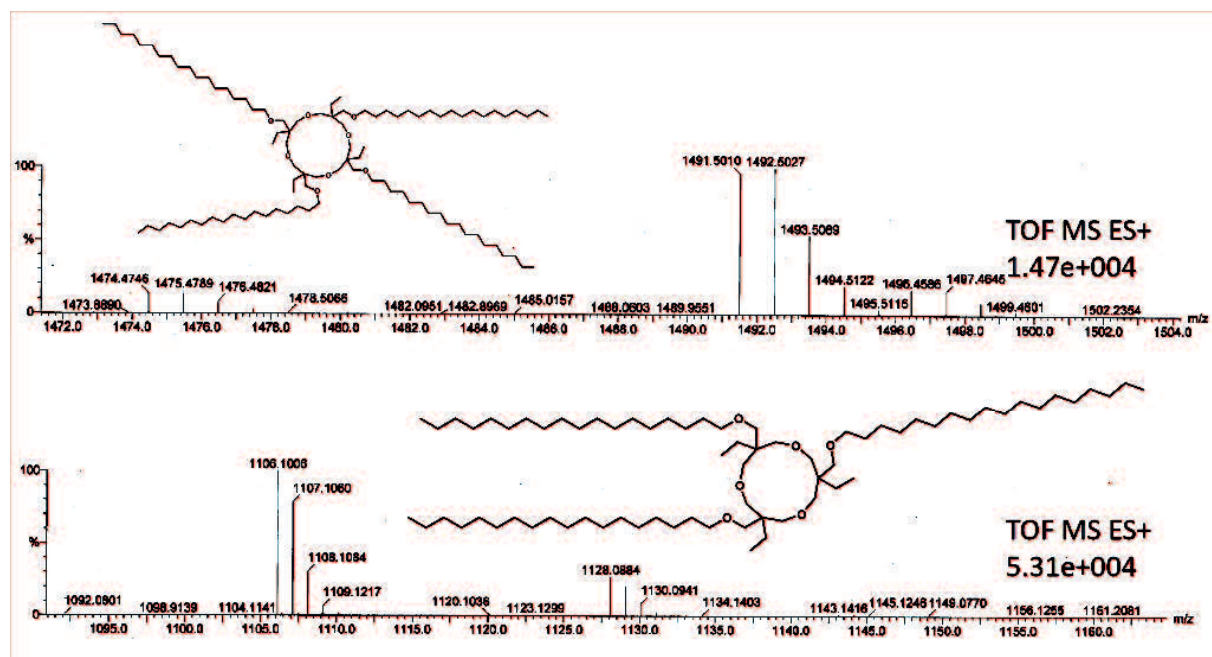


Fig. 4-3 TOF-MS spectra of Run 5.

次に Fig. 4-2 の GPC チャートをポリマーと環状オリゴマーの2つのピークに波形分離を行い、それぞれのピーク面積比を算出した(Table 4-2)。環状オリゴマーのピーク面積比は C₆EO(17%) < C₄EO(24%) < C₈EO(59%) < C₁₂EO(63%) < C₁₈EO(87%)の順に高くなった。この結果より、C₆EO では C₄EO よりもわずかに環状オリゴマーの面積比が小さくなるものの、概ねモノマー側鎖のアルキル基が長くなるほど環状オリゴマーの面積比が高い値を示す傾向となった。


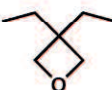
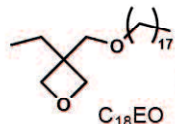
Table 4-2 Peak area ratio of polymer and oligomer for Run 1-5

Run	monomer	Peak area ratio (%)	
		polymer	oligomer
1	C ₄ EO	76	24
2	C ₆ EO	83	17
3	C ₈ EO	41	59
4	C ₁₂ EO	37	63
5	C ₁₈ EO	13	87

Table 4-3 に過去に報告されているオキセタン誘導体の重合条件と環状オリゴマーの生成比を示す[8, 9]。これらの報告によると 3,3-ジメチルオキセタンを重合させた場合の環状オリゴマーの

生成比は 12%、3,3-ジエチルオキシタンを重合させた場合の環状オリゴマーの生成比は 17%とある。したがって今回重合した C₁₈EO は環状オリゴマーの生成比が 87%と非常に高い値であることがわかった。

Table 4-3 The cyclic oligomer ratio of 3,3-dimethyloxetane and 3,3-diethyloxetane.

monomer	initiator	$[I]_0$ (M)	solvent	$[M]_0$ (M)	Temp. (°C)	Polymer (%)	Oligomer (%)
	* BF ₃ Et ₂ O	0.0075	CH ₂ Cl ₂	0.95	20	88	12
	** Et ₃ OBF ₄	0.01	CH ₂ Cl ₂	0.85	35	83	17
 C ₁₈ EO	BF ₃ Et ₂ O	0.085	CHCl ₃	0.85	40	13	87

*Marc Bucquoye et al., *Makromol. Chem.*, **179**, 1681-1688 (1978).

M.R. Bucquoye et al., *Polymer Bulletin*, **2, 707-712 (1980).

4.3.2 側鎖のアルキル基の長さが環状オリゴマーの生成に与える原因

次に、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原因について考察する。

a) 側鎖の Van der Waals 力と環状オリゴマーの生成量の関係

一般的に、鎖状アルカンは炭素数が増えるほどファンデルワールス力が強くなると考えられている。鎖状アルカンの 2 量体の相互作用エネルギーは Tsuzuki らにより報告されている[10]。ここでの相互作用エネルギーは本論文では Van der Waals 力とする。この報告によると、鎖状アルカンの 2 量体の Van der Waals 力と鎖状アルカンの炭素数は式(1)の関係であるとされている。

$$Y=0.6552-0.91762X \quad (R=0.99931) \cdots \cdots (1)$$

ここで Y は鎖状アルカンの 2 量体の Van der Waals 力(kcal/mol)、X は鎖状アルカンの炭素数である。ブタン、ヘキサン、オクタン、ドデカン、オクタデカンの 2 量体の Van der Waals 力を式(1)により算出し、単位を kJ/mol に変換した(Table 4-4)。この結果より、炭素数が増加するにつれて Van der Waals 力は高くなることが分かった。オクタデカンの Van der Waals 力は-66.4 kJ/mol となり、水の水素結合同約-21 kJ/mol[11, 12]の約 3 倍と比較的強いことがわかる。

Table 4-4 Van der Waals force of *n*-alkane

alkane	monomer	Van der Waals force (kJ/mol)
Butane	C ₄ H ₁₀	-12.6
Hexane	C ₆ H ₁₄	-20.6
Octane	C ₈ H ₁₈	-28.4
Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	-43.3
Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	-66.4

Fig. 4-4 に鎖状アルカンにおける Van der Waals 力と融点の関係図を示す。この結果より、Van der Waals 力が高くなるにつれて融点も高くなり、両者は密接に関係していることがわかる。

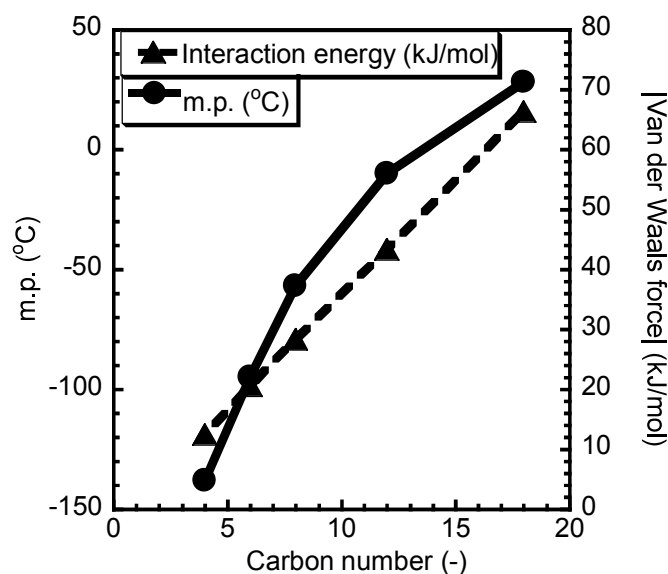
Fig. 4-4 Relationship diagram between melting point and Van der Waals force of *n*-alkane.

Fig. 4-5 に DSC 測定により決定した側鎖にアルキル基を有するオキセタン誘導体の融点を示す。C₄EO と C₆EO では融点は観測されなかった。このことから C₄EO と C₆EO は結晶化しにくく、融点は C₈EO よりもさらに低いと考えられる。この結果より、融点は C₈EO(-38 °C) < C₁₂EO(1 °C) < C₁₈EO(29 °C)の順に高くなることがわかった。このことから、側鎖にアルキル基を有するオキセタン誘導体においてもアルキル鎖が長くなるにつれて融点は高くなることがわかった。したがって、側鎖にアルキル基を有するオキセタン誘導体においてもアルキル鎖が長くなるにつれて Van der Waals 力が強くなると考えられる。

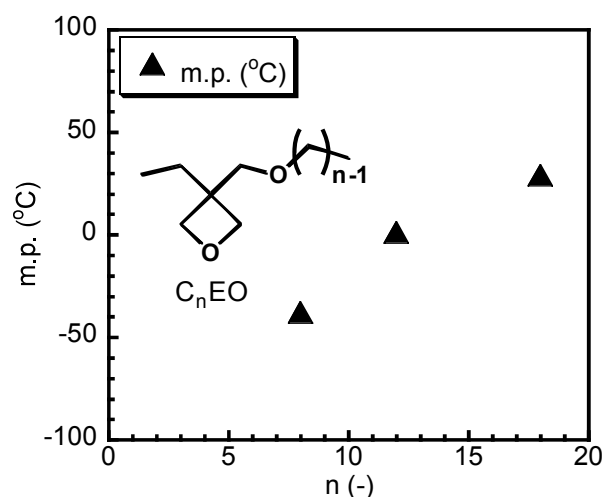


Fig. 4-5 m.p. of oxetane monomers.

Fig. 4-6 に側鎖にアルキル基を有するオキセタン誘導体の融点と GPC チャートから算出した環状オリゴマーの面積比の関係図を示す。この結果より、側鎖のアルキル基の長さが長くなるにつれてモノマーの融点と環状オリゴマーの面積比が共に高くなることがわかった。したがって、側鎖にアルキル基を有するオキセタン誘導体の Van der Waals 力が高くなるにつれて環状オリゴマーの面積比が高くなると考えられる。以上のことから、オキセタン誘導体の側鎖のアルキル鎖が長いほど Van der Waals 力は強く作用し、重合中大きな影響を与えていると考えられる。

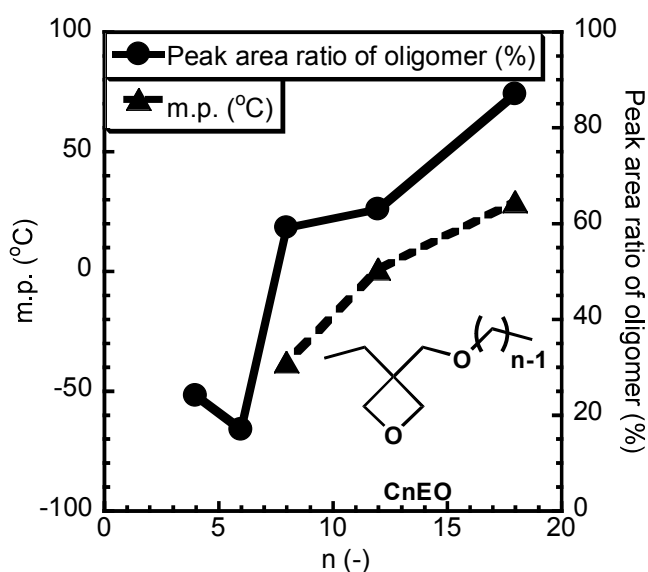


Fig. 4-6 Relationship diagram between melting point of monomers and peak area ratio of oligomer.

b) 側鎖の長さが同じで立体構造の異なるオキセタン誘導体の重合

側鎖同士の Van der Waals 力が環状オリゴマーの生成しやすさの原因であるかについて確認を行うため、長さは同じで 9 位が二重結合の側鎖を有する C₁₈cisEO を新たに合成し、重合した。一般的に飽和アルカンは不飽和アルカンよりも融点が高く、Van der Waals 力が強いと考えられている。アルキル基の炭素数が 18 の場合だと、オクタデカンの融点は 28 °C、cis-9-オクタデセ

ンの融点は-30 °C[13]であり、オクタデカンの方が Van der Waals 力が強いことがわかる。したがって、C₁₈EO と C₁₈cisEO を重合した場合、飽和アルカンを有する C₁₈EO の方が側鎖同士の Van der Waals 力が強く働き環状オリゴマーが生成しやすいと予想される。

Table 4-5 に C₁₈EO(Run 5)と C₁₈cisEO(Run 6)の重合条件、転化率、ポリマーとオリゴマーの M_n 、 M_w/M_n 、 k を示す。この結果より、 k は C₁₈EO(0.03 Ls⁻¹mol⁻¹)、C₁₈cisEO(0.04 Ls⁻¹mol⁻¹)であり、両者は同程度の値を示した。このことから C₁₈EO と C₁₈cisEO の重合性は同程度であると考えられる。

Table 4-5 Polymerization of C₁₈EO and C₁₈cisEO

Run	Monomer	Time [h]	Conv. ^(a) [%]	polymer ^(b)		oligomer ^(b)		k [L s ⁻¹ mol ⁻¹]
				M_n	M_w/M_n	M_n	M_w/M_n	
5	C ₁₈ EO	6	91	10000	1.40	2800	1.04	0.030
6	C ₁₈ cisEO	24	99	9300	1.05	1200	1.09	0.04

Polymerization with BF₃Et₂O (10 mol%) in Chloroform ([M]₀=0.85 M) at 40 °C in Ar.

(a) Estimated by ¹H NMR (solvent CDCl₃). (b) Estimated by GPC (solvent THF).

Fig. 4-7 に C₁₈EO(Run 5)と C₁₈cisEO(Run 6)の重合停止時の GPC チャートを示す。この結果より、C₁₈cisEO においても高分子領域にブロードなピークがみられるだけでなくオリゴマー領域に鋭いピークが観測された。この鋭いピークも TOF-MS 測定より主に環状 3 量体(HRMS(ESI+ M+H) m/z 1100.0597 Calcd for C₇₂H₁₃₉O₆ m/z 1100.0572)及び環状 4 量体(HRMS(ESI+ M+NH₄) m/z 1483.4402 Calcd for C₉₆H₁₈₈NO₈ m/z 1483.4335)であることがわかった。次に Fig. 4-7 の GPC チャートをポリマーと環状オリゴマーの 2 つのピークに波形分離を行い、それぞれのピーク面積比を算出した。その結果を Table 4-6 に示す。この結果より、環状オリゴマーの生成比は C₁₈EO(87%) > C₁₈cisEO(51%)となり、C₁₈EO の方が多くの環状オリゴマーを生成していることがわかった。これは C₁₈EO(29 °C)の方が C₁₈cisEO(-20 °C)よりも融点が高く、側鎖同士の Van der Waals 力が強いと考えられる。

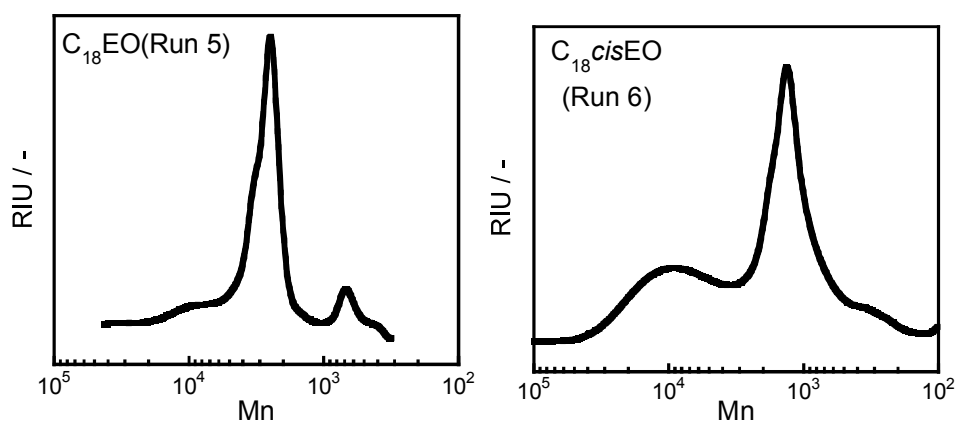


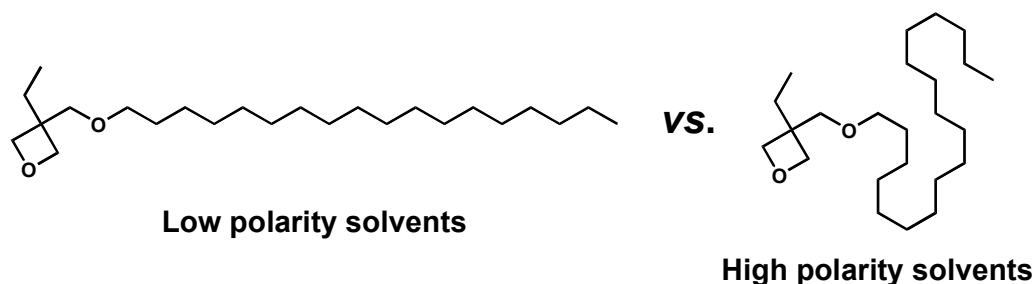
Fig. 4-7 GPC charts of Run 5 and Run 6.

Table 4-6 Peak area ratio of polymer and oligomer for Run 5 and Run 6

Run	monomer	Area ratio (%)	
		polymer	oligomer
5	C ₁₈ EO	13	87
6	C ₁₈ <i>cis</i> EO	49	51

c)各重合溶媒種での C₁₈EO の重合

さらに側鎖同士の Van der Waals 力が環状オリゴマーの生成しやすさの原因であるかについて確認を行うため、C₁₈EO における重合溶媒種を変化させ重合を行った。低極性溶媒中では長鎖アルキル基は溶媒との親和性が高いため接触面積が大きくなる構造をとると考えられている。一方の高極性溶媒中では長鎖アルキル基は溶媒との親和性が低いため接触面積が小さくなる構造をとると考えられている(Scheme 4-3)。したがって、C₁₈EO の重合においては、低極性溶媒中の方が側鎖のオクタデシル基が直線状となるため、側鎖同士の Van der Waals 力が強く働き、環状オリゴマーを多く生成すると予想される。



Scheme 4-3

Table 4-7(a)(b)に各重合溶媒種(トルエン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、2-ブタノン)における C₁₈EO の重合条件、転化率、ポリマーとオリゴマーの M_n 、 M_w/M_n 、 k を示す。 k は、トルエン($0.0056 \text{ Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}$) < クロロホルム($0.030 \text{ Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}$) < 1,2-ジクロロエタン($0.33 \text{ Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}$)の順に速くなり、2-ブタノン($0.21 \text{ Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}$)では低くなる結果となった。Fig. 4-8 に示すように溶媒の誘電率が低いほどカルボカチオンと対アニオンの相互作用が大きくなり重合速度が低下することが知られている[14]。一方、Et₂NH のような強い塩基を加えると、活性種が過剰に安定化されてしまいカチオン重合は停止する[15]。したがって、重合溶媒の極性は適度がよいとされており今回の場合は 1,2-ジクロロエタンであったと考えられる。

Table 4-7 (a) Polymerization of C₁₈EO in the various solvents

Run	Solvent	Time [h]	Conv. ^(a) [%]	<i>k</i> [L s ⁻¹ mol ⁻¹]	Dielectric constants
7	Toluene	72	88	0.0056	2.43
5	Chloroform	6	96	0.030	4.89
8	1,2-dichloroethane	6	93	0.33	10.74
9	2- butanone	24	100	0.21	18.85

Polymerization with BF₃Et₂O (10 mol%) in Chloroform ([M]₀=0.85 M) at 40°C in Ar.

(a) Estimated by ¹H NMR (solvent CDCl₃).

Table 4-7 (b) Polymerization of C₁₈EO in the various solvents

Run	Solvent	Time [h]	polymer ^(b)		oligomer ^(b)		Dielectric constants
			<i>M</i> _n	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	
7	Toluene	72	13000	1.28	2300	1.07	2.43
5	Chloroform	6	10000	1.40	2800	1.04	4.89
8	1,2-dichloroethane	6	7000	1.00	2200	1.09	10.74
9	2- butanone	24	-	-	2800	1.17	18.85

Polymerization with BF₃Et₂O (10 mol%) in Chloroform ([M]₀=0.85 M) at 40°C in Ar.

