

環状ポリジメチルシロキサンを用いた シリコン樹脂への可動性架橋の導入

平成 27 年度

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

高分子設計化学講座

大畔 正士

第1章 緒言	1
第2章 実験項	7
2-1 アリル基を有する環状ポリジメチルシロキサン(allyl - <i>c</i> - PDMS)の合成	8
2-1-1 dimethyl 5-allyloxyisophthalate (3) の合成	8
2-1-2 5-allyloxyisophthalic acid (4) の合成	9
2-1-3 thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid (6) の合成	10
2-1-4 アリル基を有する環状ポリジメチルシロキサン(allyl - <i>c</i> - PDMS) (8)の合成	11
2-2 プロパルギル基含有環状ポリジメチルシロキサン(propargyloxy - <i>c</i> - PDMS)の合成	12
2-2-1 dimethyl 5-propargyloxyisophthalate (10) の合成	12
2-2-2 5-propargyloxyisophthalic acid (11) の合成	13
2-1-3 thiazoline-2-thione amide of 5-propagyloxyisophthalic acid (13) の合成	14
2-2-4 プロパルギル基含有環状ポリジメチルシロキサン(C≡C- <i>c</i> -PDMS) (14)の合成	15
2-3 アジド基を有するシロキサンモノマーの合成	16
2-3-1 <i>p</i> - vinylbenzylazide (16) の合成	16
2-3-2 アジド基を有するシロキサンモノマー (N ₃ -D ₄) (18) の合成	17
2-4 可動性架橋 PDMS の合成	18
2-4-1 octamethyltetracyclosiloxane (D ₄) (19) と N ₃ - D ₄ (18) のアニオン開環共重合	18
2-4-2 可動性架橋 PDMS の合成	18
2-5 プロパルギル基含有線状 PDMS の合成 (C≡C- <i>l</i> -PDMS) (29)	19
2-5-1 Si-H endgroup PDMS (23) の合成	19
2-5-2 <i>N</i> -(trimethylsilyl)allylamine (26) の合成	20
2-5-3 Si-(CH ₂) ₃ -NH ₂ endgroup PDMS (28) の合成	21
2-5-4 プロパルギル基含有線状 PDMS の合成 (C≡C- <i>l</i> -PDMS) (29) の合成	22
2.6 環状 PDMS (<i>c</i> -PDMS) (32) の合成	23
2-6-1 thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (31) の合成	23
2-6-2 環状 PDMS (<i>c</i> -PDMS) (32) の合成	24
2.7 溶媒の精製	25

2.8 使用装置	25
スキーム集	26
スペクトル集	41
第3章 結果と考察	93
3-1 アリル基含有環状 PDMS (allyl- <i>c</i> - PDMS) (8)の合成	94
3-1-1 環化剤 (thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid) (6) の合成	94
3-1-2 アリル基含有環状 PDMS (allyl- <i>c</i> - PDMS) (8)の合成	94
3-2 D ₄ と D ₄ -H の開環共重合の反応条件の検討	95
3-3 アリル基含有環状 PDMS と Si-H 部位を持つ線状 PDMS による擬ポリロタキサンの合成検討	96
3-4 プロパルギル基含有環状 PDMS (C≡C- <i>c</i> -PDMS) (14)の合成	97
3-4-1 環化剤 (thiazoline-2-thione amide of 5-propaglyoxyisophthalic acid) (13) の合成	97
3-4-2 プロパルギル基含有環状 PDMS (C≡C- <i>c</i> -PDMS) (14)の合成	97
3-5 アジド基を有するシロキサンモノマーの合成	98
3-5-1 <i>p</i> - vinylbenzylazide (16) の合成	98
3-5-2 アジド基を有するシロキサンモノマー (N ₃ -D ₄) (18) の合成	98
3-6 D ₄ と N ₃ -D ₄ の開環共重合の反応条件の検討	99
3-7 click chemistry のモデル実験	100
3-8 プロパルギル基を有する環状 PDMS(C≡C- <i>c</i> -PDMS)とアジド部位を持つ線状 PDMS (N ₃ - <i>l</i> -PDMS)による擬ポリロタキサンの合成検討	102
3-9 プロパルギル基を有する環状 PDMS(C≡C- <i>c</i> -PDMS) (14)とアジド部位を持つ線状 PDMS (N ₃ - <i>l</i> -PDMS) (20)による可動性架橋 PDMS の合成	104
3-9-1 アジド部位を持つ線状 PDMS (N ₃ - <i>l</i> -PDMS) (20) の合成	104
3-9-2 可動性架橋 PDMS の合成	105
3-10 プロパルギル基含有線状 PDMS の合成 (C≡C- <i>l</i> -PDMS) (29)	106

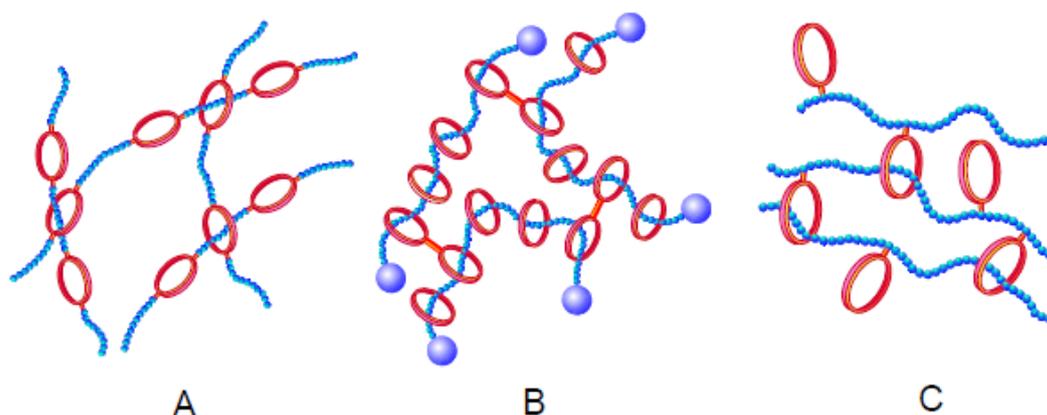
3-10-1	Si-H endgroup PDMS (23) の合成	106
3-10-2	<i>N</i> -(trimethylsilyl)allylamine (26) の合成	106
3-10-3	Si-(CH ₂) ₃ -NH ₂ endgroup PDMS (28) の合成	106
3-10-4	プロパルギル基含有線状 PDMS の合成 (C≡C- <i>l</i> -PDMS) (29)	106
3-11	末端官能基を持たない環状ポリジメチルシロキサン (<i>c</i> -PDMS) (32)	107
3-11-1	thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (31) の合成	107
3-11-2	<i>c</i> -PDMS (32) の合成	107
3-12	コントロール実験	108
3-11	擬ポリロタキサンの物性評価	110
3-11-1	PL 測定	110
3-11-2	DSC 測定	111
第 4 章	総括	112
	参考文献	114
	謝辞	115

第 1 章

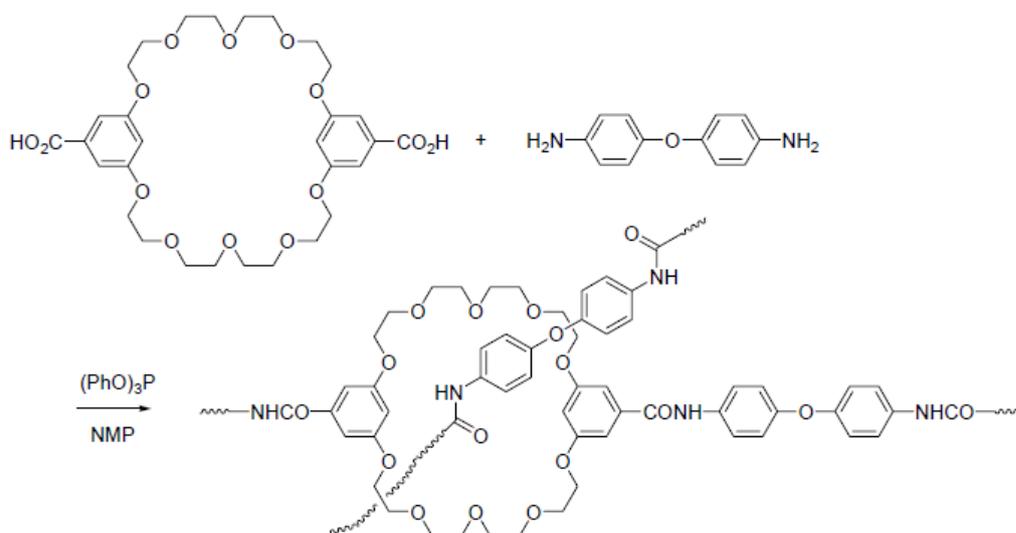
緒 言

架橋高分子は、高分子鎖同士の間は何らかの相互作用が存在し、その相補作用によって高分子鎖同士が拘束され、三次元的な網目構造を形成しているものである。高分子鎖同士を連結する架橋形態としては、高分子鎖間に共有結合が存在する化学的架橋と、高分子鎖間に水素結合や分子間力などの弱い可逆的な相互作用が働き、共有結合非存在下において生じる物理的架橋がよく知られている。

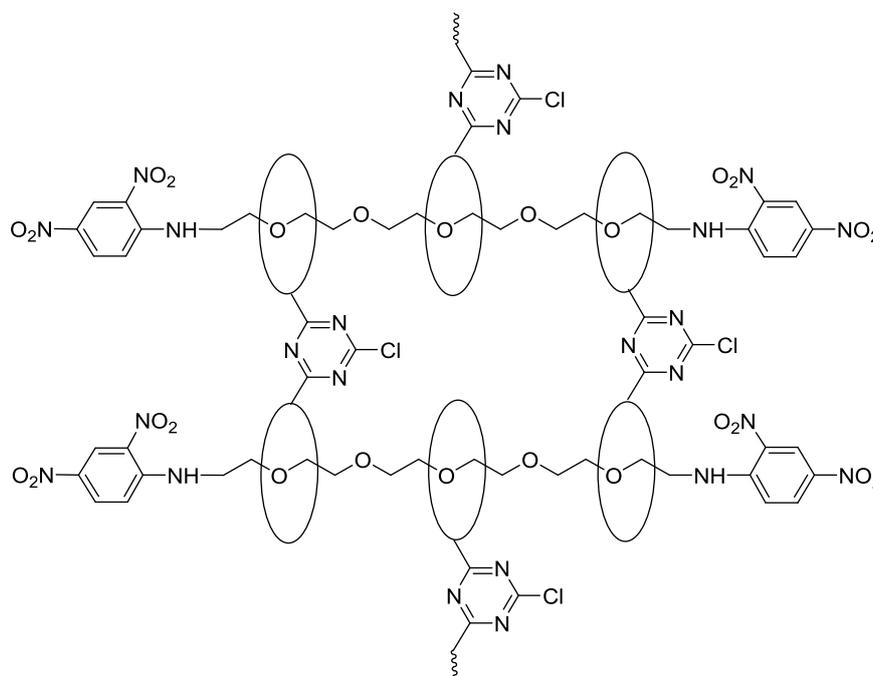
近年になって、化学的架橋や物理的架橋と異なる新しい架橋構造が見出された。このような架橋形式は、機械的架橋、あるいは、トポロジカルな架橋と呼ばれており、環状分子への糸通しが重要な役割を果たしている。すなわち、環状分子に幹高分子が糸通しすることによって、機械的な連結が形成され、高分子鎖同士が拘束されている。高分子鎖間に共有結合をはじめとする化学結合が存在しないにもかかわらず、三次元構造が形成されているのが特徴である。このようにして得られた三次元構造においては、架橋点が移動することができるので、高分子の鎖セグメントの運動性が高く、良好な膨潤性や耐衝撃性の優れた材料として機能することが期待される。



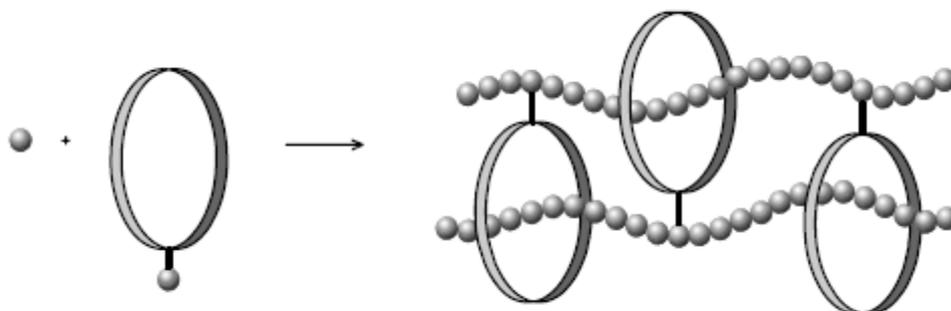
機械的な架橋構造を網目状高分子に導入する手法としては、その架橋構造に応じて、いくつかのやり方が提案されている。タイプ A の場合には、糸通し可能な十分な大きさの内孔を有する 2 官能性モノマーを利用する縮合重合が有効である。例えば、Gibson らは、32 員環クラウンエーテル部位を有するジカルボン酸と芳香族ジアミンとの重縮合を行った。¹⁾重合中にポリマー鎖セグメントがクラウンエーテル部位を糸通しすることによって、ネットワーク構造が形成される。すなわち、クラウンエーテルを含むジカルボン酸が、結果的には、非結合型の架橋剤として機能していることになる。



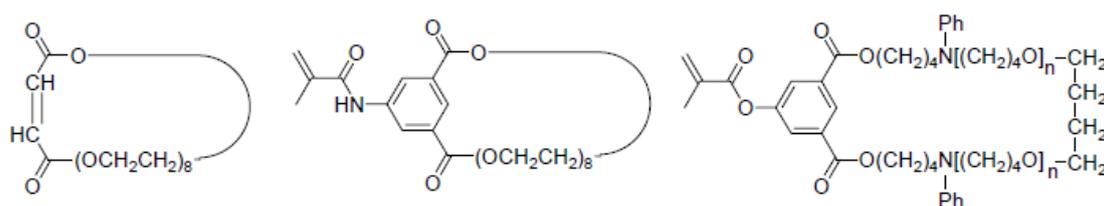
タイプ B の架橋構造については、あらかじめ可溶性のポリロタキサンを調製し、環状部位同士を多官能性試薬で結合することによって得ることができる。伊藤らは、ポリエチレングリコールと α -シクロデキストリンの反応によって生成する擬ポリロタキサンの両末端をジニトロフェニル基のようなサイズの大きい置換基で止めてから、塩化シアヌルと反応させ、ロタキサン鎖同士が 8 の字架橋点によって拘束された三次元構造を得た。²⁾



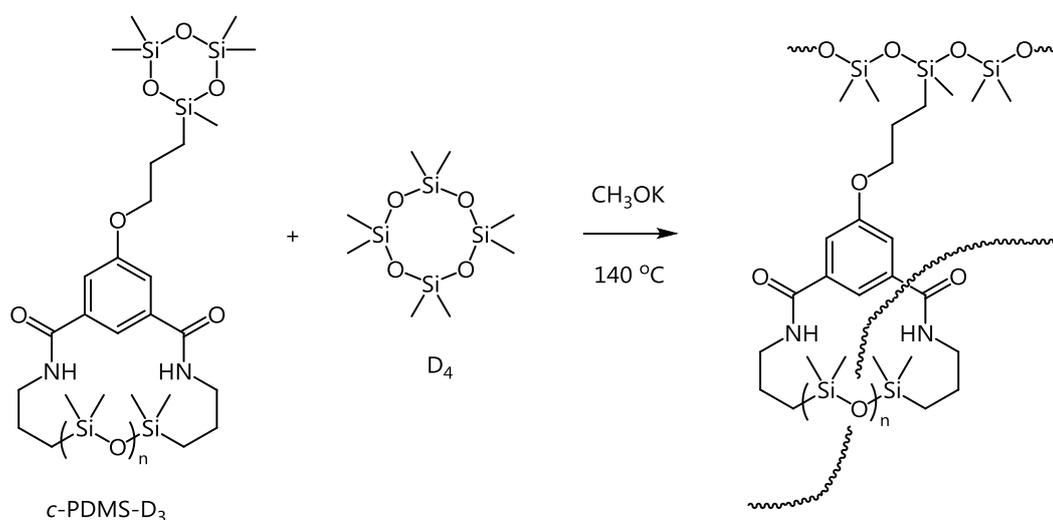
タイプ C の架橋構造については、大環状部位と重合性官能基を有する化合物を非結合型架橋剤として利用することで得られる。非結合型架橋剤は、環状ポリマー中に重合性官能基が含まれているので、環状マクロモノマーに相当する。重合成長鎖が環状部位を糸通しすると、結果として機械的な架橋構造が形成されるというものである。このような手法は、いったん環状マクロモノマーを合成すれば、比較的多くのビニルポリマーに応用できるので、移動架橋を有するネットワークポリマーを合成するための一般性の高い手法であると考えられる。



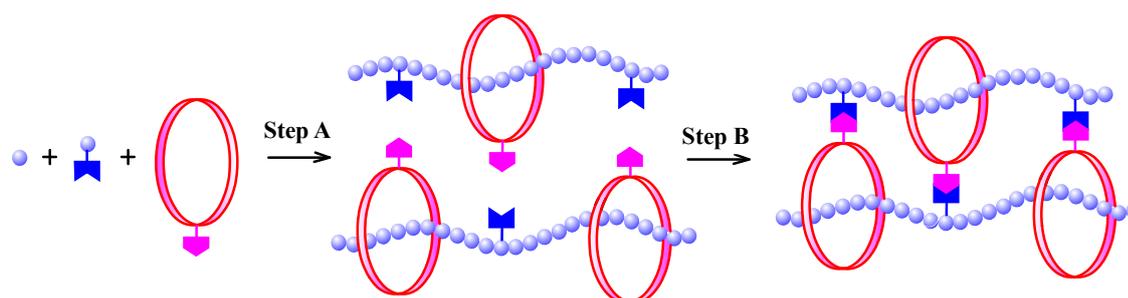
これまでのところ、この方法による機械的な架橋高分子を合成した報告例は少なく、イスラエルの Zilkha らの研究グループが報告したのが最初の例である。Zilkha らは、オリゴエチレングリコールとマレイン酸との 1 : 1 縮合によって合成した環状モノマーとスチレンあるいはメタクリル酸メチルとのラジカル共重合によりゲル形成を報告している。³⁾⁴⁾⁵⁾ その後、手塚らは、環状ポリテトラヒドロフラン中に重合官能基としてメタクリル酸を導入し、メタクリル酸メチルとのラジカル共重合によってゲル形成を観測した。いずれのゲルにおいても大きな膨潤挙動が確認されている。⁶⁾



一方、当研究室の三木は、可動性架橋が導入されたポリジメチルシロキサンを得る目的で、環状ポリジメチルシロキサンに重合性シクロシロキサン部位を有する環状マクロモノマー (D₃-cPDMS) を合成し、環状シクロシロキサンモノマーとの共重合を行った。⁷⁾ その結果、共重合過程で糸通しが起こり、機械的な架橋反応が進行し、結果として、可動性架橋を有するポリジメチルシロキサンが得られることを見出した。しかし、この方法では、共重合過程で三次元構造が形成されると、反応系内の流動性がなくなり、不均一な架橋構造が形成されていると考えられる。さらに、反応系内から不溶性固体として架橋ポリマーが析出してくるので、成形された架橋高分子を得ることが困難であった。



そこで、当研究室では、均一な架橋構造を有する PDMS を得るため、及び成形性の付与を目的とし、可溶性の擬ポリロタキサンを經由する新しい手法を考案した。

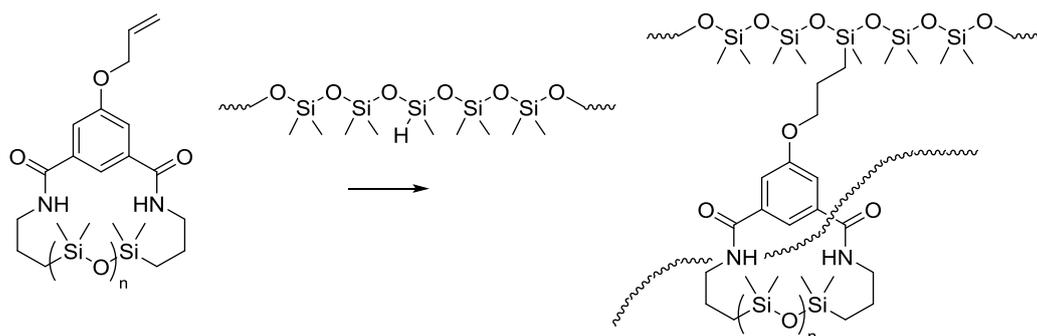


この場合、まず、環状高分子の存在下で適当なモノマーの重合を高濃度で行い、いったん擬ポリロタキサンを合成する。(Step A) 次に、環状部位と線状部位を共有結合によって固定化する(Step B) ことで、結果として、非共有結合型の架橋反応を完成するものである。この場合、前駆体高分子である擬ポリロタキサンは、熔融可能なので、望みの形状を持った三次元高分子を得ることが可能である。

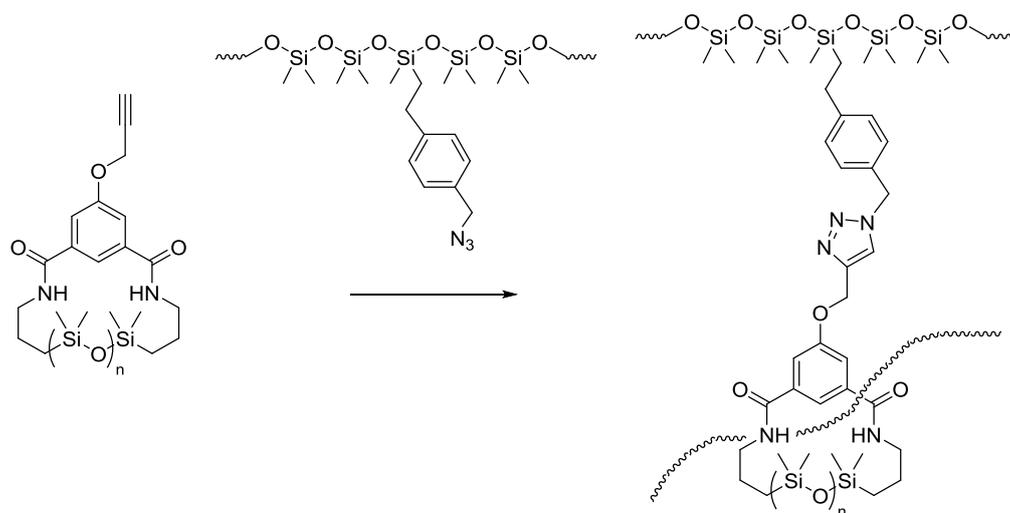
当研究室の船岡は、メチルエテル部位を有する環状ポリジメチルシロキサン存在下でオクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄)とアミノ基を有する D₄ の共重合を行い、いったん擬ポリロタキサンを形成してから、熱処理によるアミド化反応を行った。⁷⁾ しかし、この場合、メトキシカルボニル基含有環状 PDMS とアミノプロピル基含有直鎖状 PDMS との間に共有結合を導入するための反応として、エステル-アミド交換反応を利用しているので、メタノール分子が脱離し、結果として、架橋シリコン樹脂中に気泡が存在する欠点を有していた。

そこで、本研究では、環状 PDMS と直鎖状 PDMS とを結合する反応として、脱離分子のない反応を用いることにした。脱離分子がなければ、架橋構造が形成される際、気泡が取り込まれることもなく、均一な架橋シリコン樹脂となることが期待される。具体的には、アリル基含有環状 PDMS のヒドロシリル化反応を利用する系（経路 A）とプロパルギル基含有環状 PDMS のクリック反応を利用する系（経路 B）を検討することにした。

(経路 A)



(経路 B)



第 2 章

実験項

2-1 アリル基を有する環状ポリジメチルシロキサン(allyl -c- PDMS)の合成

2-1-1 dimethyl 5-allyloxyisophthalate (3) の合成 (Scheme 1)⁹⁾

マグネチックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに dimethyl 5-hydroxyisophthalate (1) 6.3 g (30.0 mmol)、炭酸カリウム 8.3 g (60.0 mmol)、allyl bromide (2) 3.6 g (30.0 mmol)、DMF 30 mL を加え、60 °C で 5 時間攪拌した。

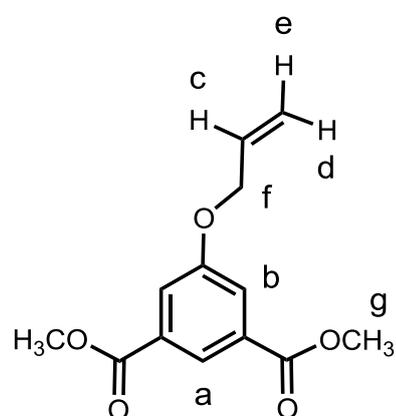
反応終了後、酢酸エチルで抽出し、蒸留水で 3 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、酢酸エチル：ヘキサン=1：3 で再結晶することにより、白色針状結晶として(3)を得た。

Yield 6.5g (87%)

m.p. = 67.3 – 68.5 °C

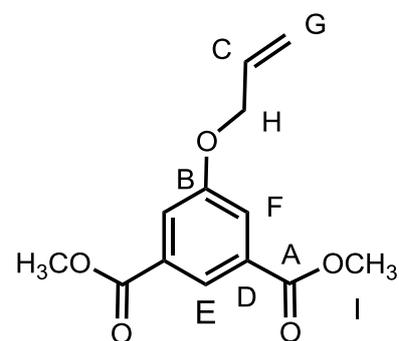
• ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 1)

- a) 8.28 (s, 1H)
- b) 7.77 (s, 2H)
- c) 6.05 (ddt, $J = 11.0, 11.0, 5.5$ Hz, 1H)
- d) 5.46 (dd, $J = 17.5, 1.5$ Hz, 1H)
- e) 5.35 (dd, $J = 10.0, 1.0$ Hz, 1H)
- f) 4.63 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H)
- g) 4.02 (s, 6H)



• ¹³C NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 2)

- A) 166.0 F) 120.0
- B) 158.5 G) 118.1
- C) 132.4 H) 69.1
- D) 131.7 I) 52.3
- E) 123.0



• IR (KBr), cm⁻¹ (Fig. 3)

3087 (ν_{CH}), 2954 (ν_{C-H}), 1732(ν_{C=O}), 1250, 1042 (ν_{C-O-C})

2-1-2 5-allyloxyisophthalic acid (4) の合成 (Scheme 1)⁹⁾

ジムロート冷却器、マグネチックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに dimethyl 5-allyloxyisophthalate (3) 6.0 g (24.0 mmol)、メタノール 100 mL、NaOH 12 g (0.3 mol)、蒸留水 14 mL を加え、3 時間加熱還流した。

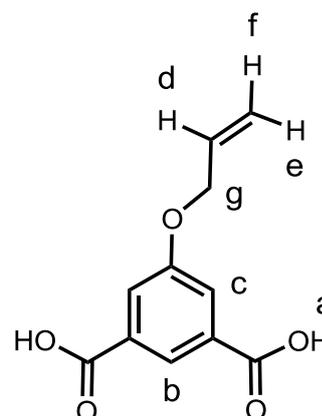
反応終了後、反応物に蒸留水を 500mL 加え、濃塩酸を数滴加えたところ白色固体が析出し、これを吸引ろ過することで白色粉末を得た。これを CH₃CN で再結晶することにより、白色針状結晶として(4)を得た。

Yield 4.6g (86%)

m.p. = 233.6 – 235.0 °C

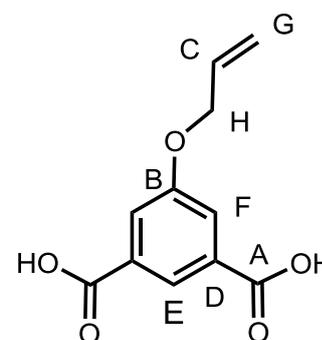
・ ¹H NMR (DMSO). δ. ppm (Fig. 4)

- a) 13.27 (brs, 2H)
- b) 8.07 (s, 1H)
- c) 7.66 (s, 2H)
- d) 6.05 (ddt, *J* = 11.0, 11.0, 5.5 Hz 1H)
- e) 5.43 (dd, *J* = 17.5, 0.5 Hz, 1H)
- f) 5.30 (dd, *J* = 11.0, 0.5 Hz, 1H)
- g) 4.70 (s, 6H)



・ ¹³C NMR (DMSO). δ. ppm (Fig. 5)

- | | |
|----------|----------|
| A) 166.5 | E) 122.5 |
| B) 158.4 | F) 119.4 |
| C) 133.2 | G) 117.7 |
| D) 132.7 | H) 68.7 |



・ IR (KBr), cm⁻¹ (Fig. 6)

3300~2500(ν_{O-H}), 2988, 2829 (ν_{C-H}), 1692(ν_{C=O}), 1276, 1036 (ν_{C-O-C})

2-1-3 thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid (6) の合成 (Scheme 2)⁷⁾

ジムロート冷却器、水抜き管、マグネチックスターラーを備え付けた 200 mL ナスフラスコに 5-allyloxyisophthalic acid (4) 3.0 g (13.4 mmol)、ベンゼン 25 mL、DMF 2mL を加え、2 時間加熱還流を行った。その後、水抜き管を外し、塩化チオニル 4.8 g (40.2 mmol)を加え 3 時間加熱還流を行った。放冷後、溶媒を減圧蒸留し、THF 90 mL、2-mercaptothiazoline 3.2 g (26.8 mmol)を加え、トリエチルアミン 5.6 mL (40.1 mmol)を滴下し、20 時間撹拌した。

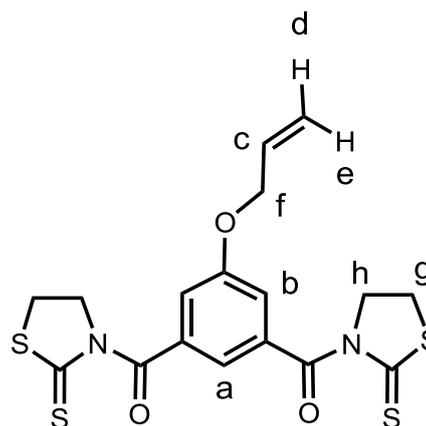
反応終了後、塩化メチレンで抽出し、5%水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で一回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラム(塩化メチレン)で精製した。得られた黄褐色粘性液体にジエチルエーテルを 200 mL 加え、析出した固体を吸引ろ過することで (6)を黄色粉末として得た。

Yield 2.4 g (40%)

m.p. = 140.5 – 142.1

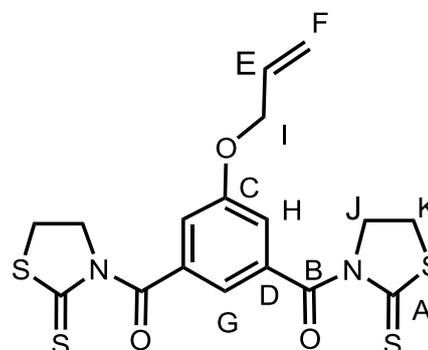
・ ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 7)

- a) 7.71 (s, 1H)
- b) 7.39 (s, 2H)
- c) 6.07 (ddt, *J* = 11.0, 11.0, 5.5 Hz 1H)
- d) 5.44 (dd, *J* = 17.5, 1.0 Hz, 1H)
- e) 5.33 (dd, *J* = 11.0, 1.0 Hz, 1H)
- f) 4.59 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H)
- g) 4.54 (t, *J* = 14.5 Hz, 4H)
- h) 3.49 (t, *J* = 15.0 Hz, 4H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 8)

- | | |
|----------|----------|
| A) 201.6 | G) 119.4 |
| B) 169.8 | H) 118.3 |
| C) 158.3 | I) 69.3 |
| D) 135.1 | J) 56.3 |
| E) 132.2 | K) 29.8 |
| F) 122.5 | |



・ IR (KBr), cm⁻¹ (Fig. 9)

2986, 2941 (ν_{C-H}), 1689(ν_{C=O}), 1285, 1061 (ν_{C-O-C})

2-1-4 アリル基を有する環状ポリジメチルシロキサン(allyl-*c*-PDMS) (**8**)の合成⁷⁾

(Scheme 3)

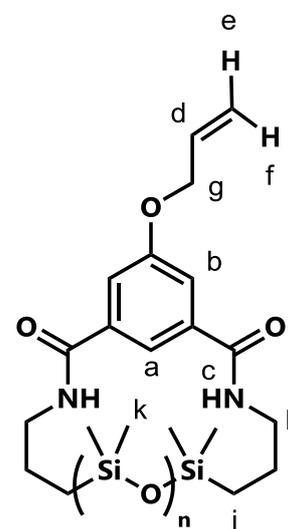
メカニカルスターラー、ジムロート冷却器、メタロールポンプを備え付けた 3000 mL 三口フラスコに thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid (**6**) 0.64 g (1.5 mmol) の塩化メチレン溶液 (400 mL) と Gelest 製 aminopropyl-terminated PDMS (**7**) 4.5 g (1.5 mmol) の塩化メチレン溶液 (400 mL) を同時に滴下した。(10drop / 14sec)

滴下後、さらに 24 時間攪拌を続けてから、塩化メチレンを減圧留去し、残留物をヘキサンに溶解させ、析出した 2-mercaptothiazoline を濾別した後、水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた黄色粘性液体をシリカゲルカラム (塩化メチレン→酢酸エチル) で単離・生成することで (**8**) を淡黄色粘性液体として得た。

Yield 2.3 g (49%)

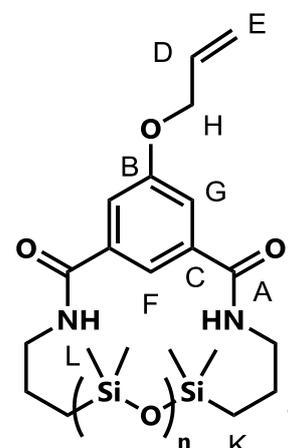
• ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 10)

- a) 7.64 (s, 1H)
- b) 7.19 (s, 2H)
- c) 6.20 (brs, 2H)
- d) 5.97 (ddt, *J* = 11.0, 11.0, 5.5 Hz 1H)
- e) 5.38 (dd, *J* = 17.5, 1.0 Hz, 1H)
- f) 5.33 (dd, *J* = 10.5, 1.0 Hz, 1H)
- g) 4.55 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H)
- h) 3.39 (t, *J* = 13.0 Hz, 4H)
- i) 1.59 - 1.51 (m, 4H)
- j) 0.55 (t, *J* = 11.5 Hz, 4H)
- k) 0.55 - 0.00 (m, nH)



• ¹³C NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 11)

- | | |
|----------|----------|
| A) 166.2 | G) 116.0 |
| B) 158.8 | H) 69.1 |
| C) 136.4 | I) 43.0 |
| D) 132.3 | J) 23.4 |
| E) 118.0 | K) 15.4 |
| F) 116.7 | L) 1.84 |



• IR (NaCl), cm⁻¹ (Fig. 12)

• MALDI-TOF MS (Dithranol / NaI) (Fig. 13)

• GPC (Polystyrene Standard) $M_n = 1120$, $M_w / M_n = 3.7$

2-2 プロパルギル基含有環状ポリジメチルシロキサン(propargyloxy -c- PDMS)の合成

2-2-1 dimethyl 5-propargyloxyisophthalate (**10**) の合成 (Scheme 4)⁹⁾

マグネチックスターラーを備え付けた 300 mL ナスフラスコに dimethyl 5-hydroxyisophthalate (**1**) 6.2 g (29.4 mmol)、炭酸カリウム 4.9 g (36.4 mmol)、18-crown-6 80 mg (0.30 mmol)、propargyl bromide (**9**) 4.2 g (35.2 mmol)、アセトン 120 mL を加え、9 時間加熱還流した。

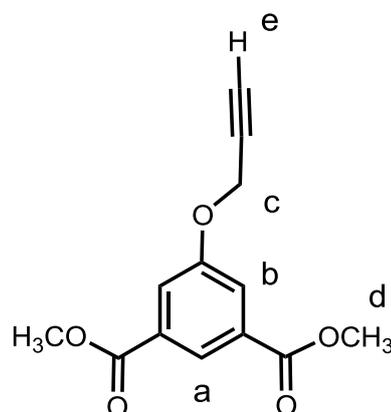
反応終了後、析出した固体を濾別し、溶媒を減圧留去した後、エタノールで再結晶することにより、白色針状結晶として(**10**)を得た。

Yield 6.8g (93%)

m.p. = 112.2 – 113.4 °C

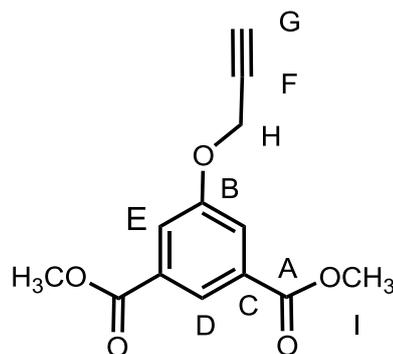
・ ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 14)

- a) 8.33 (s, 1H)
- b) 7.83 (s, 2H)
- c) 4.78 (s, 2H)
- d) 3.95 (s, 6H)
- e) 2.55 (s, 1H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 15)

- | | |
|----------|---------|
| A) 166.0 | F) 77.2 |
| B) 157.5 | G) 76.1 |
| C) 131.9 | H) 56.2 |
| D) 123.8 | I) 52.4 |
| E) 120.3 | |



・ IR (KBr), cm⁻¹ (Fig. 16)