(b) Estimated by GPC (solvent THF).

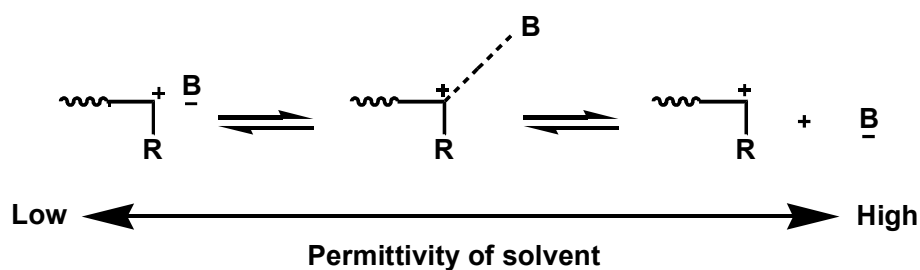


Fig. 4-8 Effect of solvent on interaction of carbocation and counter anion.

Fig. 4-9 に各重合溶媒種における C₁₈EO の重合停止時の GPC チャートを示す。この結果より、極性の低いトルエン、クロロホルムで環状オリゴマーが選択的に生成することが分かった。

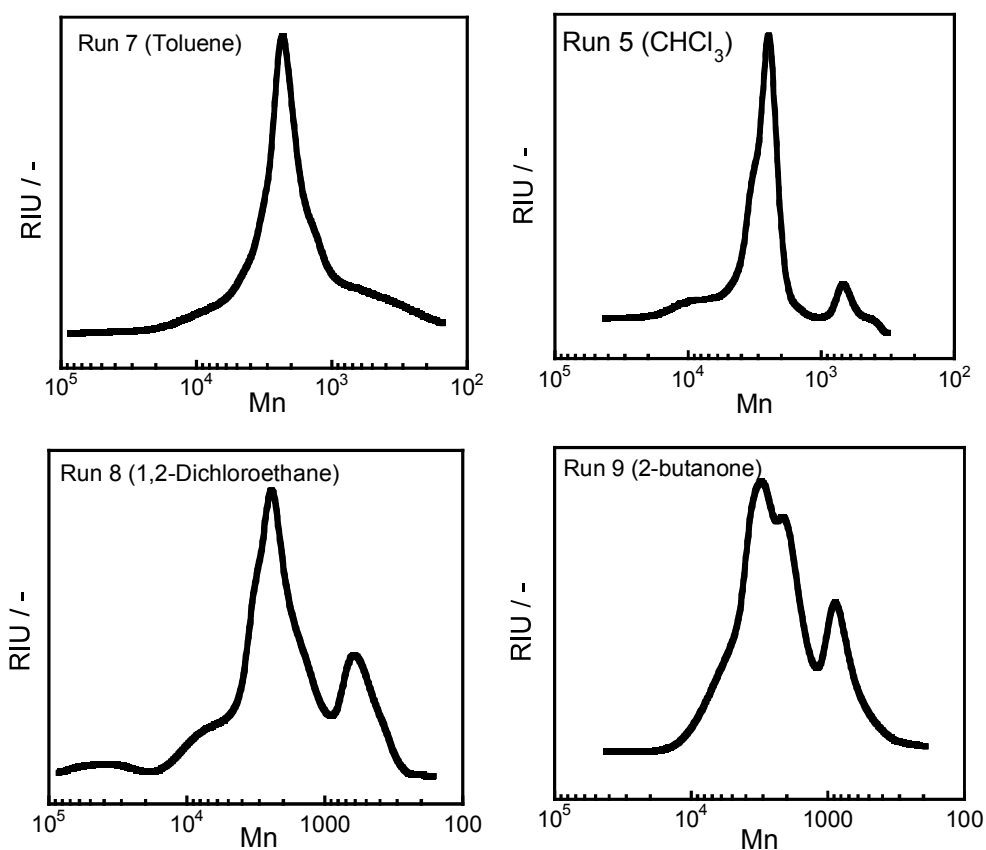


Fig. 4-9 GPC charts of Run 5, 7, 8 and 9.

d) 重合中の最安定構造

次に重合中の最安定構造についての調査を行った。最安定構造の調査には Chem 3D に搭載の MOPAC 2000 を用い PM3 法により計算を行った。

Fig. 4-10 に C₄EO の重合時の最安定構造を示す。左に示すのが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遠い場合の最安定構造、右に示すのが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近い場合の最安定構造である。この結果より、両者の生成熱には 1.4 kcal/mol しか差が見られなかった。

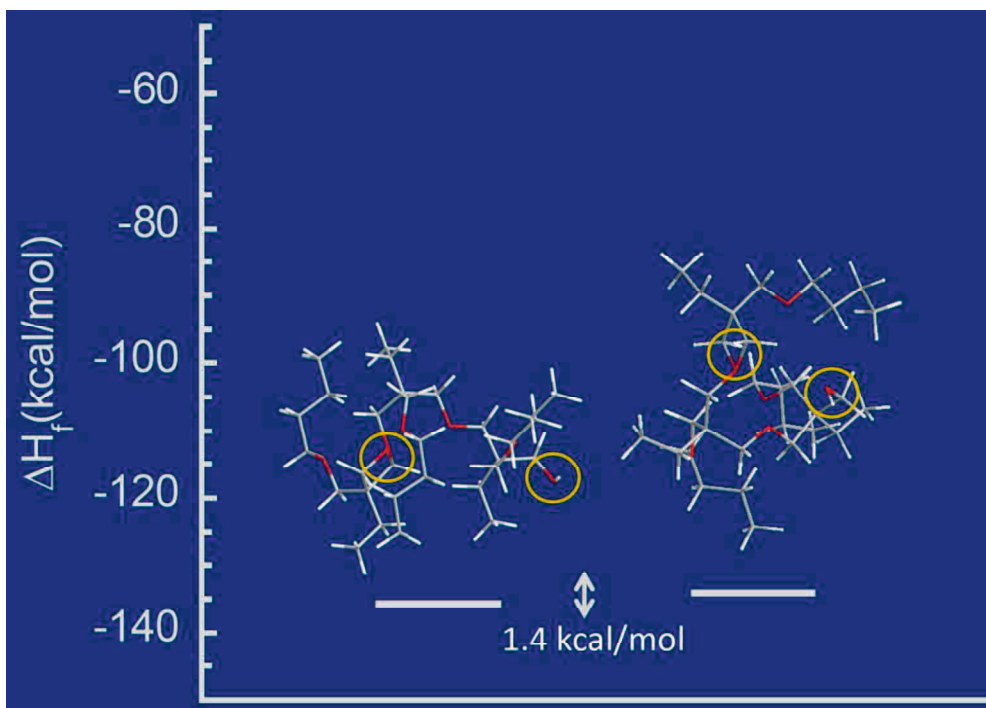


Fig. 4-10 Most stable structure of C₄EO during polymerization.

Fig. 4-11 に C₁₈EO の重合時の最安定構造を示す。左に示すのが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遠い場合の最安定構造、右に示すのが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近い場合の最安定構造である。この結果より、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近い場合の方が 32 kcal/mol 安定であることがわかった。また、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近い場合では、側鎖のアルキル基同士が凝集していることが分かった。

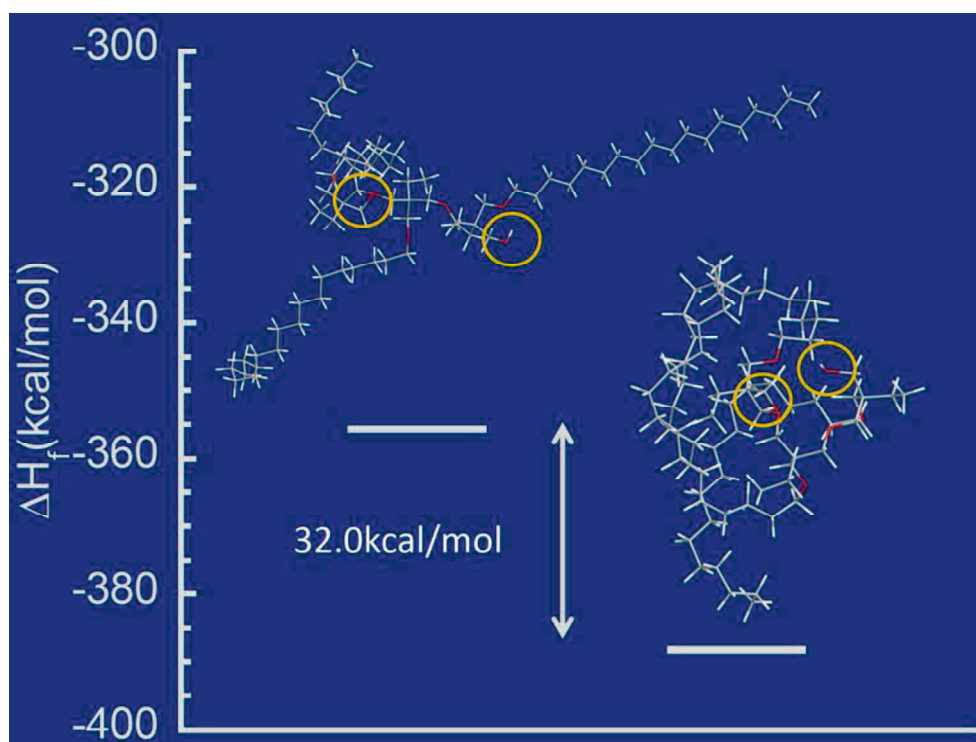


Fig. 4-11 Most stable structure of C₁₈EO during polymerization.

以上の結果から考えられる環化メカニズムを Fig. 4-12 に示す。重合中に側鎖のアルキル基同士が 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していると考えられる。

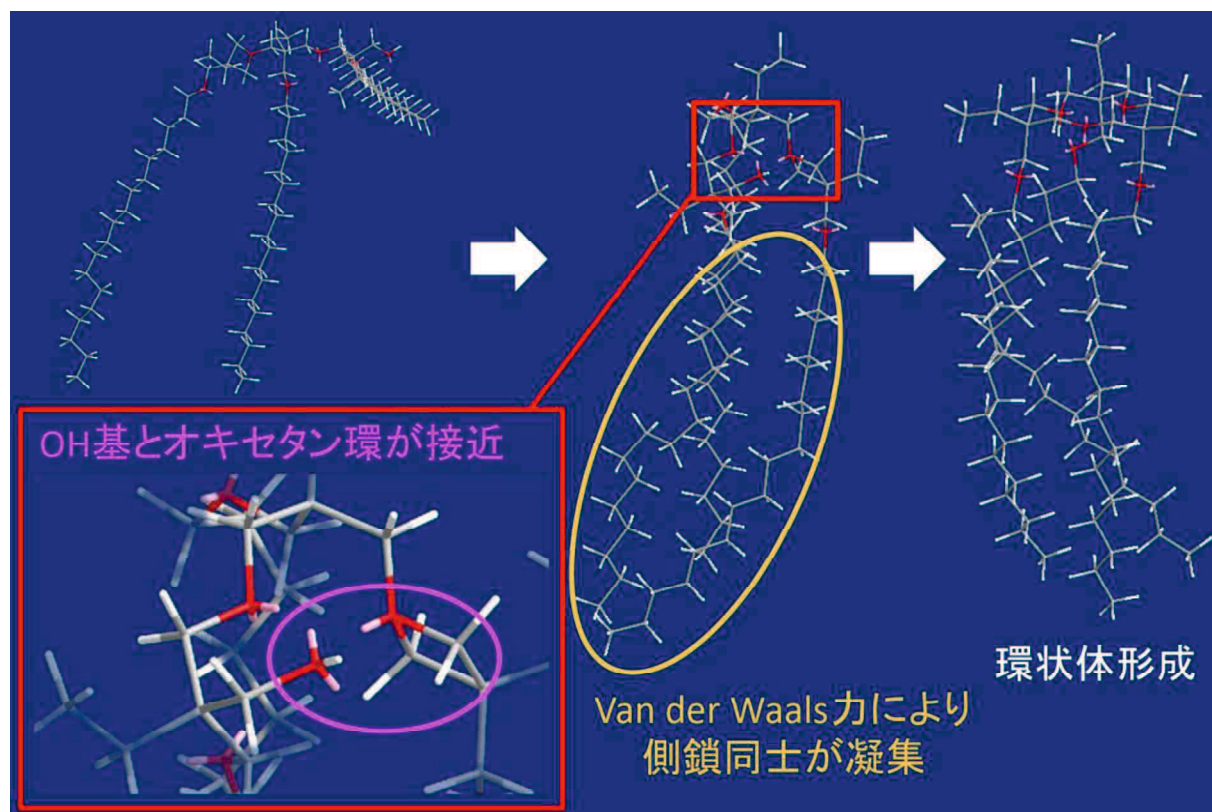


Fig. 4-12 Cyclization mechanism.

4.4 結論

本研究では、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調査を行った。側鎖のアルキル基が長くなるほど環状オリゴマーが多く生成することが明らかとなった。今回重合した中で側鎖のアルキル基が最も長い $C_{18}EO$ において環状オリゴマーの生成比が 87% と非常に高い値を示した。側鎖にアルキル基を有するオキセタン誘導体の融点が高くなるほど環状オリゴマーを多く生成することから側鎖同士の Van der Waals 力が大きく影響を与えていると考えられる。 $C_{18}EO$ より Van der Waals 力が弱いと考えられる長さは同じで 9 位が二重結合の $C_{18}cisEO$ を重合したところ、 $C_{18}EO$ の方が多くの環状オリゴマーを生成することがわかった。低極性溶媒中の方が高極性溶媒中よりもアルキル鎖が直線状であるため Van der Waals 力が強く働き環化しやすくなると考え、重合溶媒種を変化させ重合を行ったところ、低極性溶媒中の方が多くの環状オリゴマーを生成することが分かった。重合中の最安定構造を計算したところ、 $C_{18}EO$ では側鎖同士が凝集し、成長末端であるオキセタン環と末端であるヒドロキシル基が接近していることがわかった。以上のことより側鎖のアルキル基が長くなるほ

ど環状オリゴマーの生成量が増加するのは、Van der Waals 力により側鎖同士が凝集し、成長末端であるオキセタン環と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るためと考えられる。

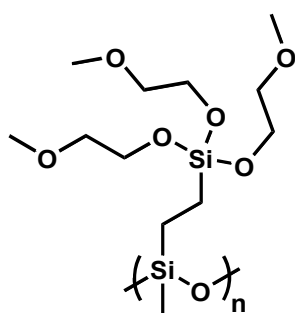
4.5 参考文献

- [1] S.R. Wasserman, Y.T. Tao, G.M. Whitesides, *Langmuir* **5** (1989) (4) 1074.
- [2] 小出直之, *繊維学会誌* **44** (1988) (8) 302.
- [3] C.J. Kurian, M.S. Muthana, *Die Makromolekulare Chemie* **29** (1959) (1) 1.
- [4] 赤染義一, 酒井鎮美, 村井孝一, *高分子* **10** (1961) (9) 764.
- [5] 木村規, 吉田経之助, *科学と工業* **32** (1958) 269.
- [6] H. Nakako, Y. Mayahara, R. Nomura, M. Tabata, T. Masuda, *Macromolecules* **33** (2000) (11) 3978.
- [7] 福原史奈, 箕輪淳, 小杉健一郎, 山本祥正, 石井宏幸, 河原成元, *高分子論文集* **72** (2015) (1) 22.
- [8] M. Bucquoye, E.J. Goethals, *Die Makromolekulare Chemie* **179** (1978) (7) 1681.
- [9] M.R. Bucquoye, E.J. Goethals, *Polymer Bulletin* **2** (1980) (10) 707.
- [10] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimarui, M. Mikami, *The Journal of Chemical Physics* **124** (2006) (11) 114304.
- [11] L.A. Curtiss, D.J. Frurip, M. Blander, *The Journal of Chemical Physics* **71** (1979) (6) 2703.
- [12] M.W. Feyereisen, D. Feller, D.A. Dixon, *The Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) (8) 2993.
- [13] W.J. Baumann, L.L. Jones, B.E. Barnum, H.K. Mangold, *Chemistry and Physics of Lipids* **1** (1966) (1) 63.
- [14] 遠藤剛, 三田文雄, *高分子合成化学, 化学同人* (2001) 47.
- [15] 日本化学会編, *化学総説 精密重合, 学会出版センター* **18** (1993) 23.

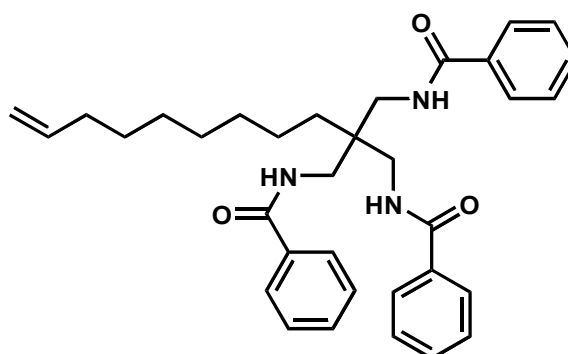
第5章 シアノエトキシ基の数の異なる側鎖を有する オキセタン誘導体の合成とそのカチオン開環重合挙動

5.1 緒言

分岐構造を側鎖に有するポリマーは一般的に高い溶解性、低い粘度、非晶性になりやすいことが知られている。また近年、分岐構造を側鎖に有するポリマーはその分岐構造が効率的にリチウムイオンを輸送するといった新しい性質も報告[1]されている(Scheme 5-1)。さらに低分子化合物の例ではあるが分岐構造が重金属イオンを選択的に配位するといった新しい性質も報告[2, 3]されており(Scheme 5-2)、このような構造を側鎖に導入したポリマーでも同様の効果を期待できると考えられる。これらのことから分岐構造を側鎖に有するポリマーは様々な応用展開が期待できる。しかしながら、分岐構造を側鎖に有するオキセタン誘導体については報告例がなく、もしこのようなオキセタン誘導体を合成し、重合することができればオキセタンの新たな有用性が見出せると期待される。

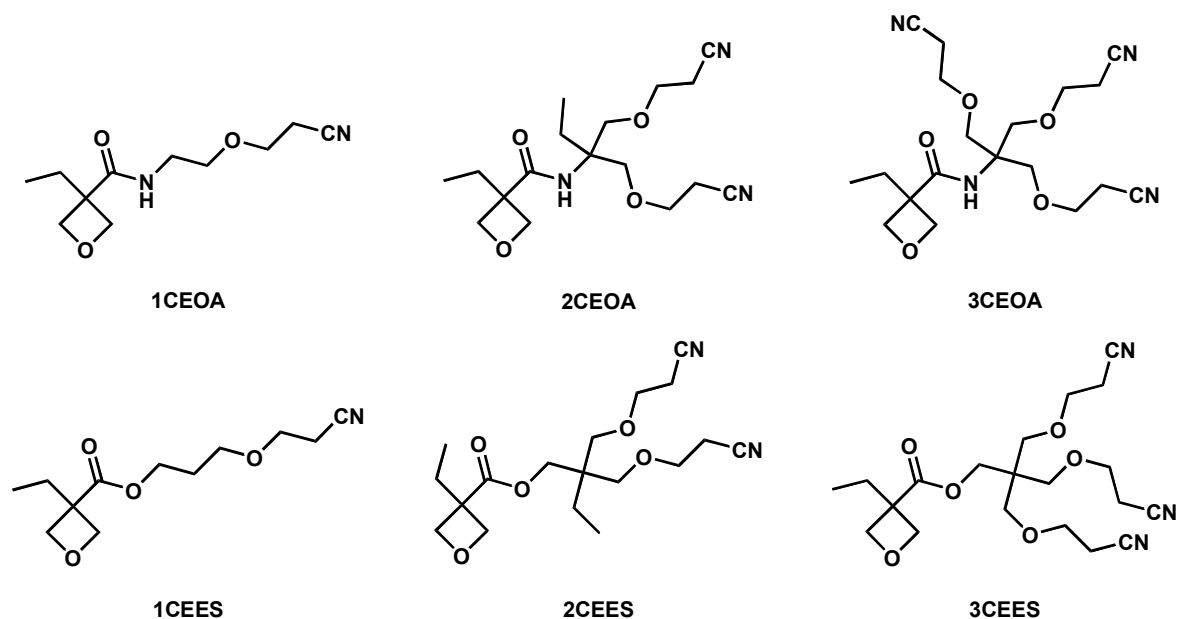


Scheme 5-1



Scheme 5-2

本研究では、分岐側鎖にシアノエトキシ基を3つ有する新規なオキセタン誘導体の合成とこのオキセタン誘導体を重合する際の重合温度、モノマー濃度、開始剤濃度が重合性に与える影響について調査を行った。また、側鎖にシアノエトキシ基を1つもしくは2つ有する新規なオキセタン誘導体の合成も行い、シアノエトキシ基の導入数の違いが重合に与える影響についての調査も行った。加えて、合成したポリマーの熱特性および溶解性についても調査を行った。Scheme 5-3にこれらオキセタン誘導体の構造を示す。



Scheme 5-3

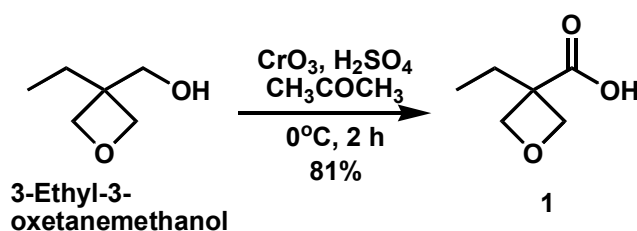
5.2 実験

5.2.1 試薬

重合で用いるアセトニトリルは蒸留しモレキュラーシブスで脱水したものを使用した。その他の試薬は記載のない限りそのまま使用した。

5.2.2 モノマー合成

5.2.2.1 3-Ethyl-3-oxetanecarboxylic acid (**1**)の合成



文献[4]を参考に合成した。酸化クロム(VI) 53.45 g (543 mmol)、硫酸 46 mL、イオン交換水 100 mL を混合した。この混合液に全量が 200 mL になるようにイオン交換水を加えることで、Jones 試薬を調製した。

1000 mL ナスフラスコにアセトン 700 mL を加え、氷水で 0°C にした。これに、Jones 試薬 (200 mL) を加えた。次に、3-エチル-3-オキセタンメタノール 24.84 g (214 mmol) とアセトン 100 mL の混合物を 1 h かけて滴下し、続いて室温にて 2 h 攪拌を行った。反応終了後、イソプロピルアルコールを 40 mL 加え反応を停止させた。得られた混合物を減圧ろ過し、固体を除去し、得られたろ液をロータリーエバポレーターを用いてアセトン、イソプロピルアルコールの除去を行った。残留した液体にイオン交換水 50 mL を加え、ジクロロメタン 50 mL で 6 回抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧

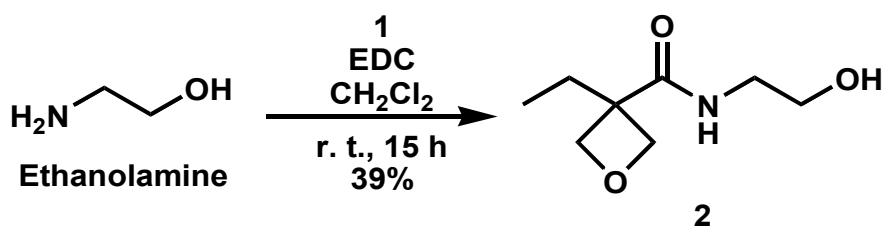
下で溶媒を除去した後、クーゲロールで減圧蒸留(150°C/ 3 mmHg)し、無色液体を得た。収量 22.46 g (173 mmol) 収率 81 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 0.89(3H, t, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.02(2H, q, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.44, 4.90(4H, dd, $J=6.1, 224.6$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}$), 9.09(1H, s, $-\text{COOH}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 8.59($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.54($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 48.88($-(\text{CH}_2)_3\text{-C-C=O}$), 77.83($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}$), 178.36($-\text{COOH}$).

IR(cm^{-1}) 3400, 2617, 1732($-\text{COOH}$), 2968($-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$), 972(oxetane ring)

5.2.2.2 N-(2-hydroxyethyl)-3-ethyl-3-oxetaneamide (2)の合成



500 mL ナスフラスコに **1**(13.04 g, 0.1 mol)、エタノールアミン(6.72 g, 0.11 mol)、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩(EDC) (21.19 g, 0.11 mol)、ジクロロメタン(400 mL)加え、室温にて 15 h 攪拌した。攪拌後、ろ過により沈殿物を除去し、得られたろ液をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した。得られた残渣にジクロロメタン(100 mL)を加え、水(100 mL)で 3 回抽出を行った。得られた水層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で水を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ メタノール : 酢酸エチル 1 : 10, Rf 値 = 0.31)で精製し目的生成物が白い固体として得られた。収量 6.79 g (39 mmol) 収率 39 % 融点 60 °C

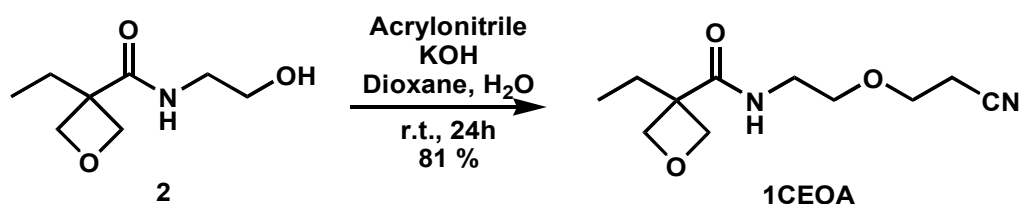
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm)0.93(3H, t, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.03(2H, q, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.54(1H, t, $J=4.8$ Hz, $-\text{OH}$), 3.50(2H, q, $J=4.8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.76(2H, q, $J=4.8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 4.46, 4.85(4H, dd, $J=6.1, 188.6$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}$), 6.09(1H, s, $-\text{CONH-}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm)8.80($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.54($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 42.24($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 49.80($-(\text{CH}_2)_3\text{C-C=O}$), 62.19($-\text{CH}_2\text{OH}$), 78.27($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}$), 174.74(C=O).

IR (cm^{-1}) 3304, 1645, 1556($-\text{CONH-}$), 2962, 2878, 1460, 1431($-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$), 1060($-\text{OH}$), 984(oxetane ring).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 174.1125 calcd for $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_3$ m/z 174.1130).

5.2.2.3 N-[2-(cyanoethoxy)ethyl]-3-ethyl-3-oxetaneamide (1CEOA)の合成



100 mL ナスフラスコに **2**(5.96 g, 0.034 mol)、ジオキサン(100 mL)、40wt%水酸化カリウム水

溶液(10 mL)を加え 10 min 攪拌した。その後、アクリロニトリル(4.52 mL, 0.069 mol)を加え、室温にて 24 h 攪拌した。攪拌後、水(50 mL)を加え、ジクロロメタン(100 mL)で 3 回抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ 酢酸エチル:ヘキサン = 10 : 1, Rf 値 = 0.21)で精製することにより目的生成物が無色液体として得られた。収量 6.35 g (28 mmol) 収率 81 %

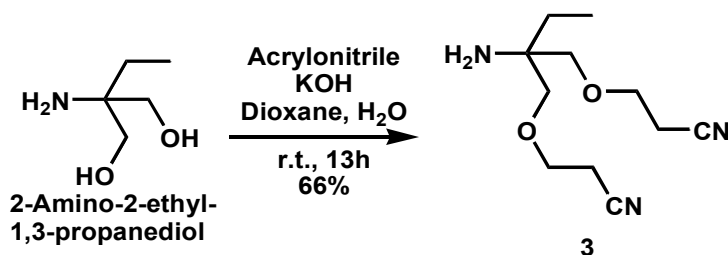
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 0.92 (3H, t, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.04 (2H, q, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.62 (2H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 3.55 (2H, q, $J=4.8$ Hz, $-\text{CONH}-\text{CH}_2-$), 3.61 (2H, t, $J=4.8$ Hz, $-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.68 (2H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$), 4.45, 4.47 (4H, dd, $J=6.1, 200.8$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 5.98 (1H, s, $-\text{CONH}-$).

$^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 8.83($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.10($-\text{CH}_2\text{CN}$), 29.59($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 39.08($-\text{CONH}-\text{CH}_2-$), 49.00($-(\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$), 65.34($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 69.93($-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 78.27($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 117.87($-\text{CN}$), 173.85($-\text{CONH}-$).

IR(cm^{-1}) 3321, 1650, 1557($-\text{CONH}-$), 2964, 2934($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 2250($-\text{CN}$), 1122($-\text{O}-$), 978(oxetane ring).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 227.1392 calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3$ m/z 227.1396.

5.2.2.4 1-Cyanoethoxy-2-(cyanoethoxy)methyl-2-butanamine (3)の合成



300 mL ナスフラスコに 2-Amino-2-ethyl-1, 3-propanediol (11.88 g, 0.1 mol)、ジオキササン(100 mL)、40 wt%水酸化カリウム水溶液(10 mL)を加えた。その溶液を攪拌しながらアクリロニトリル(14.40 mL, 0.22 mol)を加え、室温にて 13 h 攪拌した。攪拌後、水(100 mL)を加え、ジクロロメタン(200 mL)で 3 回抽出を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行い、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒除去を行った。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ メタノール:酢酸エチル 1:2, Rf 値 = 0.28)で精製し目的生成物が無色液体として得られた。収量 14.89 g (66 mmol) 収率 66 %

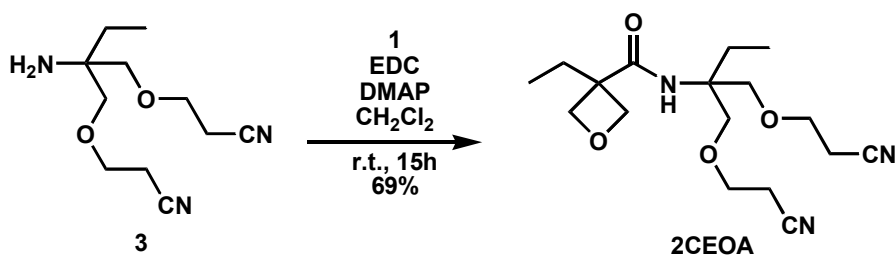
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 0.89 (3H, t, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.45 (2H, q, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.62 (4H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 3.36 (4H, dd, $J=8.5, 27.5$ Hz, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.69 (4H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$).

$^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 7.07($-\text{CH}_3$), 18.82($-\text{CH}_2\text{CN}$), 27.38($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 54.74($-(\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_2$), 65.62($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 74.53($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 117.99($-\text{CN}$).

IR(cm^{-1}) 3370, 1588, 848($-\text{NH}_2$), 2966, 2930, 2879, 1461($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2251($-\text{CN}$), 1102($-\text{O}-$).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 226.1545 calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2$ m/z 226.1556).

5.2.2.5 N-1,1-bis[(2-cyanoethoxy)methyl]-propane-3-ethyl-3-oxetaneamide (2CEOA)の合成



500 mL ナスフラスコに **3**(11.25 g, 0.050 mol)、**1**(6.52 g, 0.050 mol)、EDC(11.5 g, 0.06 mol)、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP) (0.61 g, 0.005 mol)、ジクロロメタン(100 mL)を加え、室温にて 15 h 攪拌した。攪拌後、水(200 mL)を加え、ジクロロメタン(100 mL)で 3 回抽出を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行い、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ 酢酸エチル, Rf 値 = 0.54)で精製した後、酢酸エチル-ヘキサンから再結晶し、目的生成物が白色固体として得られた。収量 11.62 g (34 mmol) 収率 69 % 融点 92 °C

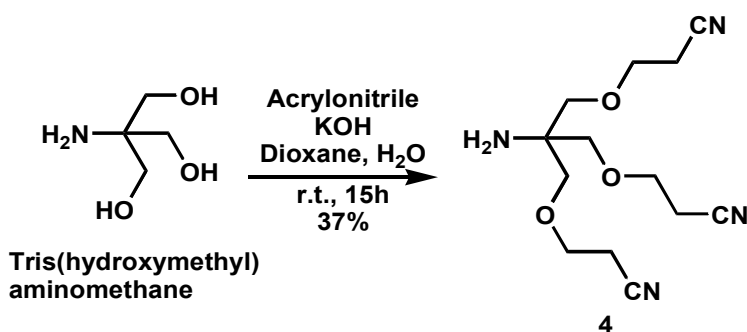
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 0.90-0.94 (6H, m, $J = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.95 (2H, q, $J = 7.3$ Hz, $-\text{CONH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.02 (2H, q, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-$), 2.62 (4H, t, $J = 6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 3.66-3.76 (8H, m, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 4.43, 4.84 (4H, dd, $J = 6.1, 197.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 5.65 (1H, s, $-\text{CONH}-$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 7.86($-\text{CONH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8.79($\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-$), 18.93($-\text{CH}_2\text{CN}$), 24.75($-\text{CONH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.61($\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-$), 50.38($-\text{CONH}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 59.34($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 65.60($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 71.09($-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 78.30($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 117.86($-\text{CN}$), 173.99($-\text{CONH}-$).

IR(cm^{-1}) 3277, 1645, 1558($-\text{CONH}-$), 2968, 2931, 2873, 1489, 1461, 1378($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2255($-\text{CN}$), 1118($-\text{O}-$), 975(oxetane ring).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 338.2073 calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_4$ m/z 338.2080.

5.2.2.6 Tris(cyanoethoxymethyl)aminomethane (**4**)の合成



文献[5]を参考に合成した。水酸化カリウム 1.01 g (18 mmol)とイオン交換水 5 mL をナスフラスコに加え、水酸化カリウムを溶解させた。次に、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン 19.99 g (165 mmol)、ジオキサン 20 mL、アクリロニトリル 36 mL (550 mL)を加え、室温で 15 h 攪拌した。

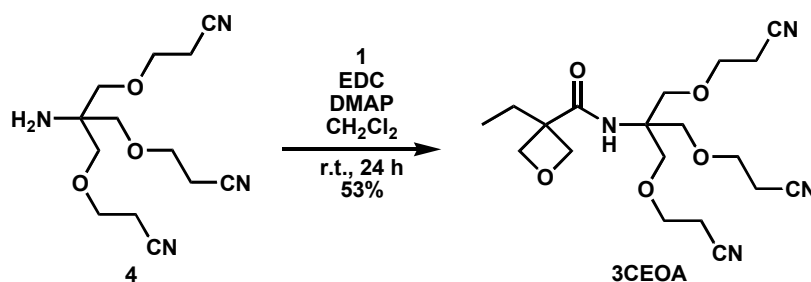
攪拌後、この反応混合物に 1M HCl を加え中和した。中和後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒の除去を行った。残分を 3M HCl 100 mL に溶かし、ジクロロメタン 100 mL で 3 回洗浄した。水層に水酸化ナトリウム水溶液を加え塩基性にしたのちジクロロメタン 100 mL で 3 回抽出を行った。有機層に硫酸マグネシウムを加え脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ アセトニトリル-酢酸エチル 1 : 1, Rf 値 = 0.39) で精製し目的生成物が淡黄色液体として得られた。収量 17.08 g (61 mmol) 収率 37 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 2.62(2H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CN}$), 3.46(2H, s, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.70(2H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 18.60($-\text{CH}_2-\text{CN}$), 55.89(NH_2-C), 65.56($\text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-$), 72.30($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$), 117.86($-\text{CN}$).

IR(cm^{-1}) 3370, 1592($-\text{NH}_2$), 2875, 1418, 1378($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2251($-\text{CN}$), 1107($-\text{O}-$).

5.2.2.7 N-{2-(2-cyanoethoxy)-1,1-bis[(2-cyanoethoxy)methyl]ethyl}-3-ethyl-3-oxetaneamide (3CEOA)の合成



文献[6]を参考に合成した。1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩(EDC) 9.11 g (47.5 mmol)とジクロロメタン 150 mL をナスフラスコに加え、1 h 攪拌した。これに、1 5.16 g (39.6 mmol)、4 11.09 g (39.6 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP) 0.487 g (3.99 mmol)をジクロロメタン 50 mL に溶解させたものを加え、室温で 24 h 攪拌した。反応終了後、1M HCl 100 mL で 2 回洗浄し、次に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 100 mL で 2 回洗浄、さらにイオン交換水 100 mL で 2 回洗浄を行った。その後、有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した後、酢酸エチル-ヘキサンから再結晶し、白色結晶を得た。収量 8.19 g (21 mmol) 収率 53 % 融点 86 °C

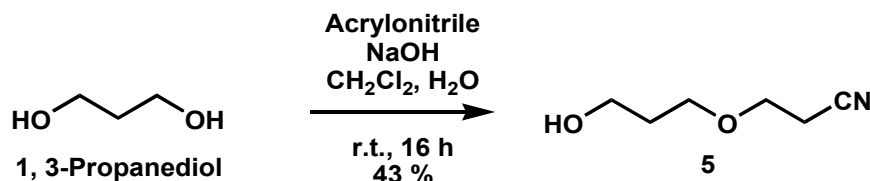
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 0.93 (3H, t, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_3$), 2.02 (2H, q, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.61 (6H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CN}$), 3.70 (6H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$), 3.88(6H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$), 4.43, 4.84 (4H, dd, $J=6.1, 195.3$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 8.74($-\text{CH}_3$), 18.87($-\text{CH}_2-\text{CN}$), 29.56($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 50.33($-(\text{CH}_2)_3-\text{C}=\text{O}$), 59.54($-\text{NH}-\text{C}-(\text{CH}_2)_3-$), 65.64($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$), 69.06($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$), 78.20($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 117.82($-\text{CN}$), 174.12($\text{C}=\text{O}$).

IR(cm^{-1}) 3289, 1643, 1560($-\text{CONH}-$), 2969, 2937, 2878, 1484, 1462, 1363($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2247($-\text{CN}$), 1122($-\text{O}-$), 982(oxetane ring).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 393.2135 calcd for C₁₉H₂₉N₄O₅ m/z 393.2138.

5.2.2.8 3-(3-Hydroxypropoxy)propionitrile (5)の合成



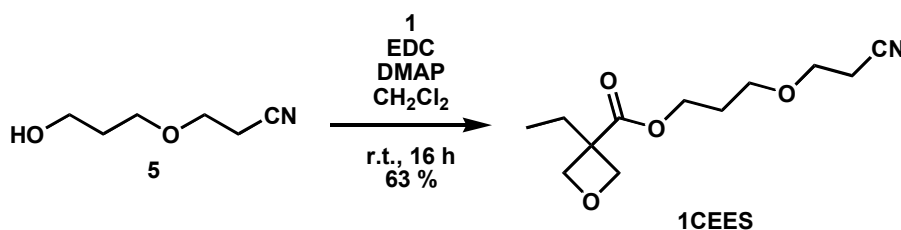
500 ml ナスフラスコに 2 wt%水酸化ナトリウム水溶液(150 mL)、ジクロロメタン(150 mL)、1, 3-プロパンジオール(86.1 mL, 1.2mol)、アクリロニトリル(26.2 mL, 0.4mol)を加え、室温で 16 h 攪拌した。反応終了後、ジクロロメタン(150 mL)で 3 回抽出を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行い、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ 酢酸エチル:ヘキサン 3:1, Rf 値=0.31)で精製し目的生成物が無色液体として得られた。収量 22.07 g (171 mmol) 収率 43 %

¹H NMR(CDCl₃, ppm) 1.86 (2H, quin, *J*= 5.5 Hz, -CH₂CH₂OH), 1.99 (1H, s, -OH), 2.62 (2H, t, *J*= 6.1 Hz, -CH₂CN), 3.68 (4H, m, -CH₂-O-CH₂CH₂CN), 3.78 (2H, q, *J*= 5.5 Hz, -CH₂-OH).

¹³C NMR(CDCl₃, ppm)18.91(-CH₂CN), 32.05(-CH₂CH₂OH), 60.76(-CH₂OH), 65.52(-CH₂CH₂CH₂OH), 69.54(-CH₂CH₂CN), 117.83(-CN).