3276, 2131 (ν_{C≡H}), 3079 (ν_{CH}), 2961 (ν_{C-H}), 1724 (ν_{C=O}), 1250, 1051 (ν_{C-O-C})

2-2-2 5-propargyloxyisophthalic acid (**11**) の合成 (Scheme 4)⁹⁾

ジムロート冷却器、マグネチックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに dimethyl 5-propargyloxyisophthalate (**10**) 6.4 g (26.0 mmol)、メタノール 140 mL、NaOH 3.0 g (75 mmol)、蒸留水 10 mL を加え、4 時間加熱還流した。

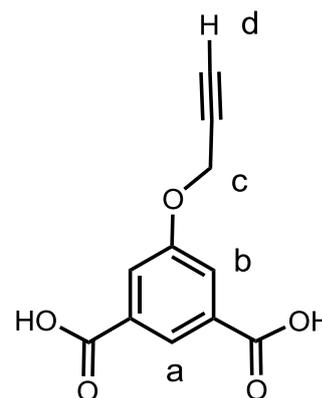
反応終了後、反応物に蒸留水を 300 mL 加え、濃塩酸を数滴加えたところ白色固体が析出し、これを吸引ろ過することで白色粉末を得た。これを CH₃CN で再結晶することにより、白色針状結晶として(**11**)を得た。

Yield 5.0g (87%)

m.p. = 249.8 – 252.0 °C

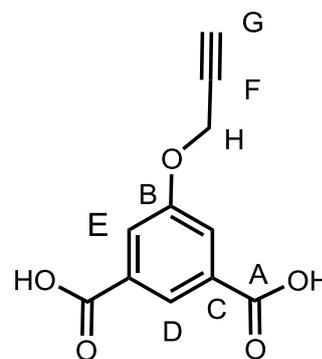
• ¹H NMR (DMSO). δ. ppm (Fig. 17)

- a) 8.10 (s, 1H)
- b) 7.71 (s, 2H)
- c) 4.34 (s, 2H)
- d) 3.61 (s, 1H)



• ¹³C NMR (DMSO). δ. ppm (Fig. 18)

- | | |
|----------|----------|
| A) 166.3 | E) 119.6 |
| B) 157.4 | F) 78.9 |
| C) 132.7 | G) 78.6 |
| D) 122.9 | H) 56.0 |



• IR (KBr) , cm⁻¹ (Fig. 19)

3400~2500(ν_{O-H}), 3293,2121 (ν_{C≡H}), 2989, 2880 (ν_{C-H}), 1709(ν_{C=O}), 1278, 1050 (ν_{C-O-C})

2-1-3 thiazoline-2-thione amide of 5-propargyloxyisophthalic acid (**13**) の合成 (Scheme 5)⁷⁾

ジムロート冷却器、水抜き管、マグネチックスターラーを備え付けた 200 mL ナスフラスコに 5-propargyloxyisophthalic acid (**11**) 2.0 g (8.93 mmol)、ベンゼン 35 mL、DMF 1.5 mL を加え、2 時間加熱還流を行った。その後、水抜き管を外し、塩化チオニル 3.2 g (26.6 mmol)を加え 3 時間加熱還流を行った。放冷後、溶媒を減圧蒸留し、THF 60mL、2-mercaptothiazoline 2.1 g (17.6 mmol)を加え、トリエチルアミン 3.7 mL (26.6 mmol)を滴下し、15 時間攪拌した。

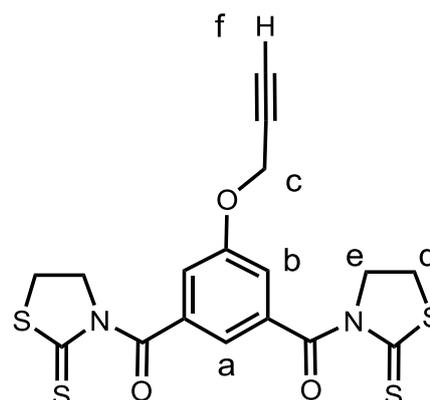
反応終了後、塩化メチレンで抽出し、5%水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で一回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、塩化メチレンでほぐし洗いをを行うことで (**13**) を黄色粉末として得た。

Yield 1.7g (49%)

m.p. = 181.2 – 182.3 °C

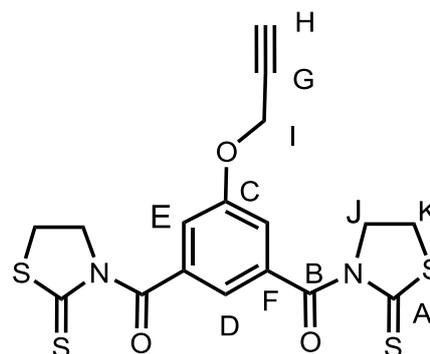
• ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 20)

- a) 7.61 (s, 1H)
- b) 7.40 (s, 2H)
- c) 4.74 (s, 2H)
- d) 4.55 (t, *J* = 15.0Hz, 4H)
- e) 3.50 (t, *J* = 15.0Hz, 4H)
- f) 2.58 (s, 1H)



• ¹³C NMR (DMSO). δ. ppm (Fig. 21)

- | | |
|----------|---------|
| A) 202.6 | G) 80.0 |
| B) 169.7 | H) 78.4 |
| C) 156.8 | I) 56.9 |
| D) 135.5 | J) 56.3 |
| E) 122.7 | K) 29.8 |
| F) 119.1 | |



• IR (KBr), cm⁻¹ (Fig. 22)

3294,2120 (ν_{C≡H}), 2986, 2940 (ν_{C-H}), 1697(ν_{C=O}), 1288, 1062 (ν_{C-O-C})

2-2-4 プロパルギル基含有環状ポリジメチルシロキサン(C≡C-c-PDMS) (14)の合成⁷⁾

(Scheme 6)

メカニカルスターラー、ジムロート冷却器、メタロールポンプを備え付けた 2000 mL 三口フラスコに thiazoline-2-thione amide of 5-propargyloxyisophthalic acid (13) 0.14 g (0.33 mmol) の塩化メチレン溶液(200 mL)と Gelest 製 aminopropyl-terminated PDMS(7) 1.0 g (0.33 mmol) の塩化メチレン溶液 (200 mL) を同時に滴下した。(10drop / 14sec)

滴下後、さらに 24 時間攪拌を続けてから、塩化メチレンを減圧留去し、残留物をヘキサンに溶解させ、析出した 2-mercaptothiazoline を濾別した後、水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた黄色粘性液体をシリカゲルカラム (塩化メチレン→酢酸エチル) を行った後、MeOH で再沈殿することで単離・精製することで (8) を淡黄色粘性液体として得た。

Yield 0.53 g (50%)

• ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 23)

- a) 7.69 (s, 1H)
- b) 7.44 (s, 2H)
- c) 6.20 (brs, 2H)
- d) 4.71 (s, 2H)
- e) 3.39 (t, *J* = 12.5 Hz, 4H)
- f) 2.47 (s, 1H)
- g) 1.59 – 1.56 (m, 4H)
- h) 0.55 (t, *J* = 12.0 Hz, 4H)
- i) 0.10 - 0.00 (m, nH)

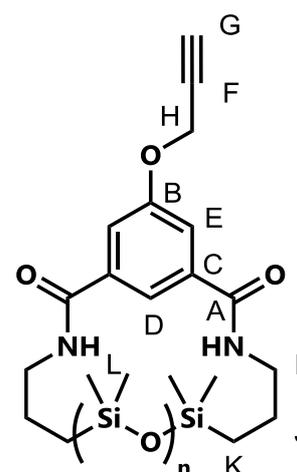
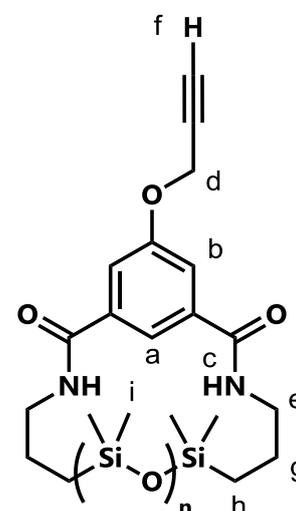
• ¹³C NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 24)

- | | |
|----------|---------|
| A) 166.0 | G) 76.2 |
| B) 157.6 | H) 56.0 |
| C) 136.4 | I) 43.0 |
| D) 117.9 | J) 23.4 |
| E) 116.1 | K) 15.4 |
| F) 77.3 | L) 1.36 |

• IR (NaCl), cm⁻¹ (Fig. 25)

• MALDI-TOF MS (Dithranol / NaI) (Fig. 26)

• GPC (Polystyrene Standard) $M_n = 1500$, $M_w / M_n = 2.2$



2-3 アジド基を有するシロキサンモノマーの合成 (Scheme 7)

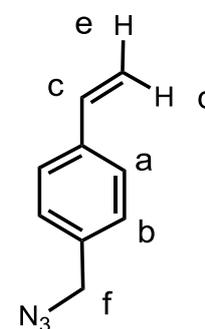
2-3-1 *p*-vinylbenzylazide (16) の合成

マグネチックスターラーを備え付けた 100 mL ナスフラスコに 4-chloromethyl styrene (15) 1.5 g (10.0 mmol)、sodium azide 0.78 g (12.0 mmol)、DMF 5mL を加え、室温で 6 時間攪拌した。反応終了後、蒸留水を加えしばらく攪拌させた後、ジエチルエーテルで抽出し、蒸留水で 3 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム(塩化メチレン)により単離・精製することで (16) を淡黄色液体として得た。

Yield 1.30g (86%)

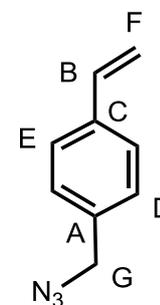
・ $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3). δ . ppm (Fig. 27)

- a) 7.48 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H)
- b) 7.28 (d, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H)
- c) 6.74 (dd, $J = 18.0, 11.0\text{ Hz}$, 1H)
- d) 5.74 (d, $J = 12.0\text{Hz}$, 1H)
- e) 5.28 (d, $J = 10.5\text{Hz}$, 1H)
- f) 4.32 (s, 2H)



・ $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3). δ . ppm (Fig. 28)

- A) 137.3
- B) 136.2
- C) 134.6
- D) 128.4
- E) 126.6
- F) 114.4
- G) 54.5



・ IR (KBr), cm^{-1} (Fig. 29)

3087 (ν_{CH}), 2928, 2875 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2098 ($\nu_{\text{N-N=N}}$)

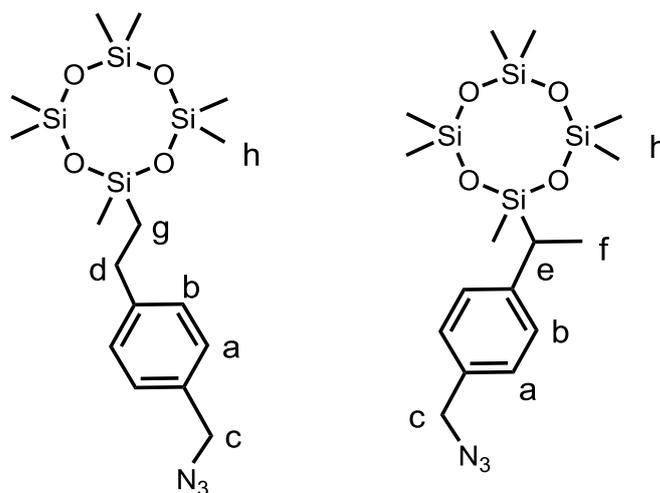
2-3-2 アジド基を有するシロキサンモノマー (N₃-D₄) (18) の合成

ジムロート冷却器、マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ナスフラスコに *p*-vinylbenzyl azide (16) 0.92 g (5.8 mmol)、heptamethyl cyclotetrasiloxane (D₄-H) (17) 1.62 g (5.8 mmol)、ベンゼン 5 mL を加え、触媒として Pt 触媒 (Lamoreaux 触媒) を 4 滴添加し、24 時間加熱還流を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム(塩化メチレン)により単離・精製することで (18) を淡黄色液体として得た。

Yield 2.38 g (93%) dr = 7 : 3

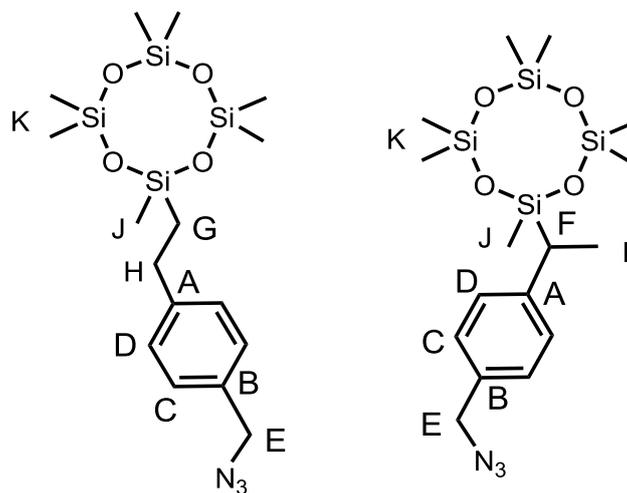
• ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 30)

- a) 7.48 (d, *J* = 8.0Hz, 2H)
- b) 7.03 (d, *J* = 8.0Hz, 2H)
- c) 4.17 (s, 2H)
- d) 2.60 – 2.56 (m, 1.4H)
- e) 2.10 – 2.06 (m, 0.3H)
- f) 1.27 (d, *J* = 11.0Hz, 0.9H)
- g) 0.81 – 0.78 (m, 1.4H)
- h) 0.10 – 0.00 (m, 21H)



• ¹³C NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 31)

- A) 145.8
- B) 145.5
- C) 133.2
- D) 132.1
- E) 55.3
- F) 30.9
- G) 29.5
- H) 19.7
- I) 14.9
- J) 1.49
- K) 0.00



• IR (KBr), cm⁻¹ (Fig. 32)

2963 (ν_{C-H}), 2097 (ν_{N-N≡N}), 1076 (ν_{Si-O})

2-4 可動性架橋 PDMS の合成

2-4-1 octamethyltetracyclosiloxane (D₄) (19) と N₃-D₄ (18) のアニオン開環共重合 (Scheme 8)

ヒーター付きマグネチックスターラーを備え付けたサンプル瓶に D₄ (19) 2.3 g (7.6 mmol) と N₃-D₄ (18) 0.18 g (0.4 mmol) を加え、開始剤として *t*-BuOK 92 mg (0.8 mmol) を加えた後、窒素雰囲気下、80 °C で 48 時間攪拌した。

反応終了後、メタノールで再沈殿を行うことで未反応のモノマーを取り除くことで N₃-*l*-PDMS (20) を淡黄色粘性液体として得た。

Yield 1.53 g (62%)

- ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 33)
- IR (NaCl), cm⁻¹ (Fig. 34)
- GPC (Polystyrene Standard) $M_n = 12000, M_w / M_n = 1.4$

2-4-2 可動性架橋 PDMS の合成 (Scheme 9)

サンプル瓶に N₃-*l*-PDMS (20) 0.12 g (0.4 mmol) と C≡C-*c*-PDMS (14) 64 mg (0.02 mmol)、THF 1 mL を加え、超音波処理を行い、溶媒を留去することで擬ポリロタキサン (21) を調製した後、ホットプレートで 140 °C で 48 時間加熱することにより、可動性架橋 PDMS (22) を合成した。

2-5 プロパルギル基含有線状 PDMS の合成 (C≡C-*l*-PDMS) (29)2-5-1 Si-H endgroup PDMS (23) の合成 (Scheme 10)^{12) 13)}

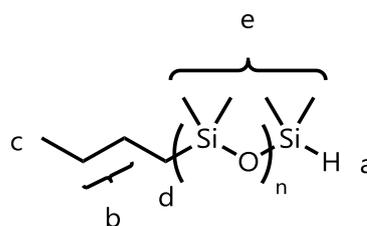
N₂ 玉、ジムロート冷却器、マグネチックスターラーを備え付けた 30 mL ニロフラスコに hexamethylcyclorosiloxane (23) 6.0 g (27.0 mmol)、精製シクロヘキサン 5 mL を加え攪拌した後、n-BuLi in hexane 1.75 mL (1.54 mol/L, 2.7 mmol) を加え、窒素下で 4 時間加熱還流を行った。その後、diglyme 0.66 mL を加え、さらに 2 時間加熱還流を行った後、chlorodimethylsilane 1.5 mL (13.5 mmol) を停止剤として加え、室温で 2 時間攪拌した。

反応終了後、溶媒を減圧留去し、残留物にヘキサンを加え、析出した固体を濾別した。溶媒を減圧留去し、メタノールで再沈殿を行うことで (23) を無色透明液体として得た。

Yield 4.3 g (72%)

• ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 35)

- a) 4.65 (s, 1H)
- b) 1.27 (m, 4H)
- c) 0.81 (t, *J* = 16.0 Hz, 3H)
- d) 0.45 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H)
- e) 0.09 – 0.00 (m, *J* = 10.5 Hz, nH)



• IR (NaCl), cm⁻¹ (Fig. 36)

2963, 2905 (ν_{C-H}), 2127 (ν_{Si-H}), 1093 (ν_{Si-O}), 912 (δ_{Si-H})

• GPC (Polystyrene Standard)

$M_n = 3400$, $M_w / M_n = 1.3$

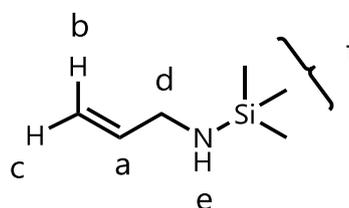
2-5-2 *N*-(trimethylsilyl)allylamine (**26**) の合成 (Scheme 10)¹⁴⁾

N₂ 玉、滴下ロート、マグネチックスターラーを備え付けた 100 mL 二口フラスコに allylamine (**24**) 2.0 g (35mmol)、dry ether 38.5 mL、triethylamine 5.3 mL (39 mmol)、*N,N*-dimethyl-4-aminopyridine (DMAP) 85 mg (0.7 mmol)を加え、氷浴下で攪拌した。滴下ロートに trimethylsilyl chloride (**25**)7.6 g (70 mmol)、17.5 mL を加え、混合液を反応系内にゆっくり滴下し、滴下終了後、室温にて 24 h 攪拌した。反応終了後、蒸留にて精製を行うことで、*N*-(trimethylsilyl)allylamine (**26**) を無色透明液体として得た。

Yield 1.7g (49%)

・ ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 37)

- a) 5.84 (ddt, *J*= 11.0, 11.0, 5.5 Hz 1H)
- b) 5.10 (dd, *J*= 10.0, 2.0 Hz, 1H)
- c) 4.92 (dd, *J*= 7.5, 2.0 Hz, 1H)
- d) 3.40 (d, *J*= 6.5 Hz, 2H)
- e) 1.04 (s, 1H)
- f) 0.00 (s, 9H)



2-5-3 Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (**28**) の合成 (Scheme 11)⁸⁾

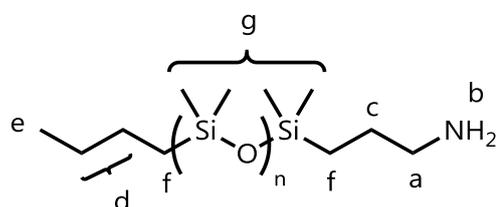
N₂ 玉、ジムロート冷却器、マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ニロフラスコに Si-H endgroup PDMS (**23**) 1.0 g (0.32 mmol)、ベンゼン 10 mL、*N*-(trimethylsilyl)allylamine (**26**) 0.1 g (0.77 mmol)、PtO₂ 10 mg (0.043 mmol) を加え、窒素下で 24 時間加熱還流を行った。

反応終了後、セライトろ過で PtO₂ を濾別した後、減圧留去し、エタノール 100 mL を加え室温でさらに 23 時間攪拌することでアミンの脱保護を行った。析出してきた固体をろ過し、溶媒を減圧留去した後、凍結乾燥を行うことで(**28**) を淡黄色透明液体として得た。

Yield 0.90 g (90 %)

・ ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 38)

- a) 2.61 (t, *J* = 14.0 Hz, 2H)
- b) 1.49 (s, 2H)
- c) 1.38 (d, *J* = 15.0 Hz, 2H)
- d) 1.25 – 1.18 (m, 4H)
- e) 0.81 (t, *J* = 12.5 Hz, 3H)
- f) 0.45 (t, *J* = 15.0 Hz, 4H)
- g) 0.12 - 0.00 (m, nH)



・ IR (NaCl), cm⁻¹ (Fig. 39)

2962, 2925 (ν_{C-H}), 1093 (ν_{Si-O}),

2-5-4 プロパルギル基含有線状 PDMS の合成 (C≡C-*l*-PDMS) (29) (Scheme 12)⁷⁾

塩化カルシウム管、マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ナスフラスコに Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (28) 0.9 g (0.29 mmol)、thiazoline-2-thione amide of 5-propaglyoxyisophthalic acid (13) 30 mg (0.069 mmol)、塩化メチレン 10 mL を加え、室温にて 24 時間攪拌した。

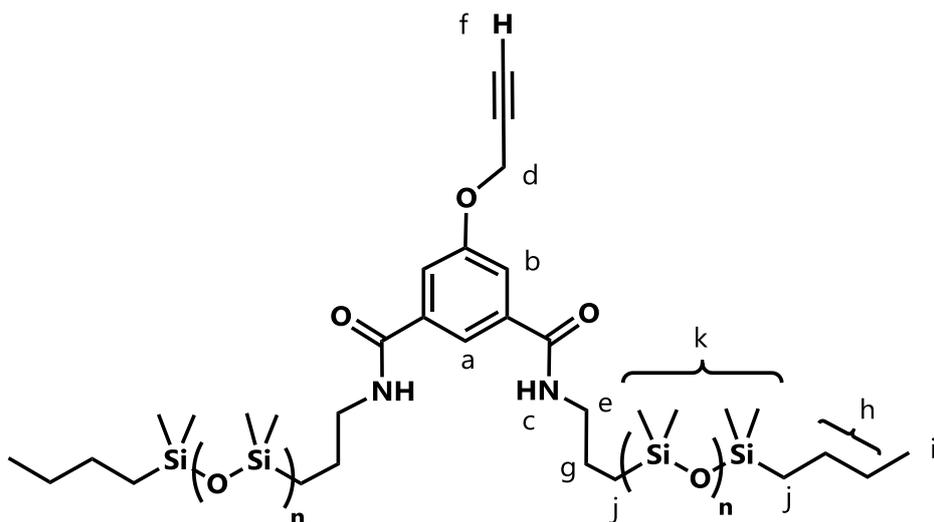
反応終了後、塩化メチレンを減圧留去し、残留物をヘキサンに溶解させ、析出した

2-mercaptothiazoline を濾別した後、水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた黄色粘性液体をシリカゲルカラム (塩化メチレン→酢酸エチル) を行うことで (29) を淡黄色粘性液体として得た。

Yield 0.22 g (25 %)

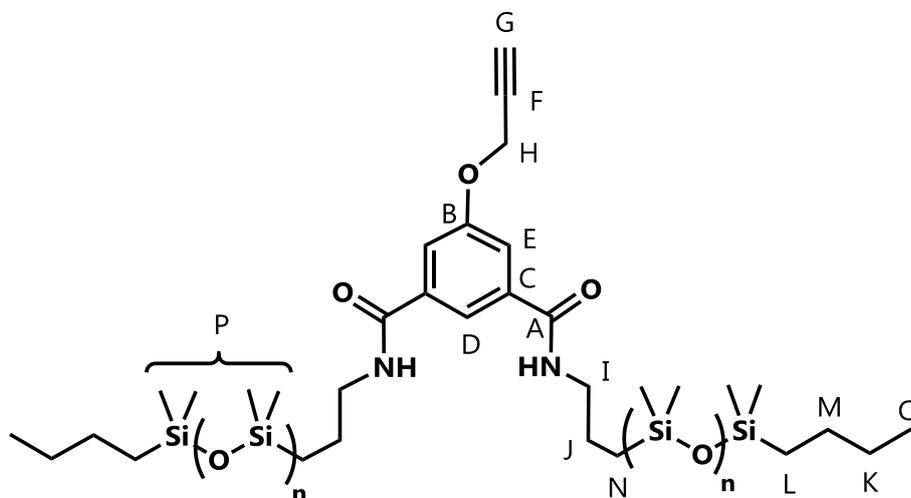
・ ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 40)

- a) 7.69 (s, 1H)
- b) 7.44 (s, 2H)
- c) 6.19 (brs, 2H)
- d) 4.71 (s, 2H)
- e) 3.37 (t, *J* = 15.0 Hz, 4H)
- f) 2.47 (s, 1H)
- g) 1.57 (t, *J* = 16.0 Hz, 4H)
- h) 1.27 – 1.18 (m, 8H)
- i) 0.82 (t, *J* = 12.5 Hz, 3H)
- j) 0.55 – 0.45 (m, 8H)
- k) 0.12 - 0.00 (m, nH)



• ^{13}C NMR (CDCl_3), δ , ppm (Fig. 41)

- A) 166.1
- B) 157.7
- C) 136.5
- D) 117.8
- E) 116.1
- F) 77.5
- G) 76.1
- H) 56.0
- I) 42.6
- J) 26.2
- K) 25.3
- L) 23.4
- M) 17.8
- N) 15.3
- O) 13.6
- P) 1.32 – 0.00



• IR (NaCl), cm^{-1} (Fig. 42)

3251, 2051 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{H}}$), 3077 (ν_{CH}), 2962, 2905 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1748 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1093 ($\nu_{\text{Si-O}}$),

• MALDI-TOF MS (Dithranol / NaI) (Fig. 43)

• GPC (Polystyrene Standard) $M_n = 5850$, $M_w / M_n = 1.1$

2.6 環状 PDMS (*c*-PDMS) (**32**) の合成2-6-1 thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (**31**) の合成 (Scheme 13)⁷⁾

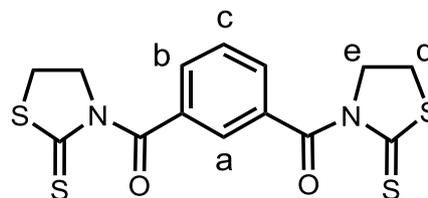
マグネチックスターラーを備え付けた 200 mL ナスフラスコに isophthaloyl chloride (**30**) 4.9 g (24 mmol)、THF 100 mL、2-mercaptothiazoline 5.8 g (48 mmol)を加え、トリエチルアミン 7.9 mL (58 mmol) を氷浴下で滴下し、室温で 3 時間攪拌した。

反応終了後、塩化メチレンで抽出し、希塩酸で 1 回、5%水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で一回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、IPE で再結晶を行うことで (**32**) を黄色粉末として得た。

Yield 9.0 g (98%)

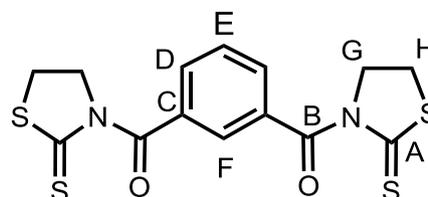
・ ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 44)

- a) 7.93 (s, 1H)
- b) 7.86 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H)
- c) 7.45 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 1H)
- d) 4.55 (t, *J* = 14.0 Hz, 4H)
- e) 3.49 (t, *J* = 14.0 Hz, 4H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 45)

- A) 201.8
- B) 170.1
- C) 133.9
- D) 132.9
- E) 130.2
- F) 128.2
- G) 56.3
- H) 29.7



・ IR (NaCl) , cm⁻¹ (Fig. 46)

2942, 2885 (ν_{C-H}), 1685(ν_{C=O})

2-6-2 環状 PDMS (*c*-PDMS) (**32**) の合成 ⁷⁾

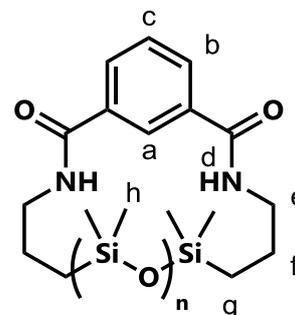
メカニカルスターラー、ジムロート冷却器、メタロールポンプを備え付けた 3000 mL 三口フラスコに thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (**31**) 0.74 g (2.0 mmol) の塩化メチレン溶液(400 mL) と Gelest 製 aminopropyl-terminated PDMS(**7**) 6.0 g (2.0 mmol) の塩化メチレン溶液 (400 mL) を同時に滴下した。(10 drop / 14 sec)

滴下後、さらに 24 時間攪拌を続けてから、塩化メチレンを減圧留去し、残留物をヘキサンに溶解させ、析出した 2-mercaptothiazoline を濾別した後、水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた黄色粘性液体をシリカゲルカラム (塩化メチレン→酢酸エチル) で単離・精製することで (**32**) を淡黄色粘性液体として得た。

Yield 2.8 g (44 %)

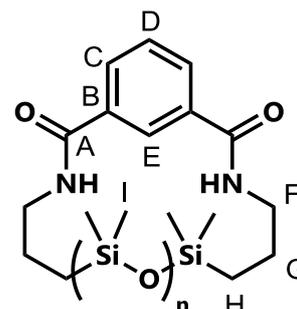
• ¹H NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 47)

- a) 8.11 (s, 1H)
- b) 7.84 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H)
- c) 7.43 (t, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 1H)
- d) 6.22 (s, 2H)
- e) 3.39 (t, *J* = 15.0 Hz, 4H)
- f) 1.60 – 1.59 (m, 4H)
- g) 0.55 (t, *J* = 17.0 Hz, 4H)
- h) 0.12 - 0.00 (m, nH)



• ¹³C NMR (CDCl₃). δ. ppm (Fig. 48)

- A) 166.3
- B) 134.9
- C) 129.5
- D) 128.7
- E) 124.9
- F) 42.9
- G) 23.4
- H) 15.3
- I) 1.3



• IR (NaCl), cm⁻¹ (Fig. 49)

• MALDI-TOF MS (Dithranol / NaI) (Fig. 50)