IR(cm⁻¹)3418(-OH), 2947, 2878(-CH₂-), 2251(-CN), 1120(-O-)

5.2.2.9 3-Propoxy-propanenitrile 3-ethyl-3-oxetanoate (1CEES)の合成



500 mL ナスフラスコに EDC(23.00 g, 0.12 mol)、1(13.01 g, 0.1 mol)、5(12.90 g, 0.1 mol)、DMAP(6.11 g, 0.05 mol)、ジクロロメタン(150 mL)を加え、室温にて 16 h 攪拌した。反応終了後、食塩水(150 mL)で 2 回洗浄を行った。その後、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ 酢酸エチル・ヘキサン 2:3, Rf 値=0.41)で精製し目的生成物が無色液体として得られた。収量 15.24g (63 mmol) 収率 63 %

¹H NMR(CDCl₃, ppm) 0.90 (3H, t, *J*= 7.4 Hz, -CH₂CH₃), 1.96 (2H, quin, *J*= 6.3 Hz, -COO-CH₂CH₂-), 2.05 (2H, q, *J*= 7.4 Hz, -CH₂CH₃), 2.61 (2H, t, *J*= 6.3 Hz, -CH₂CN), 3.57 (2H, t, *J*= 6.3 Hz, -CH₂-O-CH₂CH₂CN), 3.66 (2H, t, *J*= 6.3 Hz, -CH₂CH₂CN), 4.27 (2H, t, *J*= 6.3 Hz, -COO-CH₂-), 4.44, 4.89 (4H, dd, *J*= 6.3, 219.4 Hz, -CH₂-O-CH₂-C).

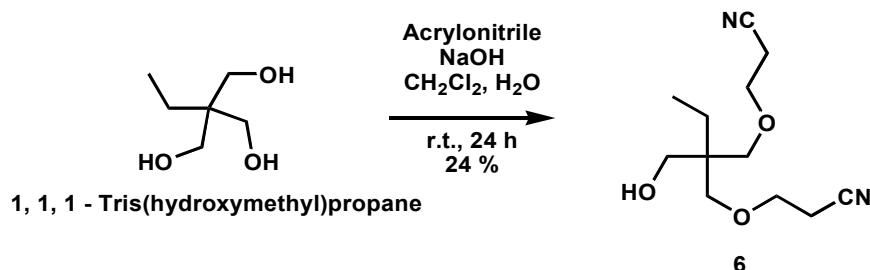
¹³C NMR(CDCl₃, ppm)8.82(-CH₂CH₃), 18.89(-CH₂CN), 28.90(-COO-CH₂CH₂-), 29.03(-CH₂CH₃), 49.26 (-((CH₂)₃C-COO-), 61.95(-COO-CH₂-), 65.52(-CH₂-O-CH₂CH₂CN),

67.68(-CH₂CH₂CN), 77.92(-CH₂-O-CH₂-C), 117.76(-CN), 173.89(-COO-).

IR(cm⁻¹)2965, 2878(-CH₃, -CH₂-), 2551(-CN), 1732(C=O), 1161, 1119(-O-), 980(oxetane ring).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 242.1375 Calcd for C₁₂H₂₀NO₄ m/z 242.1392.

5.2.2.10 2,2-Bis[(2-cyanoethoxy)methyl]-1-butanol(**6**)の合成



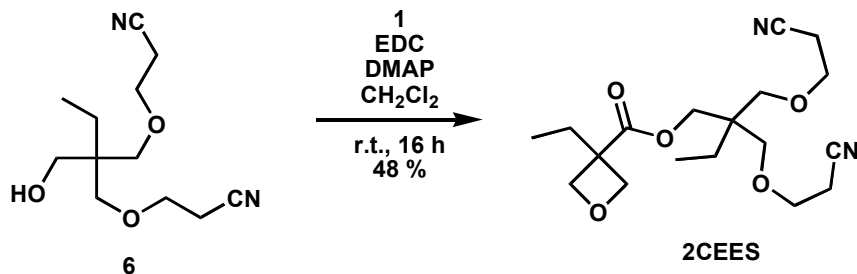
500 mL ナスフラスコに 2wt%水酸化ナトリウム水溶液(150 mL)、1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン(40.25 g, 0.3 mol)、ジクロロメタン(150 mL)を加えた。この混合溶液にアクリロニトリル(43.2 mL, 0.66 mol)を加え、室温にて 24 h 攪拌した。反応終了後、水(150 mL)で 2 回洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/アセトニトリル:トルエン 1:4, R_f 値=0.32)で精製し目的生成物が無色液体として得られた。収量 16.95 g (71 mmol) 収率 24 %

¹H NMR(CDCl₃, ppm) 0.84(3H, t, *J* = 7.4 Hz, -CH₂CH₃), 1.35(2H, q, *J* = 7.4 Hz, -CH₂CH₃), 2.25(1H, s, -OH), 2.61(4H, t, *J* = 6.3 Hz, -CH₂CN), 3.49(4H, s, -CH₂-O-CH₂CH₂CN), 3.57(2H, d, *J* = 3.4 Hz, -CH₂OH), 3.67(4H, t, *J* = 6.3 Hz, -CH₂CH₂CN).

¹³C NMR(CDCl₃, ppm)7.60(-CH₂CH₃), 18.96(-CH₂CN), 22.99(-CH₂CH₃), 43.20(-(CH₂)₄C), 65.89(-CH₂OH), 65.96(-CH₂-O-CH₂CH₂CN), 72.67(-CH₂CH₂CN), 118.07(-CN).

IR(cm⁻¹)3520(-OH), 2966, 2879(-CH₃, -CH₂-), 2251(-CN), 1126(-O-).

5.2.2.11 2,2-Bis[(2-cyanoethoxy)methyl]-butane 3-ethyl-3-oxetanoate(2CEES)の合成



500 mL ナスフラスコに EDC(16.24 g, 0.0847 mol)、**1**(9.18 g, 0.0706 mol)、**6**(16.95 g, 0.0706 mol)、DMAP(4.31 g, 0.0353 mol)、ジクロロメタン(200 mL)を加え、室温にて 16 h 攪拌した。反応終了後、水(150 mL)で 2 回洗浄を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行い、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/酢酸エチル-ヘキサン 1:1, R_f 値=0.30)で精製し目的生成物が無

色液体として得られた。収量 11.92 g (34 mmol) 収率 48 %

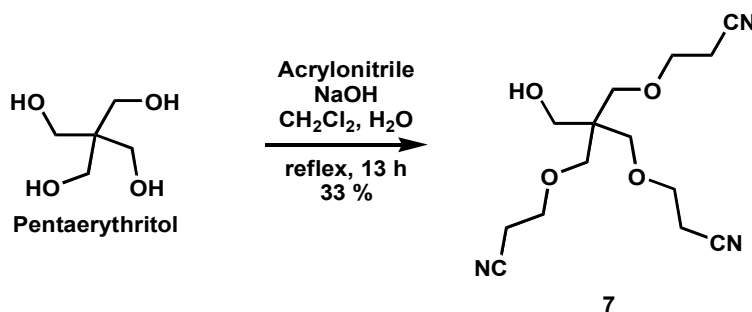
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 0.89 (6H, m, $-\text{CH}_3$), 1.46 (2H, q, $J = 7.4$ Hz, $-(\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.05 (2H, q, $J = 7.4$ Hz, $-\text{OOC}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.61 (4H, t, $J = 6.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 3.42 (4H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 3.65 (4H, t, $J = 6.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 4.10 (2H, s, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 4.46, 4.89 (4H, dd, $J = 6.3$, 209.1 Hz, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 7.43($-(\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8.80($-\text{OOC}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.85($-\text{CH}_2\text{CN}$), 22.73($-(\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.00($-\text{OOC}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 42.59($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}$), 49.40($-\text{OOC}-\text{C}-\text{CH}_2-$), 64.76($-\text{COO}-\text{CH}_2-$), 65.78($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 70.83($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 77.88($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$), 117.98($-\text{CN}$), 173.64($-\text{COO}-$).

IR(cm^{-1}) 2967, 2938, 2880($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2251($-\text{CN}$), 1161($-\text{O}-$), 980(oxetane ring).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 353.2075 calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_5$ m/z 353.2076.

5.2.2.12 Tris(2-cyanoethoxymethyl)ethanol(7)の合成



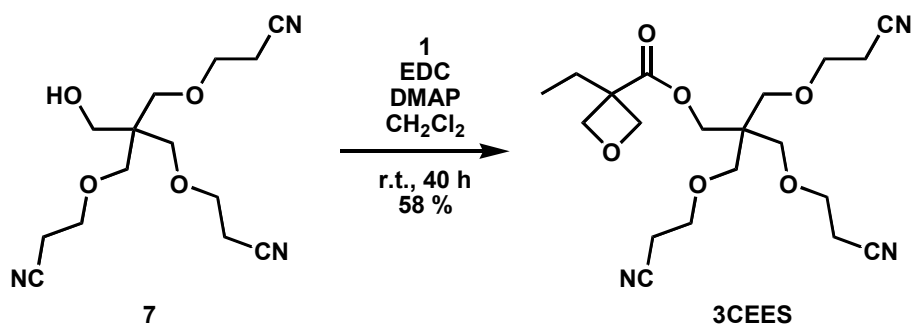
500 mL ナスフラスコに 2 wt%水酸化ナトリウム水溶液(75 mL)、ペンタエリトリール(20.42 g, 0.15 mol)、ジクロロメタン(75 mL)、アクリロニトリル(31.44 mL, 0.48 mol)を加え、13 h 還流した。反応終了後、水(75 mL)で 2 回洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ 酢酸エチル:ヘキサン 2:1, R_f 値=0.30)で精製し目的生成物が無色液体として得られた。収量 14.65 g (50 mmol) 収率 33 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 2.19(1H, s, $-\text{OH}$), 2.62(6H, t, $J = 6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 3.54(6H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 3.68(6H, t, $J = 6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 3.71(2H, s, $-\text{CH}_2\text{OH}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 18.79($-\text{CH}_2\text{CN}$), 45.42($-(\text{CH}_2)_4\text{C}$), 63.81($-\text{CH}_2\text{OH}$), 65.80($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 70.16($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 117.98($-\text{CN}$).

IR(cm^{-1}) 3520($-\text{OH}$), 2932, 2911($-\text{CH}_2-$), 2251($-\text{CN}$), 1126($-\text{O}-$)

5.2.2.13 2,2-Bis[(2-cyanoethoxy)methyl]-3-propoxy-propanenitrile 3-ethyl-3-oxetanoete (3CEES)の合成



500 mL ナスフラスコに EDC(11.41 g, 0.0595 mol)、**1**(6.45 g, 0.0496 mol)、**7**(14.65 g, 0.0496 mol)、DMAP(3.03 g, 0.0248 mol)、ジクロロメタン(140 mL)を加え、室温にて 40 h 攪拌した。反応終了後、水(100 mL)で 2 回洗浄を行い、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ 酢酸エチル-ヘキサン 3:2, Rf 値=0.40)で精製し目的生成物が無色液体として得られた。収量 11.65 g (29 mmol) 収率 58 %

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 0.90(3H, t, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.04(2H, q, $J=7.3$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.62(6H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 3.52(6H, s, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 3.66(6H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 4.22(2H, s, $-\text{COO-CH}_2-$), 4.46, 4.88 (4H, dd, $J=6.1, 203.2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm)8.37($-\text{CH}_3$), 18.75($-\text{CH}_2\text{CN}$), 28.86($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 44.69($-(\text{CH}_2)_4\text{C}$), 49.30($-(\text{CH}_2)_3\text{C-COO-}$), 63.57($-\text{COO-CH}_2-$), 65.74($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 69.01($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 77.77($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-C}$), 117.95($-\text{CN}$)173.39($-\text{COO-}$).

IR(cm^{-1})2965, 2880($-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$), 2251($-\text{CN}$), 1732(C=O), 1126($-\text{O-}$), 980(oxetane ring).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 408.2141 calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_6$ m/z 408.2135.

5.2.2.14 CNEO の合成

CNEO の合成は第 2 章を参考に行った。

5.2.3 重合

5.2.3.1 1CEOA, 2CEOA, 3CEOA の重合

重合は 3 方コックを取り付けたナスフラスコを用い、重合および溶液調製ともに乾燥アルゴン雰囲気下で行った。重合の停止には 1M NaOH/4M NaCl 水溶液を用いた。

5.2.3.2 1CEES, 2CEES, 3CEES の重合

30 mL ナスフラスコに 1CEES, 2CEES もしくは 3CEES とジクロロメタンを所定量加えた。次に $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ を所定量加え、室温および 0°C にて所定時間攪拌した。エタノールを加え反応を停止させ、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した。得られた残渣を少量のジクロロメタンに溶解させ、大量のエタノールを加えた。沈殿した生成物をデカンテーションにより回収した。

5.2.4 測定条件

ポリマーの分子量と分子量分布の測定はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作製した検量線を基に算出した。カラムは Shodex GPC LF-804[昭和電気(株)]、ガードカラムは Shodex GPC LF-G[昭和電気(株)]、示差屈折計に RID-10A[島津製作所(株)]を取り付けた LC-10ADVP[島津製作所(株)]を用いて、溶媒にテトラヒドロフラン、流速 1.0 mL/min、30°Cで測定した。核磁気共鳴(NMR)測定は、核磁気共鳴測定装置に JNM-LA500[日本電子(株)]を使用した。内部基準にテトラメチルシラン(TMS)、溶媒にクロロホルム-d を用いて、室温で測定した。IR スペクトルは IR Prestige21[島津製作所(株)]を用い、KBr 法によって測定した。MS スペクトルは LCT Premier XE[Waters]を用い測定した。熱重量測定(TGA)は TG8210[Rigaku(株)]を用いて、ヘリウム雰囲気下で昇温速度 20°C/min で測定した。融点とガラス転移点は DSC3100S[ブルカーAXS(株)]を用いて、-80~100°Cの温度範囲で、昇温速度 10°C/min で測定を行った。

5.3 結果と考察

Table 5-1 に 1CEOA、2CEOA、3CEOA、CNEO の重合の結果を示す。Table 5-1 に示すモノマーの転化率は $^1\text{H NMR}$ により算出した。また、Run 4 を除く Run 1~8 における $^1\text{H NMR}$ により算出したモノマーの転化率の経時変化を Fig. 5-1 に示す。この結果よりモノマーの転化率は重合初期では線形的に増加し重合時間が経過するにつれ一定の値を示すことがわかった。文献[7]を参考にこの重合初期でみられる直線の傾きから反応速度定数 k を算出した。Fig. 5-2 に Run 1 の $M_n, M_w/M_n$ と転化率の関係図を示す。この結果より M_n と M_w/M_n はどの転化率においても一定の値を示すことがわかった。これらの結果より Run 1 において典型的な連鎖重合が起こっていることがわかった。また、本研究の全ての重合において上記と同様の挙動を示した。

Table 5-1 Polymerization of 1CEOA, 2CEOA, 3CEOA, CNEO^{a)}

Run	Monomer	$[M]_0$ (mol/L)	$[I]_0$ (mol%)	Temp. (°C)	Conv. ^{b)} (%)	M_n^c	M_w/M_n^c	n (-)	k ($\text{L s}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
1	3CEOA	1	50	40	78	2650	1.5	6	0.13
2	3CEOA	1	10	40	30	3110	1.4	8	0.039
3	3CEOA	0.1	50	40	35	1070	1.1	3	0.008
4	3CEOA	0.1	50	0	0	-	-	-	-
5	1CEOA	1	50	40	67	870	1.3	5	0.063
6	2CEOA	1	50	40	78	1850	1.4	6	0.12
7	1CEOA	0.1	50	40	28	560	1.1	2	0.006
8	CNEO	0.1	50	40	50	510	1.1	3	0.042

a) Polymerization of these monomers with $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ in acetonitrile for 3 h in Ar.

b) Estimated by $^1\text{H NMR}$ (solvent CDCl_3). c) Estimated by GPC (solvent THF).

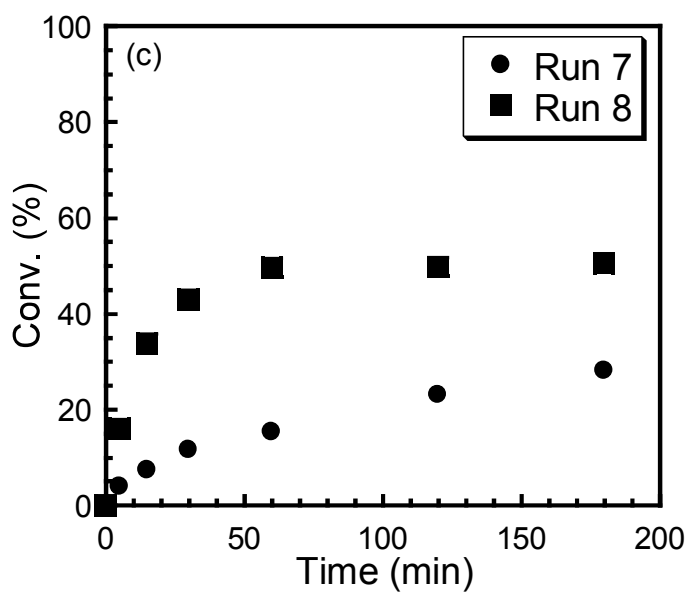
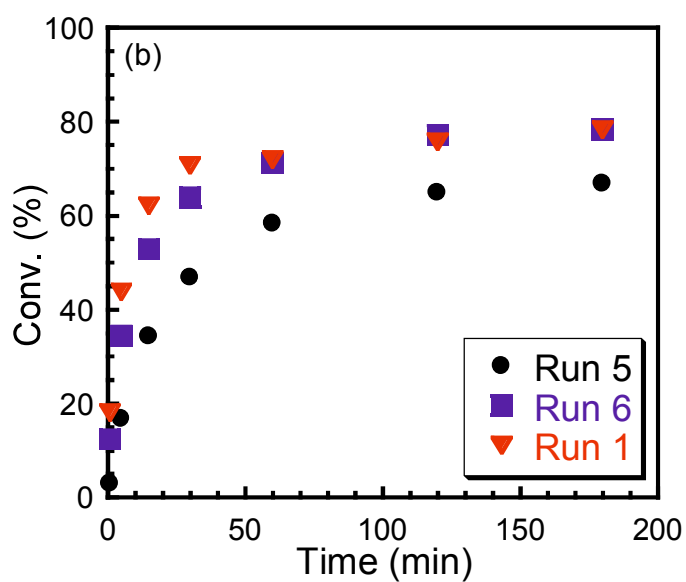
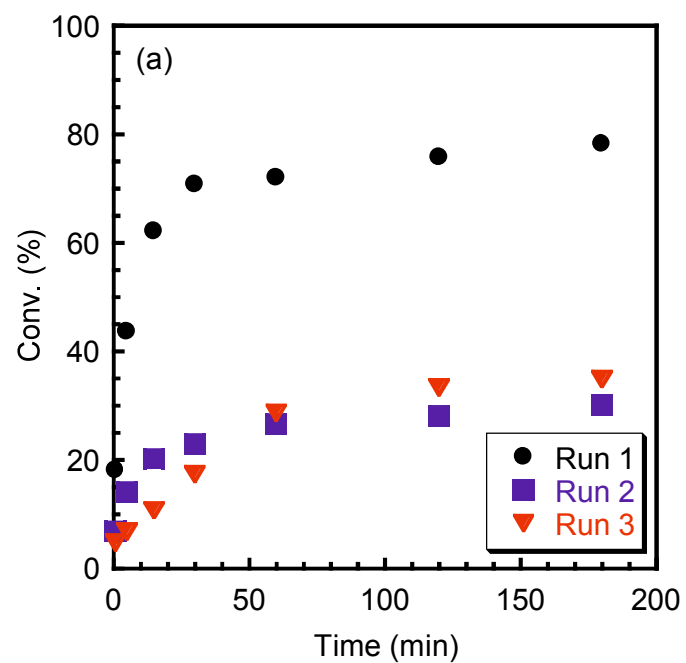


Fig. 5-1 Time-Conversion curves of (a)Run 1, 2 and 3, (b) Run 1, 5 and 6, (c) Run 7 and 8.

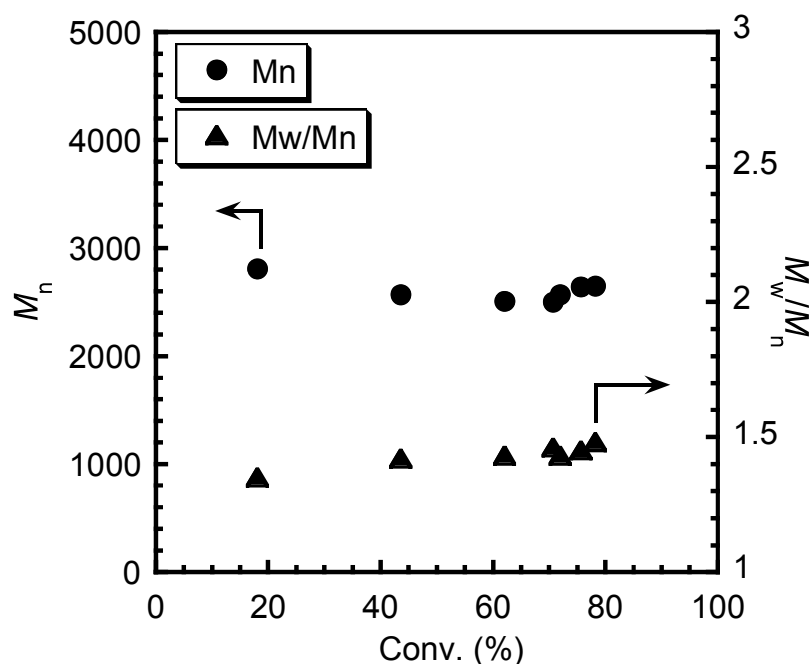


Fig. 5-2 M_n and M_w/M_n vs. conversion of Run 1.

5.3.1 3CEOAの重合

3CEOAの重合における開始剤初濃度($[I]_0$)の影響について検討を行うため、開始剤に $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ 、溶媒にアセトニトリル(1 M)を用いてアルゴン雰囲気下、 40°C で3 h 重合を行った(Table 5-1 : Run 1, Run 2)。 $[I]_0$ の高いRun 1において $\text{Conv.} = 78\%$, $k = 0.13 \text{ Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり $[I]_0$ の低いRun 2($\text{Conv.} = 30\%$, $k = 0.039 \text{ Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}$)より高い値を示した。一方、 $[I]_0$ の高いRun 1において $M_n = 2650$ であり $[I]_0$ の低いRun 2($M_n = 3110$)より低い値を示した。 M_w/M_n は $[I]_0$ に関わらず同程度の値を示した。

3CEOAの重合におけるモノマー初濃度($[M]_0$)の影響について検討を行うため、開始剤に $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ (50 mol%)、溶媒にアセトニトリルを用いてアルゴン雰囲気下、 40°C で3 h 重合を行った(Table 5-1 : Run 1, Run 3)。 $[M]_0$ の低いRun 3において $\text{Conv.} = 35\%$, $M_n = 1070$, $M_w/M_n = 1.1$, $k = 0.008 \text{ Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、 $[M]_0$ の高いRun 1($\text{conv.} = 78\%$, $M_n = 2650$, $M_w/M_n = 1.5$, $k = 0.13 \text{ Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}$)よりも低い値を示した。このようなRun 3の低い重合性は以下の3つの原因が考えられる。一つ目は重合溶媒への連鎖移動反応である。Run 3では $[M]_0$ が低いためモノマーに対して重合溶媒量が多く連鎖移動反応が ocorrênciaしやすと考えられる。二つ目は平衡の偏りである。Run 3では $[M]_0$ が低いため平衡が生成物側に偏りにくいと考えられる。三つ目は開始末端のヒドロキシル基や主鎖のエーテル酸素が同一分子内の成長末端へ攻撃するバックバイティング反応である。Bucquoyeらの報告によると重合する際 $[M]_0$ が低いほどバックバイティング反応により鎖状ポリマーだけでなく環状オリゴマーも生成すると示されている[8, 9]。バックバイティング反応は環歪みのないトリアルキルオキソニウムカチオンを生成させ実質的に重合を停止させる。したがって、 $[M]_0$ の低いRun 3でもバックバイティング反応により重合が停止し低い重合性を示す可能性がある。

ると考えられる。Run 3 の生成物を確認するため TOF-MS 測定を行ったところ、鎖状オリゴマーの他に環状オリゴマーの存在が確認され、重合中バックバイティング反応が起こっていることを支持した(Fig. 5-3)。

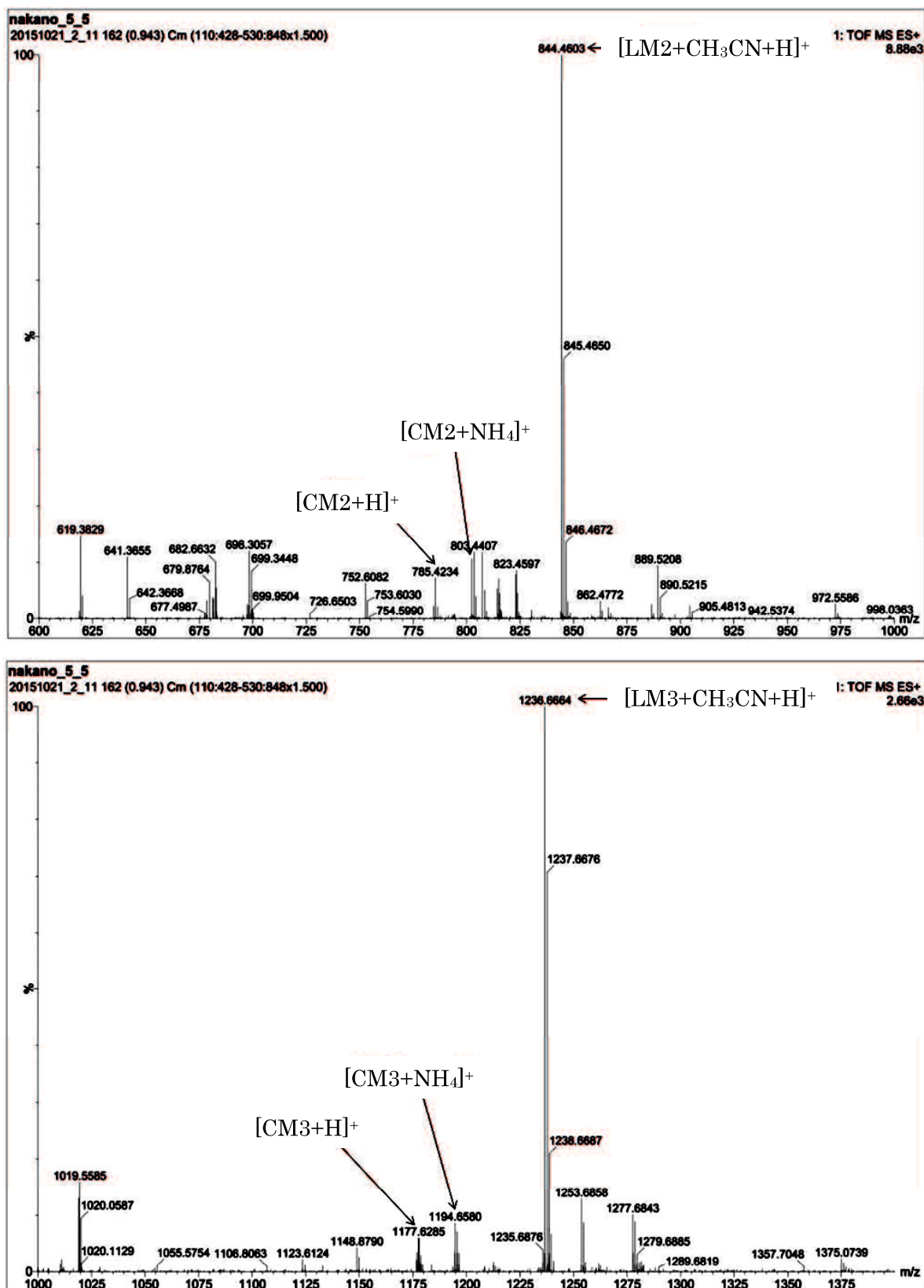


Fig. 5-3 TOF-MS spectra of Run 3.

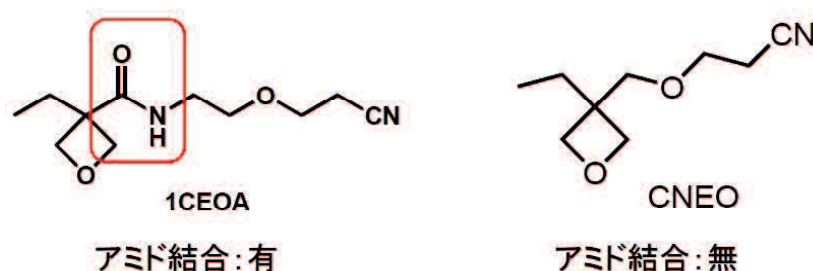
3CEOAの重合における重合温度の影響について検討を行うため、開始剤にBF₃Et₂O(50mol%)、溶媒にアセトニトリル(0.1 M)を用いてアルゴン雰囲気下、3 h 重合を行った(Table 5-1 : Run 3, Run 4)。この結果より重合温度が0°CのRun 4では、重合が進行しなかった。オキセタンを重合する際、[M]₀が低い場合、上述のように成長反応が起こりにくく、バックバイティング反応が起こりやすいことが知られている[8, 9]。また、オキセタンを重合する際の温度が低温の場合、バックバイティング反応が起こりにくいことも知られている[10, 11]。よって、Run 4で重合が進行しなかったのは[M]₀が低く、低温であったためと考えられる。

このように3CEOAはどのような重合条件でも低い重合性を示すことがわかった。この理由としては3CEOAが立体的に嵩高く重合中立体的な反発を起こしてしまうことや3CEOAが有するアミド結合やニトリル基により極性が高く重合活性種であるオキソニウムカチオンを過剰に安定化させてしまうことなどが考えられる。

5.3.2 シアノエトキシ基の導入数の違いが重合に与える影響

1CEOA、2CEOA、3CEOAの重合における側鎖数の影響について検討を行うため、開始剤にBF₃Et₂O(50 mol%)、溶媒にアセトニトリル(1 M)を用いてアルゴン雰囲気下、40°Cで3 h 重合を行った(Table 5-1 : Run 1, Run 5, Run 6)。この結果よりどのモノマーを用いた場合もConv.、n、M_w/M_nとkはそれぞれ同程度の値を示した。したがって、側鎖数の違いによる重合性への影響は見られなかった。これはこれらモノマーに共通しているアミド結合が側鎖数に関わらず重合性に強く影響を与えているためと考えられる。

アミド結合の有無が重合にどのような影響を与えているか調査するため1CEOAと立体的に近くアミド結合を有さない構造のCNEOを合成した(Scheme 5-5)。また、1CEOAとCNEOを開始剤にBF₃Et₂O(50 mol%)、溶媒にアセトニトリル(0.1 M)を用いてアルゴン雰囲気下、40°Cで3 h 重合を行った(Table 5-1 : Run 7, Run 8)。この結果より、M_nは[M]₀が低濃度であるためどちらのモノマーを用いた場合も同程度のもののConv.とkはどちらもCNEO(Run 8)の方が高い値を示した。このことから1CEOAはアミド結合により重合が阻害されていると考えられる。同様に1CEOAと重合性の違いが見られなかった2CEOAと3CEOAもアミド結合により重合が阻害されていると考えられる。



Scheme 5-4

5.3.3 1CEES, 2CEES, 3CEES の重合

1CEES, 2CEES, 3CEES のカチオン開環重合の結果を Table 5-2 に示す。ジクロロメタンを重合溶媒に用いて 3CEES の重合を行ったところ反応はまったく進行しなかった(Run9)。続いて開始剤濃度を 2 倍([I]₀=10mol%)にし、溶媒を用いずに 3CEES の重合を行ったところ反応はまったく進行しなかった(Run 10)。そこで次に開始剤濃度を 10 倍([I]₀=100 mol%)にし、溶媒を用いずに 3CEES の重合を行った(Run 13)。その結果、 M_n は 1010 と非常に低かったものの収率 82% でポリマーを得ることができた。また、同様に高い開始剤濃度で、溶媒を用いずに 1CEES, 2CEES の重合を行った(Run11, 12)。その結果、得られたポリマーの M_n は Run 11 (760)、Run 12 (1510) とどちらも低い値を示した。これらの結果より 1CEES, 2CEES, 3CEES は側鎖のシアノエトキシ基の数に関わらずいずれも重合性が非常に低いことが分かった。これはエステルのカルボニル基が重合を阻害しているためと考えられる[12]。

Table 5-2 Polymerization of 1CEES, 2CEES, 3CEES^{a)}

Run	Monomer	solvent	Monomer (g)	Solvent (mL)	[I] ₀ (mol%)	Temp. (°C)	Time (min)	Yield ^{c)} (%)	M_n ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}
9	3CEES	CH ₂ Cl ₂	2.00	2	5	0	10	-	-	-
10	3CEES	Bulk	0.10	-	10	r.t.	13	-	-	-
11	1CEES	Bulk	1.00	-	50	r.t.	11	45	760	2.52
12	2CEES	Bulk	1.00	-	100	r.t.	2220	72	1510	1.94
13	3CEES	Bulk	1.00	-	100	r.t.	31	82	1010	1.54

a) Initiator:BF₃Et₂O b) Estimated by GPC (solvent THF) c) Ethanol insoluble part.

5.3.4 合成したポリマーの評価

Table 5-3 に Run 14(1CEOA)、Run 15(2CEOA)、Run 16(3CEOA)、Run 17(CNEO)の重合条件及び得られたポリマーの DSC 測定により得られたガラス転移点(T_g)と TG 測定により得られた重量が 20%減少する温度(T_{d20})を示す。この結果より T_g は Run 15(2CEOA)と Run 16(3CEOA) で得られたポリマーは同程度の値を示し、側鎖数の最も少ない Run 14(1CEOA)で得られたポリマーで若干ながら最も高い値を示した。これは、2CEOA と 3CEOA では嵩高い側鎖どうしの立体反発によりアミド結合どうしが接近しにくいのにに対して、1CEOA では側鎖が立体的に嵩高くないためアミド結合どうしが接近し水素結合を形成しやすく、そのため T_g が上昇したと考えられる。アミド結合の C=O と H-N の水素結合の強さを確認する方法として FTIR による方法が報告されている[13] [14]。この報告例によるとアミド結合の C=O と H-N の水素結合の強度が低下すると C=O の酸素の電子密度が上がるとともに結合長が短くなるため、アミドの C=O に帰属されるピークは高波数側にシフトするとされている。実際に本報で合成したポリマーを FTIR 測定を行ったところ、Fig. 5-4 に示すように Run 14(1CEOA)で得られたポリマーはアミド結合の C=O のピークが 1635 cm⁻¹に観測され、Run 15(2CEOA)と Run 16(3CEOA)で得られたポリマーはアミド結合の C=O のピークが 1654 cm⁻¹に観測された。これらの結果より、1CEOA を用いたポリマ

一よりも 2CEOA、3CEOA を用いたポリマーのほうが、アミド結合どうしの水素結合は弱いと考えられる。

また、Run 14(1CEOA)、Run 15(2CEOA)、Run 16(3CEOA)で得られたポリマーの T_{d20} はモノマーの側鎖数が増えるに従い若干ながら高くなることがわかった。これらポリマーの T_{d20} はいずれも 320°C以下であった。一方、アミド基を有していない Run 17(CNEO)で得られたポリマーの T_{d20} は 380°C以上であった。このことから、Run 14(1CEOA)、Run 15(2CEOA)、Run 16(3CEOA)で得られたアミド基含有ポリマーの熱分解はアミド基の分解が引き金となり始まることが考えられる。

Table 5-3 Polymerization of 1CEOA, 2CEOA, 3CEOA and CNEO and properties of the resulted polymers^{a)}

Run	Monomer	Solv.	$[\eta]_0$ (mol%)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)	M_n	M_w/M_n	T_g (°C)	T_{d20} (°C)
14	1CEOA (0.2g)	-	50	r.t.	20	46 ^{b)}	1910	1.85	29	281
15	2CEOA (0.34g)	Acetonitrile (0.561mL)	50	40	3	11 ^{b)}	2770	1.33	12	307
16	3CEOA (0.5g)	CH ₂ Cl ₂ (1 mL)	10	r.t.	72	46 ^{c)}	4500	1.32	11	316
17	CNEO (4.0g)	CH ₂ Cl ₂ (4 mL)	5	r.t.	0.017	52 ^{c)}	9130	1.45	-21	381

a) Polymerization of the monomers with BF₃Et₂O.

b)Hexane insoluble part.

c)Ethanol insoluble part.

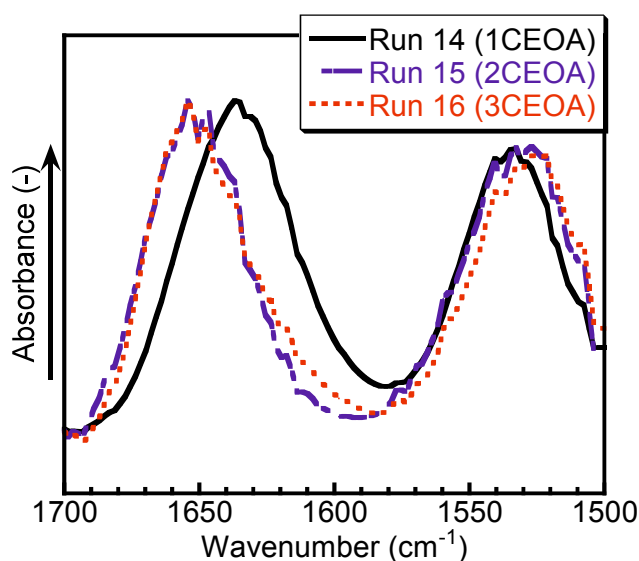


Fig. 5-4 Expanded FTIR peak (from 1500 cm⁻¹ to 1700 cm⁻¹) of Run 14-16.

Table 5-4 に合成したポリマーの溶解性試験の結果を示す。Run 14(1CEOA)で得られたポリマーはアセトン、メタノール、アセトニトリル、DMF、DMSO など高極性溶媒に溶解し、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、THF には一部溶解したものの完全には溶解しなかった。また、Run 14(1CEOA)で得られたポリマーはヘキサン、トルエン、酢酸エチルには溶解しないことがわかった。一方、Run 15 (2CEOA)、 Run 16 (3CEOA)で得られたポリマーは Run 14 (1CEOA)で得られたポリマーと同様の高極性溶媒に溶解するだけでなくクロロホルム、酢酸エチル、THF、1,2-ジクロロエタンにも溶解した。これらの結果より、分岐構造を有するものでは溶解性が向上し様々な溶媒に溶解することがわかった。このような溶解性の向上は、上述したように 2CEOA、3CEOA を用いたポリマーではアミド結合同士の水素結合が弱いことと、分岐側鎖構造を有することが起因している[15-17]と考えられる。

Table 5-4 Solubility of Run 14-17

Solvent	Run 14(1CEOA)	Run 15(2CEOA)	Run 16(3CEOA)	Run 17(CNEO)
Hexane	-	-	-	-
Toluene	-	-	-	+-
Chloroform	+-	+	+	+
EtOAc	-	+	+	+
THF	+-	+	+	+
1, 2-Dichloroethane	+-	+	+	+
Acetone	+	+	+	+
Methanol	+	+	-	-
Acetonitrile	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+-
Water	-	-	-	-

Symbols : +;soluble, +-;partially soluble, -;insoluble

5.4 結論

本研究では、シアノエトキシ基を側鎖に 3 つ有する新規なオキセタン誘導体の合成とこのオキセタン誘導体をカチオン開環重合する際の重合温度、モノマー濃度、開始剤濃度が重合性に与える影響について調査を行った。その結果、どの重合条件においてもこのオキセタン誘導体は低い重合性を示した。また、シアノエトキシ基を側鎖に 1 つもしくは 2 つ有する新規なオキセタン誘導体も合成し、シアノエトキシ基の導入数の違いがカチオン開環重合に与える影響についての調査も行った。その結果、これらのオキセタン誘導体はシアノエトキシ基の数に関わらず低い重合性を示した。これらオキセタン誘導体はシアノエトキシ基とオキセタン環をアミド基により結合されており、この共通部分であるアミド基が強く重合性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、これら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わかった。

5.5 参考文献

- [1] M. Walkowiak, G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, M. Osińska, *Electrochemistry Communications* **9** (2007) (7) 1558.
- [2] Y. Ueda, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, *Solvent Extraction Research and Development, Japan* **21** (2014) (1) 9.
- [3] Y. Ueda, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, *Solvent Extraction Research and Development, Japan* **20** 53.
- [4] T. Nishikubo, H. Kudo, *Japan Patent Kokai* **2007-210946 (2007.08.23)**.
- [5] P. Basu, V.N. Nemykin, R.S. Sengar, *Inorganic Chemistry* **42** (2003) (23) 7489.
- [6] Y. Nakano, H. Tsutsumi, *Solid State Ionics* **262** (2014) 774.
- [7] 福原吏奈, 箕輪淳, 小杉健一郎, 山本祥正, 石井宏幸, 河原成元, *高分子論文集* **72** (2015) (1) 22.
- [8] M. Bucquoye, E.J. Goethals, *Die Makromolekulare Chemie* **179** (1978) (7) 1681.
- [9] M.R. Bucquoye, E.J. Goethals, *Polymer Bulletin* **2** (1980) (10) 707.
- [10] J.B. Rose, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1956) (0) 546.
- [11] J.B. Rose, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1956) (0) 542.
- [12] J.V. Crivello, H. Sasaki, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **30** (1993) (2-3) 189.
- [13] Y. Maeda, T. Higuchi, I. Ikeda, *Langmuir* **16** (2000) (19) 7503.
- [14] M. Jackson, H.H. Mantsch, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* **30** (1995) (2) 95.
- [15] H. Magnusson, E. Malmström, A. Hult, M. Johansson, *Polymer* **43** (2002) (2) 301.
- [16] C.J. Hawker, E.E. Malmström, C.W. Frank, J.P. Kampf, *Journal of the American Chemical Society* **119** (1997) (41) 9903.
- [17] C. Mio, S. Kiritsov, Y. Thio, R. Brafman, J. Prausnitz, C. Hawker, E.E. Malmström, *Journal of Chemical & Engineering Data* **43** (1998) (4) 541.