• GPC (Polystyrene Standard) $M_n = 1620$, $M_w / M_n = 2.7$

2.7 使用した溶媒の精製

・シクロヘキサン

市販のシクロヘキサンに水素化カルシウムを加えて数時間攪拌した後、蒸留した。

2.8 使用装置

^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトル測定

JEOL JNM-A500 型 高分解能核磁気共鳴装置

IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計

NaCl 液膜法

KBr 錠剤法

1 回反射測定装置 : JASCO ATR PRO410-S 型

MALDI-TOF Ms (マトリックス支援レーザーイオン化飛行時間型質量分析) 測定

AB SCIEX 4800 Plus MALDI TOF/TOFTM Analyzer

GPC (ゲル浸透)測定

高分子用 : ポンプ JASCO PU-1580

検出器 TOSOH UV-8011

JASCO RI-930

カラム TOSOH TSKgel MultiporeH_{XL}-M×2

低分子用 : ポンプ JASCO PU-2080

検出器 TOSOH UV-8020

カラム TOSOH TSKgel G2500H + TSKgel G3000H

eluent : THF

standard : Polystyrene

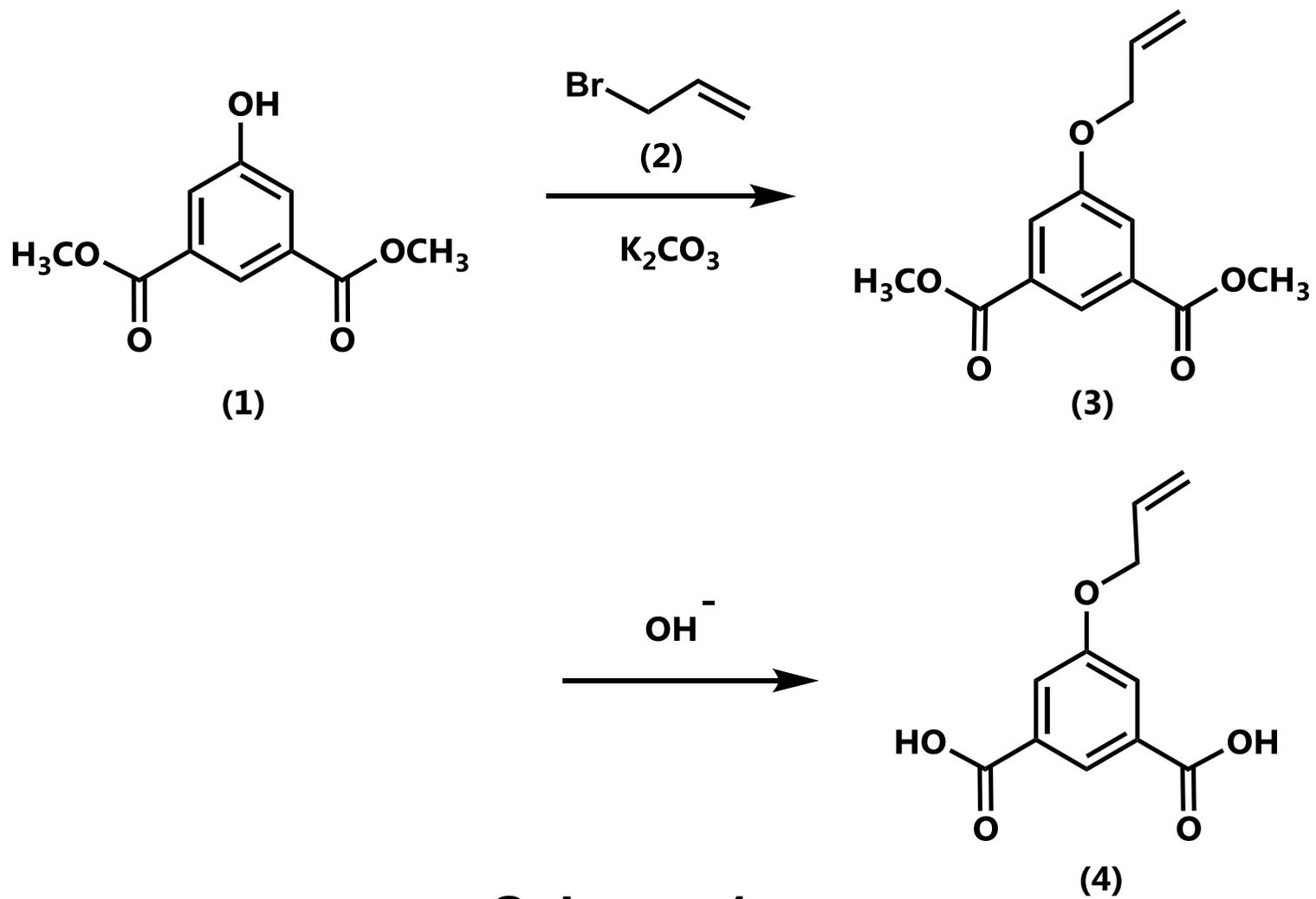
DSC (示差走査熱量) 測定

SII EXSTAR6000 熱分析装置 DSC6220

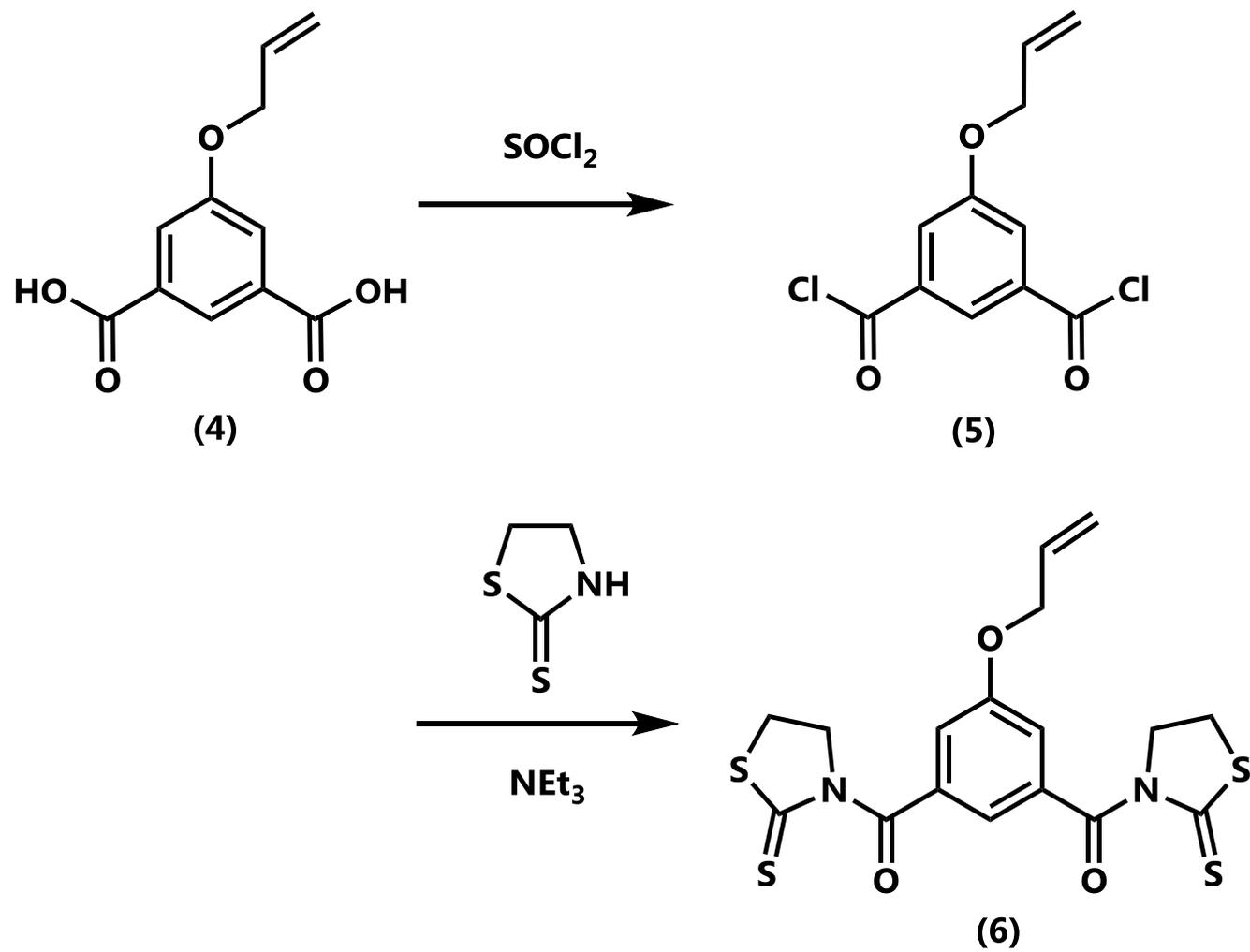
蛍光スペクトル測定

HAMAMATSU PMA-11 マルチチャンネル検出器

美館 MSPT-UV LED 集光照明装置

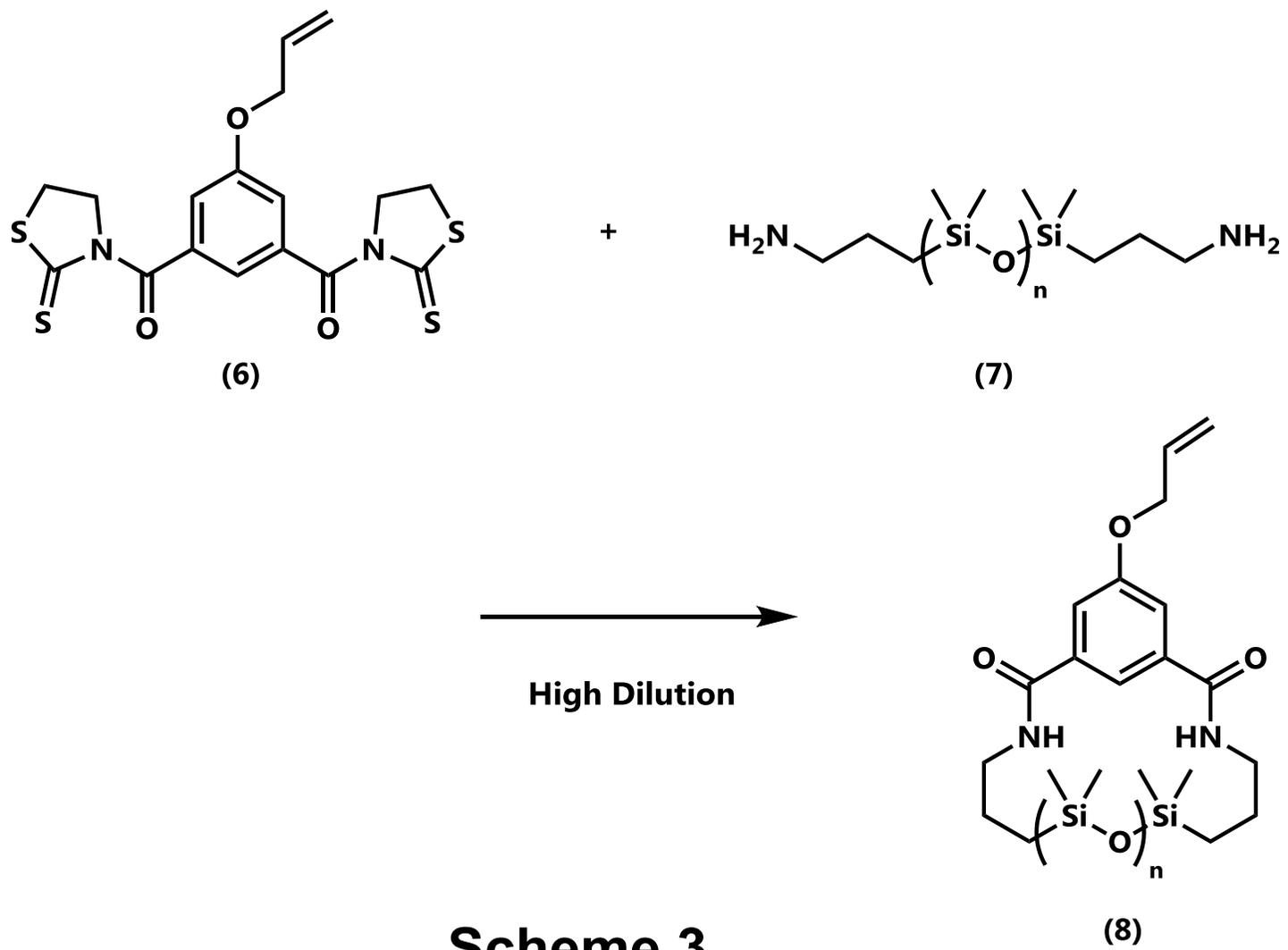


Scheme 1

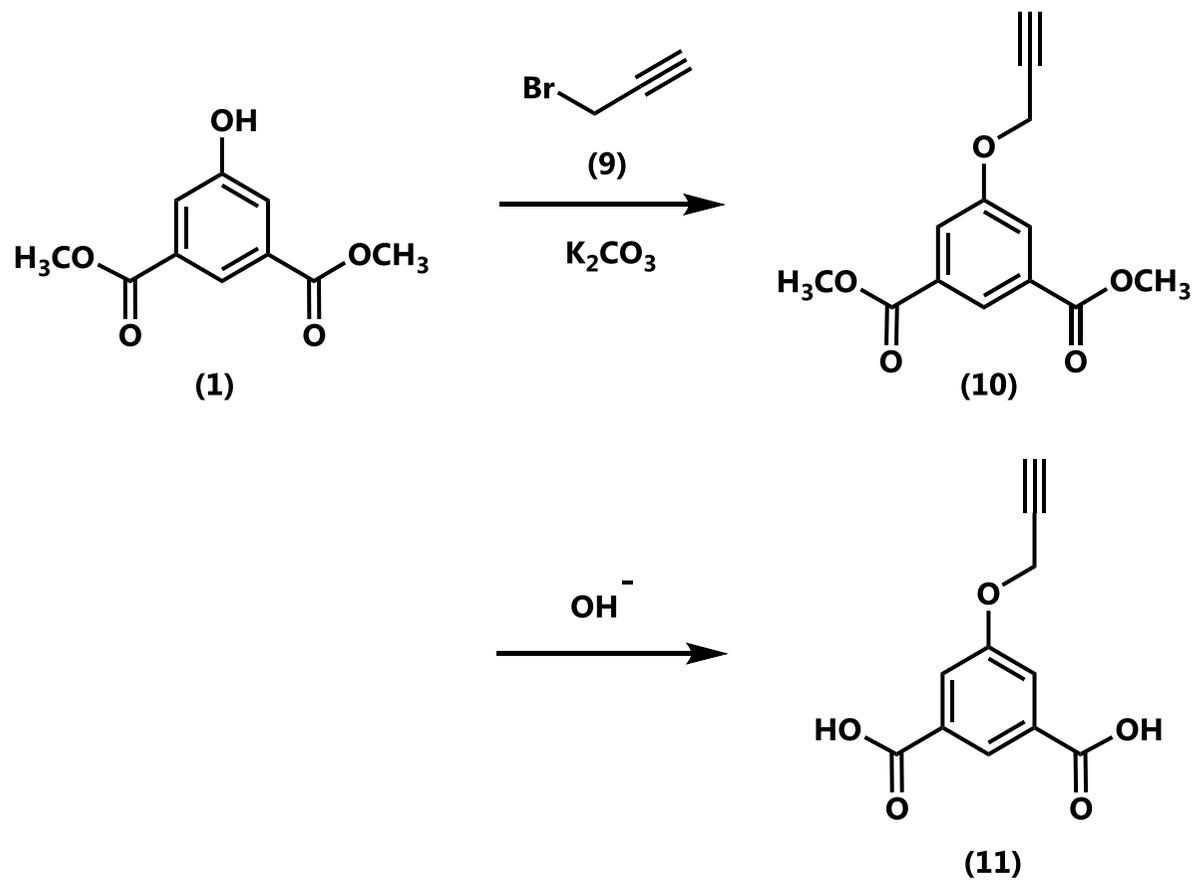


Scheme 2

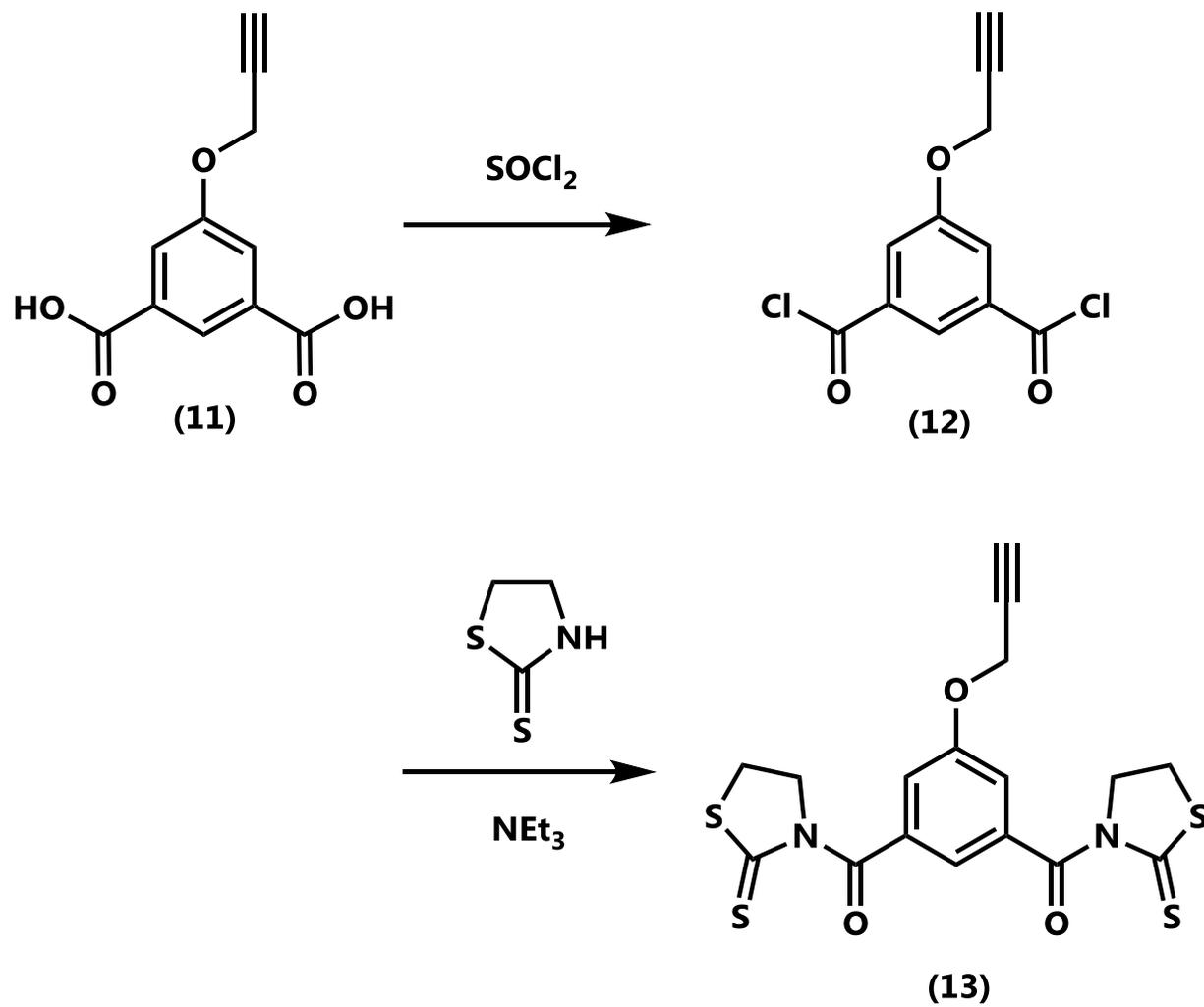
三重大学大学院 工学研究科



Scheme 3

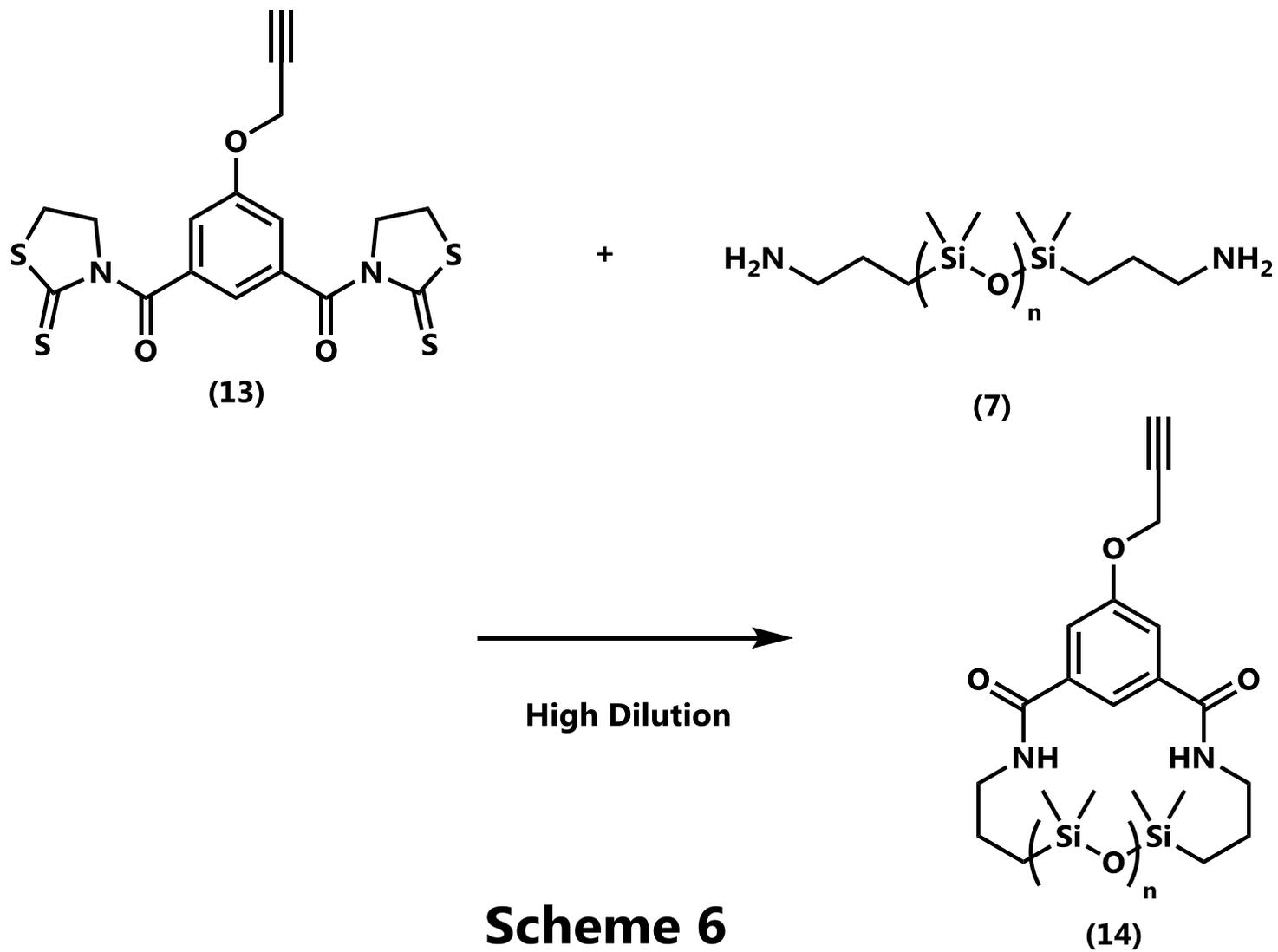


Scheme 4

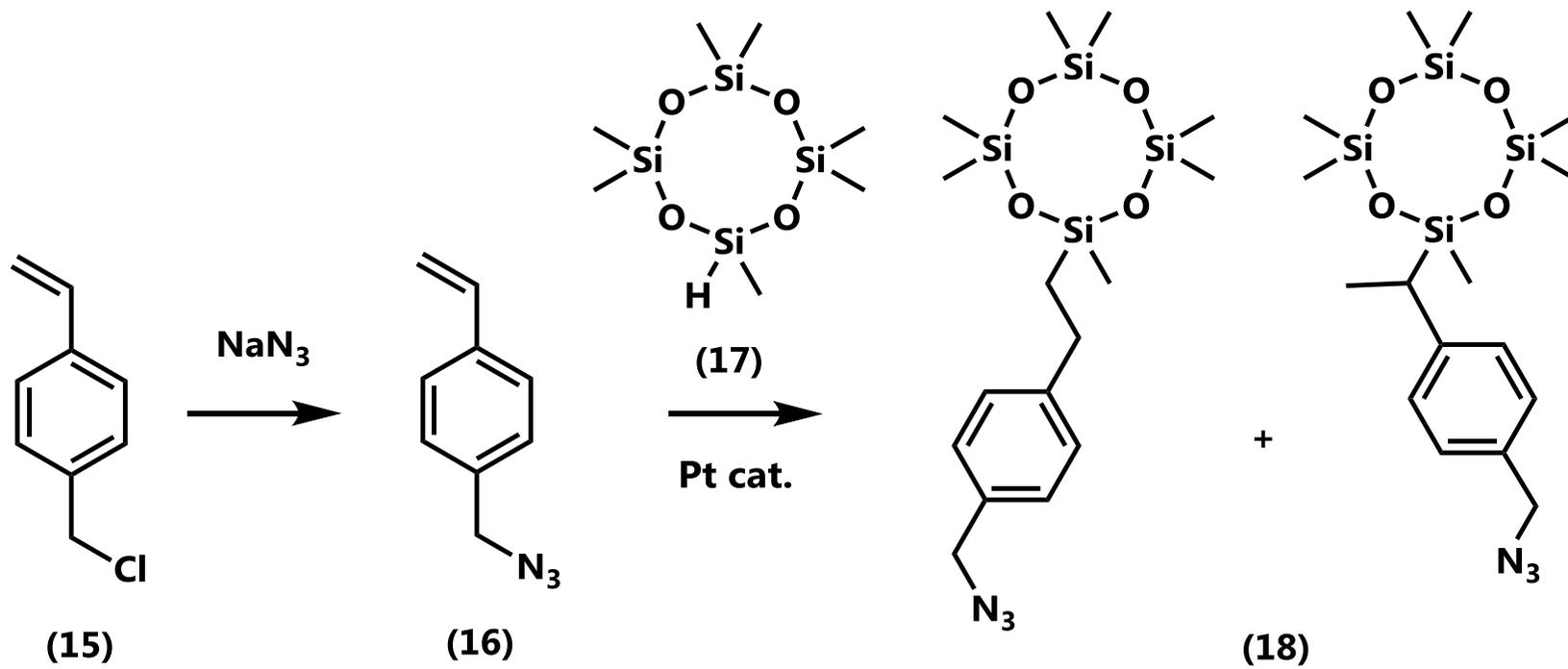


Scheme 5

三重大学大学院 工学研究科

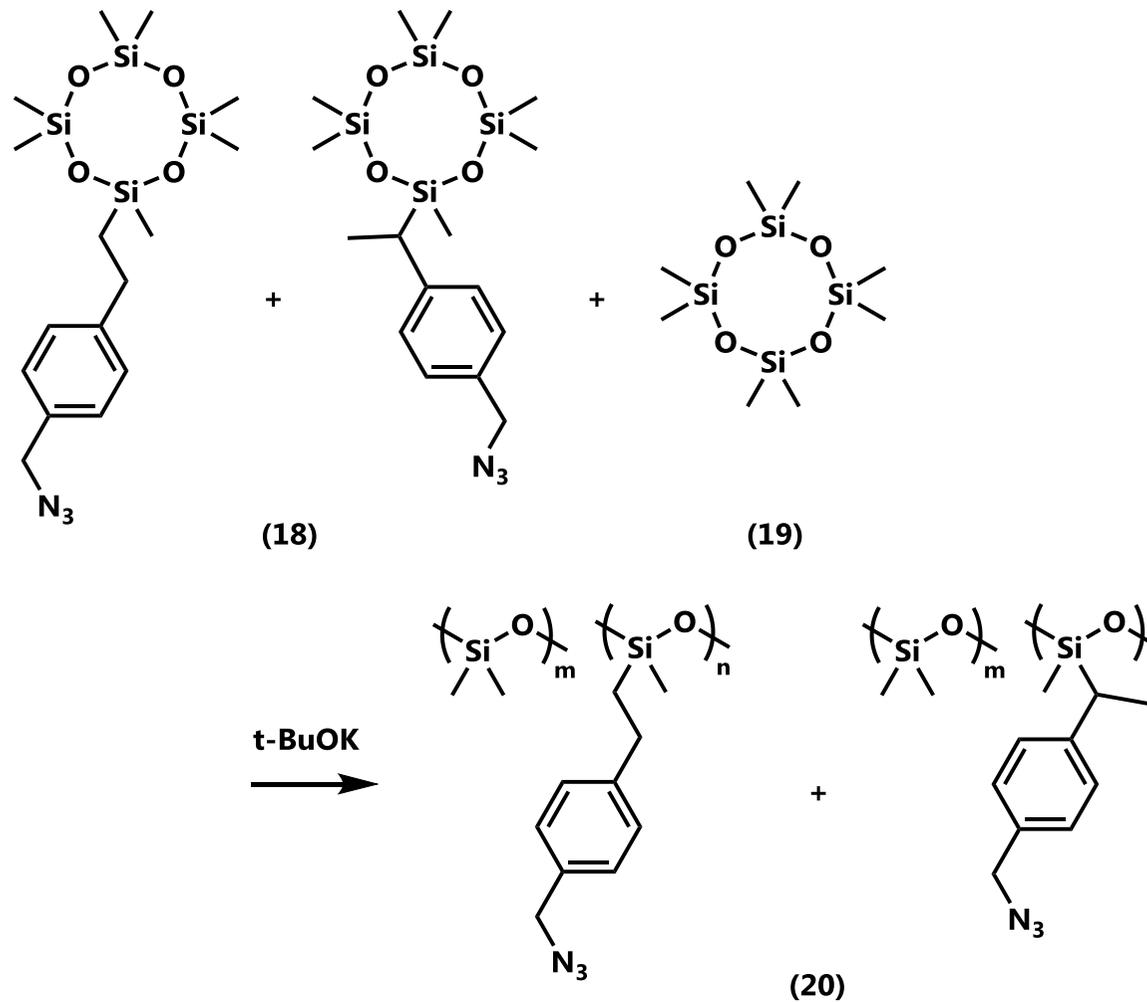


Scheme 6



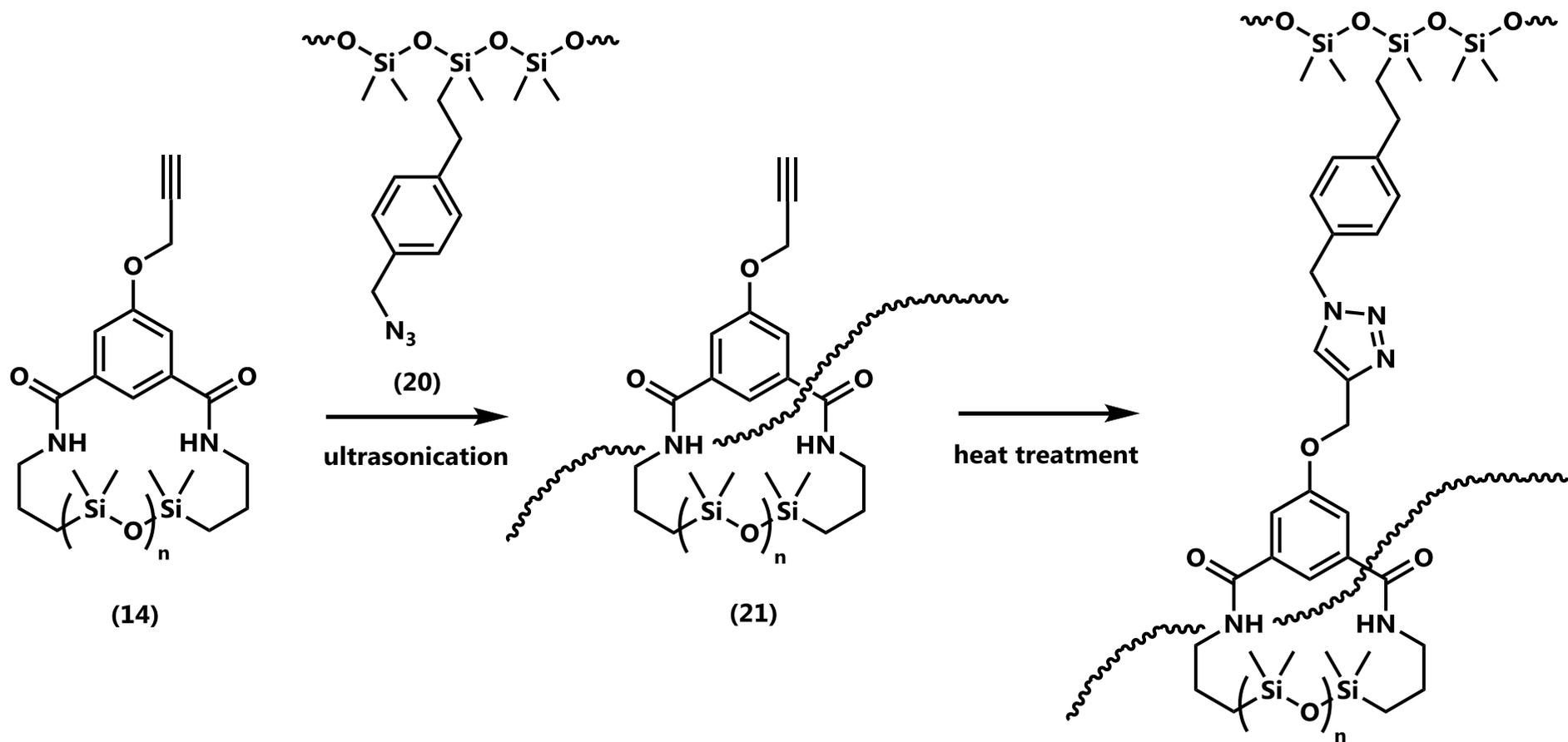
Scheme 7

三重大学大学院 工学研究科

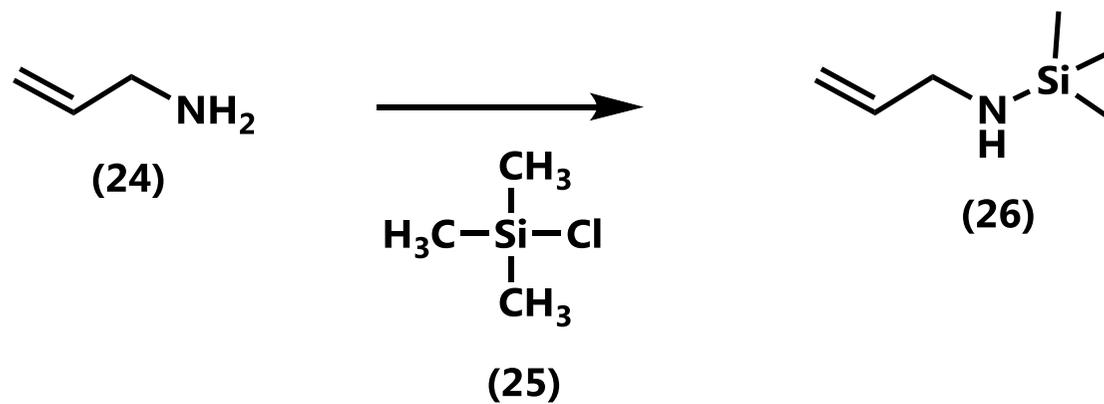
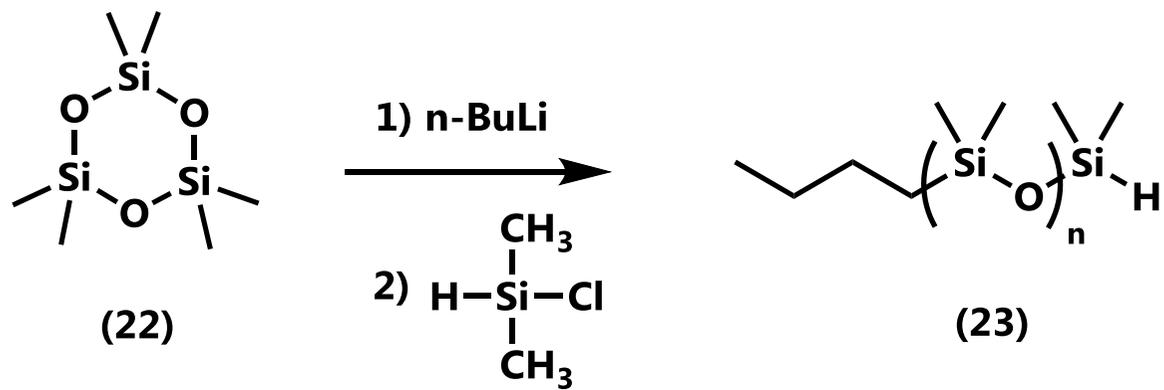


Scheme 8

三重大学大学院 工学研究科

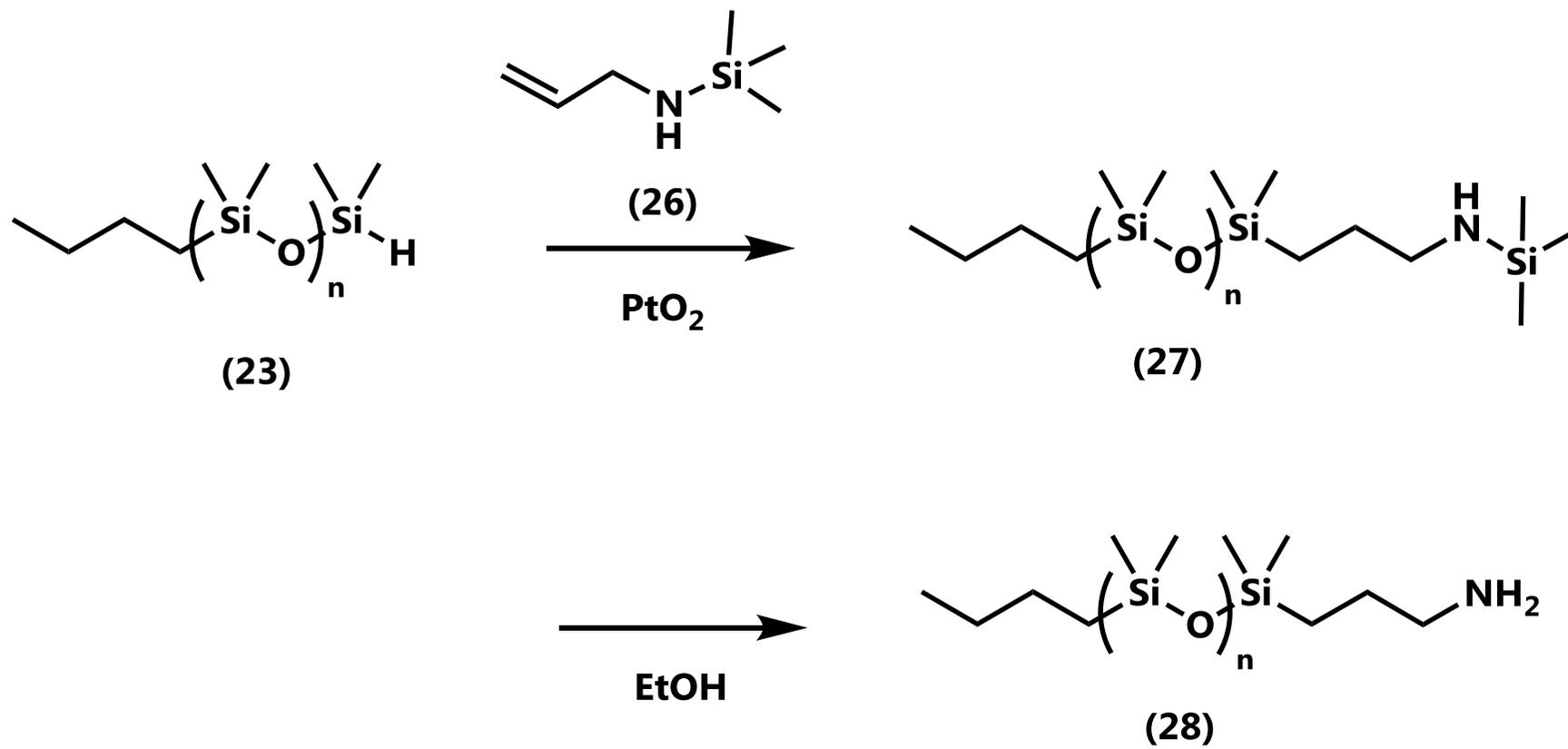


Scheme 9

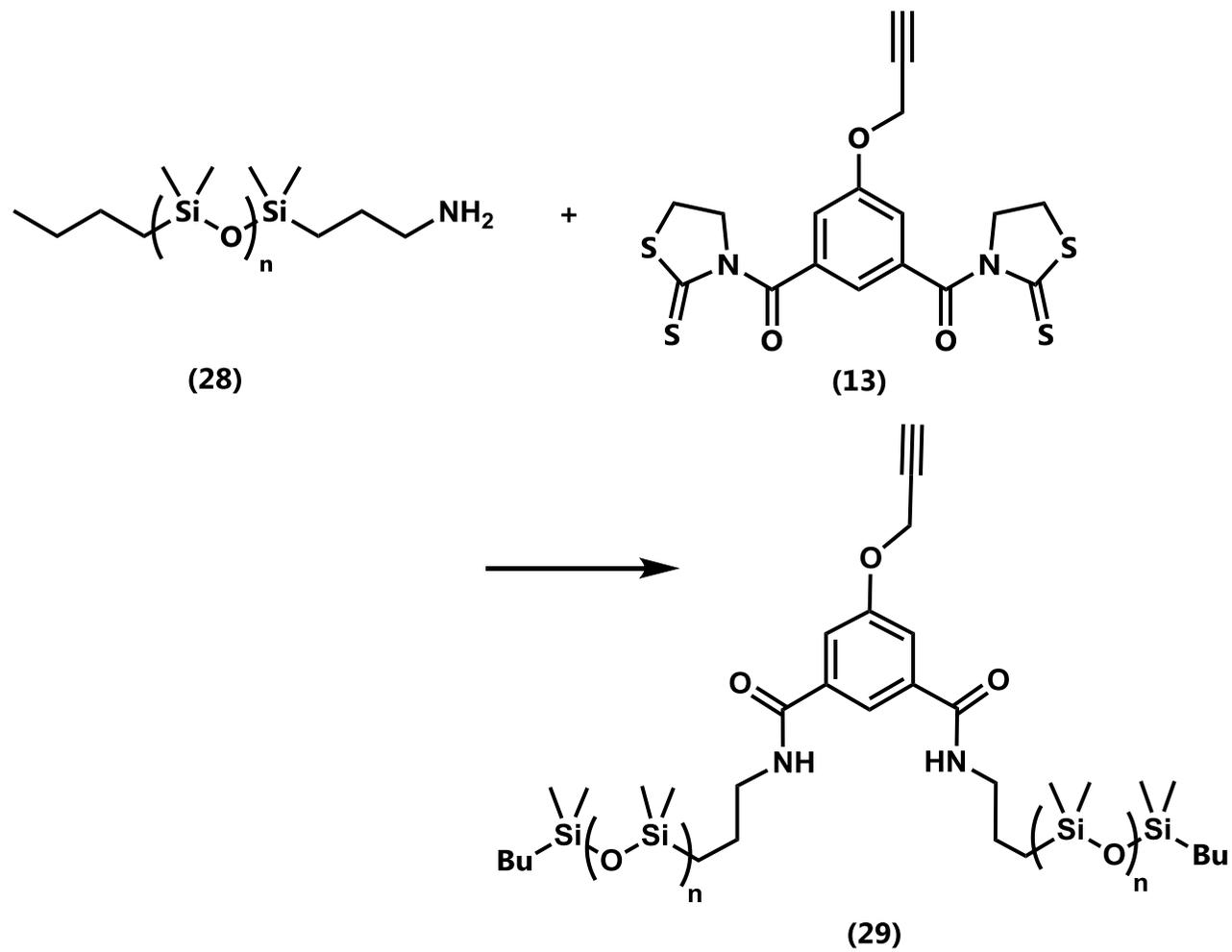


Scheme 10

三重大学大学院 工学研究科

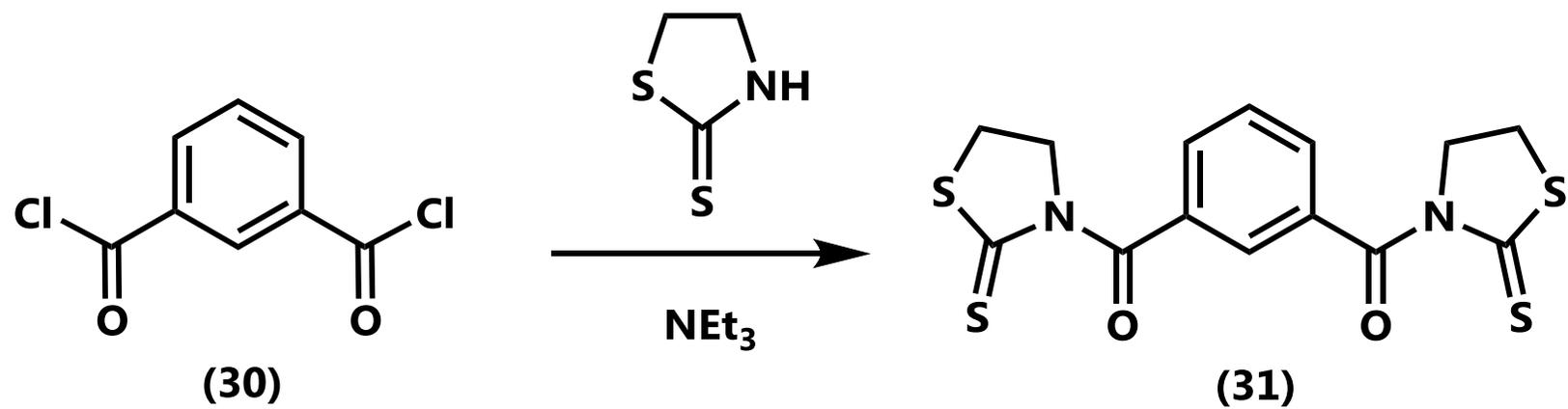


Scheme 11

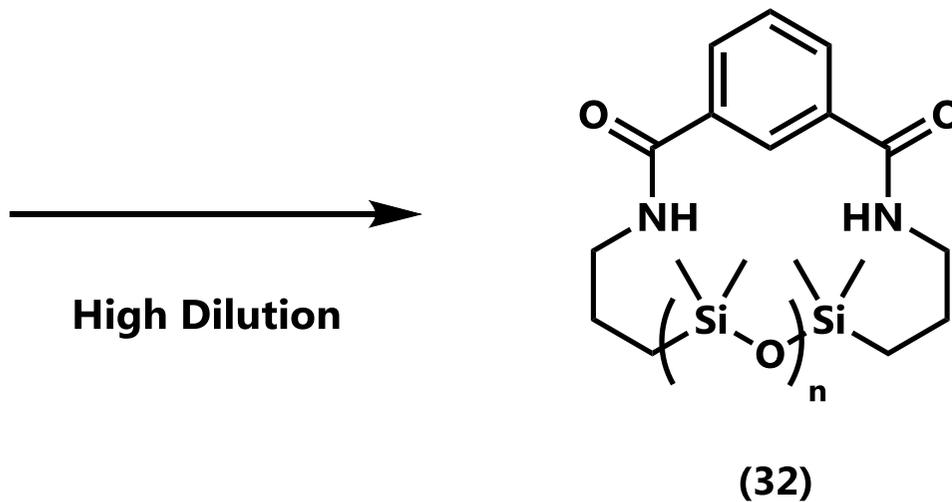
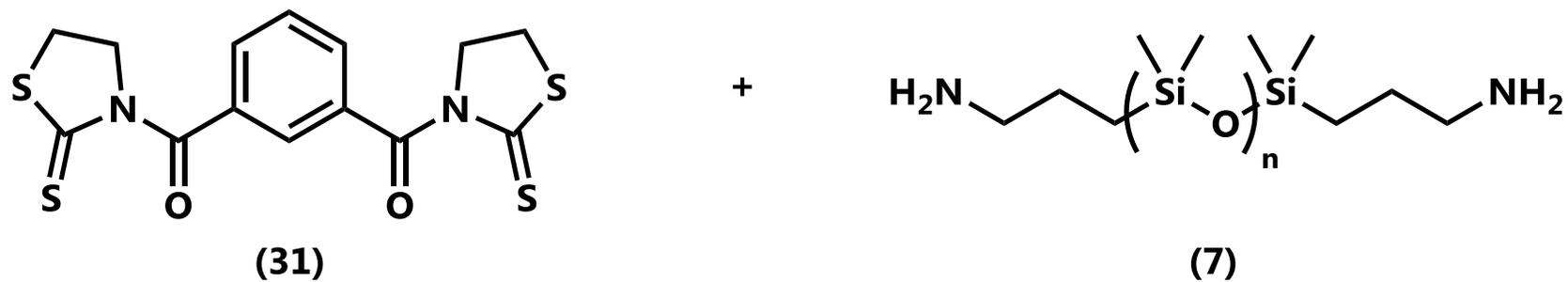