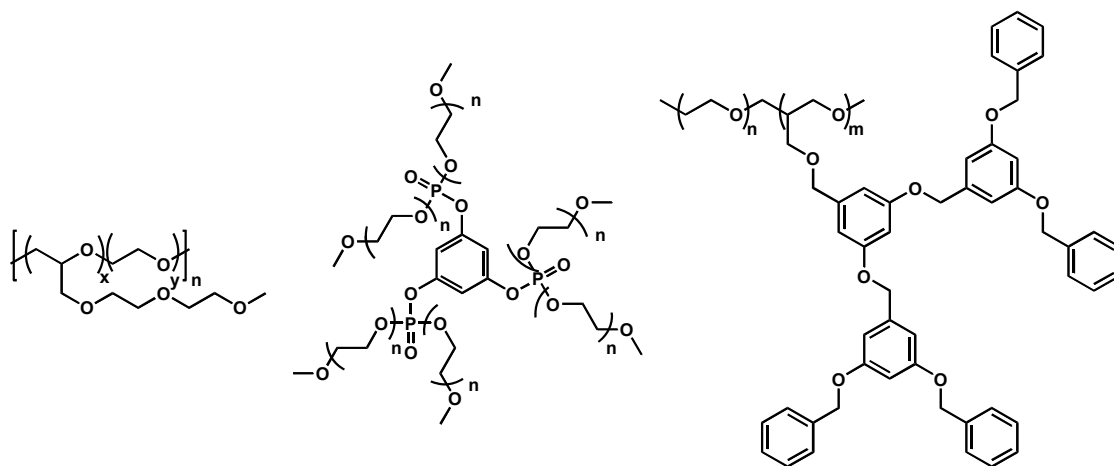
第6章 シアノエトキシ基を側鎖に有する ポリオキセタンのポリマー電解質への応用

6.1 緒言

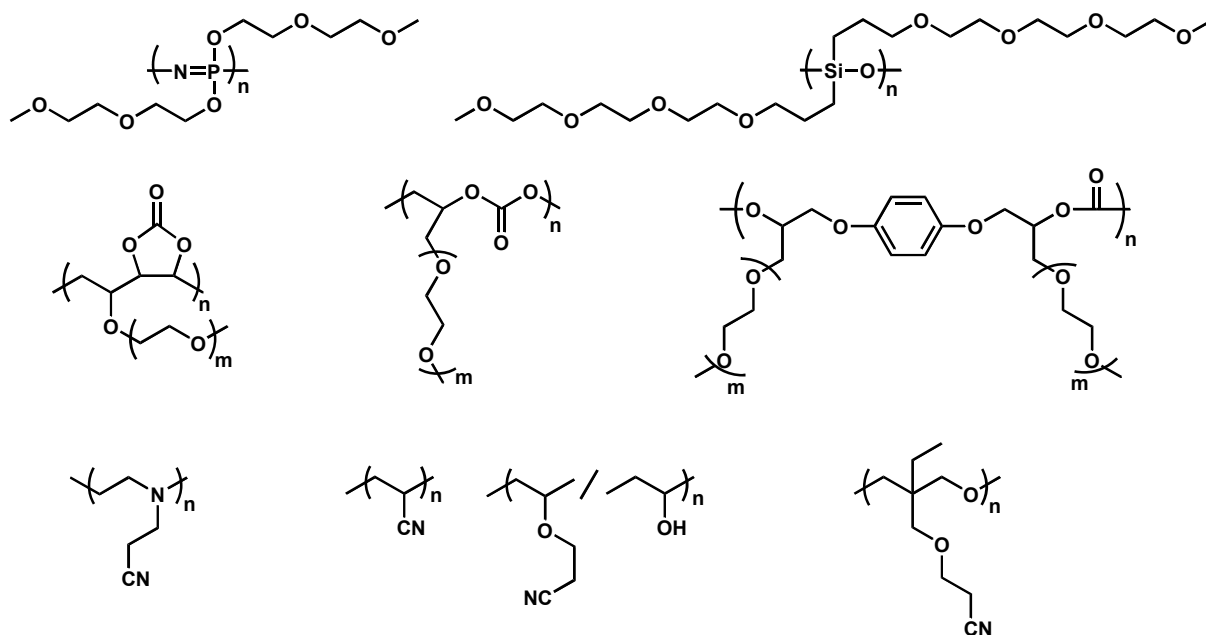
現在、リチウムイオン電池(LiB)は携帯電話やノートパソコンなど携帯用電子機器の電源として現代社会に不可欠な存在となっている。さらに、LiBは、電気自動車用電源、家庭用大型二次電池用電源、出力の不安定な風力・太陽光発電などの安定化電源としての利用が注目されている。LiBの大型化に伴い使用する可燃性有機溶媒の量が増えるため、安全性の確保が大きな課題となっている。高い安全性をもつ大型LiBを実現する手段の一つとして金属塩とポリマーのみから構成される真性ポリマー電解質(SPE)の適用が検討されている。

SPEは電池の安全性を向上させ、さらにその体積と重さを減少させる重要な材料であり多くの研究がなされている[1-3]。ポリエチレンオキシド(PEO)はSPE用マトリックスポリマーとして広く使われている。PEOはエチレンオキシド構造(-CH₂CH₂O-)からなるポリマーであり、そのエーテル酸素がリチウムイオンなどのカチオンと相互作用し無機塩を溶解させる。さらにPEOはガラス転移点が-53°C[4]と低いいため、セグメント運動がおりやすく効率的にイオンを輸送する。高分子量のPEOを用いたSPEのイオン伝導度は室温付近で約10⁻⁷ S/cm[1]であり、この値は実用化レベルのイオン伝導度(約10⁻³ S/cm)よりも低い。このようなPEOを用いたSPEの室温付近での低いイオン伝導度はPEOの高い結晶性によるものである。

多くの研究者はPEO以外のSPE用マトリックスポリマーの分子設計および合成を行ってきた[1]。高いイオン伝導度を実現するため分子設計されたSPE用マトリックスポリマーには楕形ポリマー[5-7]、星形ポリマーもしくはデンドリックポリマー[7, 8]、デンドリック側鎖を有するポリマー[7, 9]がある(Scheme 6-1)。他の分子設計としてポリマー中への極性基(エーテル[10-12]、カーボネート基[13] [14] [15]、ニトリル基[16-18]など)の導入がある(Scheme 6-2)。デンドリック側鎖と側鎖末端に極性基を併せ持つポリマーは我々の知る限り非常に少ない。

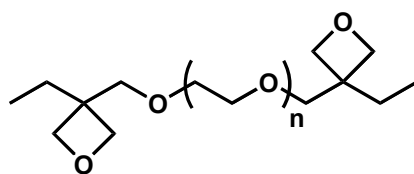


Scheme 6-1



Scheme 6-2

我々は新しいマトリックスポリマーとしてポリオキセタンに着目してきた[18-25]。ポリオキセタンは主鎖構造にトリメチレンオキシド構造(-CH₂CH₂CH₂O-)を有しておりエチレンオキシド構造よりもメチレン鎖が一つ長い。また、ポリオキセタンのガラス転移点(-71°C) [26, 27]はPEOのガラス転移点(-53°C)[4]よりも低いことが報告されている。Miwa らによるとオリゴエチレンオキシドユニットを有するビス-オキセタン誘導体(Scheme 6-3)から調製された SPE のイオン伝導度は30°Cにおいて 2.8×10^{-5} S/cm と比較的高い値を示すと報告されている[28]。このようにポリオキセタンは室温付近での高いイオン伝導度を示すことからPEOに代わるマトリックスポリマーとして期待できる。

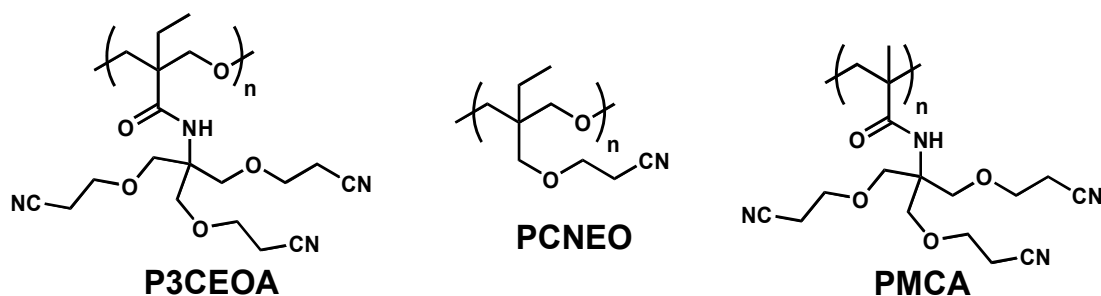


Scheme 6-3

また、PEO を用いた SPE ではリチウムイオンとエーテル酸素の相互作用が強いため、リチウム塩濃度の上昇に伴い T_g も上昇することが問題となっている[29, 30]。そこで我々は SPE 用マトリックスポリマーの改質としてニトリル基の導入に着目してきた[18, 22]。ニトリル基を有する最も簡単な化合物であるアセトニトリルのドナー数(DN = 14.1)は、エーテル基を有するジエチルエーテルのドナー数(DN = 19.2)よりも若干低い[4]。このため、ニトリル基はリチウム塩の解離を促進するだけでなくリチウムイオンと適度な強さで相互作用し、リチウムイオンの輸送も効率的に行うことができると期待される。

本章では、イオン伝導度の改善を目的とし主鎖に上述のような特長を有するポリオキセタン、

側鎖にシアノエトキシ基を複数有する分岐側鎖を導入したポリマー(P3CEOA)を合成し、それを用いた SPE の調製を行った。また、比較のため Scheme 6-4 に示す構造を有する PCNEO と PMCA を用いた SPE の調製を行い側鎖構造の違い、主鎖構造の違いがイオン伝導度などに与える影響について調査を行った。



Scheme 6-4

6.2 実験

6.2.1 試薬

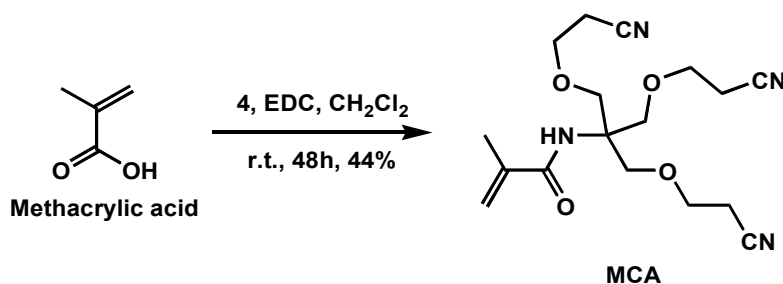
特に記載のない限りそのまま使用した。

6.2.2 合成

6.2.2.1 4, 3CEOA, CNEO の合成

4, 3CEOA の合成は第 5 章を参考に行った。CNEO の合成は第 2 章を参考に行った。

6.2.2.2 Tris(2-cyanoethoxymethylene)carbomethacrylamide (MCA)の合成



EDC 4.0 g (21.6 mmol)、ジクロロメタン 30 ml、4 6.05 g (21.6 mmol)、メタクリル酸 2.0 ml (23.5 mmol)をナスフラスコに加え 48 時間攪拌した。その後、ジクロロメタン 30 ml を加え、1M HCl 30 ml で 3 回洗浄した後、イオン交換水 30 ml で 3 回洗浄を行った。その後、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて 30 °C で溶媒除去を行った。その後、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル/n-ヘキサン-酢酸エチル 1 : 4)で精製し、無色の液体を得た。収量 3.32 g (10 mmol) 収率 44 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 1.93 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 2.58 (6H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 3.68 (6H, t, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 3.87 (6H, s, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$), 5.33 (1H, s, $\text{CH}_2=$), 5.69 (1H, s, $\text{CH}_2=$), 6.09 (1H, s, $-\text{NH}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 18.31 ($-\text{CH}_3$), 18.55 ($-\text{CH}_2\text{CN}$), 59.33 ($-\text{CONH}-\text{C}$), 65.66 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 68.61 ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$), 117.78 ($-\text{CN}$), 119.72 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 140.62 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 168.49 ($-\text{CONH}-$).

FTIR (cm⁻¹) 2931, 2883 (-CH₃, -CH₂-), 2251 (-CN), 3430, 1669, 1517 (-CONH-), 1120 (-O-), 1419, 919 (CH₂=C).

HRMS(ESI⁺ M+H) m/z 349.1885 Calcd for C₁₇H₂₅N₄O₄ m/z 349.1876.

6.2.3 重合

6.2.3.1 3CEOA の重合

3CEOA 4.00 g (12.8 mmol)、ジクロロメタン 4 mL をナスフラスコに加えた。次に、三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体 0.081 mL (0.64 mmol)を加え、窒素雰囲気下、30°Cで 72 h 攪拌した。攪拌後、メタノール 1 mL を加え、反応を停止させた。反応停止後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した。その後、良溶媒としてジクロロメタン、貧溶媒としてエタノールを加えて 6 回再沈殿した。再沈殿後、80°Cで、20 h 減圧乾燥を行い無色のポリマーを得た。

収量 0.88 g 収率 22 %

FTIR (cm⁻¹) 2700-3000 (-CH₂-, -CH₃), 2251 (-CN), 1654, 1522, 1462 (-C=O).

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) 0.9 (-CH₃), 1.6 (-CH₂CH₃), 2.6 (-CH₂CN), 3.6 (-CH₂-C-CH₂-O-), 3.7 (-O-CH₂CH₂CN), 3.8 (-NH-C-[CH₂-O-]₃).

6.2.3.2 CNEO の重合

CNEO 4.00 g (23.6 mmol)、ジクロロメタン 4 mL をナスフラスコに加えた。次に、三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体 0.148 mL (1.18 mmol)を加え、室温で 1 min 攪拌し、ゲル状の固体を得た。メタノール 1 mL を加え、反応を停止させた。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した。その後、良溶媒としてジクロロメタン、貧溶媒としてエタノールを加えて 2 回再沈殿した。再沈殿後、80°Cで、2 h 減圧乾燥を行い無色のポリマーを得た。収量 2.09 g 収率 52 %

FTIR (cm⁻¹) 2800-3000 (-CH₂-, -CH₃), 2251 (-CN), 1105 (-CH₂-O-CH₂-).

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) 0.9 (-CH₃), 1.4 (-CH₂CH₃), 2.6 (-CH₂CN), 3.22 (-CH₂-C-CH₂-O-), 3.35 (-CH₂-O-CH₂CH₂CN), 3.61 (-CH₂CH₂CN).

6.2.3.3 MCA の重合

MCA (0.61 g, 1.75 mmol)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(2.87 mg, 0.0175mmol)、ジクロロメタン(30 mL)をナスフラスコに加え、窒素雰囲気下、65°Cで 20 h 攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒を除去した。その後、良溶媒としてアセトン、貧溶媒としてメタノールを加えて再沈殿を行った。再沈殿後、60°Cで、24 h 減圧乾燥を行い PMCA を得た。

収量 80 mg 収率 13 %

FTIR (cm⁻¹) 2884, 2937 (-CH₃, -CH₂-), 2251 (-CN), 1552, 1664, 3435 (-CONH-), 1112 (-O-).

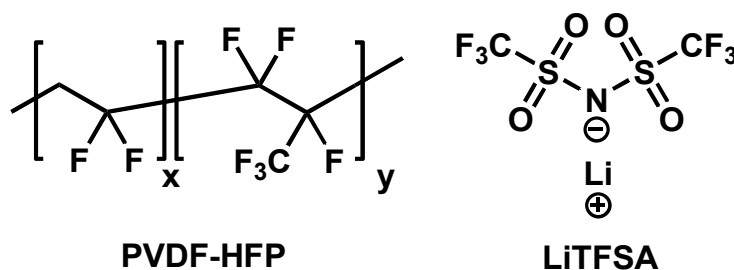
¹H NMR ((CD₃)₂CO, ppm) 1.29 (2H, C-CH₂-C), 2.05 (3H, -CH₃), 2.82 (6H, -CH₂CN), 3.82 (6H, -CH₂CH₂CN), 3.96 (6H, C-CH₂-O), 6.24 (1H, -CONH-).

6.2.4 電解質膜の調製

所定量の各種ポリマー、リチウムトリフルオロメタンスルホニルアミド(LiTFSA)もしくはLiBF₄をアセトンに溶解させ電解質溶液を調製した。この溶液をテフロン板上にキャストし減圧乾燥を行い電解質膜を得た。なお、P3CEOAあるいはPCNEOを用いた場合、力学的強度を保つためフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVDF-HFP)を電解質溶液に添加し電解質膜を調製した。電解質膜の表記はP3CEOA(TFSA)(0.14)のように行い、この場合P3CEOAのニトリル基1 molに対してLiTFSAが0.14 mol含まれていることを示す。また、Table 6-1に各種ポリマー、LiTFSAもしくはLiBF₄、PVDF-HFPの使用量を示す。また、Scheme 6-5にPVDF-HFPとLiTFSAの構造式を示す。

Table 6-1 Preparation of polymer electrolyte films

Sample	Polymer (mg)	Li salt (mg)	PVDF-HFP (mg)
P3CEOA(TFSA)(0.14)	25	8	25
P3CEOA(TFSA)(0.28)	25	16	25
P3CEOA(TFSA)(0.56)	50	61	50
P3CEOA(BF ₄)(1.12)	25	20	25
PCNEO(BF ₄)(1.12)	25	15	25
PMCA(TFSA)(0.26)	31	20	-



Scheme 6-5

6.2.5 測定条件

核磁気共鳴(NMR)測定は、核磁気共鳴測定装置にJNM-LA500[日本電子(株)]を使用した。内部基準にテトラメチルシラン(TMS)、溶媒にクロロホルム-dを用いて、室温で測定した。MSスペクトルはLCT Premier XE[Waters]を用い測定した。ポリマーの分子量と分子量分布の測定はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作製した検量線を基に算出した。カラムはShodex GPC LF-804[昭和電工(株)]、ガードカラムはshodex GPC LF-G[昭和電工(株)]、示差屈折計にRID-10A[島津製作所(株)]を取り付けたLC-10ADVP[島津製作所(株)]を用いて、溶媒にテトラヒドロフラン、流速1.0 mL/min、30°Cで測定した。IRスペクトルはIR Prestige21[島津製作所(株)]を用い、KBr法によって測定した。なお、合成したポリマー、調製した電解質膜のIR測定はIR Prestige21[島津製作所(株)]を用い、付属品としてDuraSampl IR II[エス・ティ・ジャパン(株)]

を取り付け、波数 650~4600 cm^{-1} 、分光能 4 cm^{-1} で行った。

交流インピーダンス法により、調製した電解質膜のイオン伝導度を測定した。測定試料は、調製した電解質膜を直径 1.5 cm の円形に切り抜き、スクリーセルを用いて EYELA PRO COOL BATH NCB-3100 [東京理化工機(株)]中で温度制御を行いながら、20°C~70°Cの温度範囲で測定を行った。測定には 3532-80 CHEMICAL IMPEDANCE METER[日置電機(株)]を使用した。

DSC 測定は、試料を約 5 mg 精秤し、アルミニウム製シール容器に入れ、DSC3100S [ブルカー AXS(株)]を用いて測定を行った。参照資料には、 α -アルミナを用いた。測定温度領域は、-100°C~100°Cとし、昇温速度 10°C/min で測定を行った。

LSV 測定と CV 測定は論文[31]を参考に三極式セルで行った。作用極にニッケル板(5×5 mm)、参照極にリチウム箔(2.5×5 mm)、対極にリチウム箔(10×10 mm)を使用した。測定は HZ-5000[北斗電工(株)]を使用し 60°C、アルゴン雰囲気下で行った。

6.3 結果と考察

6.3.1 P3CEOA を用いた電解質膜の特性

合成した P3CEOA は室温で粘性のあるポリマーであった。GPC 測定よりこのポリマーの数平均分子量(M_n)は 4100 であった。初めに P3CEOA とリチウム塩のみからなる電解質膜の調製を試みた。しかしながら、この混合物は粘着性があり自立した電解質膜を形成できなかった。そこで、力学的強度を向上させるためこの混合物に PVDF-HFP の添加を試みた。混合物(P3CEOA < PVDF-HFP 重量比)からなる電解質膜は高い機械的強度を示したが低い伝導度であった。一方、混合物(P3CEOA > PVDF-HFP 重量比)からなる電解質膜は低い機械的強度を示したが高い伝導度を示した。最終的に P3CEOA と PVDF-HFP の重量比は 1:1 が好ましいと判断した。

Fig. 6-1 に P3CEOA を用いた電解質膜の伝導度の温度依存性を示す。P3CEOA を用いた電解質膜の中で最も高い伝導度を示したのは P3CEOA(TFSA)(0.56)でありその値は 20°Cにおいて 9.78×10^{-5} S/cm、70°Cにおいて 7.38×10^{-4} S/cm であった。また、この結果より P3CEOA を用いた電解質膜は伝導度の温度依存性が低いことがわかった。このことから、P3CEOA を用いた電解質膜は分岐側鎖が主にリチウムイオンを輸送していると考えられる。

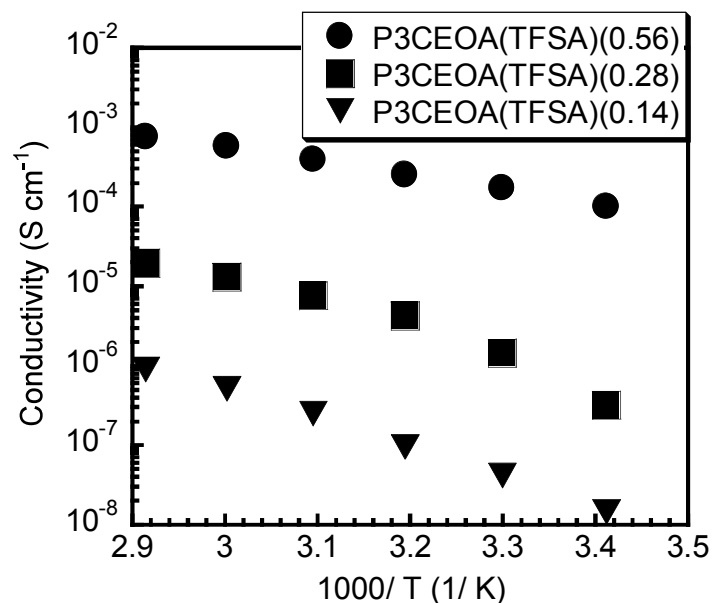


Fig. 6-1 Temperature dependence of conductivity for P3CEOA-based electrolyte films.

Table 6-2 に P3CEOA を用いた電解質膜のガラス転移点(T_g)を示す。P3CEOA のみの T_g は -14°C であった。P3CEOA と PVDF-HFP のみからなる膜の T_g は -3°C であった。LiTFSA を添加した P3CEOA を用いた電解質膜の T_g は -53°C から -26°C であった。一般的に、ポリマー中にリチウム塩を添加することにより主鎖中のエーテル酸素などの極性基とリチウムイオンが相互作用し擬似的な架橋構造を形成する。このことにより、リチウム塩の添加に伴い高分子固体電解質膜の T_g が上昇することが知られている[32]。しかしながら、P3CEOA を用いた電解質膜ではリチウム塩の添加による T_g の上昇は観測されなかった。これは、エチル基と3つのシアノエトキシメチル基が主鎖のエーテル酸素とのリチウムイオンの接近を妨げ、疑似架橋構造が形成されにくくなったためと考えられる。

Table 6-2 Glass transition temperature of P3CEOA-based electrolyte films

Sample	T_g ($^\circ\text{C}$)
P3CEOA(TFSA)(0.14)	-26
P3CEOA(TFSA)(0.28)	-27
P3CEOA(TFSA)(0.56)	-53

Fig.6-2 に P3CEOA 単体と P3CEOA を用いた電解質膜の FT-IR 測定結果におけるニトリル基に帰属されるピークの拡大図($2230\sim 2300\text{ cm}^{-1}$)を示す。この結果から、この電解質膜においてニトリル基に帰属されるピークの高波数側へのシフトが観測された。同様の現象が PAN[33]、poly(butadiene-co-PAN)[34]、側鎖にシアノエトキシ基を有するポリオキセタンを用いた電解質膜[18]でも報告されている。ニトリル基とリチウムイオンが相互作用し、ニトリル基に帰属されるピークが高波数側へシフトする理由は以下のように説明されている。一般的に、リチウムイオンと相互作用していないニトリル基の炭素-窒素の結合は三重結合と二重結合が共役した結合状態をとっており、通常の三重結合よりも弱い結合状態となっている。このようなりチウムイオンと相

相互作用していないニトリル基は C-N 伸縮振動として 2250 cm^{-1} 付近にピークが現れる。一方、リチウムイオンのようなニトリル基中の窒素の孤立電子対と静電的に相互作用するような化学種が存在すると、炭素-窒素間の三重結合性が増し、ニトリル基の C-N 伸縮振動が高波数側にシフトすることが知られており、このシフトはニトリル基とリチウムイオンの相互作用を示すものであることが報告されている[35]。

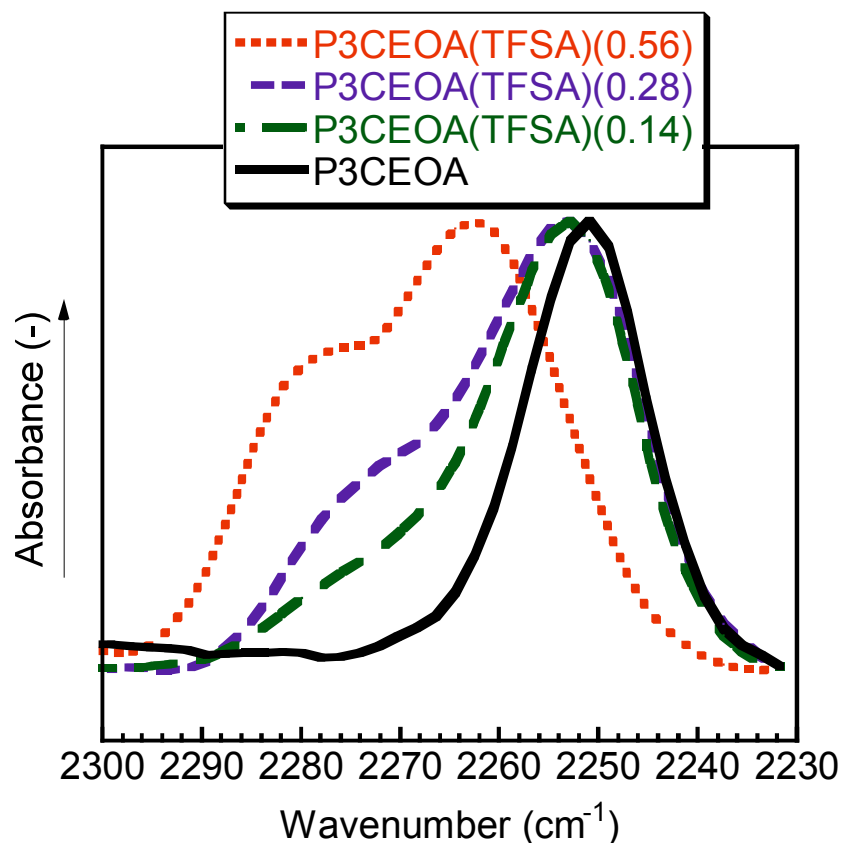


Fig. 6-2 Expanded FT-IR spectra ($2230\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$) of P3CEOA and P3CEOA-based electrolyte films.

この高波数側へのシフトの割合はニトリル基とリチウムイオンの配位の状態により変化することがアセトニトリルと LiBF_4 を用いた系で報告されている[36]。この報告例によると、1つのリチウムイオンに対して1つのニトリル基が配位した場合 10 cm^{-1} 、2つのニトリル基が配位した場合 15 cm^{-1} 、3つのニトリル基が配位した場合 23 cm^{-1} 、4つのニトリル基が配位した場合 21 cm^{-1} シフトすると記載されている。P3CEOA を用いた電解質膜中でも同様の現象が起こっていると仮定し、Fig. 6-3 のように波形分離を行いピーク面積比を算出した(Table 6-3)。Peak 1 はリチウムイオンと配位していないフリーなニトリル基のピーク、Peak 2 は1つのリチウムイオンに対して1つもしくは2つのニトリル基が配位したピーク、Peak 3 は1つのリチウムイオンに対して3つもしくは4つのニトリル基が配位したピークとした。

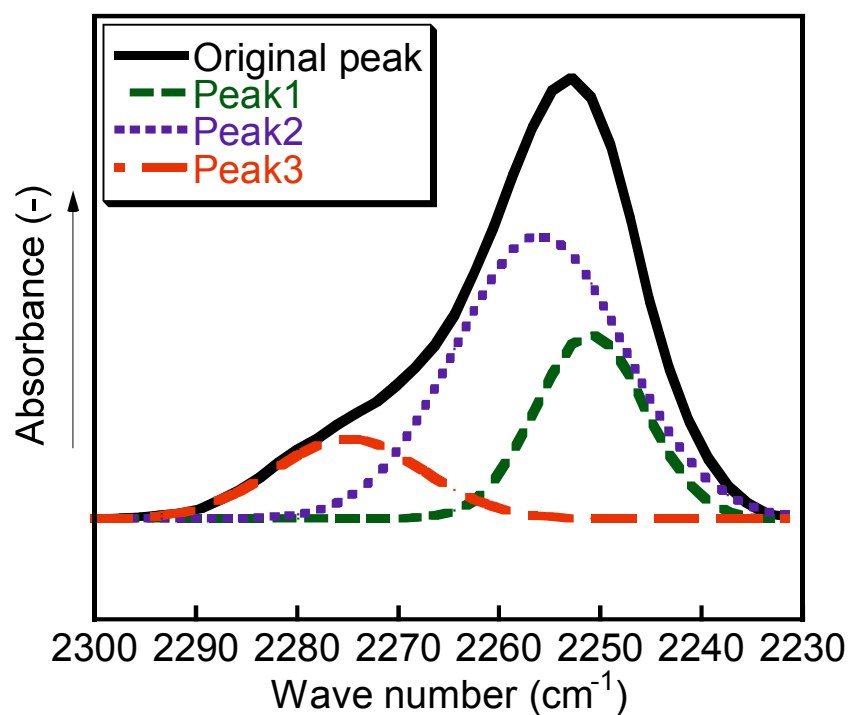


Fig. 6-3 Peak fitting result of the peak attributed to nitrile stretching vibration in P3CEOA(TFSA)(0.14).

Table 6-3 Peak fitting results of the peak attributed to nitrile stretching mode for P3CEOA-based electrolyte films

Sample	Peak 1(%)	Peak 2(%)	Peak 3(%)
P3CEOA	100	0	0
P3CEOA(TFSA)(0.14)	25	60	15
P3CEOA(TFSA)(0.28)	5	67	28
P3CEOA(TFSA)(0.56)	0	43	57

Fig. 6-4 に P3CEOA を用いた電解質膜の 20℃における伝導度と Table 6-3 の面積比の関係図を示す。リチウム塩の添加量に伴い Peak 1 は低下し、Peak 3 と伝導度は高くなった。これは、ニトリル基と配位するリチウムイオンが増加するほど伝導度も上昇することを意味しており、ニトリル基と配位しているリチウムイオンはキャリアイオンとして作用すると考えられる。

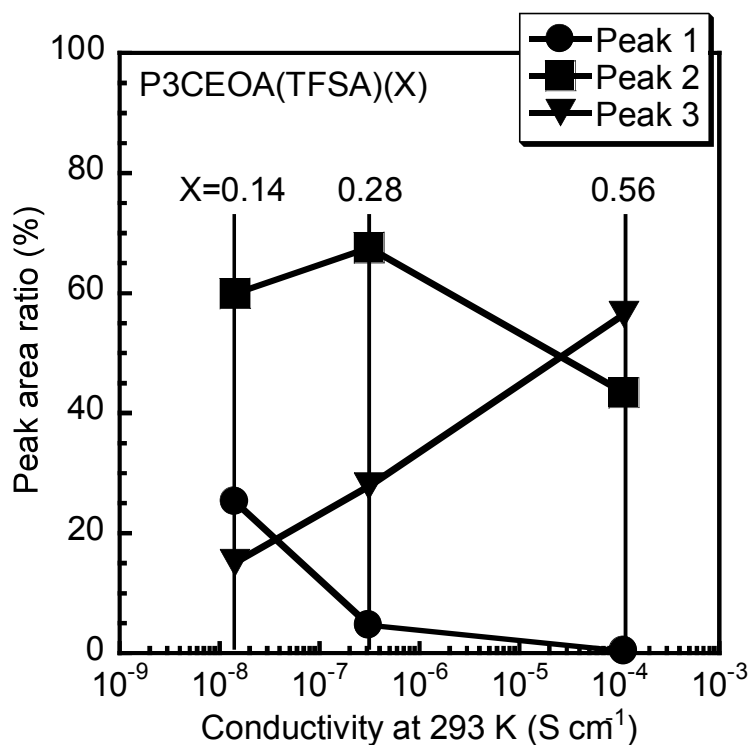


Fig. 6-4 Relationship diagram between peak area ratio and conductivity at 20°C for P3CEOA-based electrolyte films.

以上の結果をまとめると P3CEOA を用いた電解質中では分岐側鎖末端のニトリル基が多くのリチウム塩を解離し、リチウムイオンを生成していると考えられる。また、この生成したリチウムイオンは、主鎖のエーテル酸素とはエチル基と分岐側鎖の立体障害により配位しないと考えられる。これらのことから、P3CEOA を用いた電解質膜中では、主に分岐側鎖末端のニトリル基によりリチウムイオンが輸送されていると考えられる。

6.3.2 P3CEOA を用いた電解質膜の電気化学特性

P3CEOA を用いた電解質膜の安定電位窓を調べるため、LSV 測定を行った。Fig. 6-5 に P3CEOA(TFSA)(0.56)の LSV 曲線を示す。P3CEOA(TFSA)(0.56)では 3.8 V 付近で酸化電流が観測された。これは何等かの酸化反応に対応する電流応答であり、電解質膜の分解によるものなどが考えられる。通常、PEO 系のポリマーをマトリックスとした電解質の電気化学的安定性は 4.2 V 付近までであると報告されている[37]。今回調製した電解質膜は、PEO 系のポリマーと比較すると低い電気化学的安定性であったが、それに近い値を示すことが分かった。

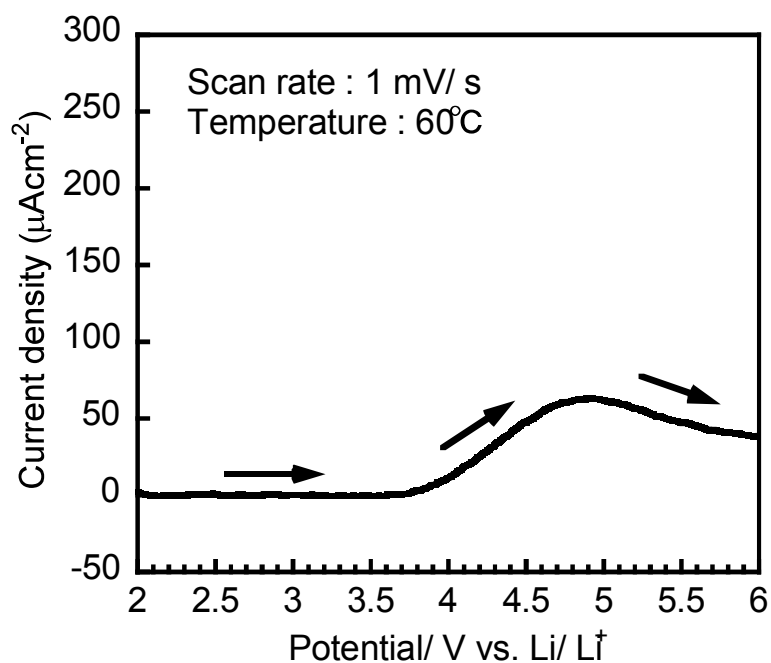


Fig. 6-5 LSV curve at 60°C of P3CEOA(TFSA)(0.56).

P3CEOA を用いた電解質膜のリチウム二次電池への応用を検討するため、作用極に Ni を用いて、電位走査の範囲をリチウムの析出・再溶解の起こる電位範囲(-1 ~ 2 V vs. Li/Li⁺)に設定し、CV 測定を行った。Fig. 6-6 に P3CEOA(TFSA)(0.56) を用いて試作したセルの 1 サイクル目の CV 曲線を示す。この結果から、電位範囲 -1.0 ~ 0 V において、ニッケル板上へのリチウムの析出とみられる還元電流の増加、及び電位範囲 0.5 ~ 1.0 V において、ニッケル板上からのリチウムの再溶解とみられる酸化電流の増加が観測された。

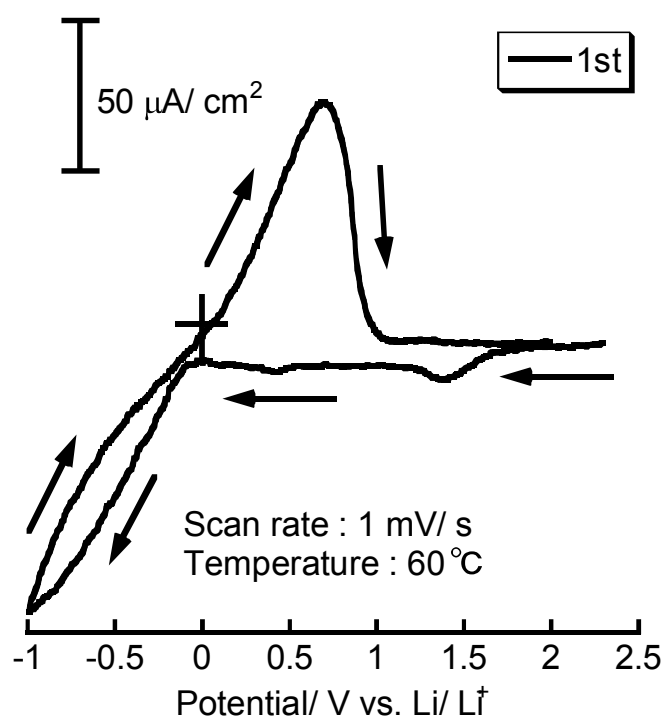


Fig. 6-6 Cyclic voltammogram at 60°C for Ni electrode in P3CEOA(TFSA)(0.56).