Scheme 12

三重大学大学院 工学研究科



Scheme 13



Scheme 14

スペクトル集

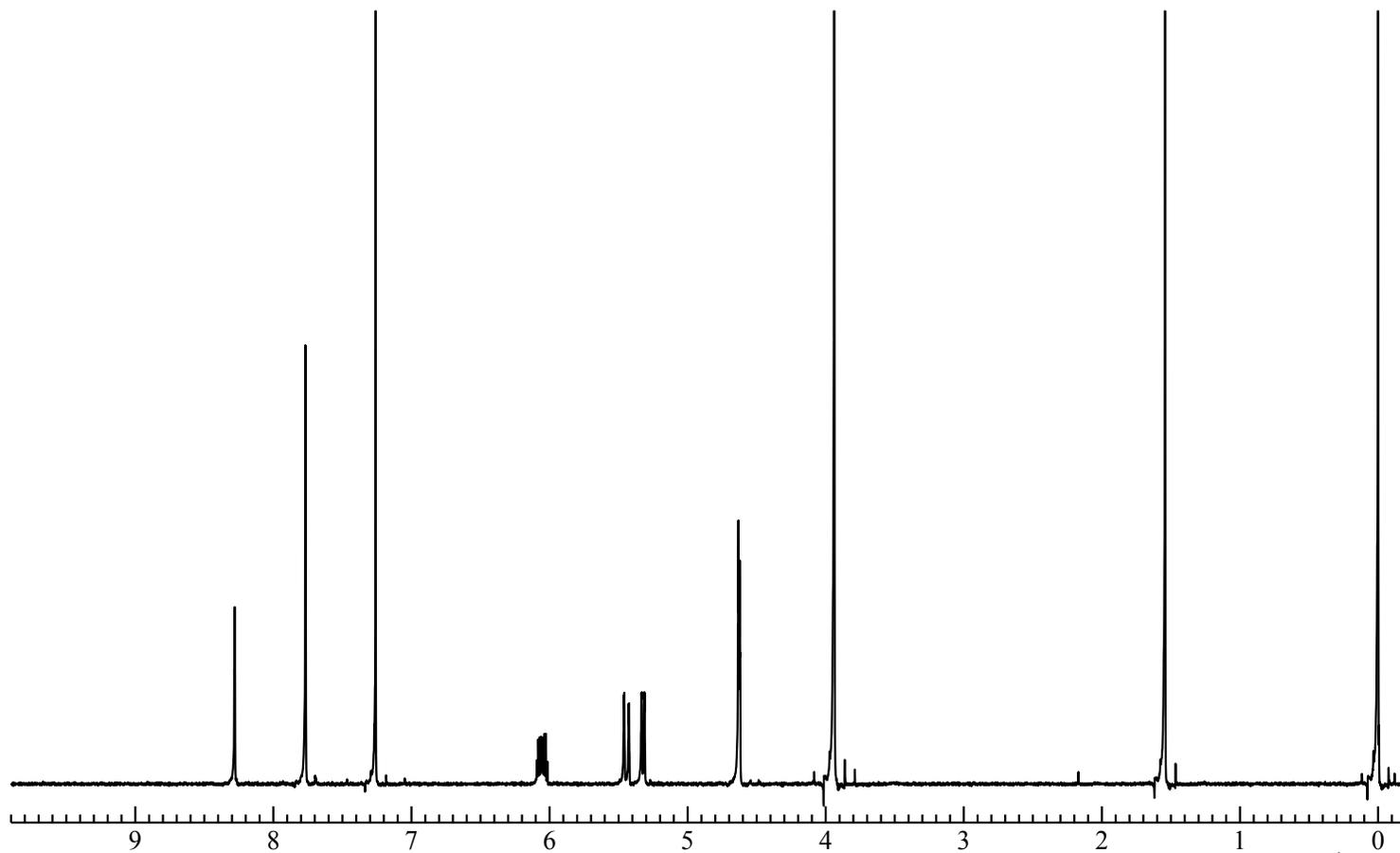


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of dimethyl 5-allyloxyisophthalate (**3**) (CDCl_3)

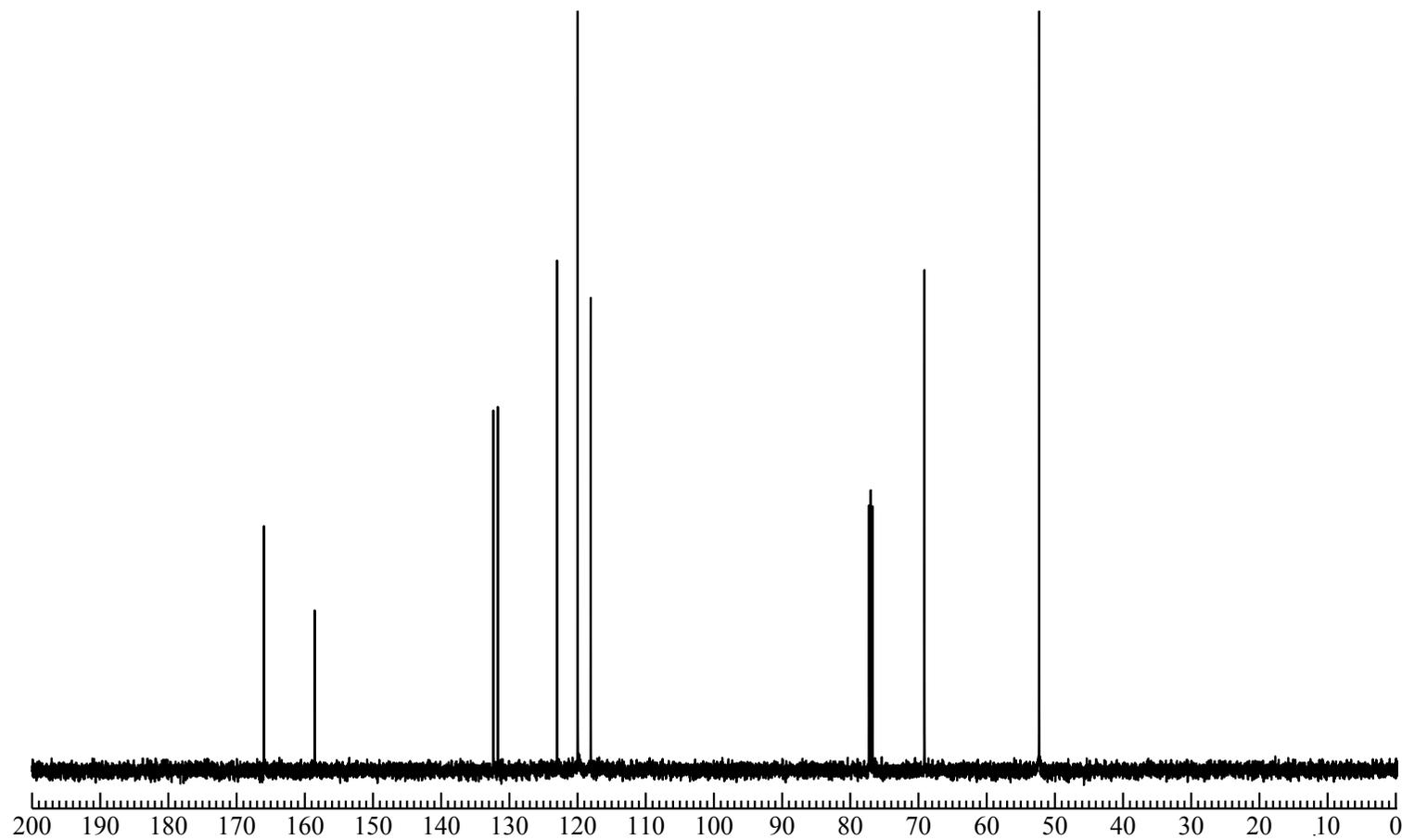


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of dimethyl 5-allyloxyisophthalate (**3**) (CDCl_3)

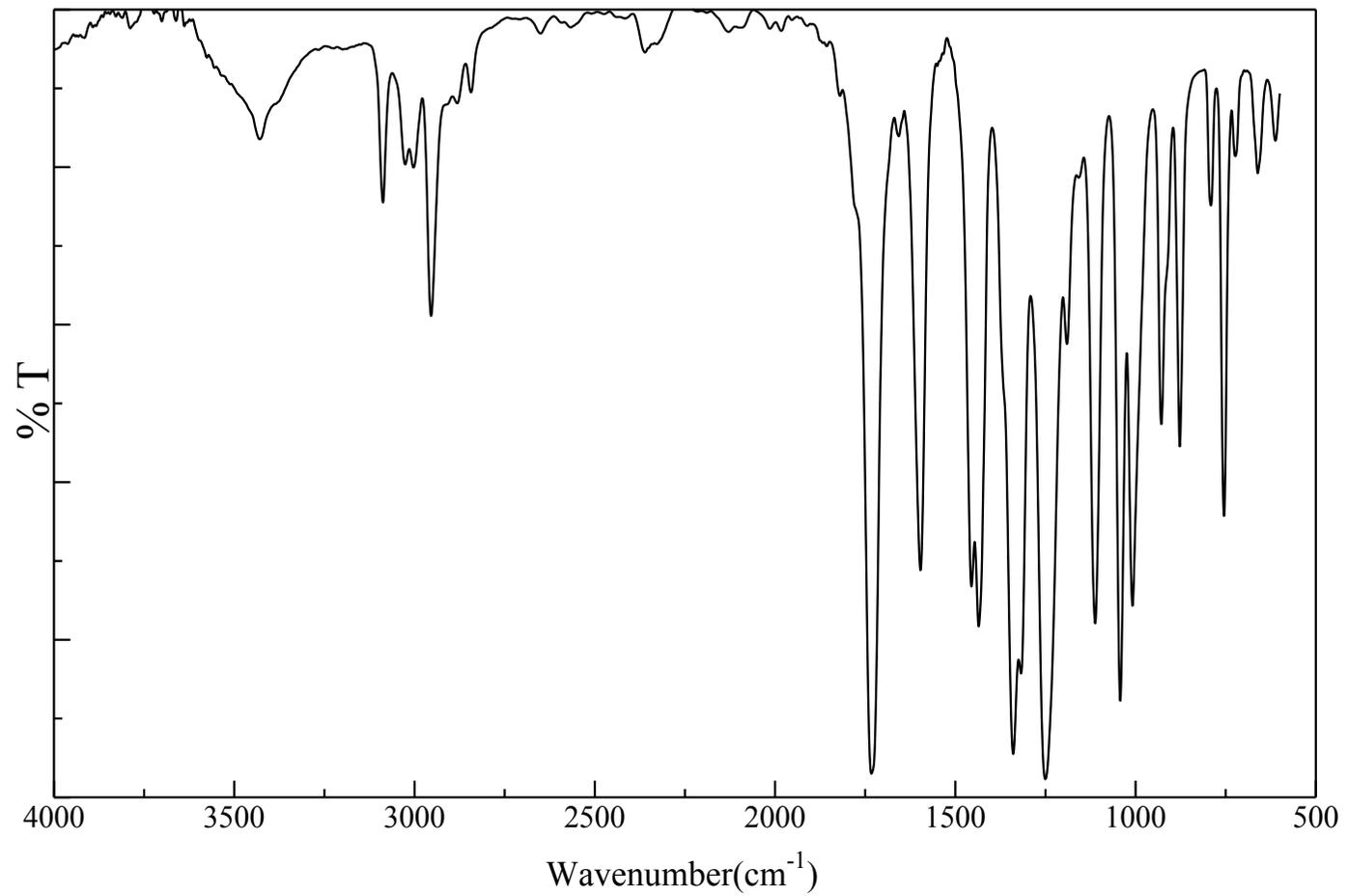


Fig. 3 IR spectrum of dimethyl 5-allyloxyisophthalate (**3**) (KBr)

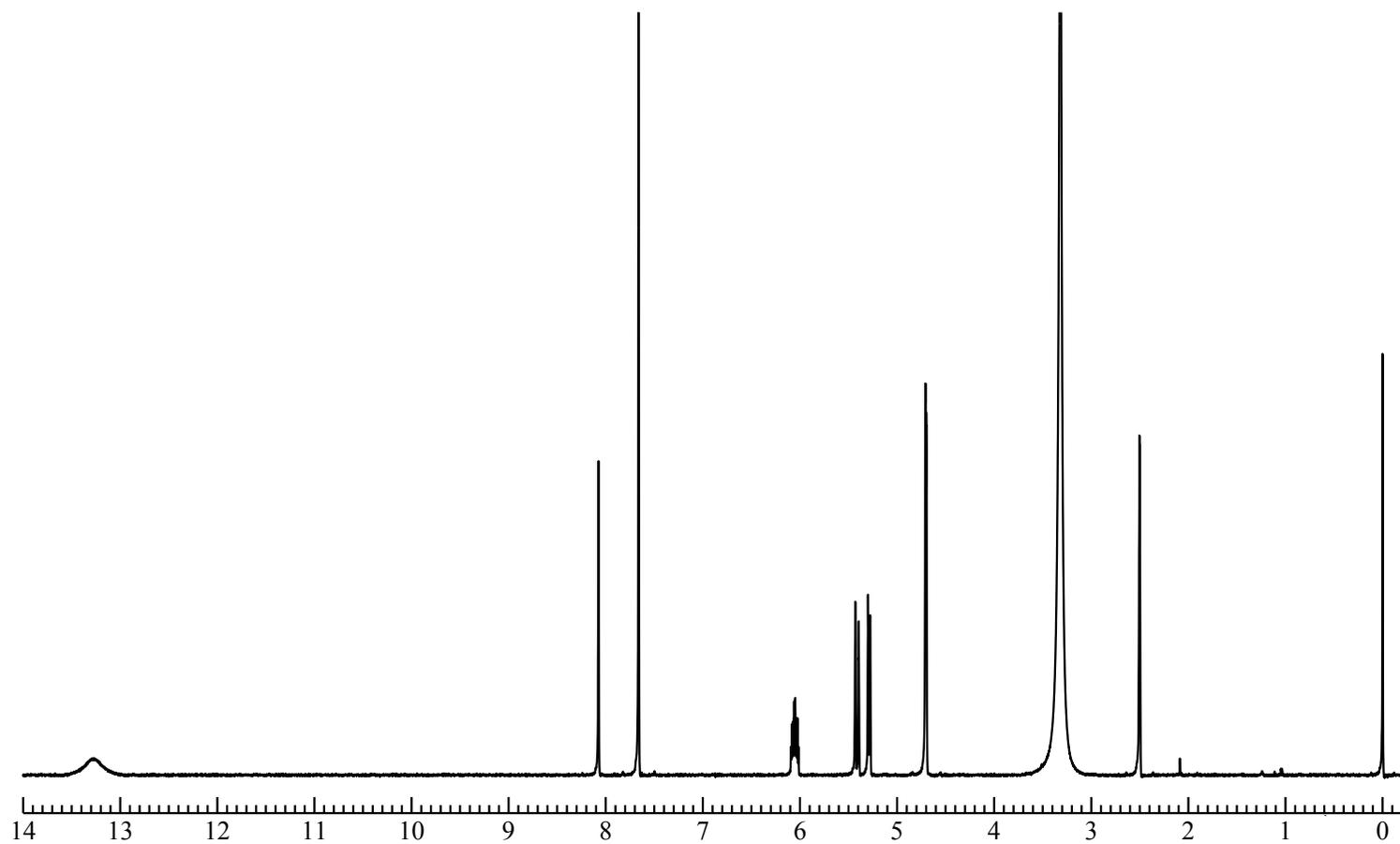


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of 5-allyloxysiphthalic acid (4) (DMSO)

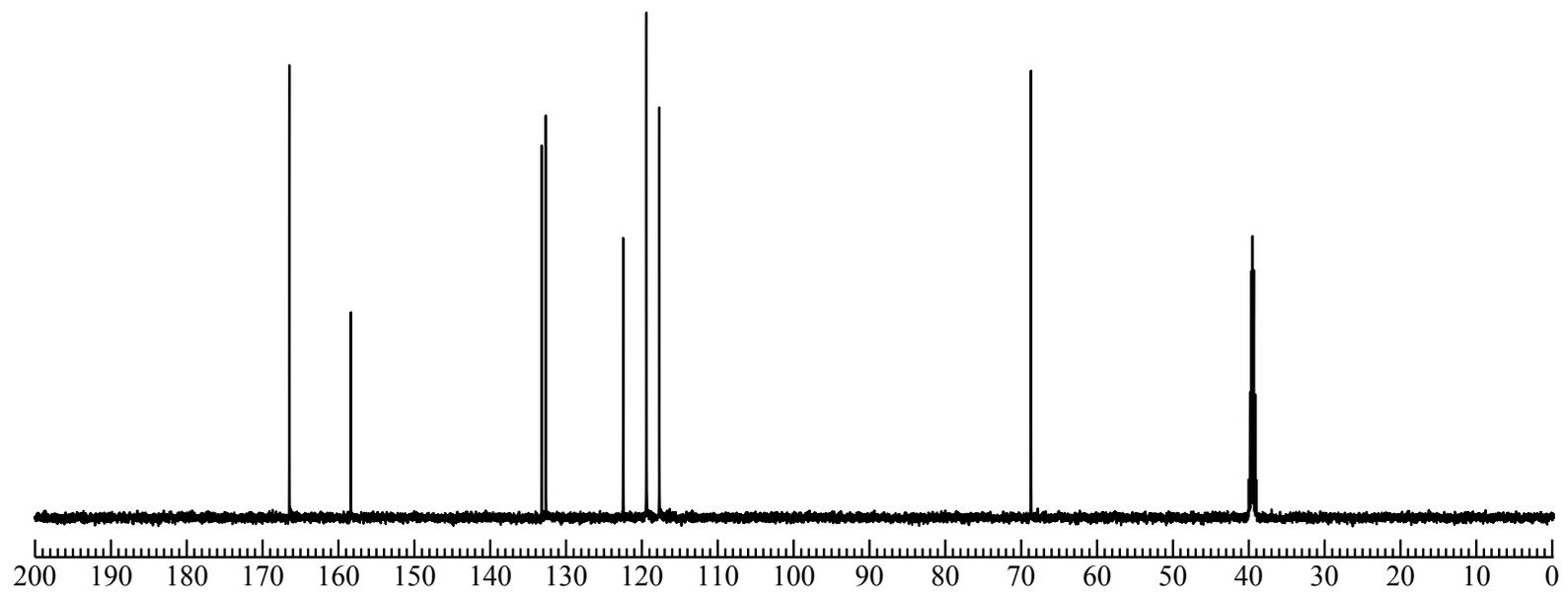


Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of 5-allyloxyisophthalic acid (**4**) (DMSO)

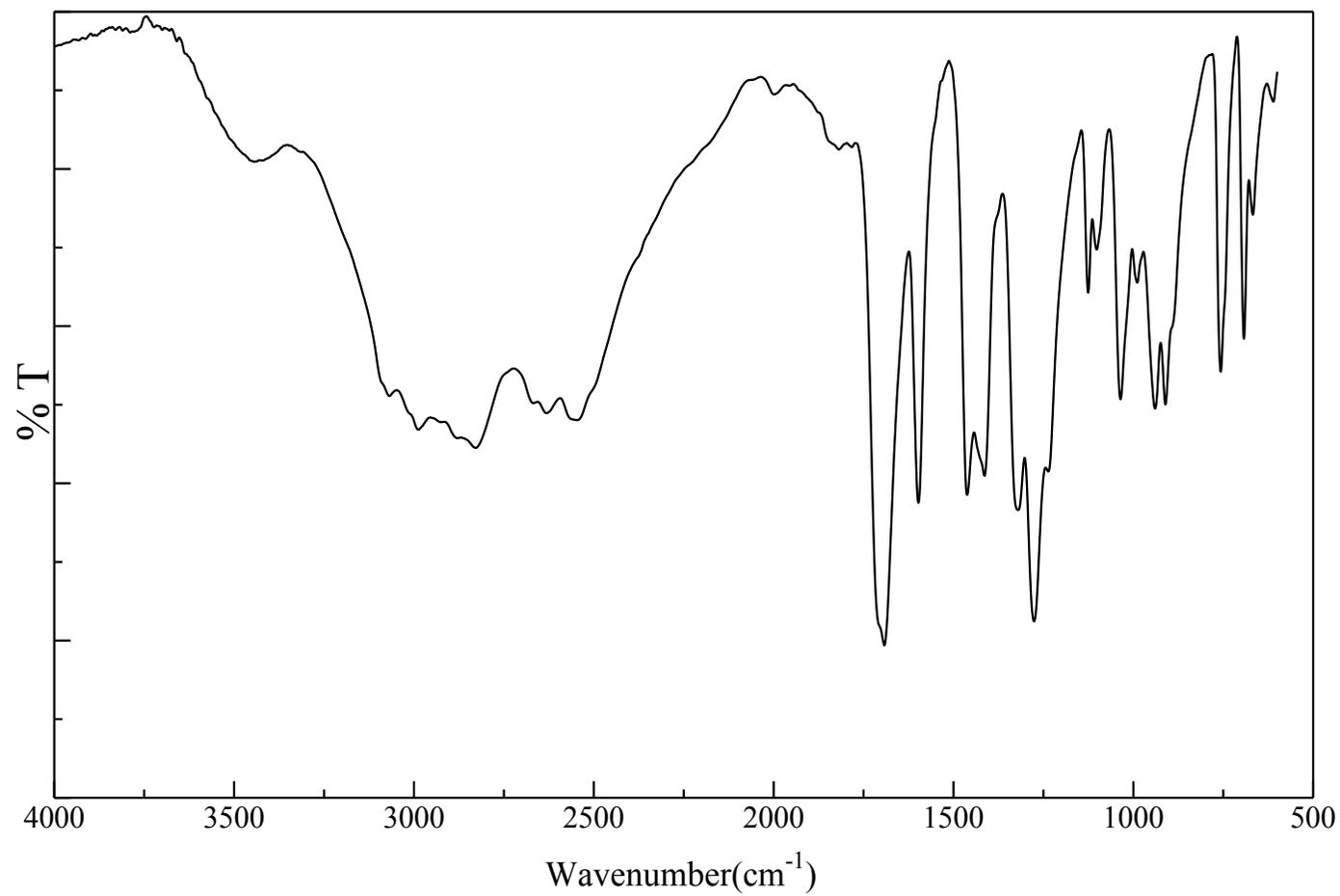


Fig. 6 IR spectrum of dimethyl 5-allyloxyisophthalic acid (4) (KBr)

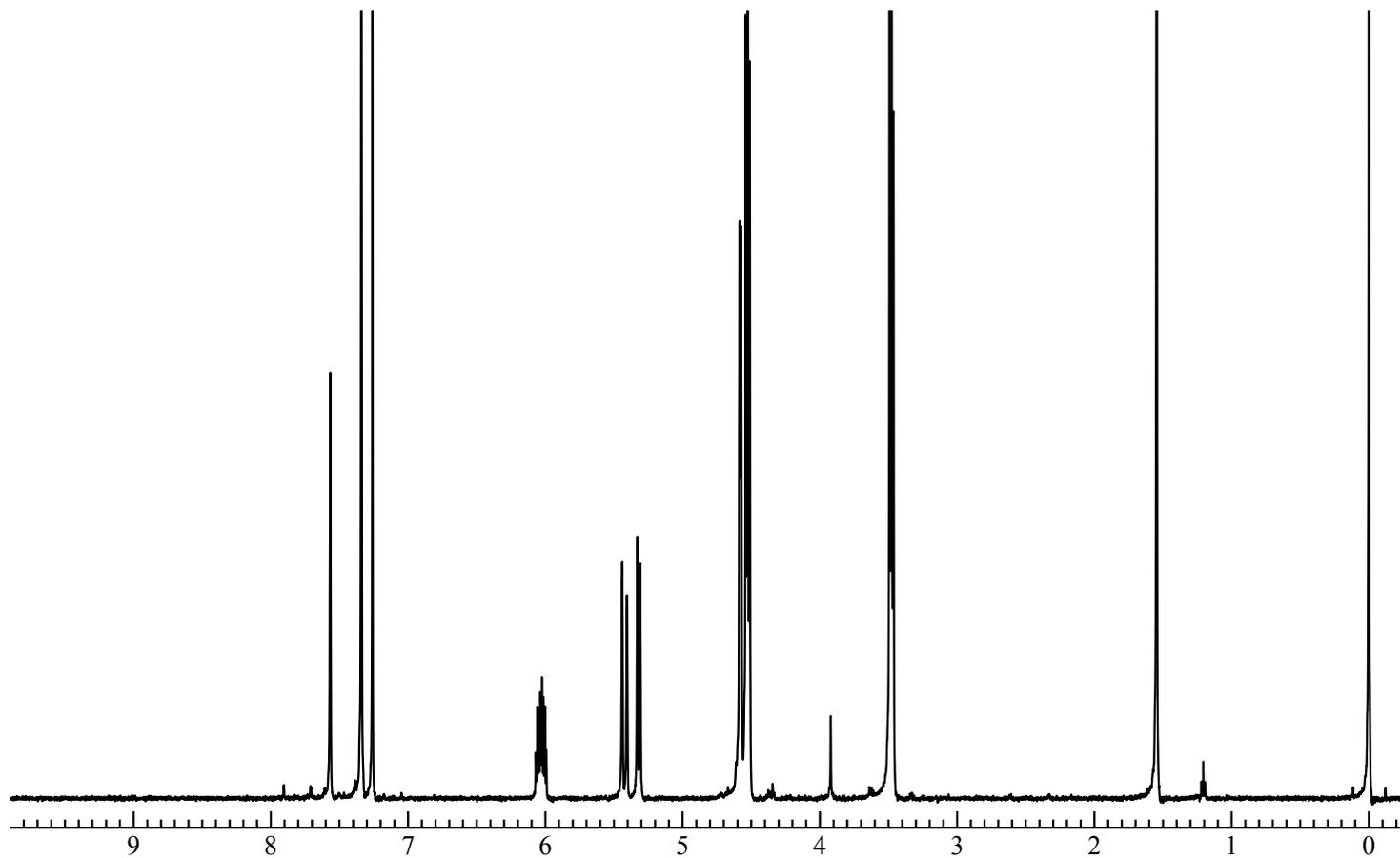


Fig. 7 ^1H NMR spectrum of thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid (6) (CDCl_3)

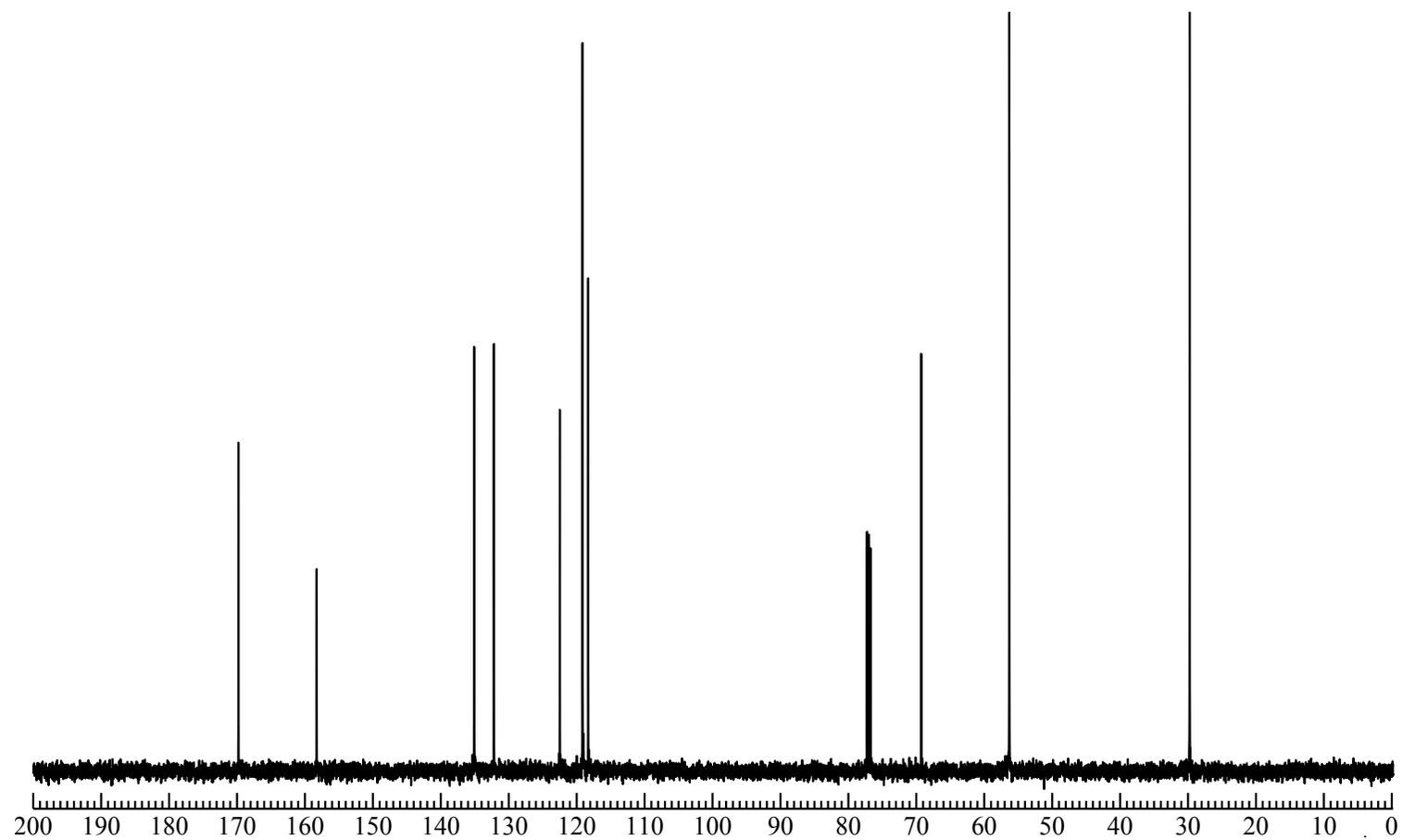


Fig. 8 ^{13}C NMR spectrum of thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid (**6**) (CDCl_3)

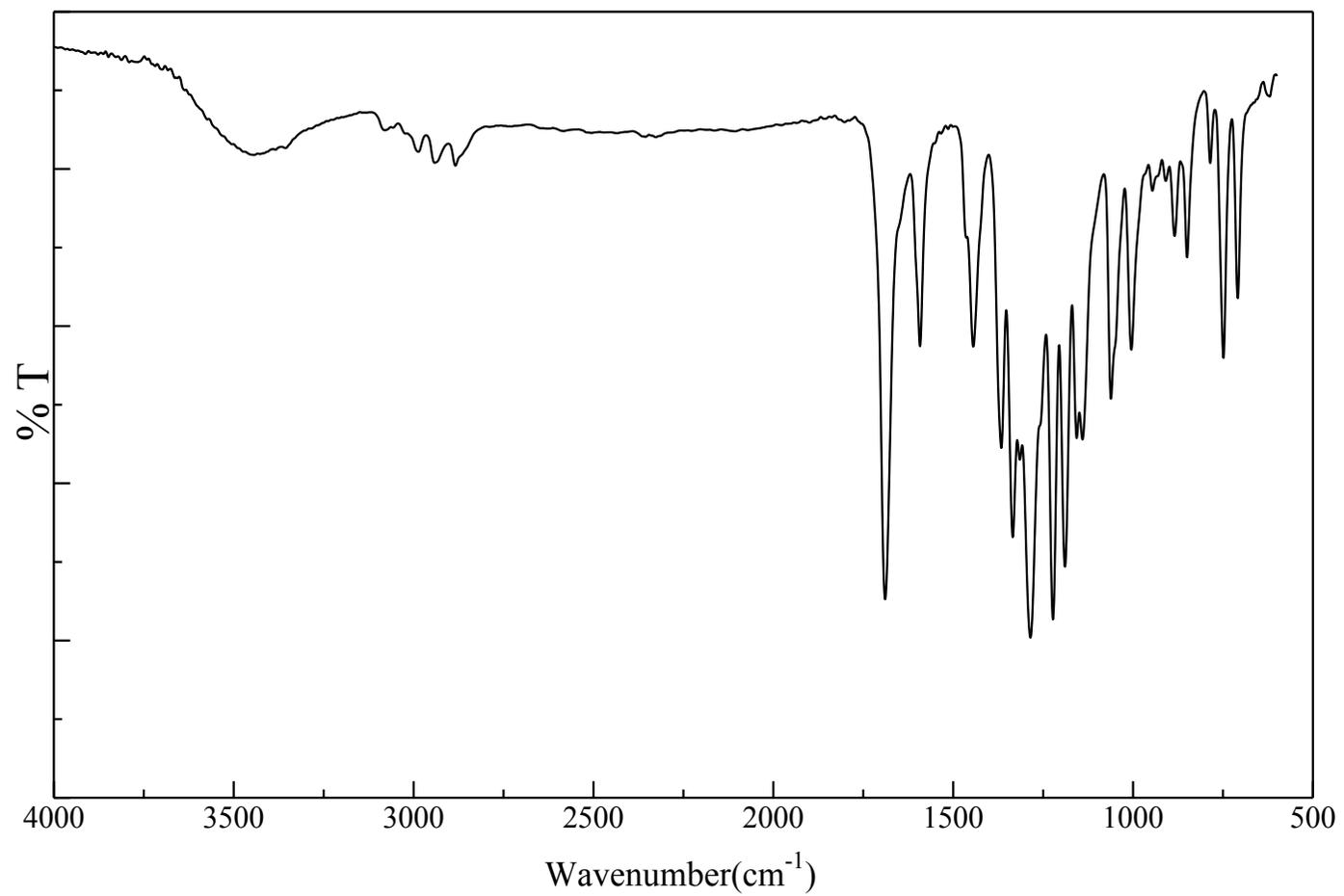


Fig. 9 IR spectrum of thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid (**6**) (KBr)

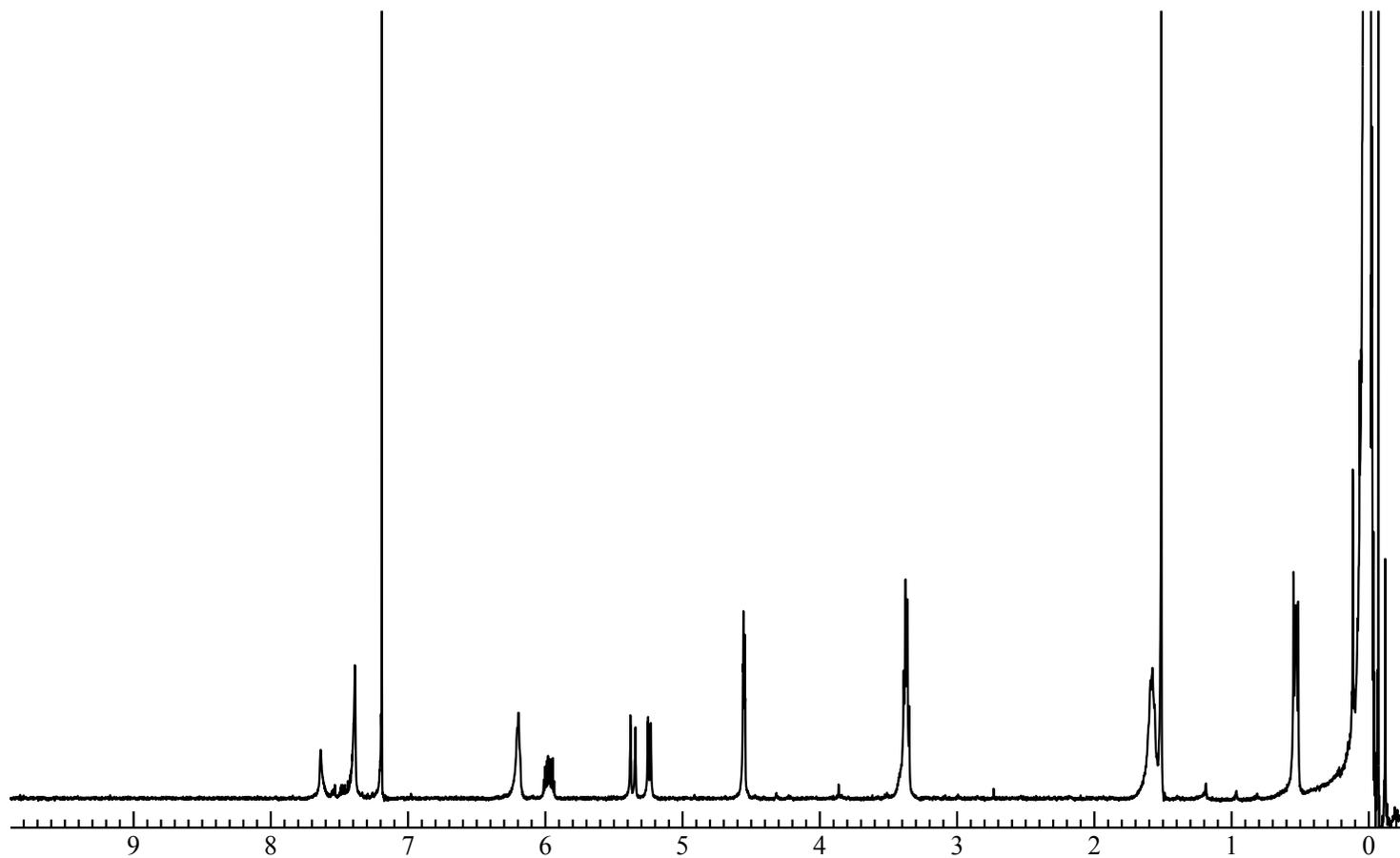


Fig. 10 ^1H NMR spectrum of allyloxy-cyclic PDMS (**8**) (CDCl_3)

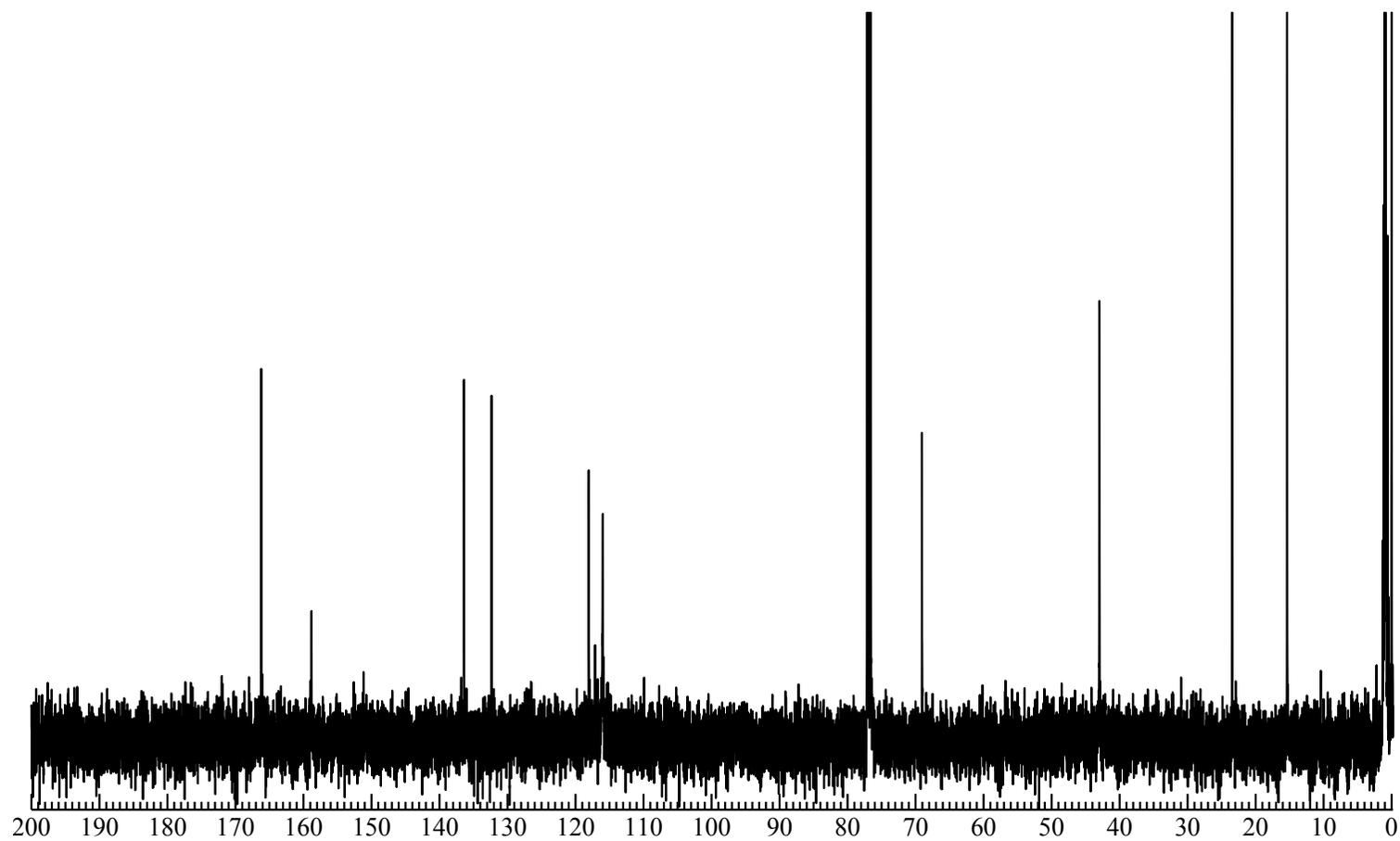


Fig. 11 ^{13}C NMR spectrum of allyloxy-cyclic PDMS (**8**) (CDCl_3)

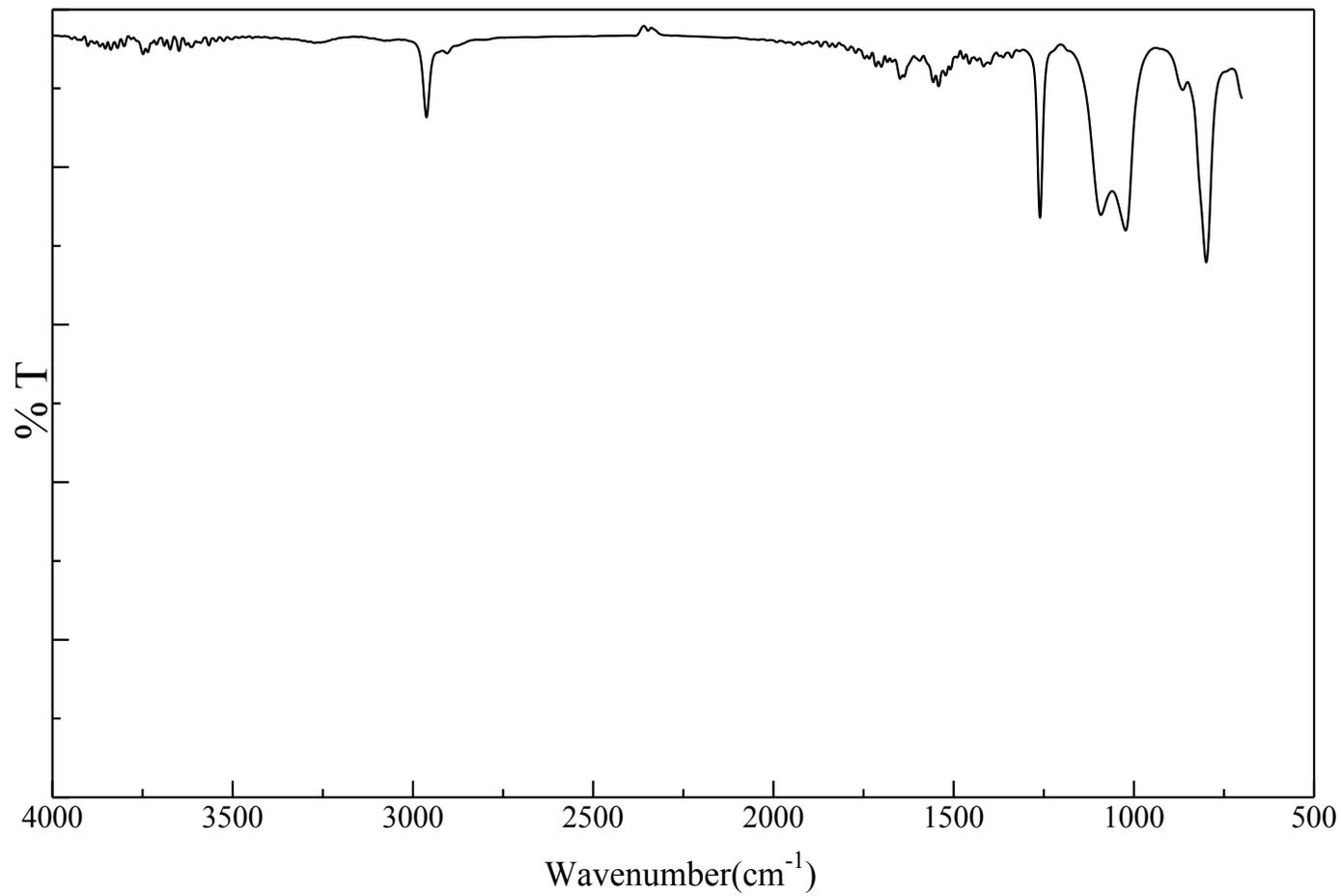


Fig. 12 IR spectrum of allyloxy-cyclic PDMS (8) (NaCl)

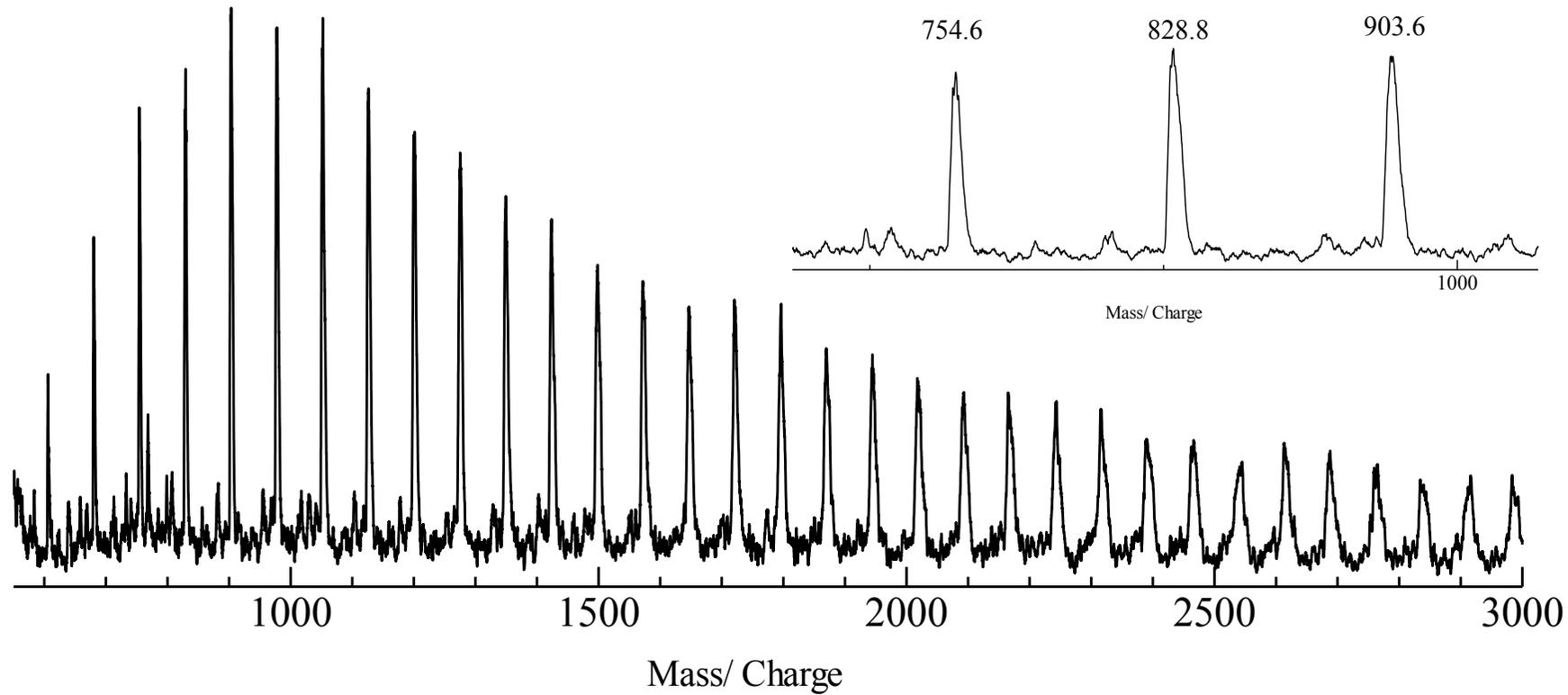


Fig. 13 MALDI TOF MS spectrum of allyloxy-cyclic PDMS (8) (Dithranol / NaI)

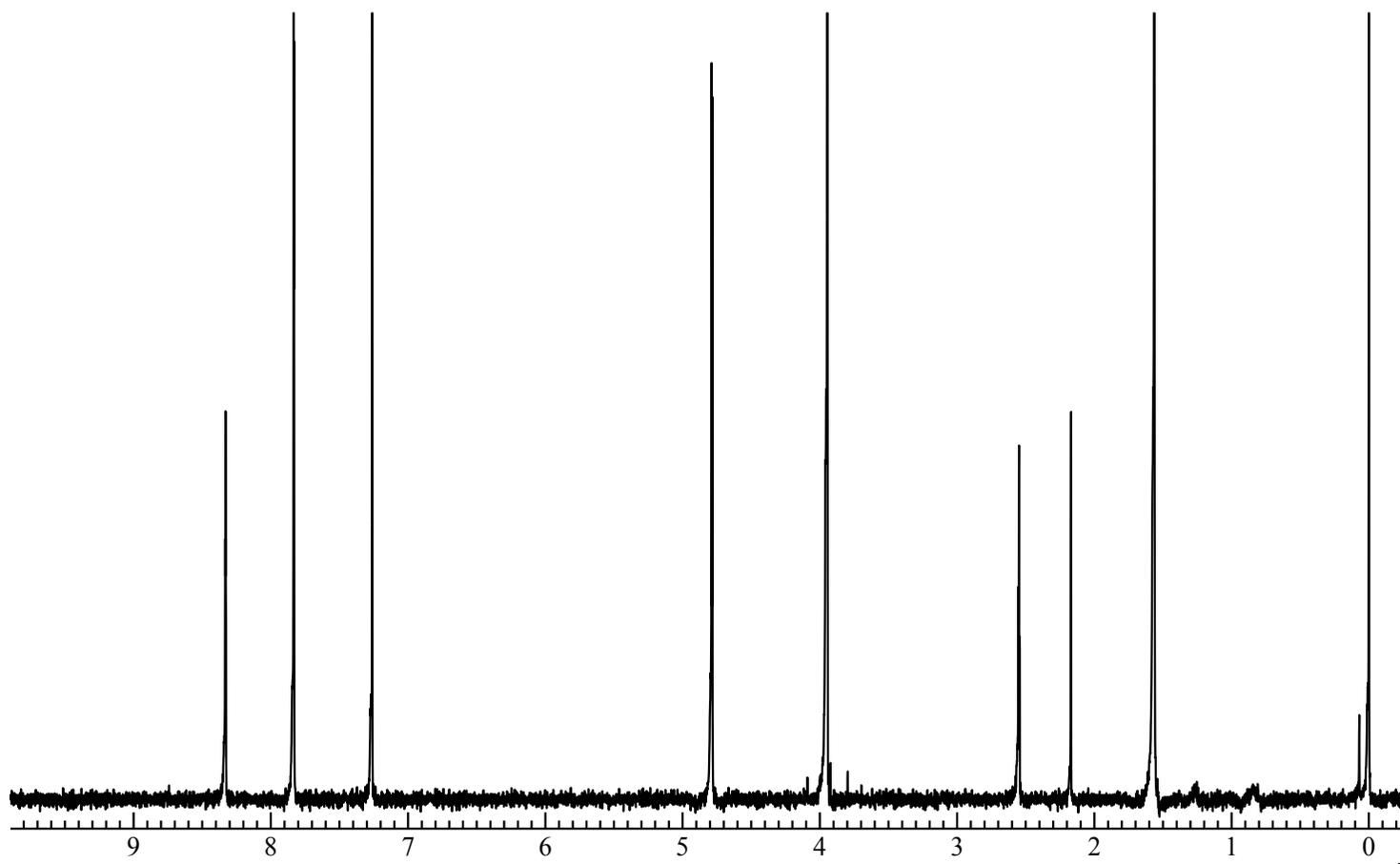


Fig. 14 ^1H NMR spectrum of dimethyl 5-propargyloxyisophthalate (**10**) (CDCl_3)

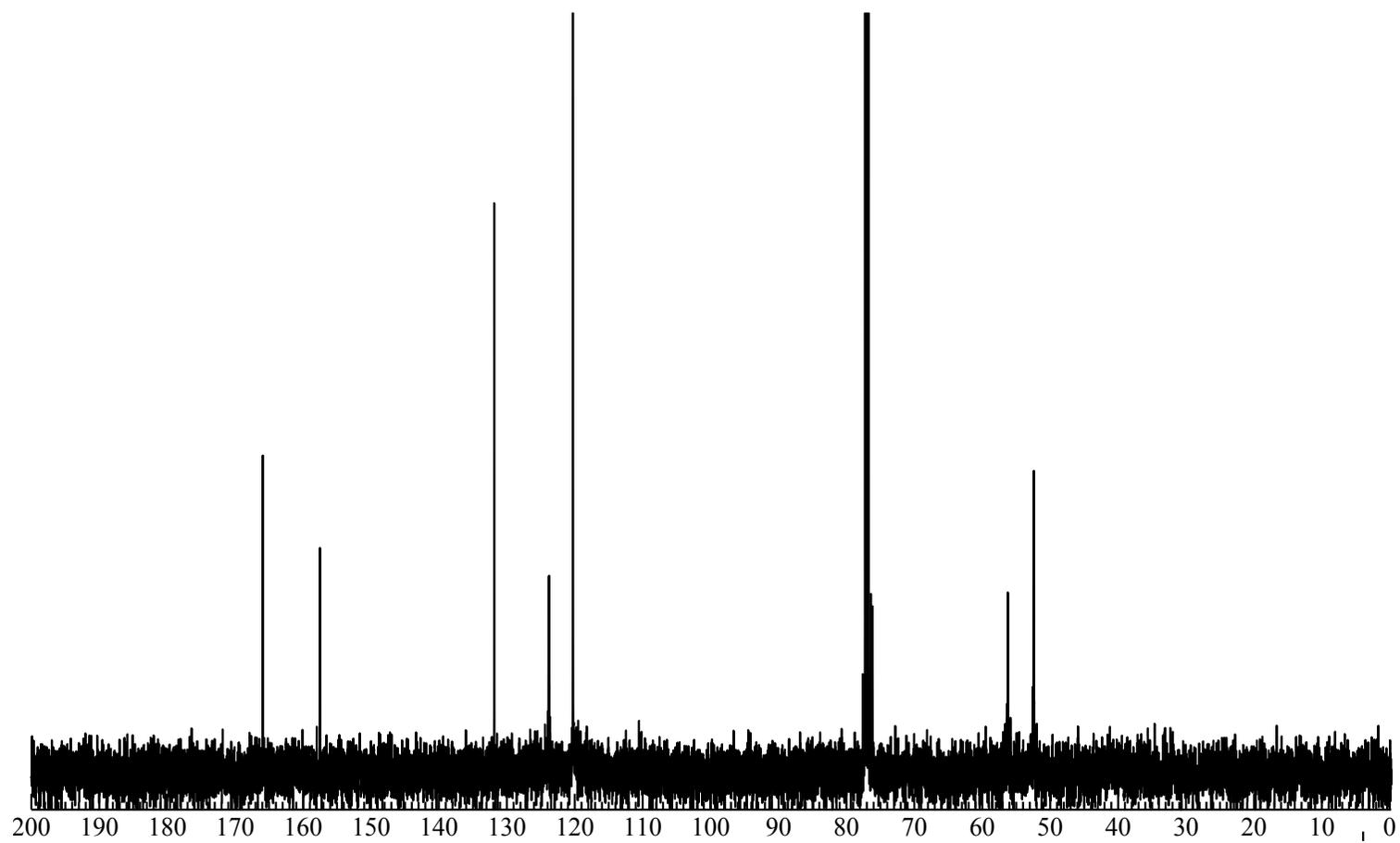


Fig. 15 ^{13}C NMR spectrum of dimethyl 5-propargyloxyisophthalate (10) (CDCl_3)

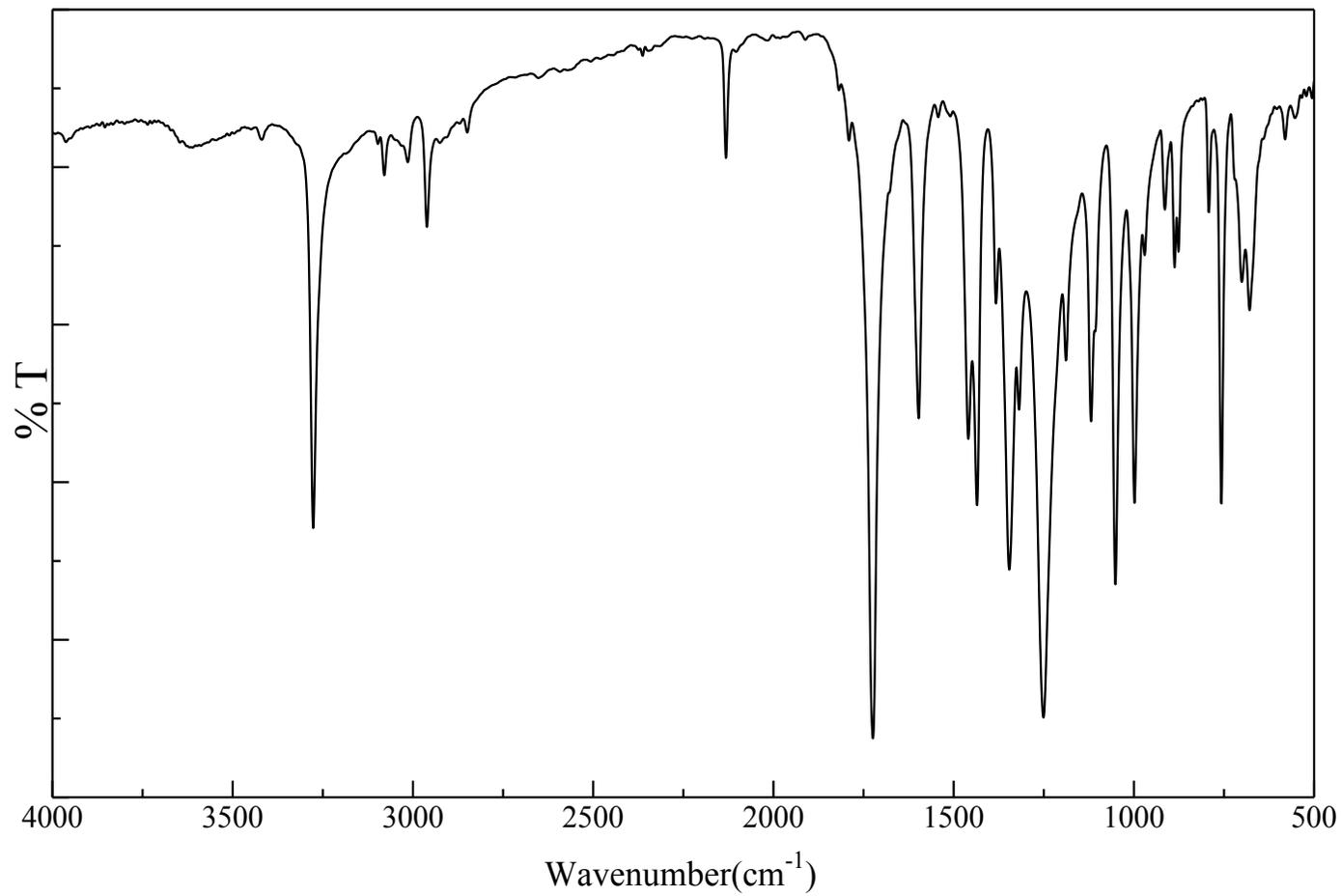


Fig. 16 IR spectrum of dimethyl 5-propargyloxyisophthalate (10) (KBr)

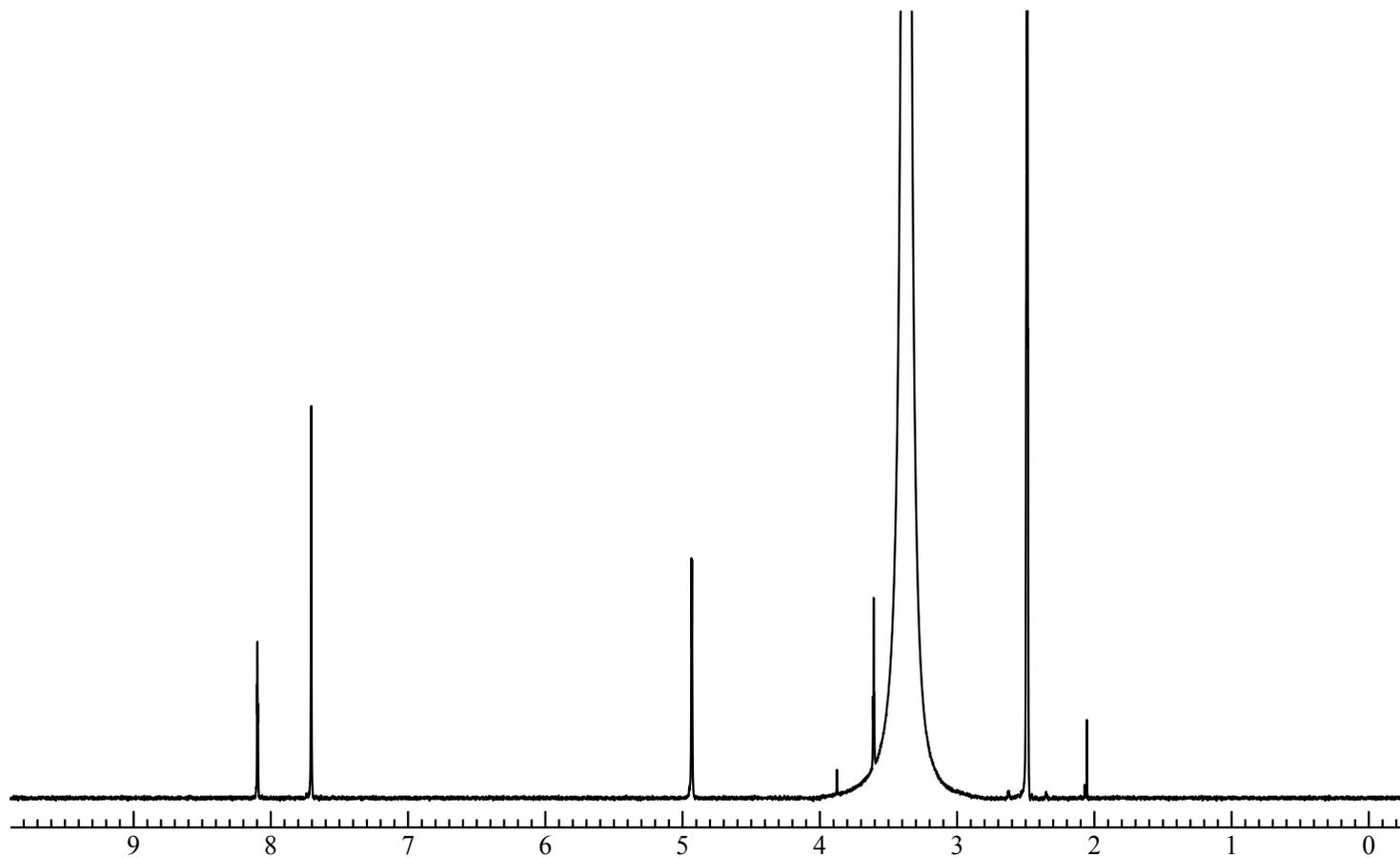


Fig. 17 ^1H NMR spectrum of 5-propargyloxyisophthalic acid (**11**) (DMSO)

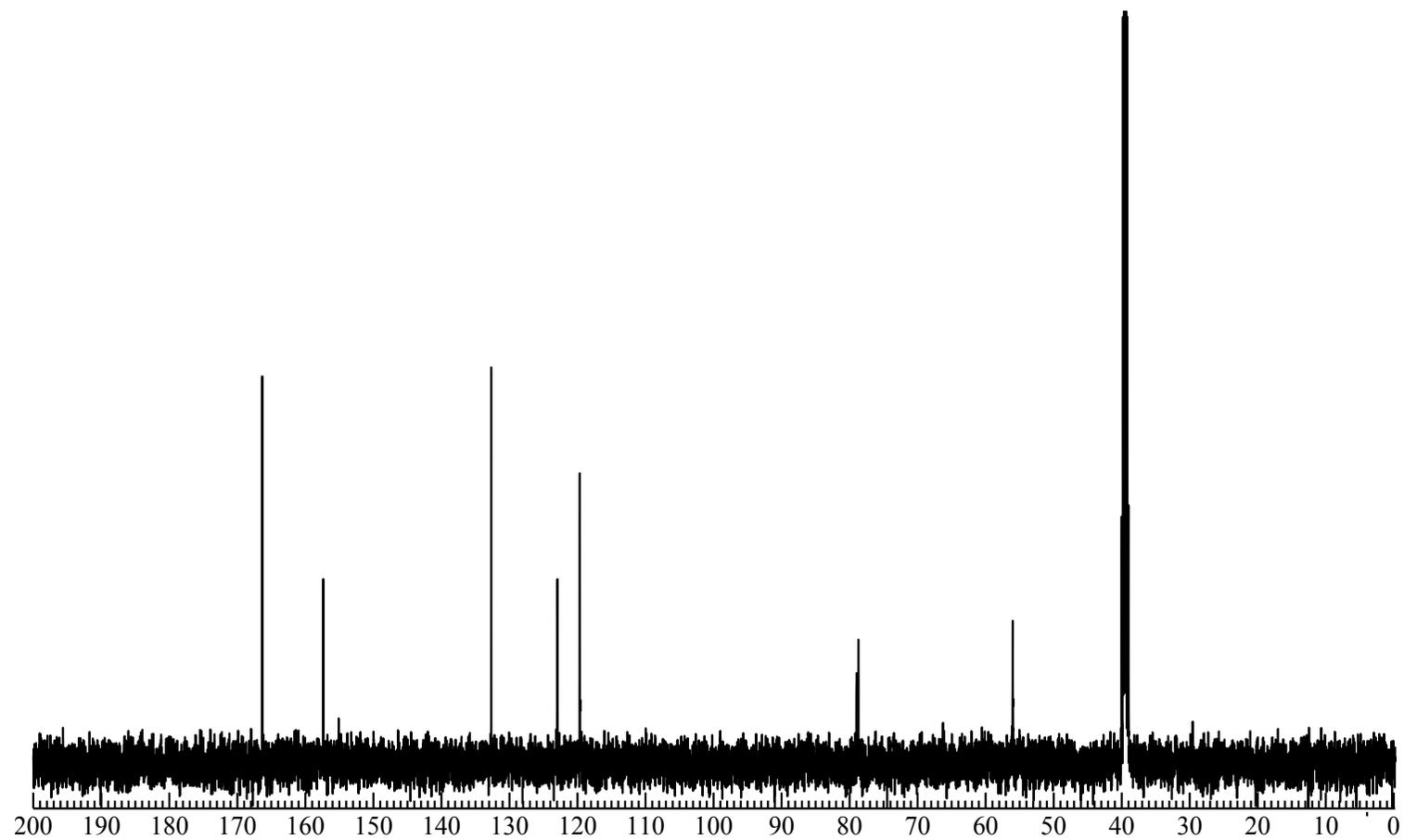


Fig. 18 ^{13}C NMR spectrum of 5-propargyloxyisophthalic acid (**11**) (DMSO)

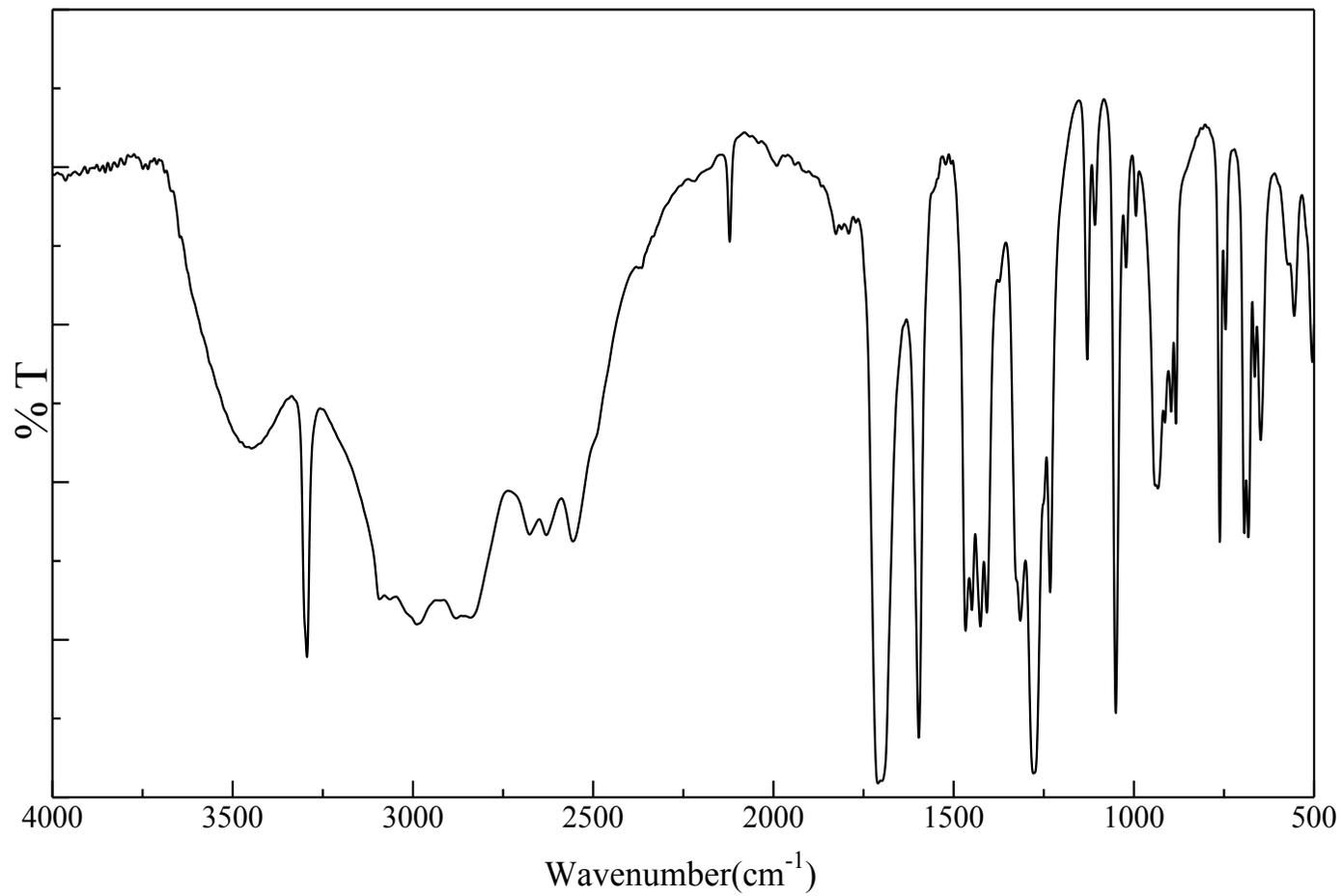


Fig. 19 IR spectrum of 5-propargyloxyisophthalic acid (11) (KBr)