6.3.3 ポリマー構造がイオン伝導に与える影響

電解質膜に用いるポリマー構造がイオン伝導に与える影響について調査を行うため、P3CEOAと主鎖構造が同じで側鎖構造の異なるPCNEOおよびP3CEOAと側鎖構造が同じで主鎖構造が異なるPMCAを合成した。GPC測定よりPCNEOの M_n は8600、PMCAの M_n は5600であった。また、DSC測定よりPCNEOの T_g は -21°C 、PMCAの T_g は 26°C であった。PCNEOと LiBF_4 のみでは自立した電解質膜を調製することが困難であった。P3CEOAを用いた電解質膜と同様に力学的強度を向上させるためPVDF-HFPを添加し電解質膜を調製した。一方、PMCAはLiTFSAを添加するのみで自立した電解質膜となった。どちらの電解質膜も最も高い伝導度を示したものを使用した。

まず、P3CEOAとPCNEOの側鎖構造の違いがイオン伝導度に与える影響について調査を行った。Fig. 6-7にP3CEOA(BF_4)(1.12)とPCNEO(BF_4)(1.12)のイオン伝導度の温度依存性を示す。この結果よりP3CEOA(BF_4)(1.12)の方がすべての温度において高いイオン伝導度を示すことがわかった。Fig. 6-8にP3CEOA、P3CEOA(BF_4)(1.12)、PCNEO(BF_4)(1.12)のFT-IR測定結果におけるニトリル基に帰属されるピークの拡大図を示す。どちらの電解質膜もリチウム塩の添加によりニトリル基に帰属されるピークの高波数側へのシフトが観測された。これは6.3.1で述べたようにポリマー中のニトリル基とリチウムイオンの配位によるものであると考えられる。また、さらに詳しく調査を行うため6.3.1と同様に波形分離を行いピーク面積比を算出した(Table 6-4)。この結果より、リチウムイオンと配位しているニトリル基のピークであるPeak 2とPeak 3の合計値は、P3CEOA(BF_4)(1.12)の方が高い値を示した。これはP3CEOA(BF_4)(1.12)中では同一側鎖内の3つのニトリル基が協同作用し多くのリチウム塩を解離しているためと考えられる。このことからP3CEOA(BF_4)(1.12)の方がPCNEO(BF_4)(1.12)よりも高いイオン伝導度を示したと考えられる。

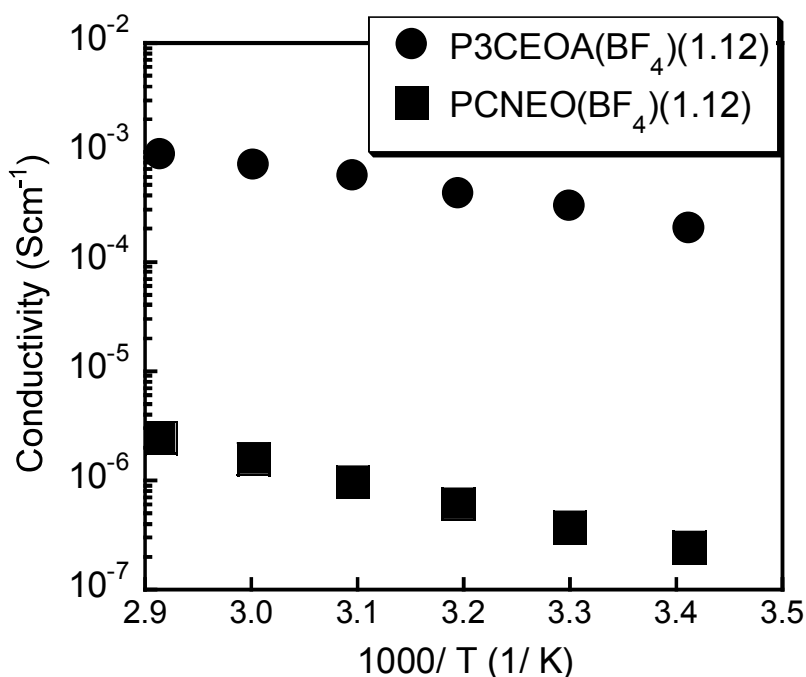


Fig. 6-7 Temperature dependence of conductivity for P3CEOA(BF_4)(1.12) and PCNEO(BF_4)(1.12).

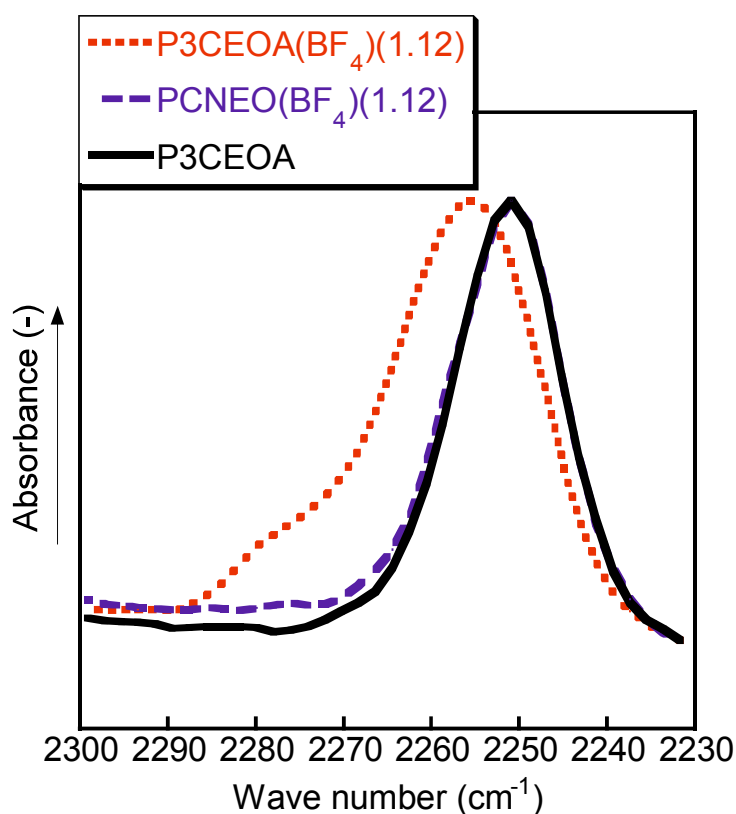


Fig. 6-8 Expanded FT-IR spectra(2230~2300 cm^{-1}) of P3CEOA(BF_4)(1.12), PCNEO(BF_4)(1.12) and P3CEOA.

Table 6-4 Peak fitting results of the peak attributed to nitrile stretching mode for P3CEOA(BF_4)(1.12) and PCNEO(BF_4)(1.12)

Sample	Peak 1 (%)	Peak 2 (%)	Peak 3 (%)	Conductivity (S/cm) at 20°C	T_g (°C)
P3CEOA(BF_4)(1.12)	2	80	18	2.00×10^{-4}	-48
PCNEO(BF_4)(1.12)	81	19	-	2.42×10^{-7}	-25

次に P3CEOA と PMCA の主鎖構造の違いがイオン伝導度に与える影響について調査を行った。Fig. 6-9 に P3CEOA(TFSA)(0.56) と PMCA(TFSA)(0.26) のイオン伝導度の温度依存性を示す。この結果より、P3CEOA(TFSA)(0.56) の方がすべての温度において高いイオン伝導度を示した。Fig. 6-10 に P3CEOA、P3CEOA(TFSA)(0.56)、PMCA(TFSA)(0.26) の FT-IR 測定結果におけるニトリル基に帰属されるピークの拡大図を示す。どちらの電解質膜もリチウム塩の添加によりニトリル基に帰属されるピークの高波数側へのシフトが観測された。これは、6.3.1 で述べたようにポリマー中のニトリル基とリチウムイオンの配位によるものと考えられる。また、さらに詳しく調査を行うため 6.3.1 と同様に波形分離を行いピーク面積比を算出した(Table 6-5)。この結果より、リチウムイオンと配位しているニトリル基のピークである Peak 2 と Peak 3 の合計値はどちらの電解質膜でも 100% 近い値を示した。このことから、P3CEOA(TFSA)(0.56) と PMCA(TFSA)(0.26) はどちらも多くのニトリル基がリチウム塩の解離に関与していると考えられる。しかしながら、イオン伝導度は、

上述したように P3CEOA(TFSA)(0.56)の方が高い値を示した。これは主鎖構造の違いにより P3CEOA の方が T_g が低いためと考えられる。

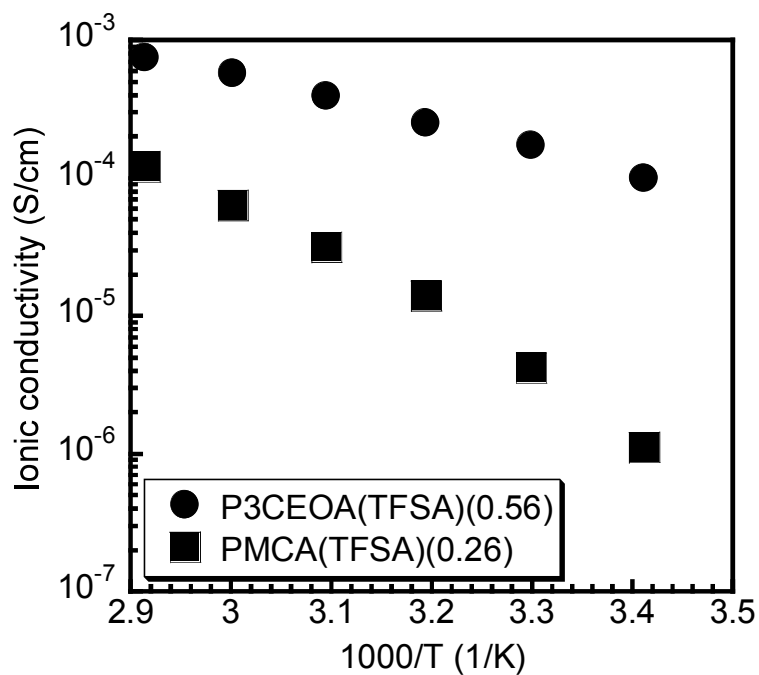


Fig. 6-9 Temperature dependence of conductivity for P3CEOA(TFSA)(0.56) and PMCA(TFSA)(0.26).

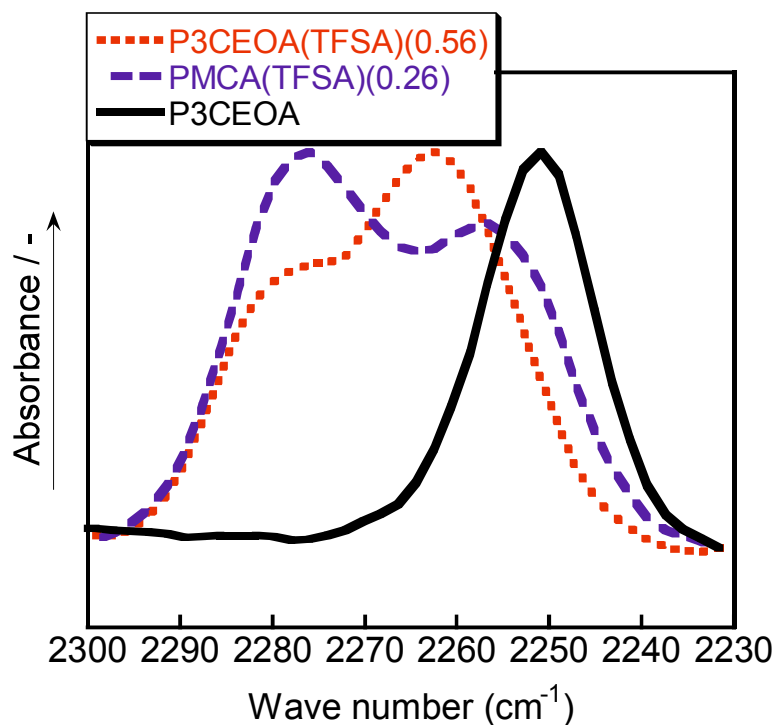


Fig. 6-10 Expanded FT-IR spectra(2230~2300 cm^{-1}) of P3CEOA(TFSA)(0.56), PMCA(TFSA)(0.26) and P3CEOA.

Table 6-5 Peak fitting results of the peak attributed to nitrile stretching mode for P3CEOA(TFSA)(0.56) and PCNEO(TFSA)(0.26)

Sample	Peak 1 (%)	Peak 2 (%)	Peak 3 (%)	Conductivity (S/cm) at 20°C	$T_g(^{\circ}\text{C})$
P3CEOA(TFSA)(0.56)	0	62	38	9.78×10^{-5}	-53
PCNEO(TFSA)(0.26)	2	46	52	1.06×10^{-6}	5

以上の結果をまとめると P3CEOA を用いた電解質膜が最も高いイオン伝導度を示したのは、柔軟な主鎖であるポリオキセタン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を併せ持つためと考えられる。

6.4 結言

本章で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(P3CEOA)を用いた真性ポリマー電解質への応用を検討した。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、サイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、Ni 板上でのリチウムの析出・再溶解がみられた。

また、マトリックスポリマーの主鎖構造と側鎖構造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(PCNEO)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(PMCA)をそれぞれ合成し、これらポリマーを用いた真性ポリマー電解質を調製し評価した。これら合成した 3 つのポリマーを用いた真性ポリマー電解質で比較すると P3CEOA を用いた真性ポリマー電解質は最も高いイオン伝導度を示した。これは柔軟な主鎖であるポリオキセタン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る。

6.5 参考文献

- [1] J.W. Fergus, *Journal of Power Sources* **195** (2010) (15) 4554.
- [2] R.C. Agrawal, G.P. Pandey, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** (2008) (22) 223001.
- [3] E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chemical Society Reviews* **40** (2011) (5) 2525.
- [4] J.A. Faucher, J.V. Koleske, E.R. Santee, J.J. Stratta, C.W. Wilson, *Journal of Applied Physics* **37** (1966) (11) 3962.
- [5] T. Itoh, Y. Mitsuda, K. Nakasaka, T. Uno, M. Kubo, O. Yamamoto, *Journal of Power Sources* **163** (2006) (1) 252.
- [6] Y. Matoba, S. Matsui, M. Tabuchi, T. Sakai, *Journal of Power Sources* **137** (2004) (2) 284.
- [7] H.R. Allcock, N.J. Sunderland, R. Ravikiran, J.M. Nelson, *Macromolecules* **31** (1998) (23) 8026.
- [8] N. Li, L. Wang, X. He, C. Wan, C. Jiang, *Ionics* **14** (2008) (5) 463.
- [9] A. Chakrabarti, A. Juilfs, R. Filler, B.K. Mandal, *Solid State Ionics* **181** (2010) 982.
- [10] P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin, H.R. Allcock, *Solid State Ionics* **18** (1986) 258.
- [11] M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura, M. Yanagida, *Journal of Power Sources* **81-82** (1999) 786.
- [12] R. Hooper, L.J. Lyons, D.A. Moline, R. West, *Organometallics* **18** (1999) (17) 3249.

- [13] T. Morioka, K. Ota, Y. Tominaga, Effect of oxyethylene side chains on ion-conductive properties of polycarbonate-based electrolytes, *Polymer* (2016), p.21-26.
- [14] T. Itoh, K. Fujita, K. Inoue, H. Iwama, K. Kondoh, T. Uno, M. Kubo, Solid polymer electrolytes based on alternating copolymers of vinyl ethers with methoxy oligo(ethyleneoxy)ethyl groups and vinylene carbonate, (2013), p.221-229.
- [15] M. Matsumoto, T. Uno, M. Kubo, T. Itoh, *Ionics* **19** (2013) (4) 615.
- [16] M. Erickson, R. Frech, D.T. Glatzhofer, *Electrochimica Acta* **48** (2003) (14-16) 2059.
- [17] H. Tsutsumi, T. Kitagawa, *Solid State Ionics* **177** (2006) (26-32) 2683.
- [18] Y. Shintani, H. Tsutsumi, *Journal of Power Sources* **195** (2010) (9) 2863.
- [19] Y. Miwa, H. Tsutsumi, T. Oishi, *Polym J* **33** (2001) (8) 568.
- [20] Y. Miwa, H. Tsutsumi, T. Oishi, *Polymer Journal* **33** (2001) (12) 927.
- [21] Y. Miwa, H. Tsutsumi, T. Oishi, *Electrochemistry* **70** (2002) (4) 264.
- [22] Y. Shintani, H. Tsutsumi, *Electrochemistry* **78** (2010) (5) 387.
- [23] R. Shibutani, H. Tsutsumi, *Journal of Power Sources* **202** (2012) 369.
- [24] A. Suzuki, H. Tsutsumi, *Kobunshi Ronbunshu* **70** (2013) (1) 10.
- [25] H. Tsutsumi, A. Suzuki, *Solid State Ionics* **262** (2014) 761.
- [26] E. Pérez, M.A. Gómez, A. Bello, J.G. Fatou, *Colloid and Polymer Science* **261** (1983) (7) 571.
- [27] J.B. Kerr, G. Liu, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, *Electrochimica Acta* **48** (2003) (14-16) 2305.
- [28] Y. Miwa, H. Tsutsumi, T. Oishi, *Polym J* **33** (2001) (12) 927.
- [29] J. Cruickshank, H.V.S.A. Hubbard, N. Boden, I.M. Ward, *Polymer* **36** (1995) (19) 3779.
- [30] N.A. Stolwijk, C. Heddier, M. Reschke, M. Wiencierz, J. Bokeloh, G. Wilde, *Macromolecules* **46** (2013) (21) 8580.
- [31] H. Tsutsumi, M. Yamamoto, M. Morita, Y. Matsuda, T. Nakamura, H. Asai, *Journal of Power Sources* **41** (1993) (3) 291.
- [32] Y. Tominaga, Y. Izumi, G.-H. Kwak, S. Asai, M. Sumita, *Macromolecules* **36** (2003) (23) 8766.
- [33] B. Huang, Z. Wang, G. Li, H. Huang, R. Xue, L. Chen, F. Wang, *Solid State Ionics* **85** (1996) (1-4) 79.
- [34] O.V. Bushkova, S.E. Popov, T.V. Yaroslavtseva, V.M. Zhukovsky, A.E. Nikiforov, *Solid State Ionics* **178** (2008) (35-36) 1817.
- [35] C.R. Yang, J.T. Perng, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *Journal of Power Sources* **62** (1996) (1) 89.
- [36] X. Xuan, H. Zhang, J. Wang, H. Wang, *The Journal of Physical Chemistry A* **108** (2004) (37) 7513.
- [37] F. Croce, S. Sacchetti, B. Scrosati, *Journal of Power Sources* **162** (2006) (1) 685.

第7章 総括

本論文では、オキセタンの重合挙動に着目し、報告例のない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、第5章で合成した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ポリマー電解質への応用を検討した。その結果、この調製した電解質膜は、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。さらにこの電解質膜を用いた試験セルを構築し、CV測定を行ったところ、Ni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合成し、これらのポリマーを用いた電解質膜の調製を行った。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。この理由としては、ガラス転移点が低く柔軟な主鎖であるポリオキ

セタン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。

発表論文

1)"Ionic conductive properties of solid polymer electrolyte based on poly(oxetane) with branched side chains of terminal nitrile groups", Yohei Nakano, Hiromori Tsutsumi, *Solid State Ionics*, Vol.262, pp.774-777, 2014

2)"Ion conduction and electrochemical performance of poly(oxetane)-based electrolytes with tri(cyanoethoxymethyl) moiety as a side chain", Yohei Nakano, Hiromori Tsutsumi, *ECS Transactions*, Vol.62, pp.255-263, 2014

3)"Solid polymer electrolytes prepared from poly(methacrylamide) derivative having tri(cyanoethoxymethyl) group as its side chain", Yohei Nakano, Kohsuke Shinke, Kazuhide Ueno, Hiromori Tsutsumi, *Solid State Ionics*, Vol. 286, pp. 1-6, 2016

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大なご教示、ご鞭撻を賜りました山口大学大学院医学系研究科 堤 宏守 教授に心より深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、様々な面でご指導賜りました山口大学大学院医学系研究科 上野 和英 助教に心より感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、数多くの有益な御助言を受け賜りました山口大学大学院医学系研究科 上村 明男 教授、山口大学大学院理工学研究科 森田 昌行 教授、岡本 浩明 准教授に心より感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、**TOF-MS** 測定して頂きました山口大学工学部技術部 森田 由紀様、山本 正哉様に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、熱心に研究を進めてくれるとともに、数多くの有益なご意見をいただきました、山口大学大学院博士前期課程修了の紫垣 菜穂さん、新家 宏祐さんに感謝申し上げます。

最後にバイオ機能高分子化学研究室の在学生、卒業生の皆様、そして学生生活を支えてくれた家族に深く感謝致します。