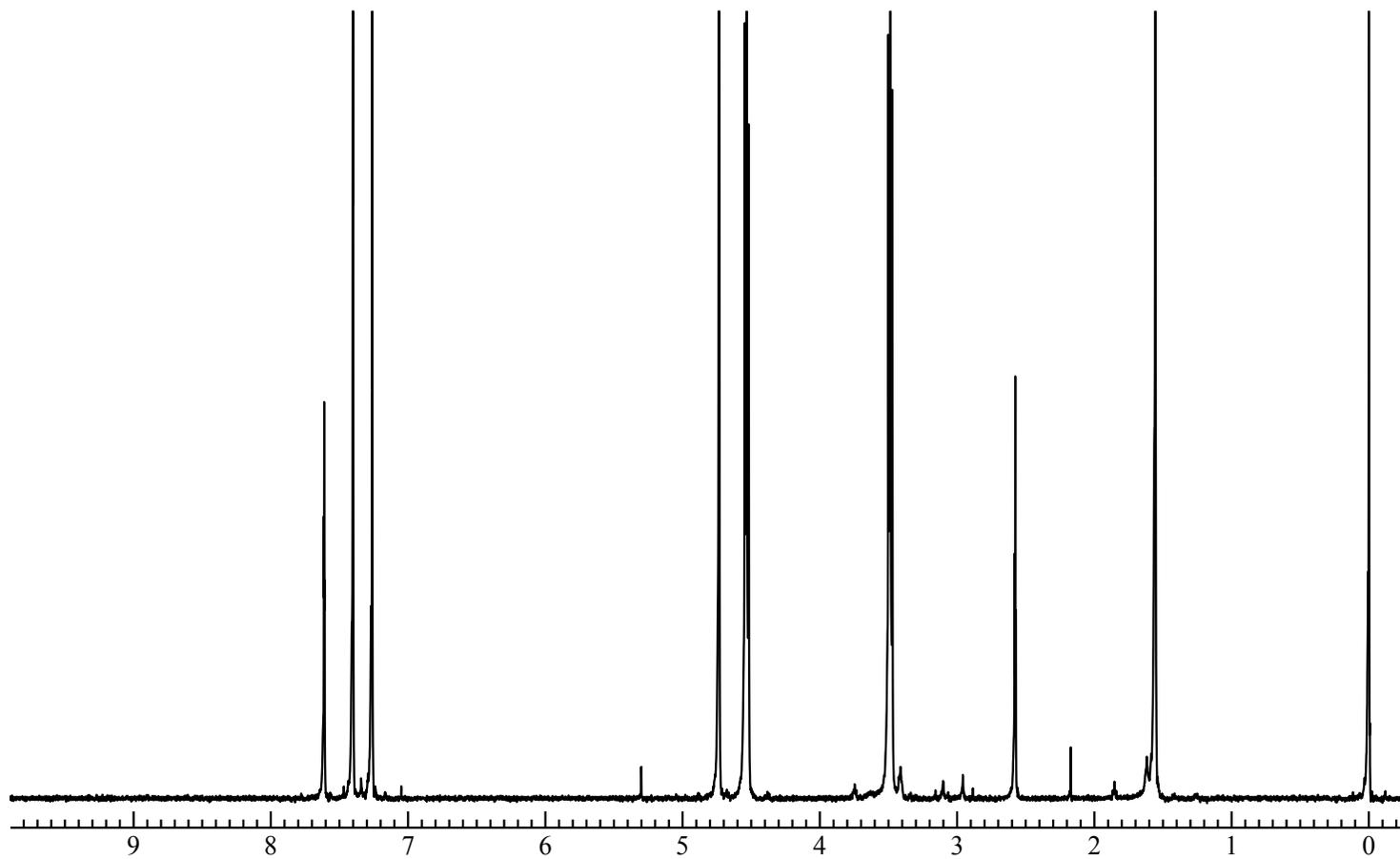


Fig. 20 ^1H NMR spectrum of thiazoline-2-thione amide of 5-propargyloxyisophthalic acid (**13**) (CDCl_3)

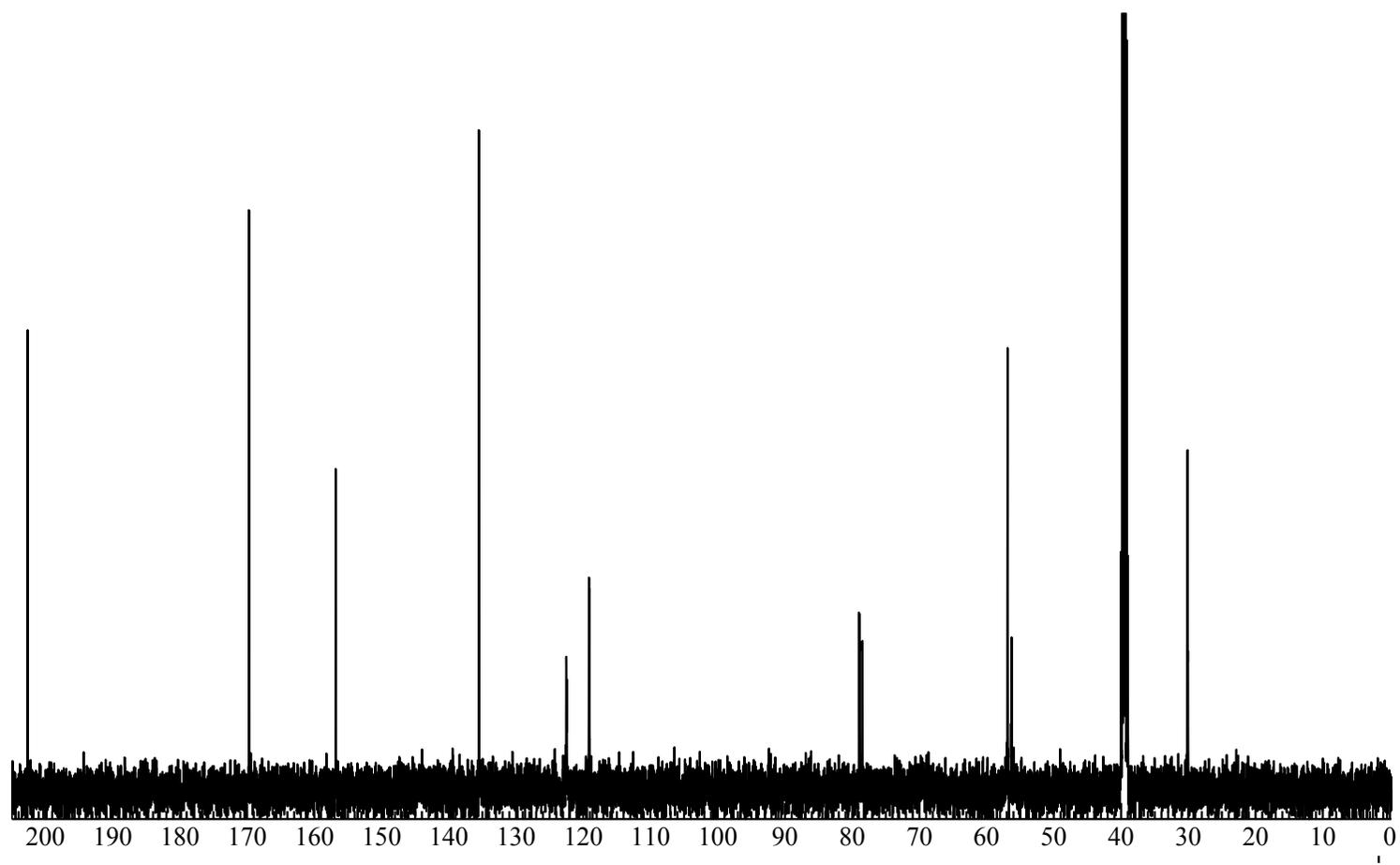


Fig. 21 ^{13}C NMR spectrum of thiazoline-2-thione amide of 5-propargyloxyisophthalic acid (**13**) (DMSO)

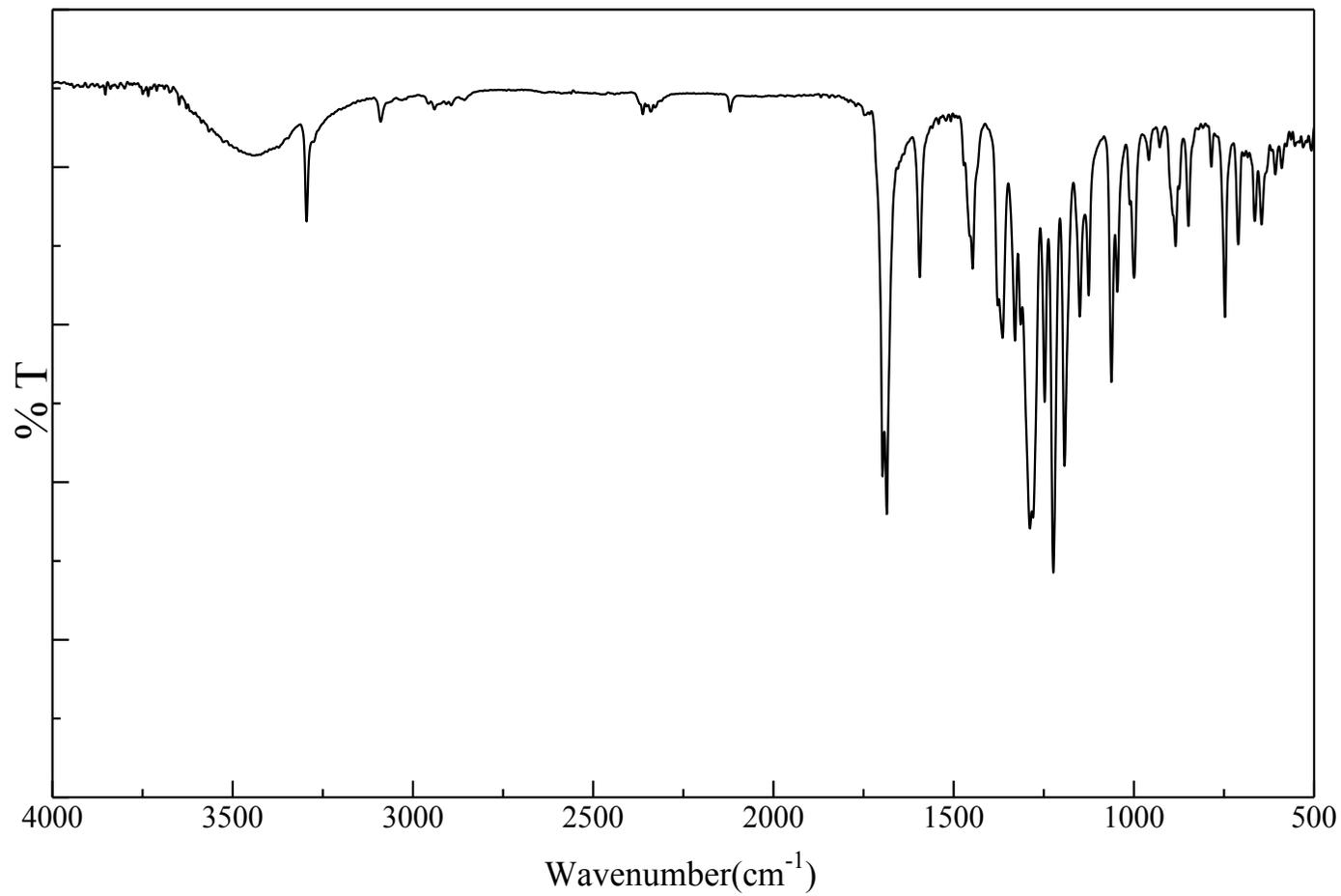


Fig. 22 IR spectrum of thiazoline-2-thione amide of 5-propargyloxyisophthalic acid (**13**) (KBr)

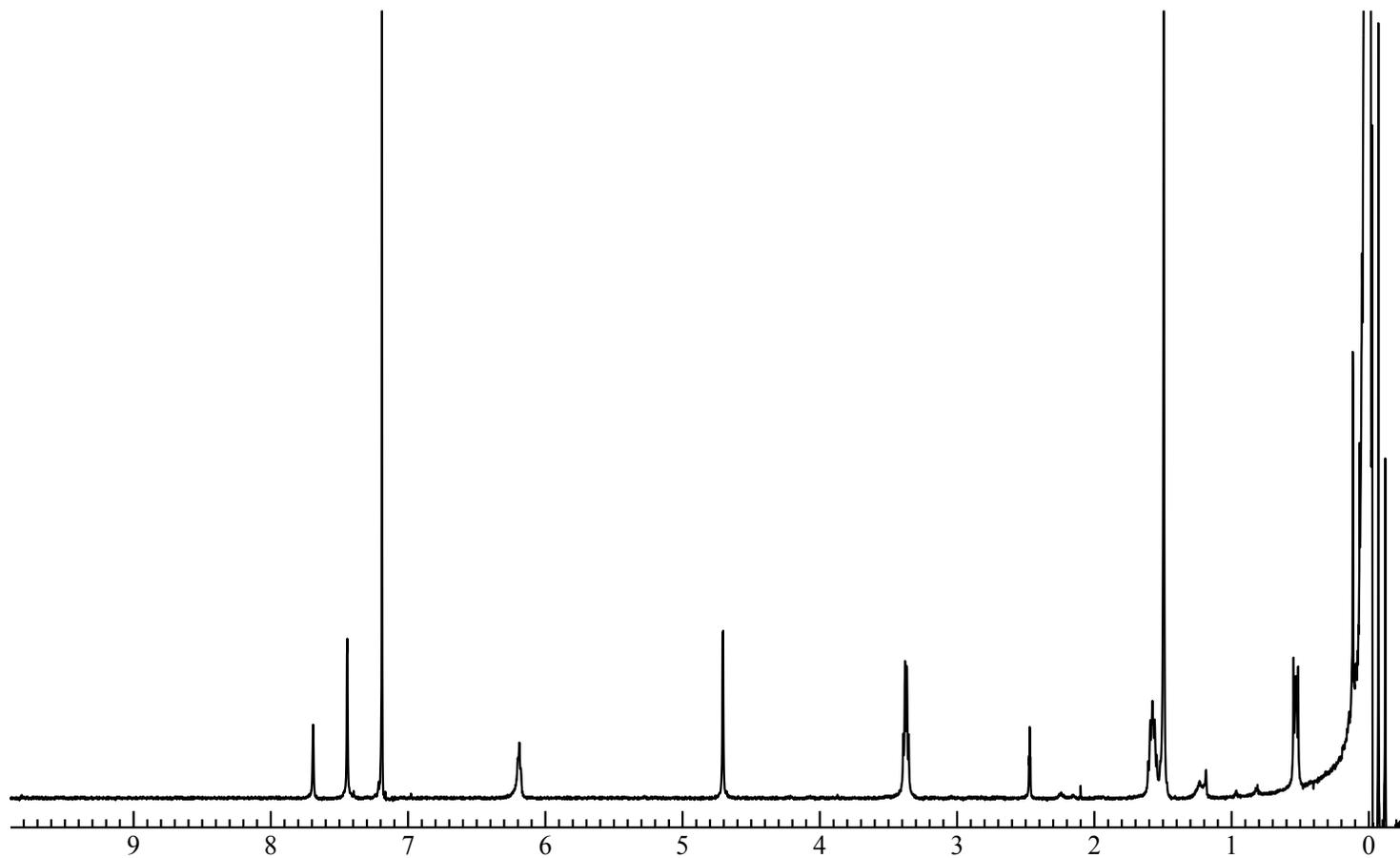


Fig. 23 ^1H NMR spectrum of propargyl -cyclic PDMS (**14**) (CDCl_3)

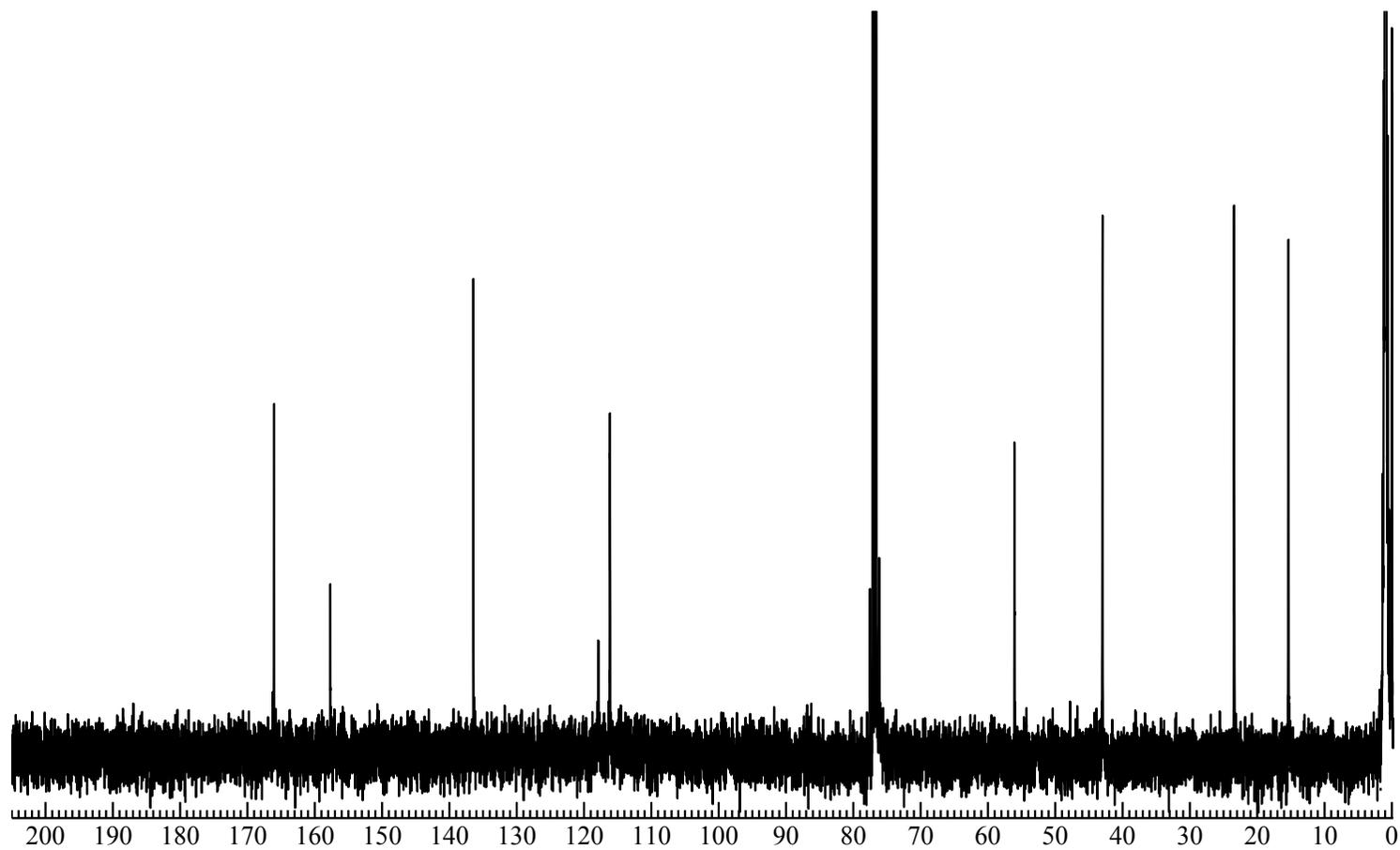


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of propargyl -cyclic PDMS (**14**) (CDCl_3)

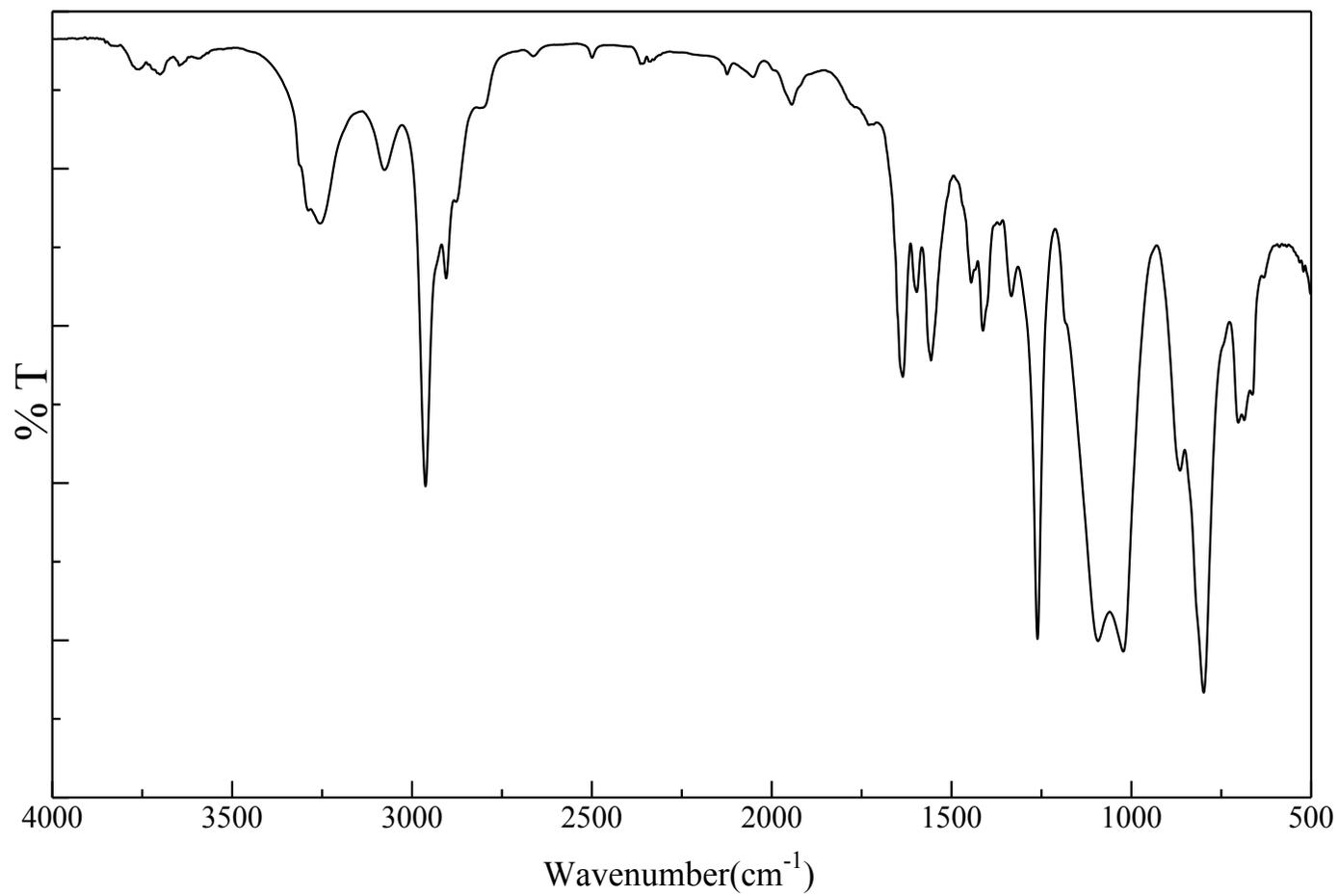


Fig. 25 IR spectrum of propargyl-cyclic PDMS (14) (NaCl)

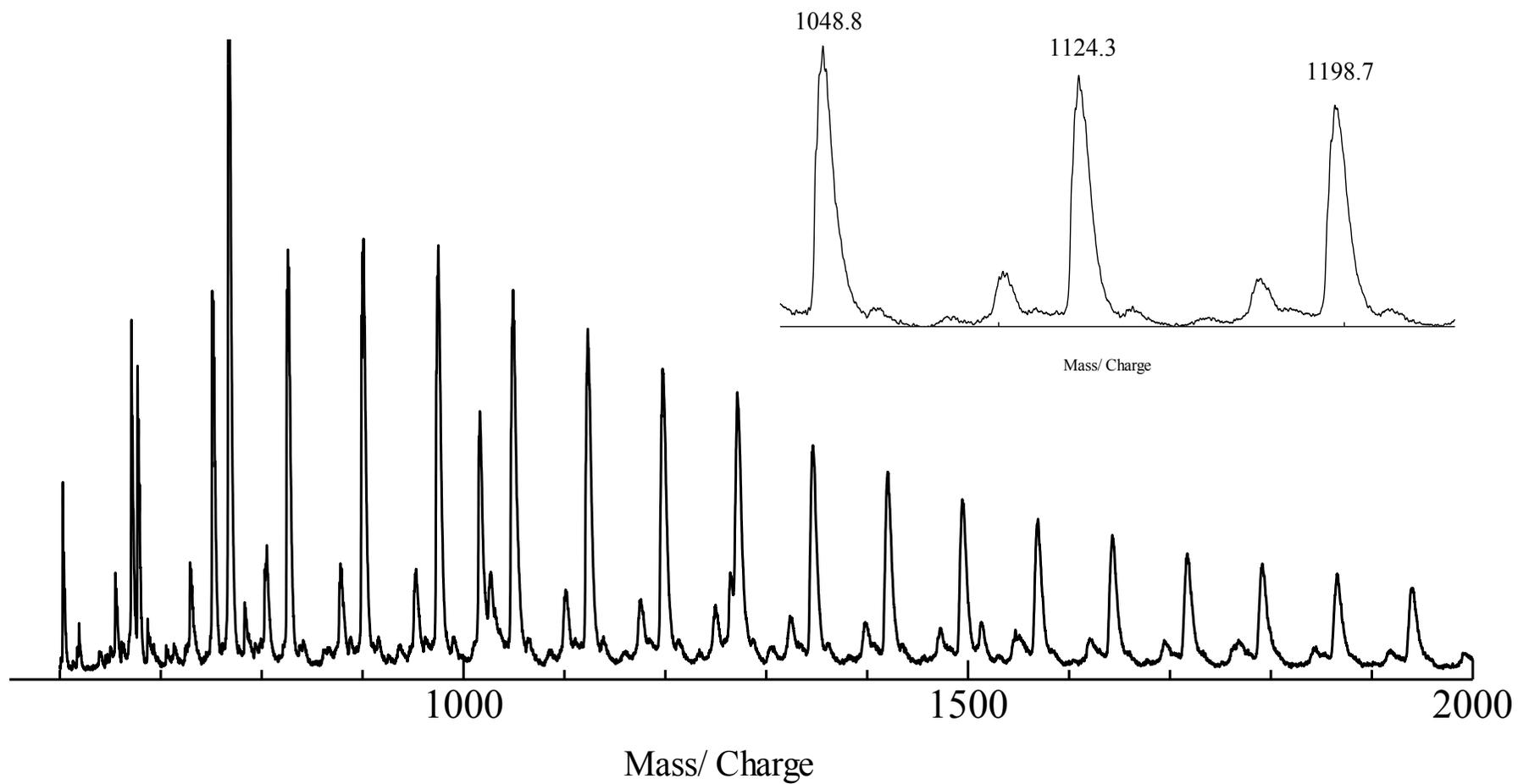


Fig. 26 MALDI TOF MS spectrum of propargyl-cyclic PDMS (**14**) (Dithranol / NaI)

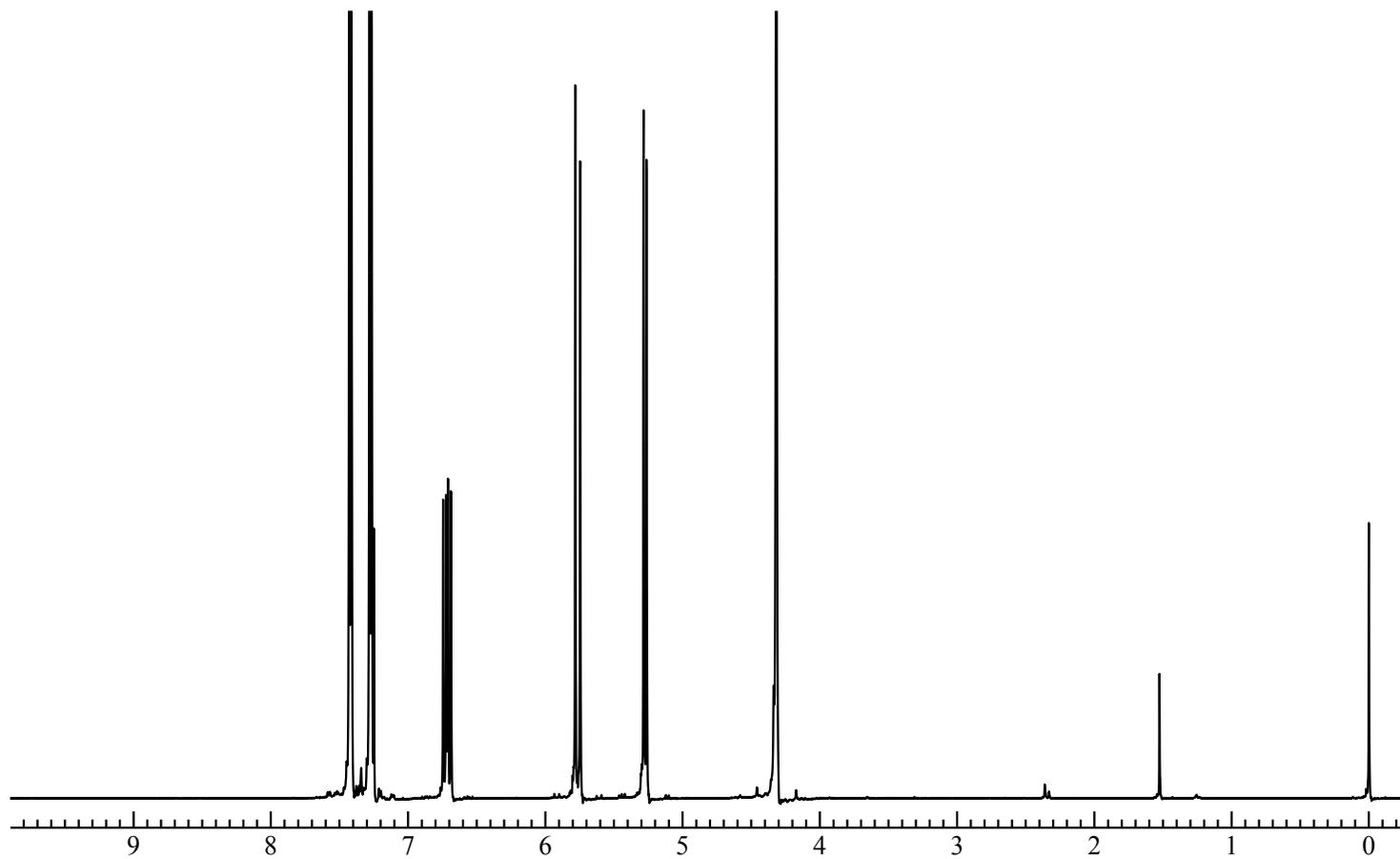


Fig. 27 ^1H NMR spectrum of *p*-vinylbenzylazide (**16**) (CDCl_3)

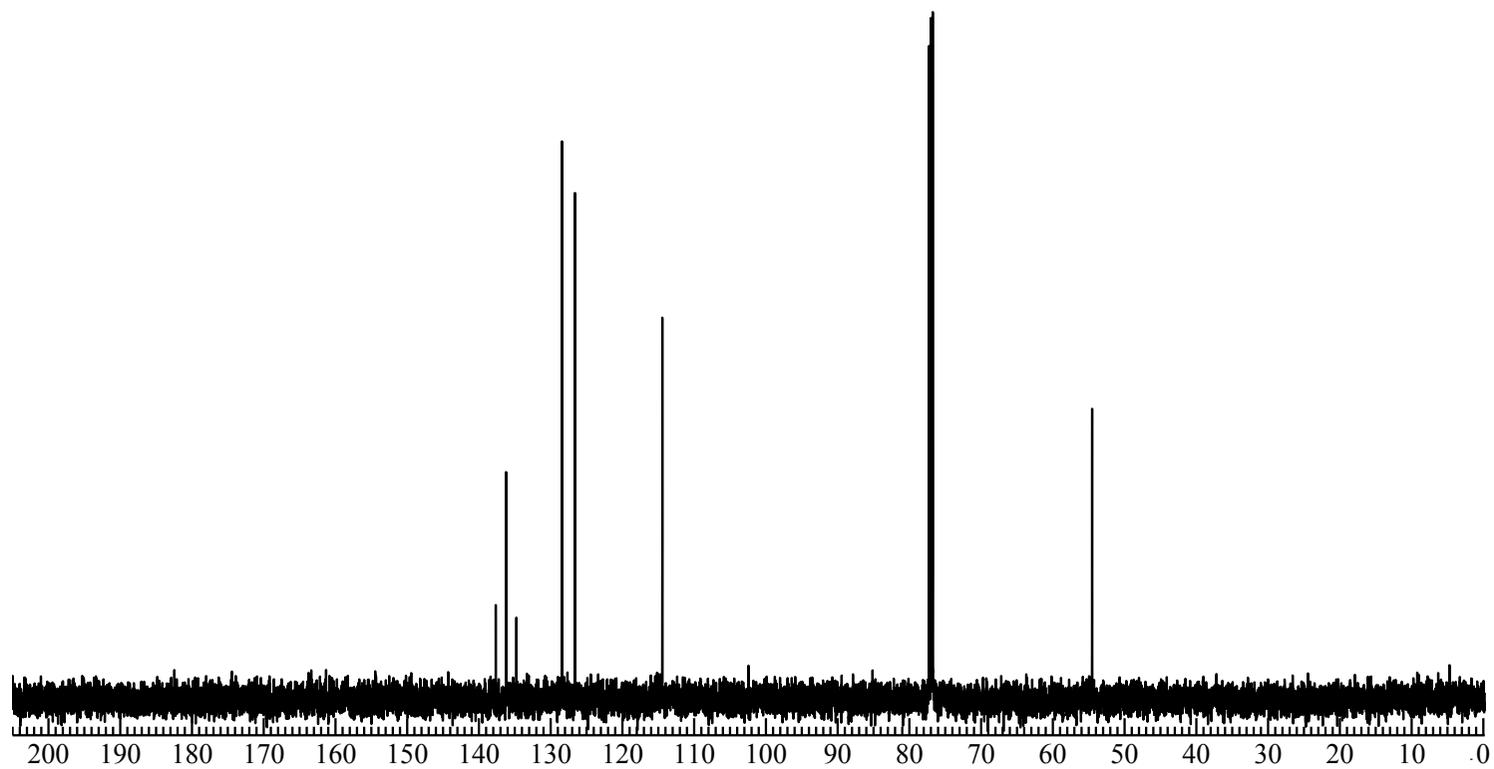


Fig. 28 ^{13}C NMR spectrum of *p*-vinylbenzylazide (**16**) (CDCl_3)

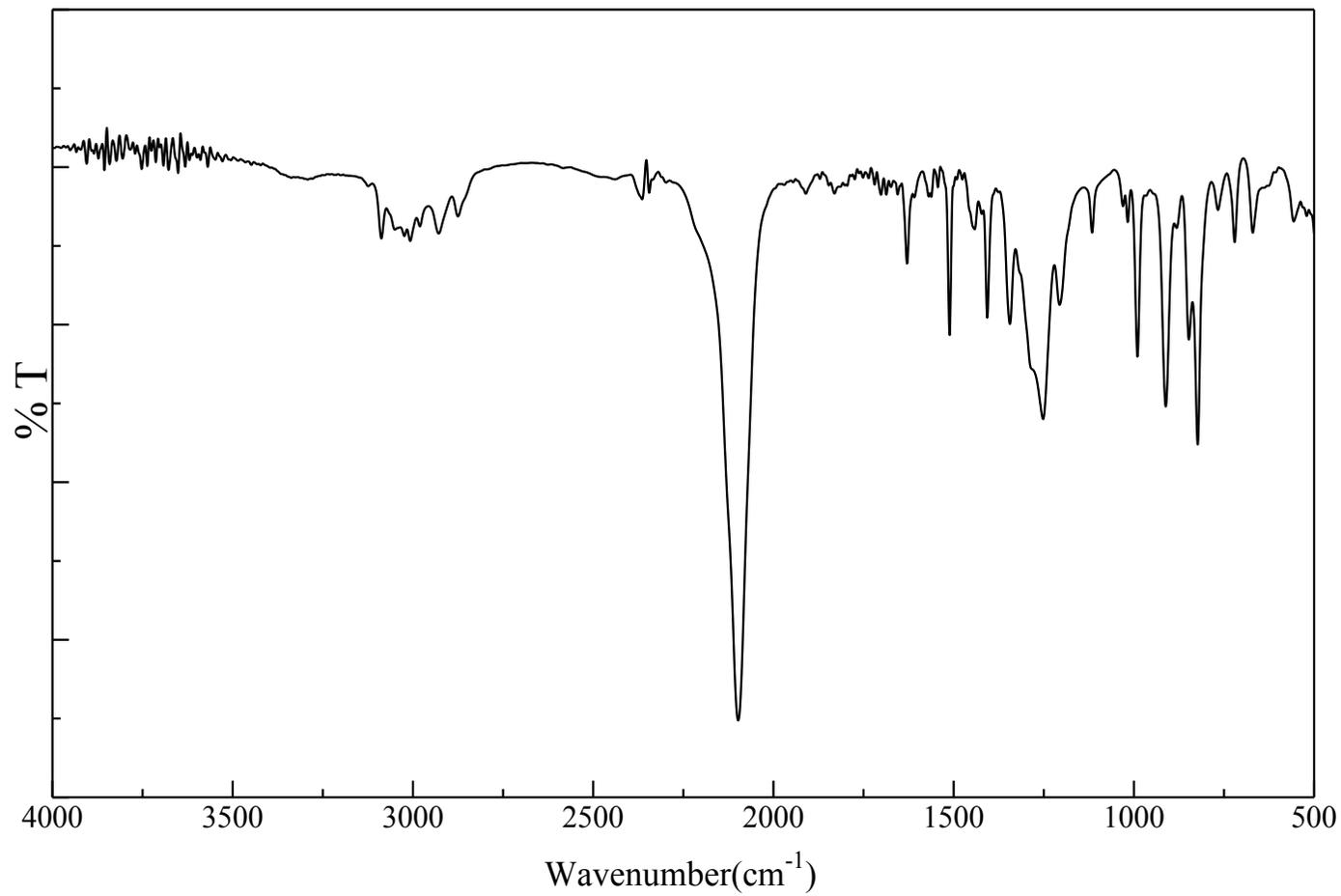


Fig. 29 IR spectrum of *p*-vinylbenzylazide (**16**) (NaCl)

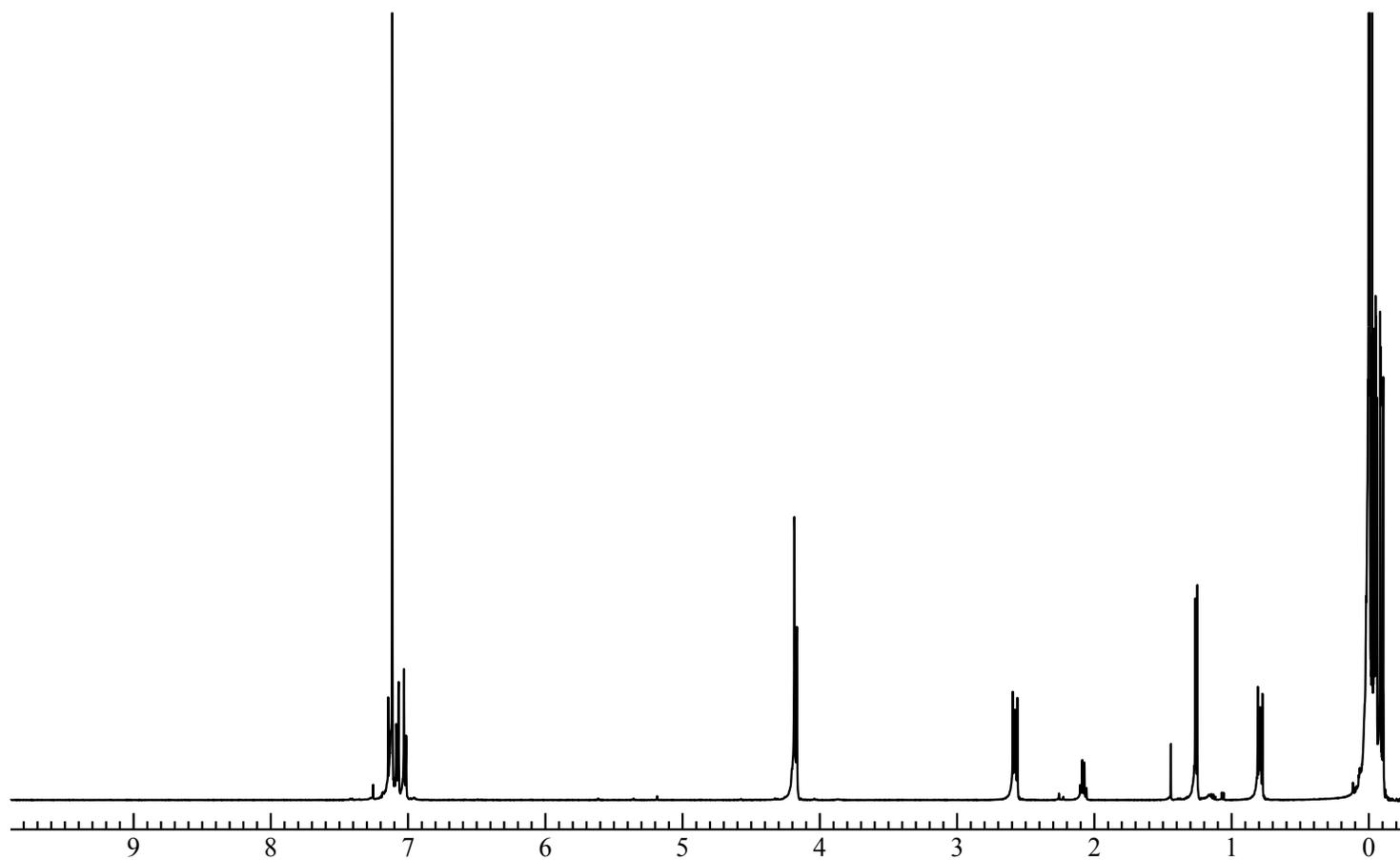


Fig. 30 ^1H NMR spectrum of $\text{D}_4\text{-N}_3$ (**18**) (CDCl_3)

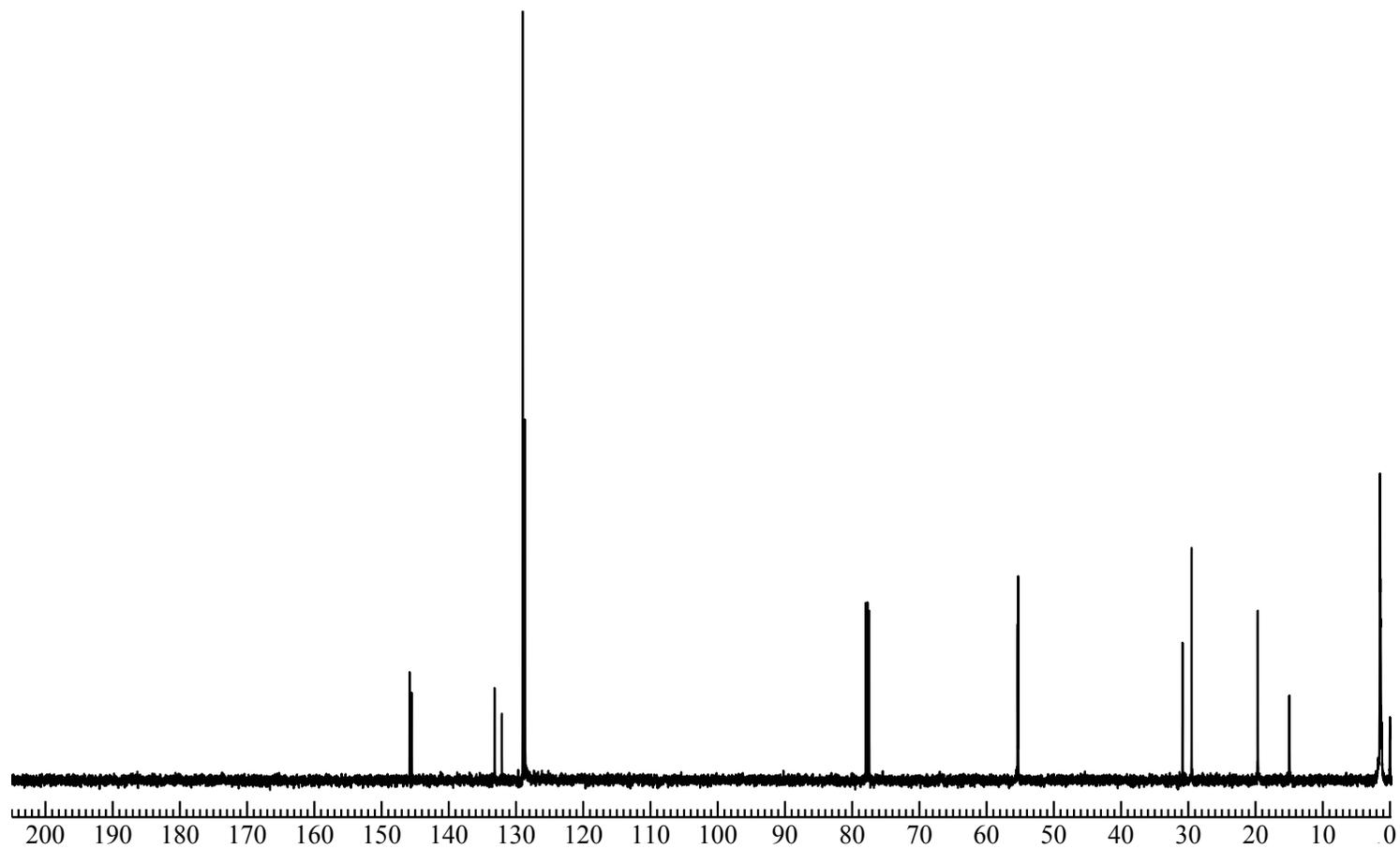


Fig. 31 ^{13}C NMR spectrum of $\text{D}_4\text{-N}_3$ (**18**) (CDCl_3)

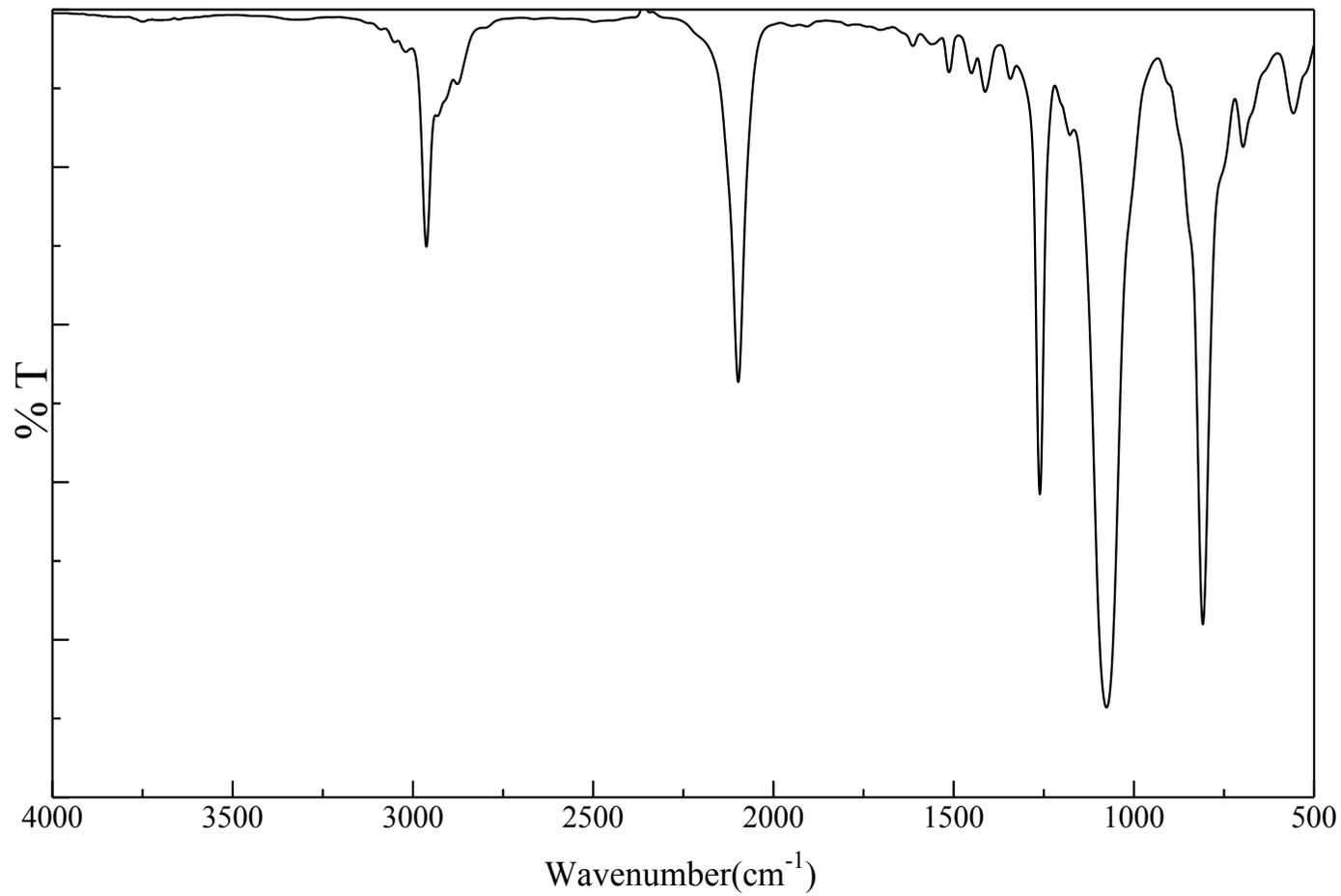


Fig. 32 IR spectrum of D₄-N₃ (**18**) (NaCl)

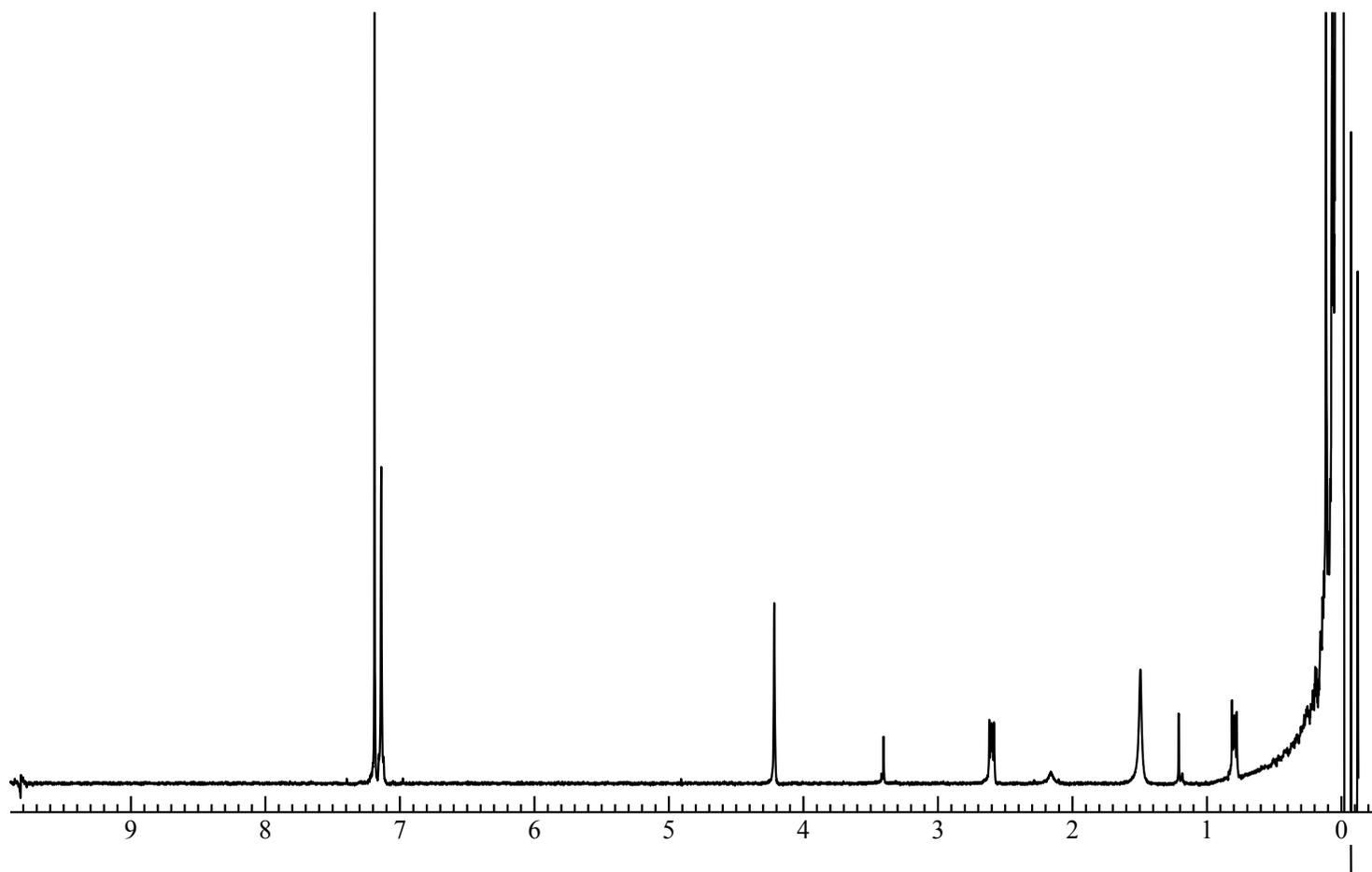


Fig. 33 ^1H NMR spectrum of poly ($\text{D}_4\text{-D}_4\text{-N}_3$) (**20**) (CDCl_3)

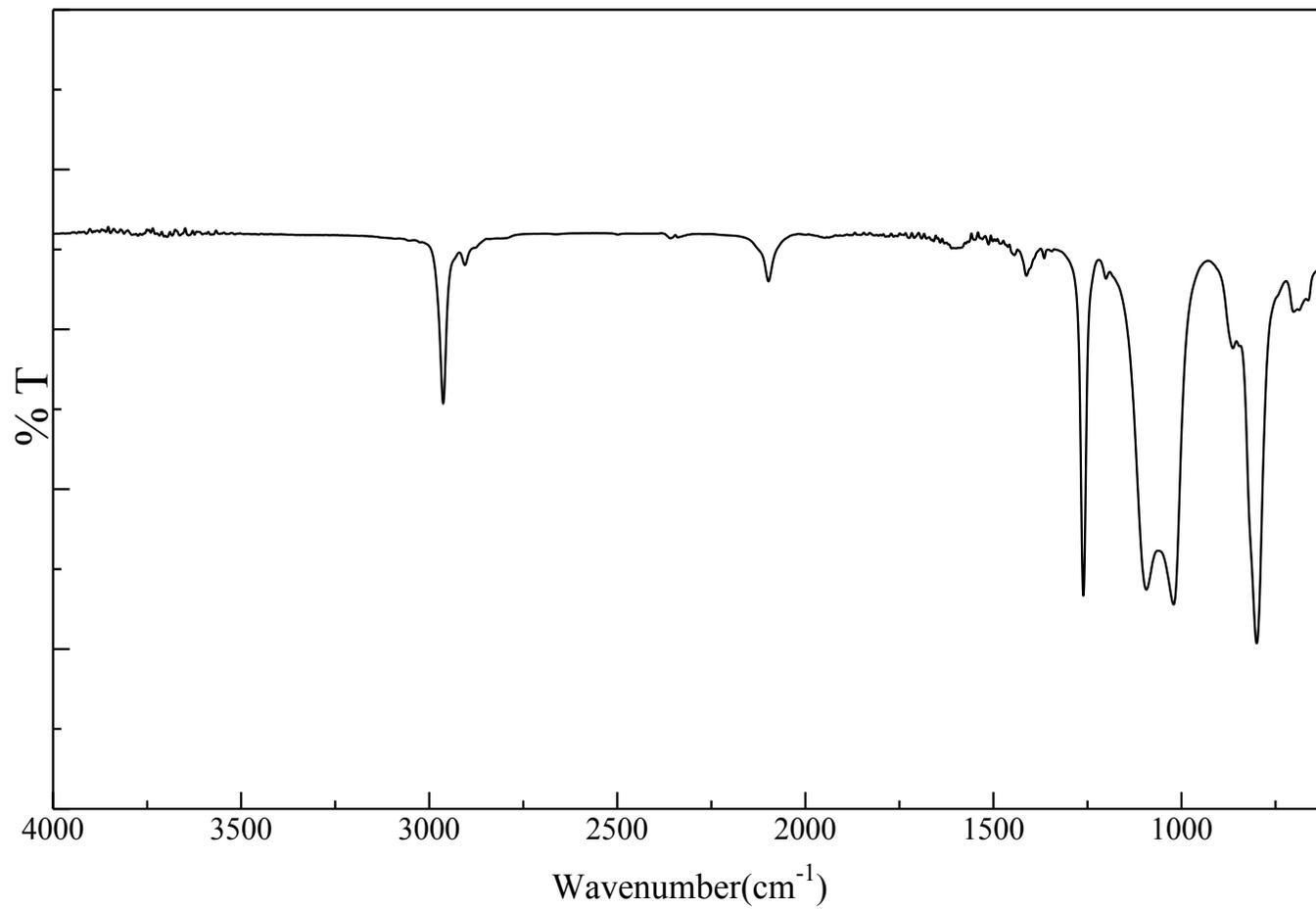


Fig. 34 IR spectrum of poly (D₄-D₄-N₃) (**20**) (NaCl)

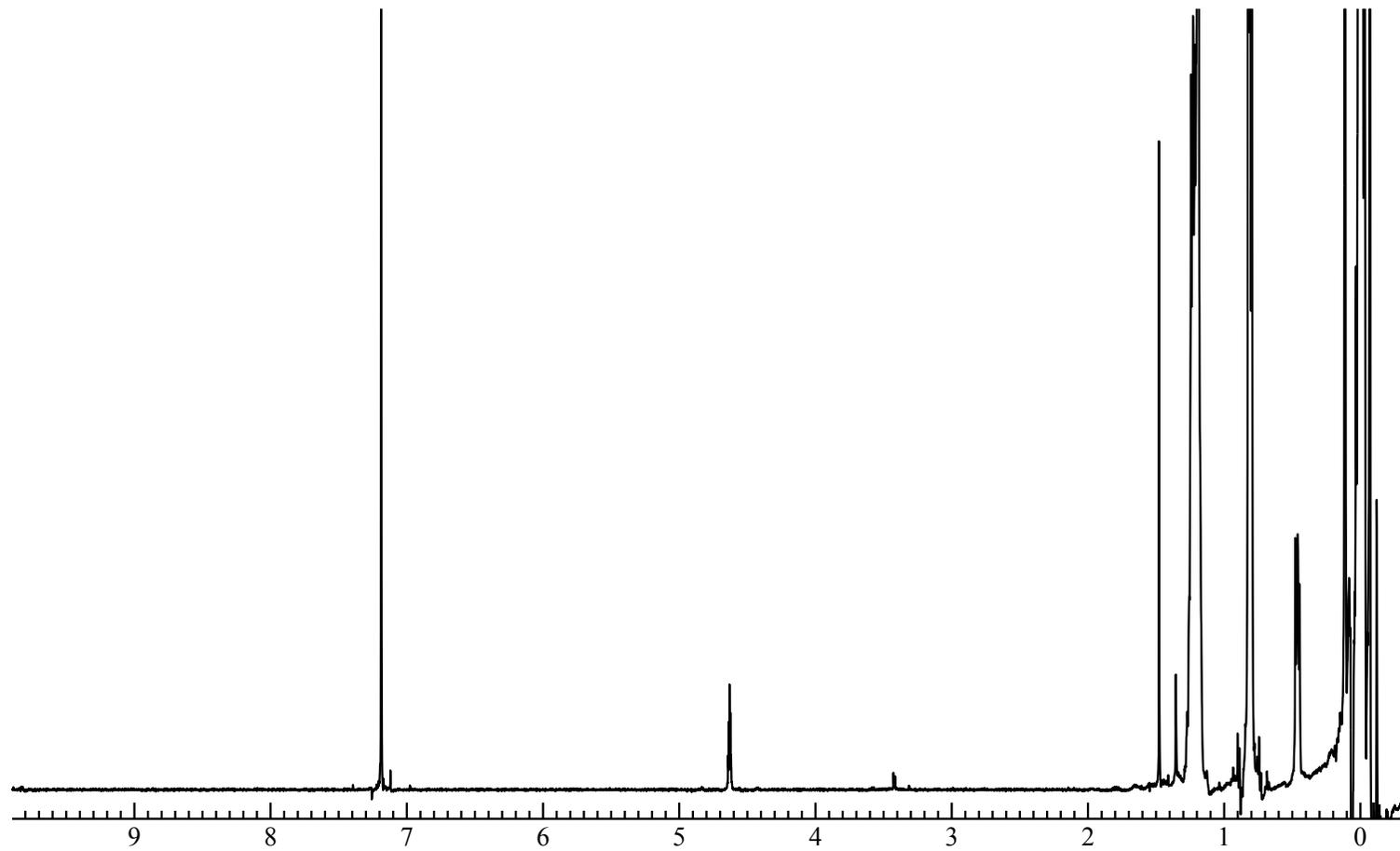


Fig. 35 ^1H NMR spectrum of Si-H endgroup PDMS (**23**) (CDCl_3)

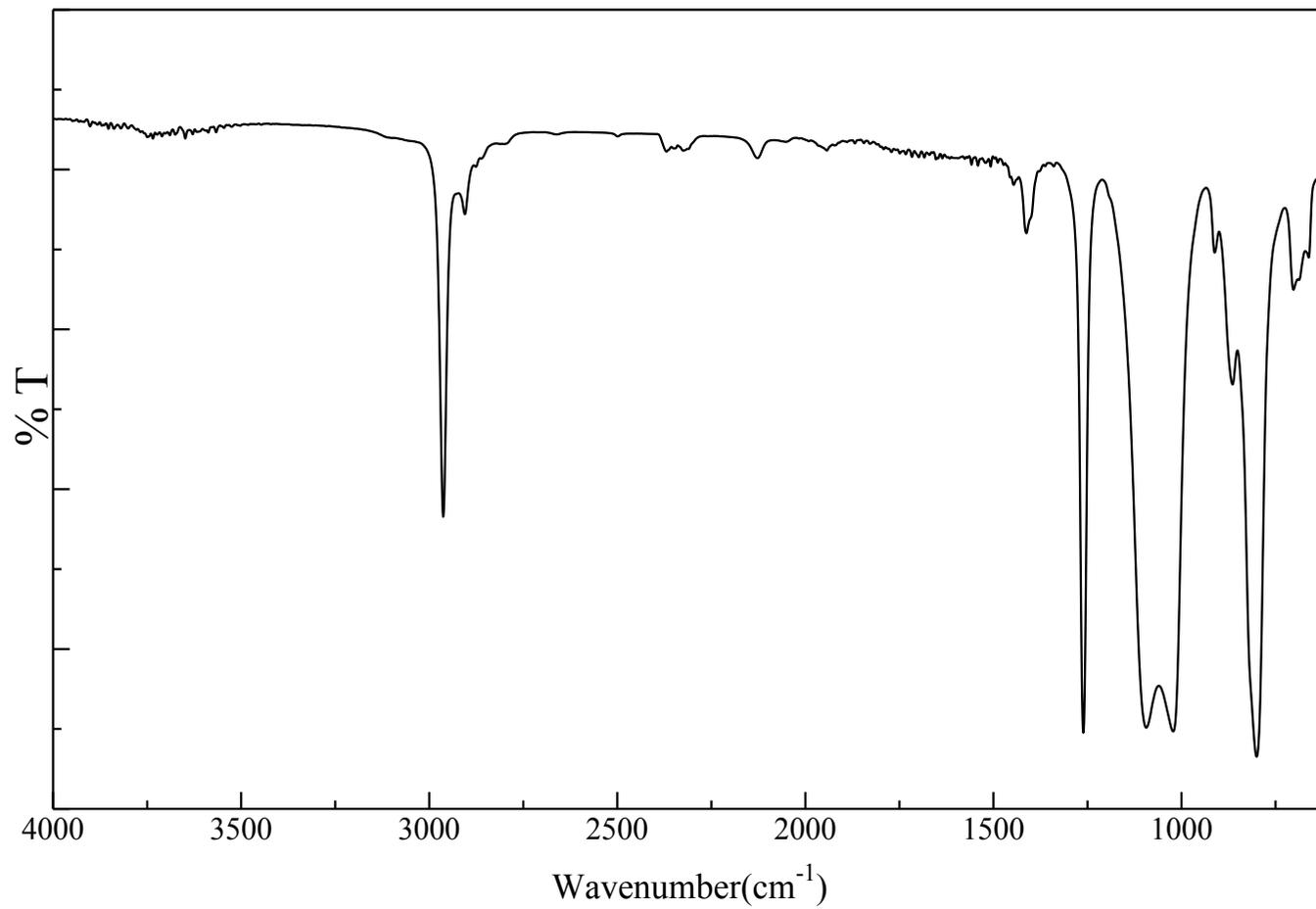


Fig. 36 IR spectrum of Si-H endgroup PDMS (**23**) (NaCl)

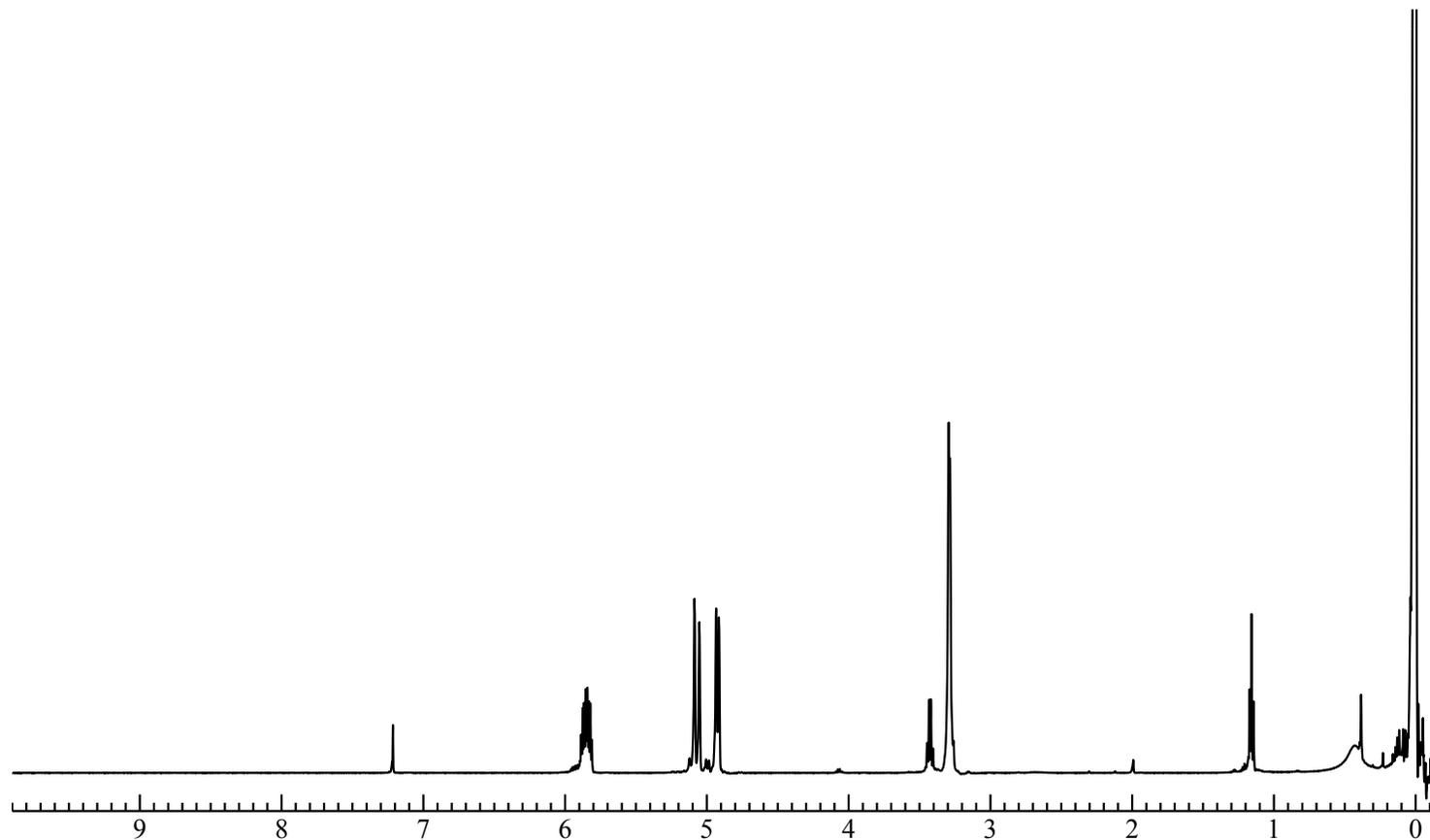


Fig. 37 ^1H NMR spectrum of *N*-(trimethylsilyl)allylamine (**26**) (CDCl_3)

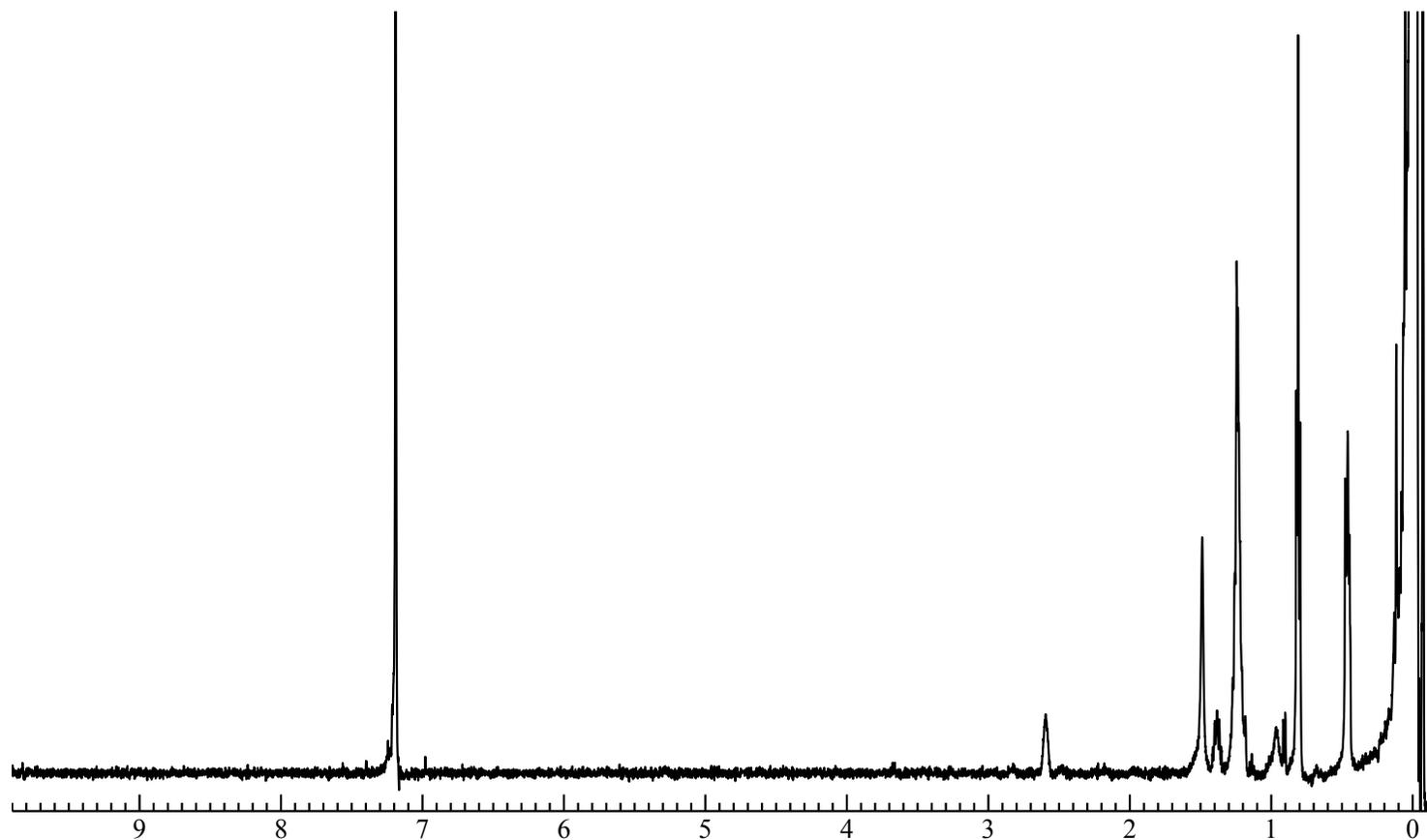


Fig. 38 ^1H NMR spectrum of Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (**28**) (CDCl₃)

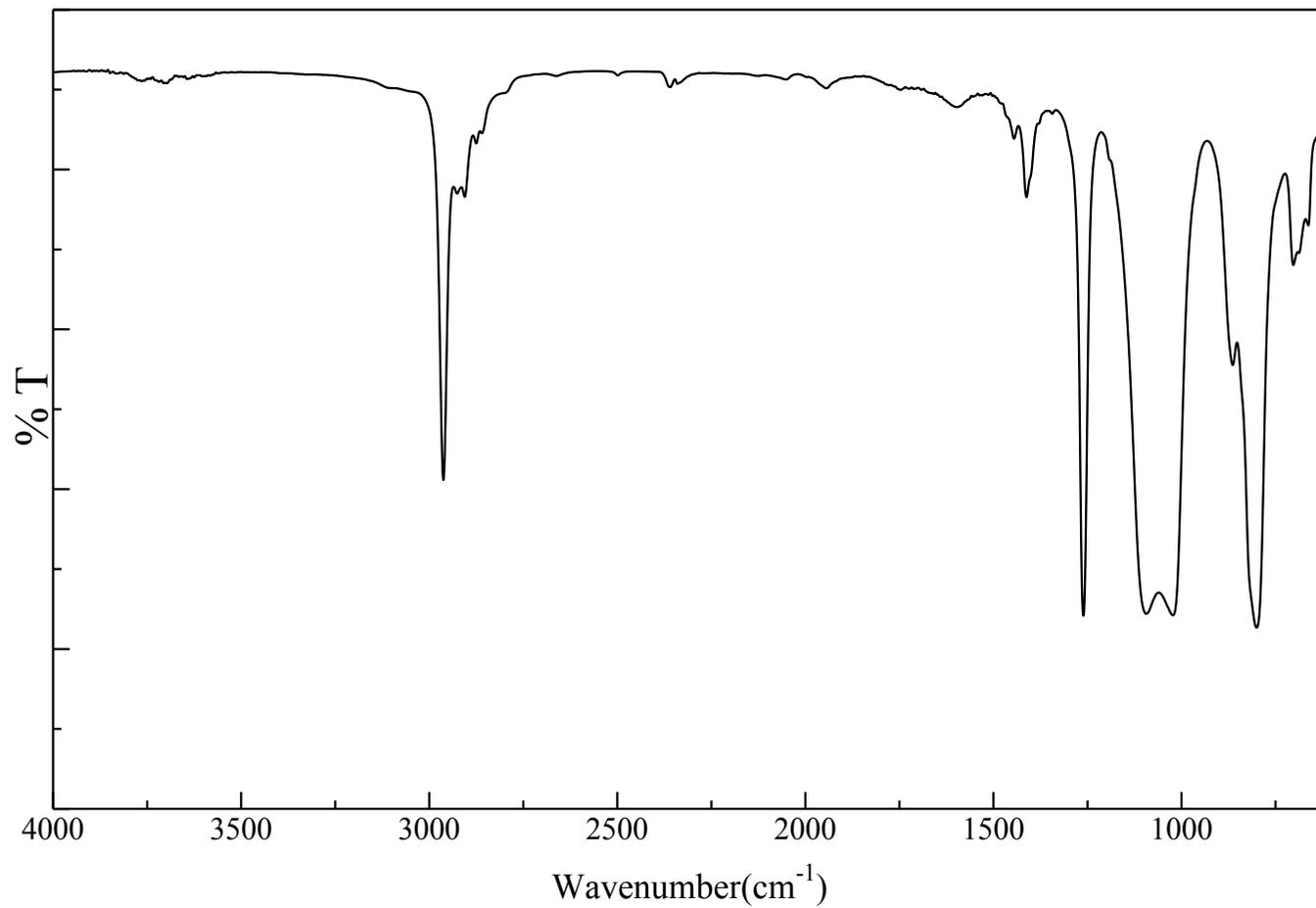


Fig. 39 IR spectrum of Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (**28**) (NaCl)

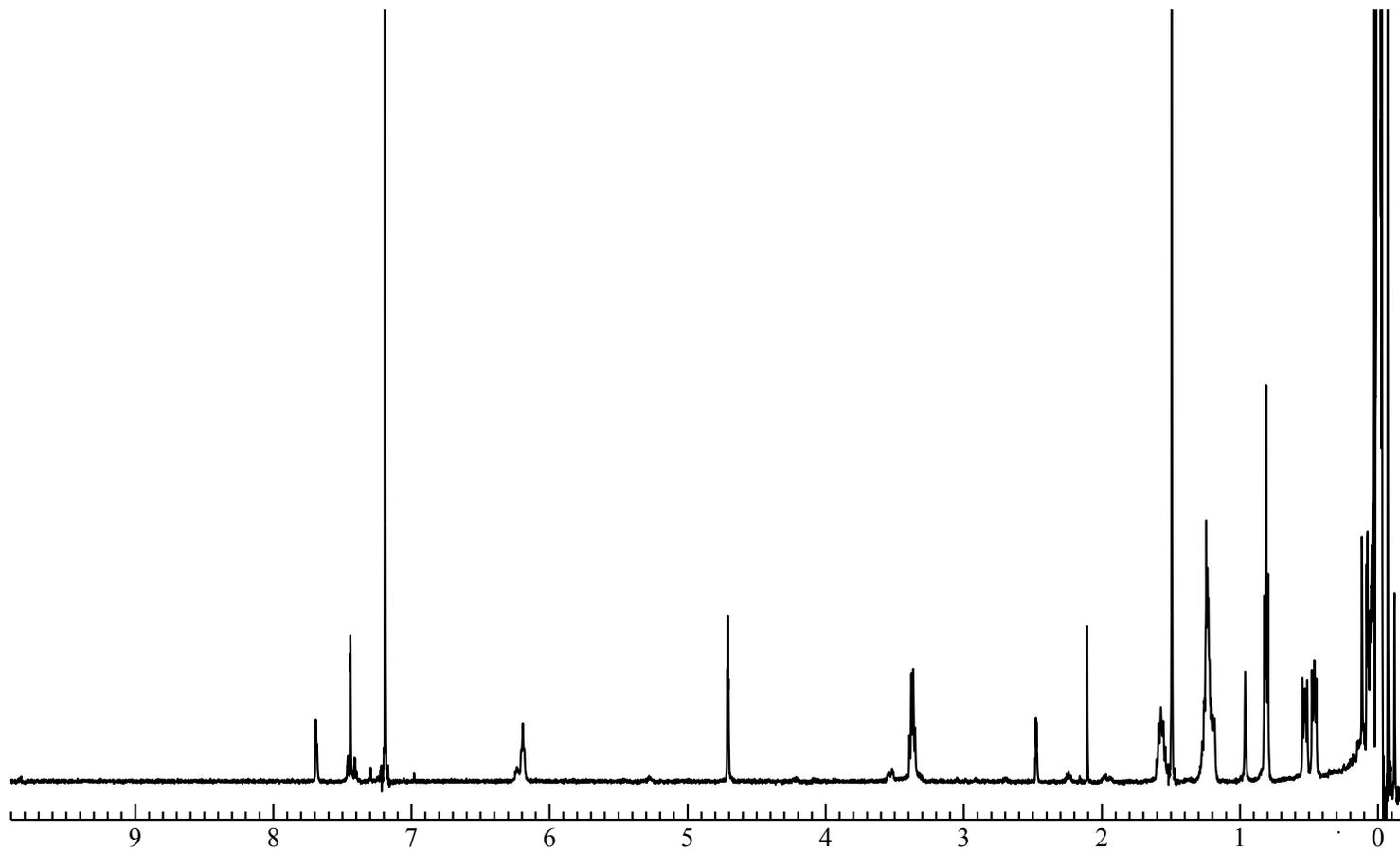


Fig. 40 ^1H NMR spectrum of $\text{C}\equiv\text{C}$ -*l*-PDMS (**29**) (CDCl_3)

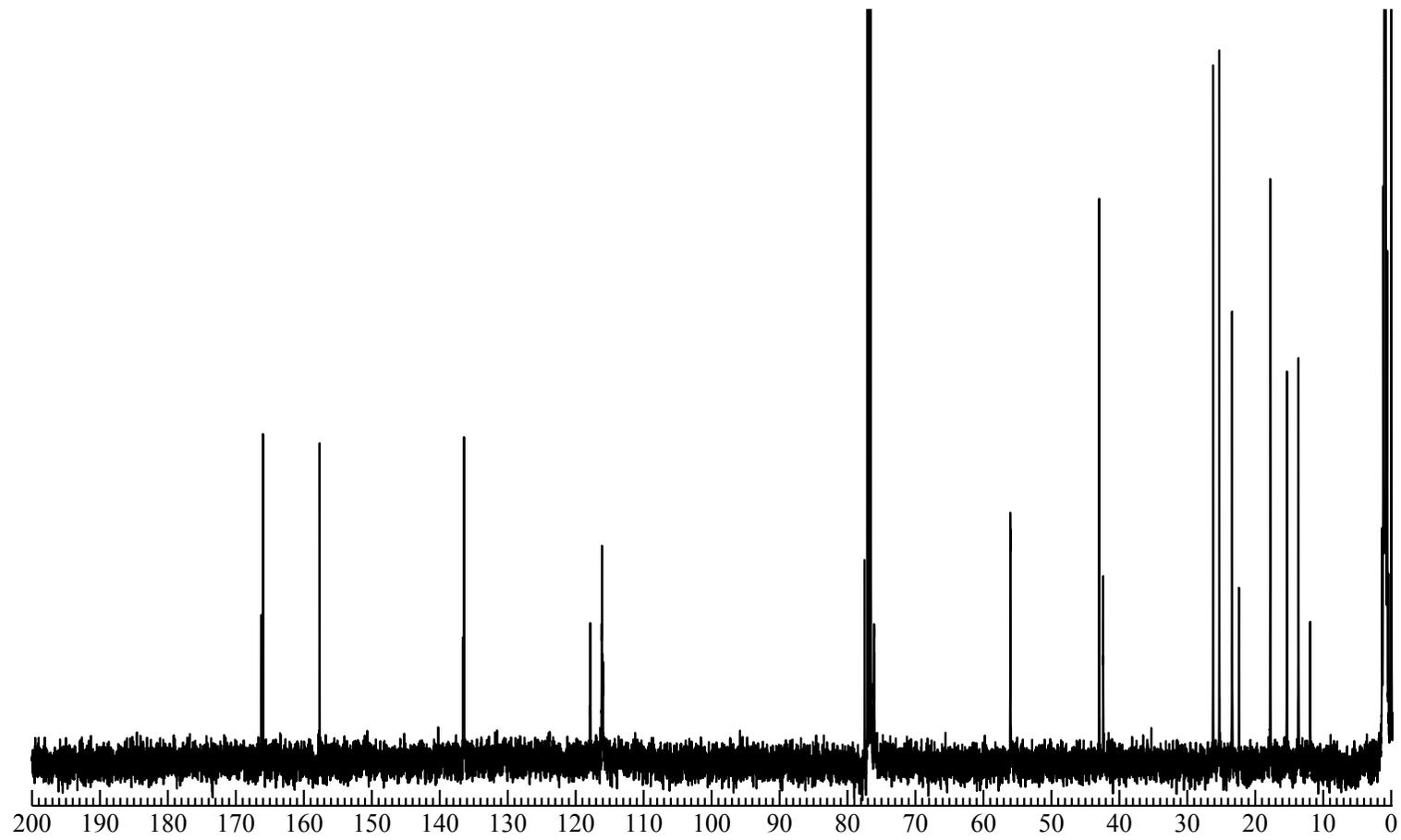


Fig. 41 ^{13}C NMR spectrum of $\text{C}\equiv\text{C}$ -I-PDMS (**29**) (CDCl_3)

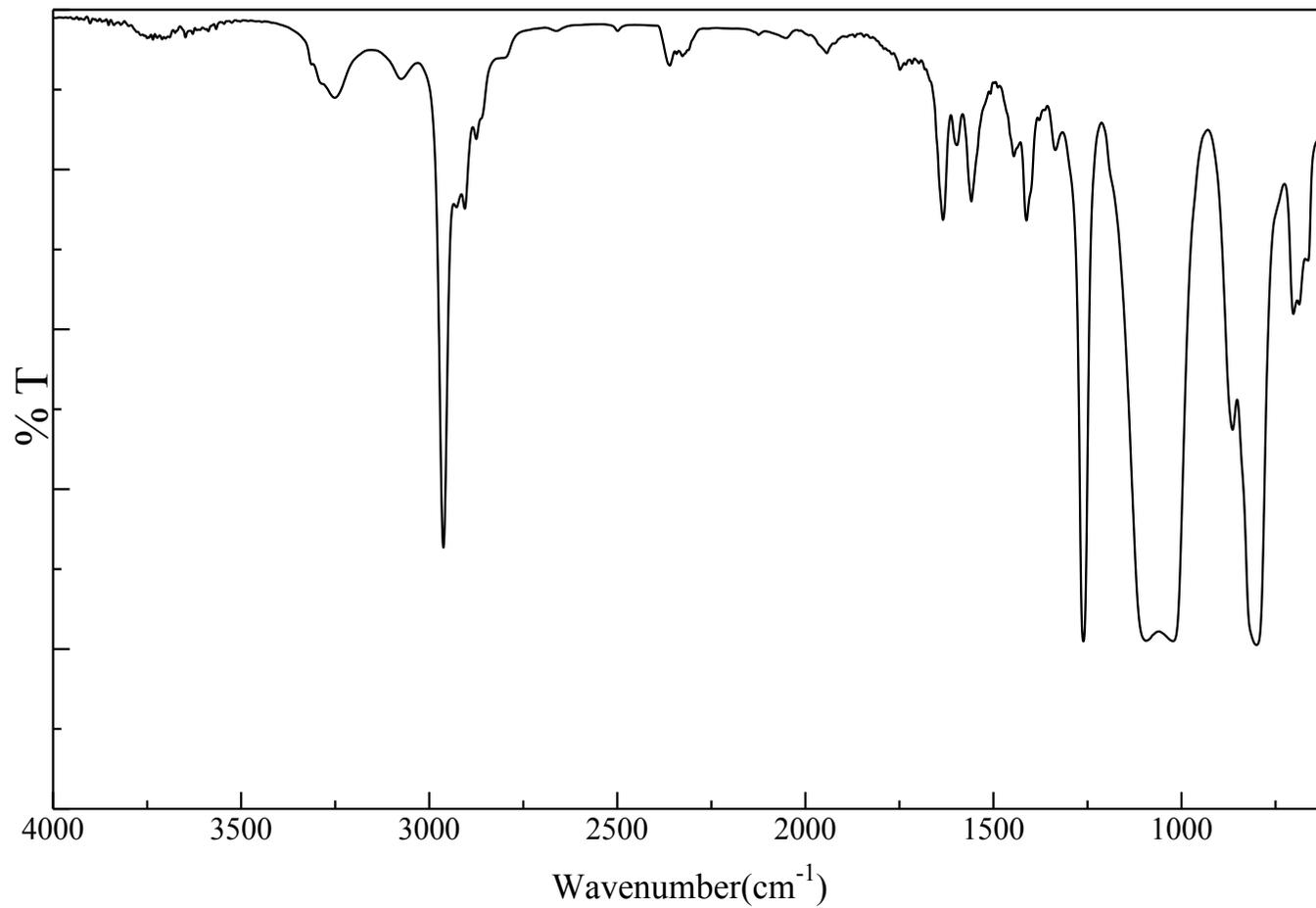


Fig. 42 IR spectrum of C≡C-I-PDMS (29) (NaCl)

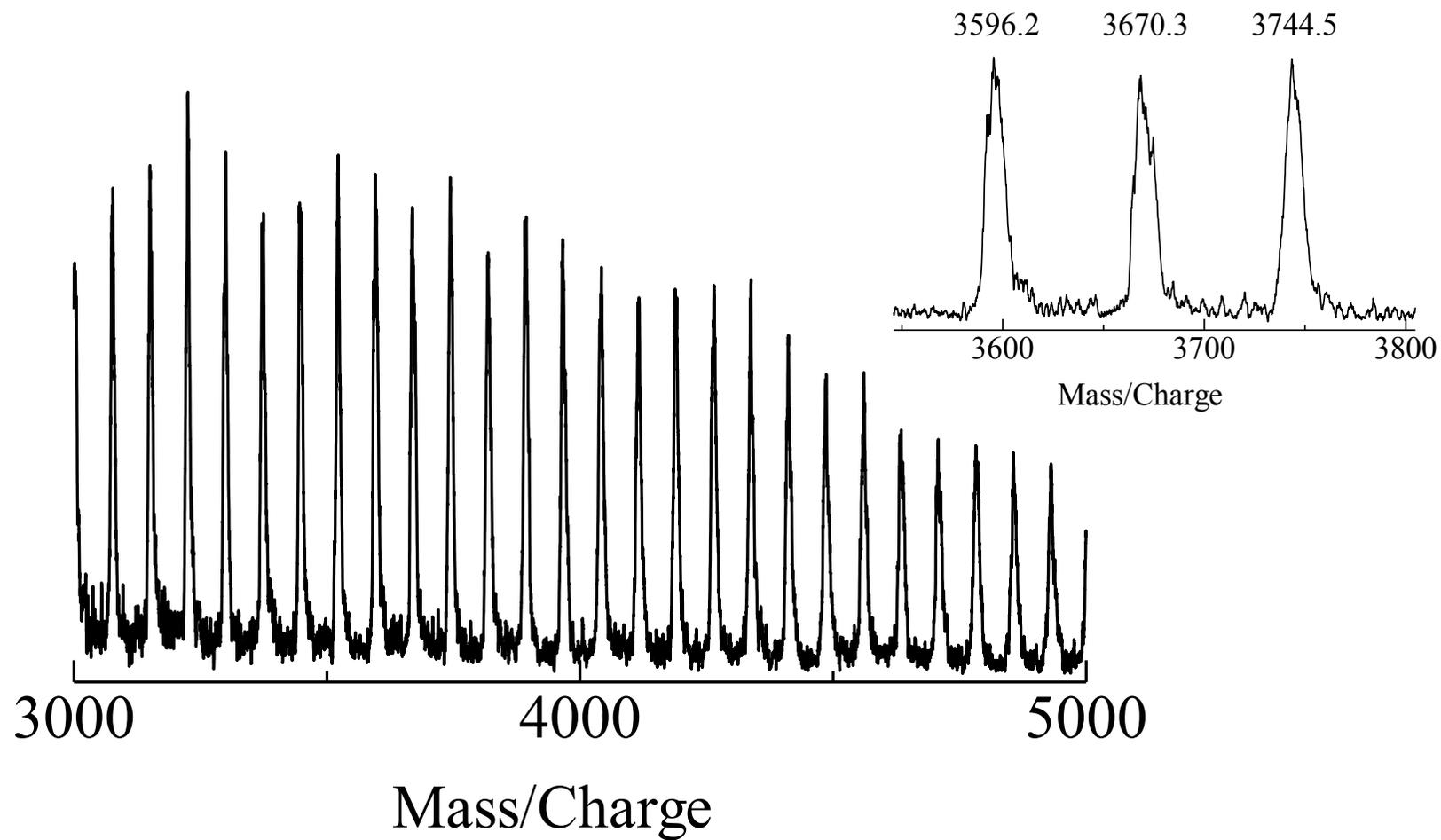


Fig. 43 MALDI TOF MS spectrum of C≡C-I-PDMS (29) (Dithranol / NaI)

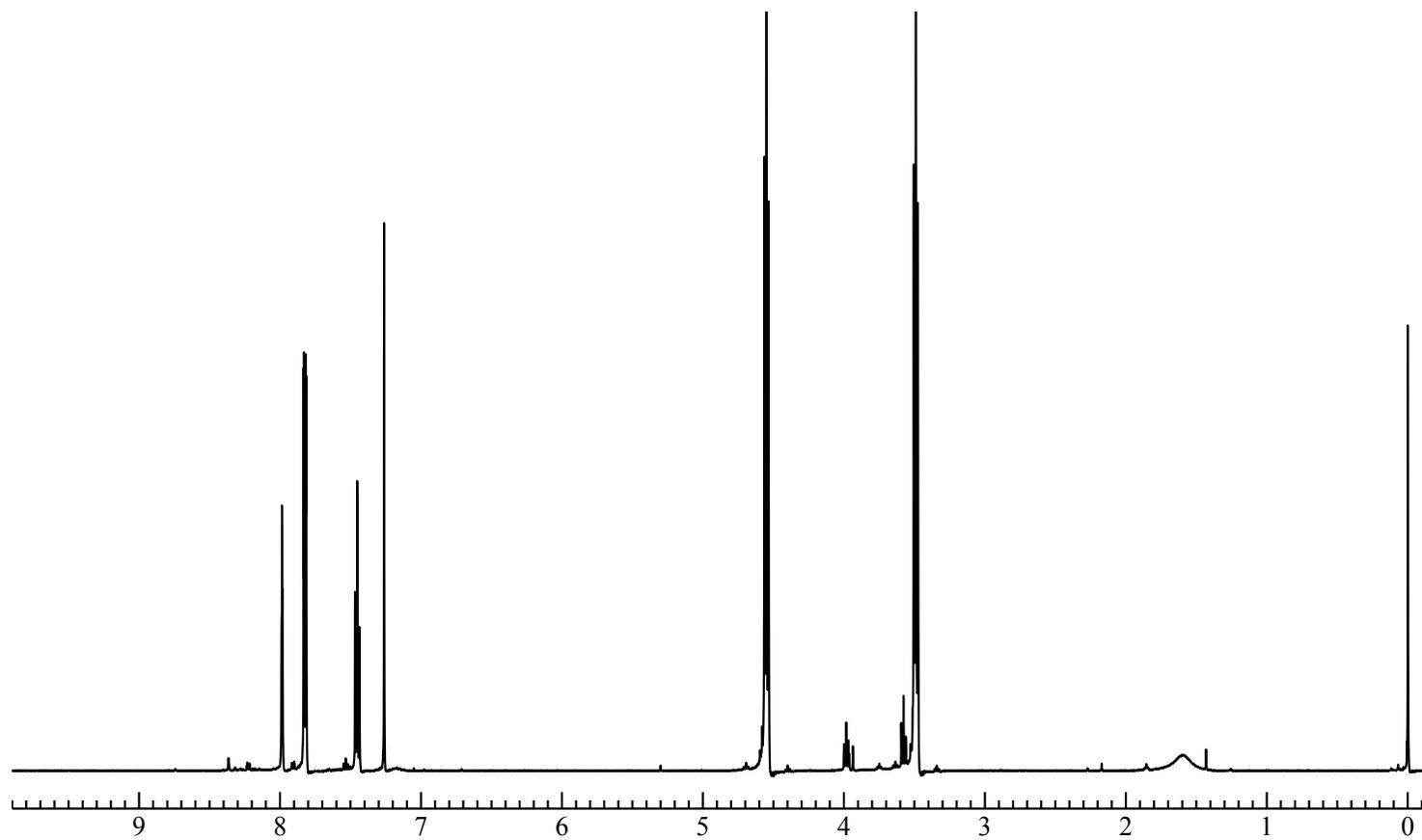


Fig. 44 ^1H NMR spectrum of thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (**31**) (CDCl_3)

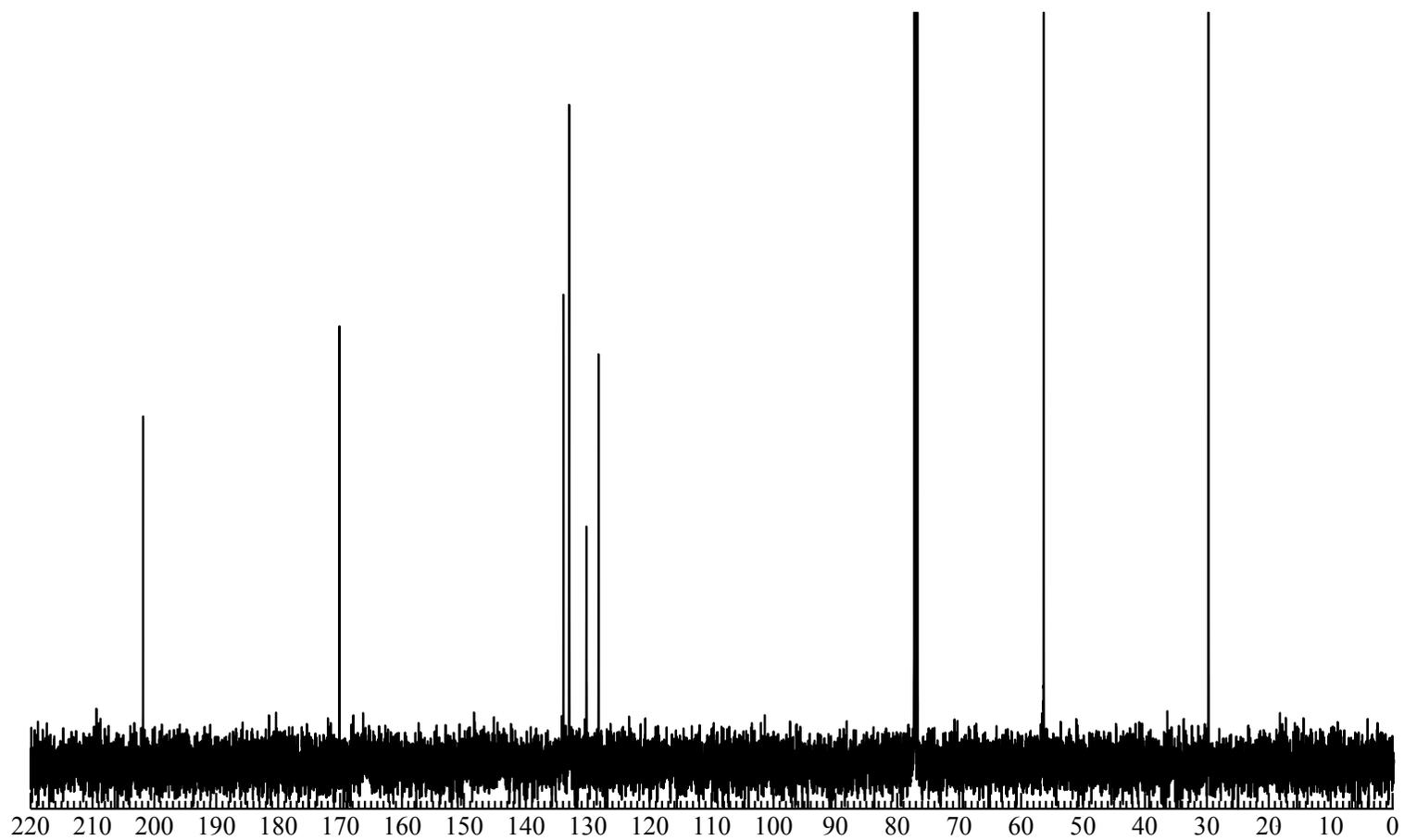


Fig. 45 ^{13}C NMR spectrum of thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (**31**) (CDCl_3)

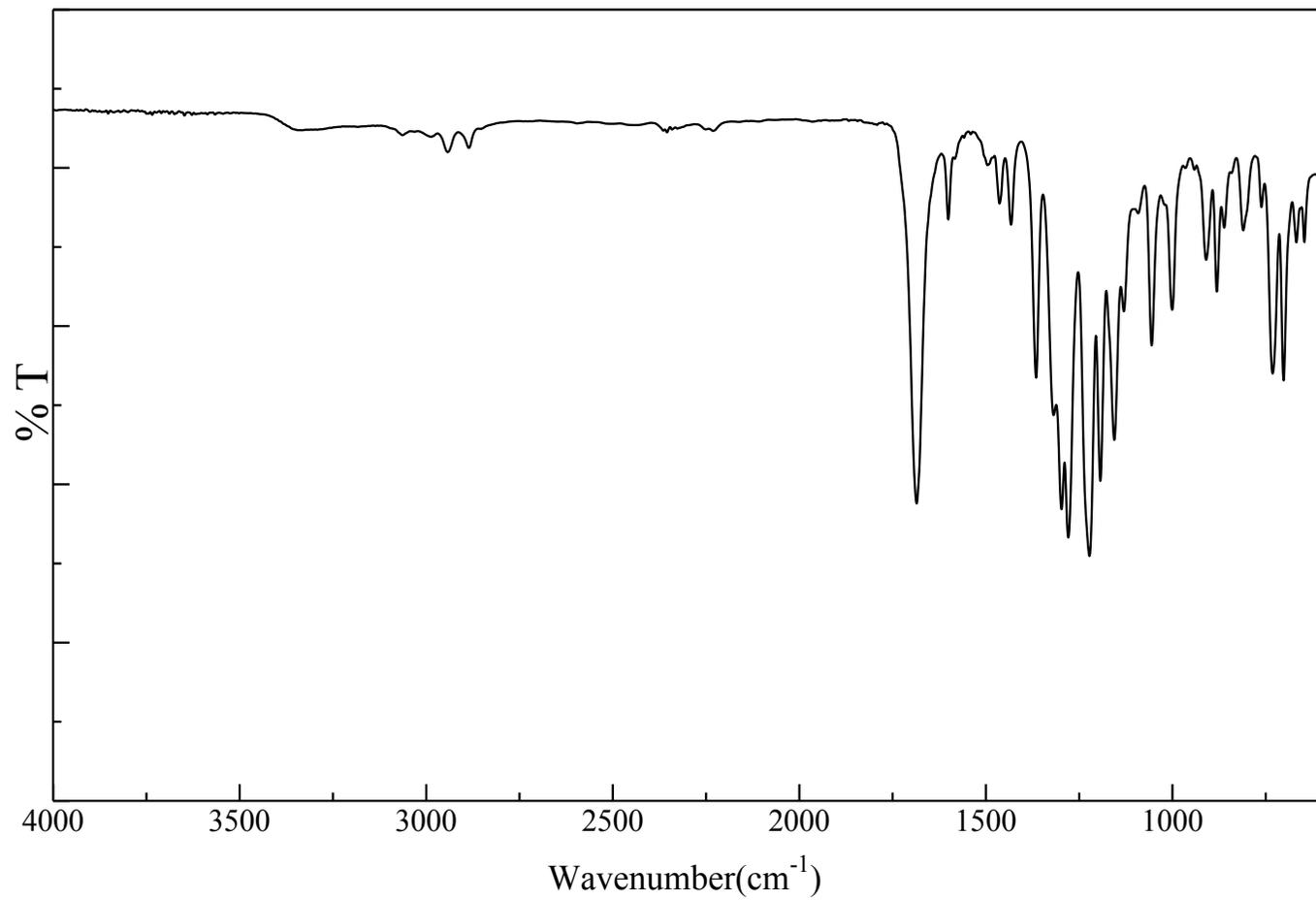


Fig. 46 IR spectrum of thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (**31**) (NaCl)

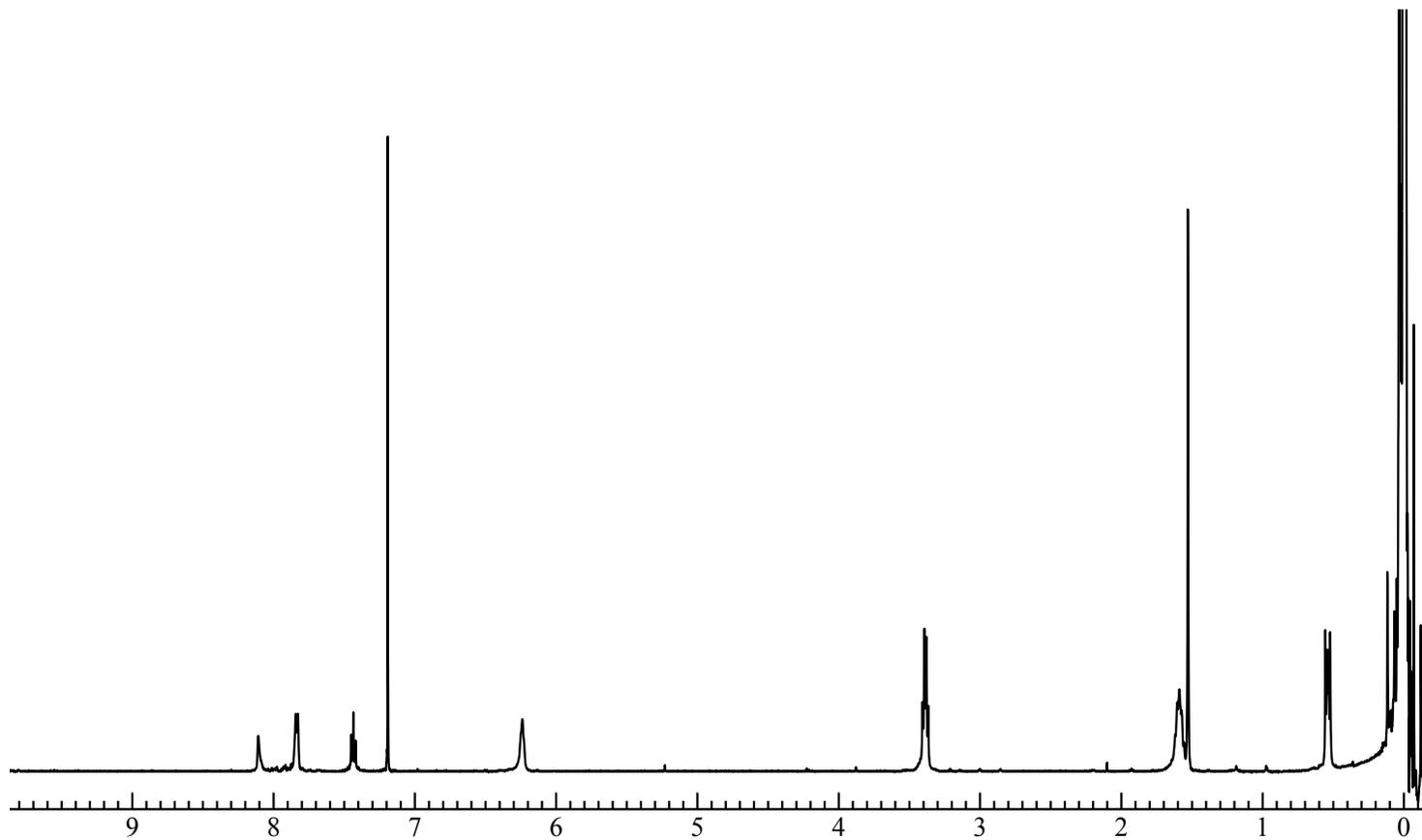


Fig. 47 ^1H NMR spectrum of *c*-PDMS (**32**) (CDCl_3)

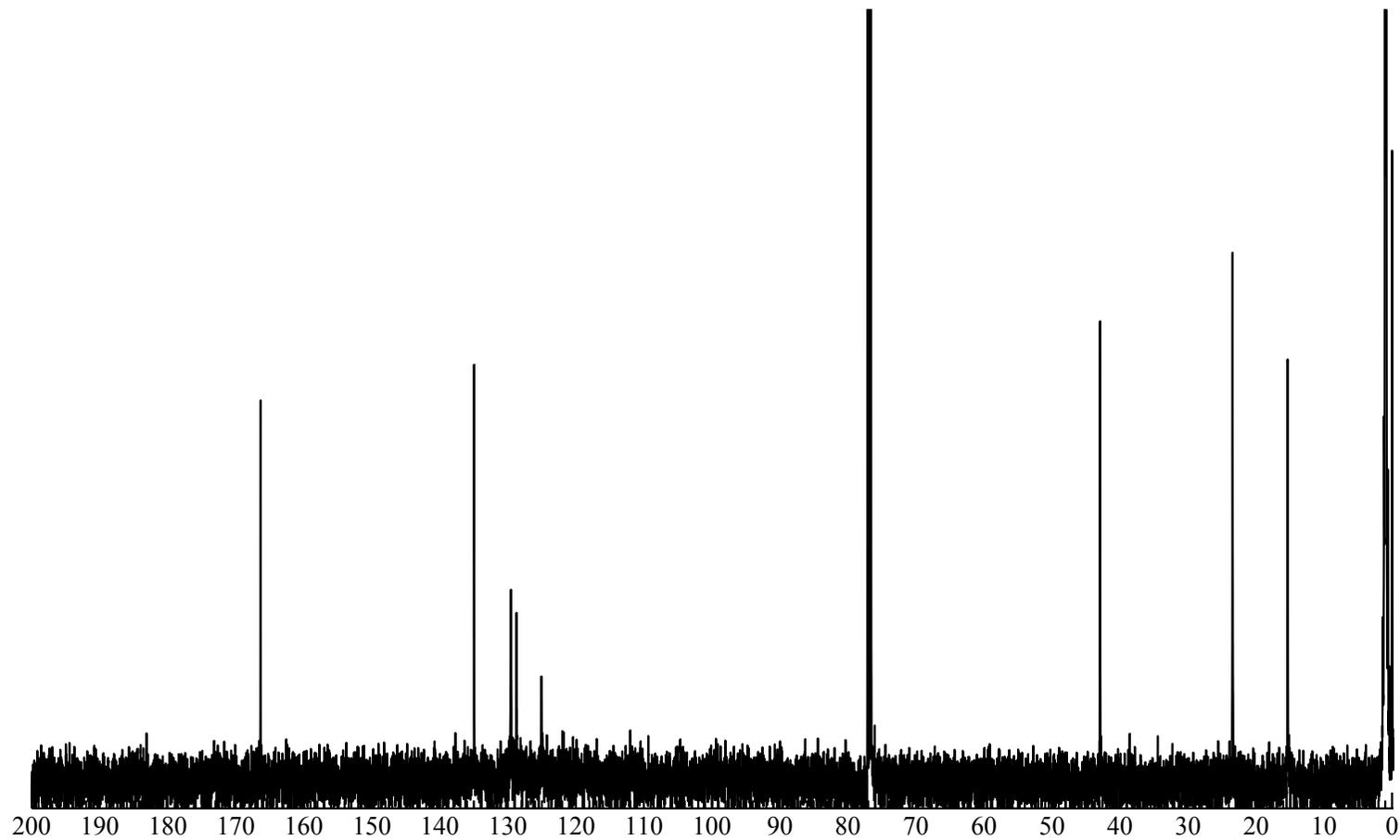


Fig. 48 ^{13}C NMR spectrum of *c*-PDMS (32) (CDCl_3)

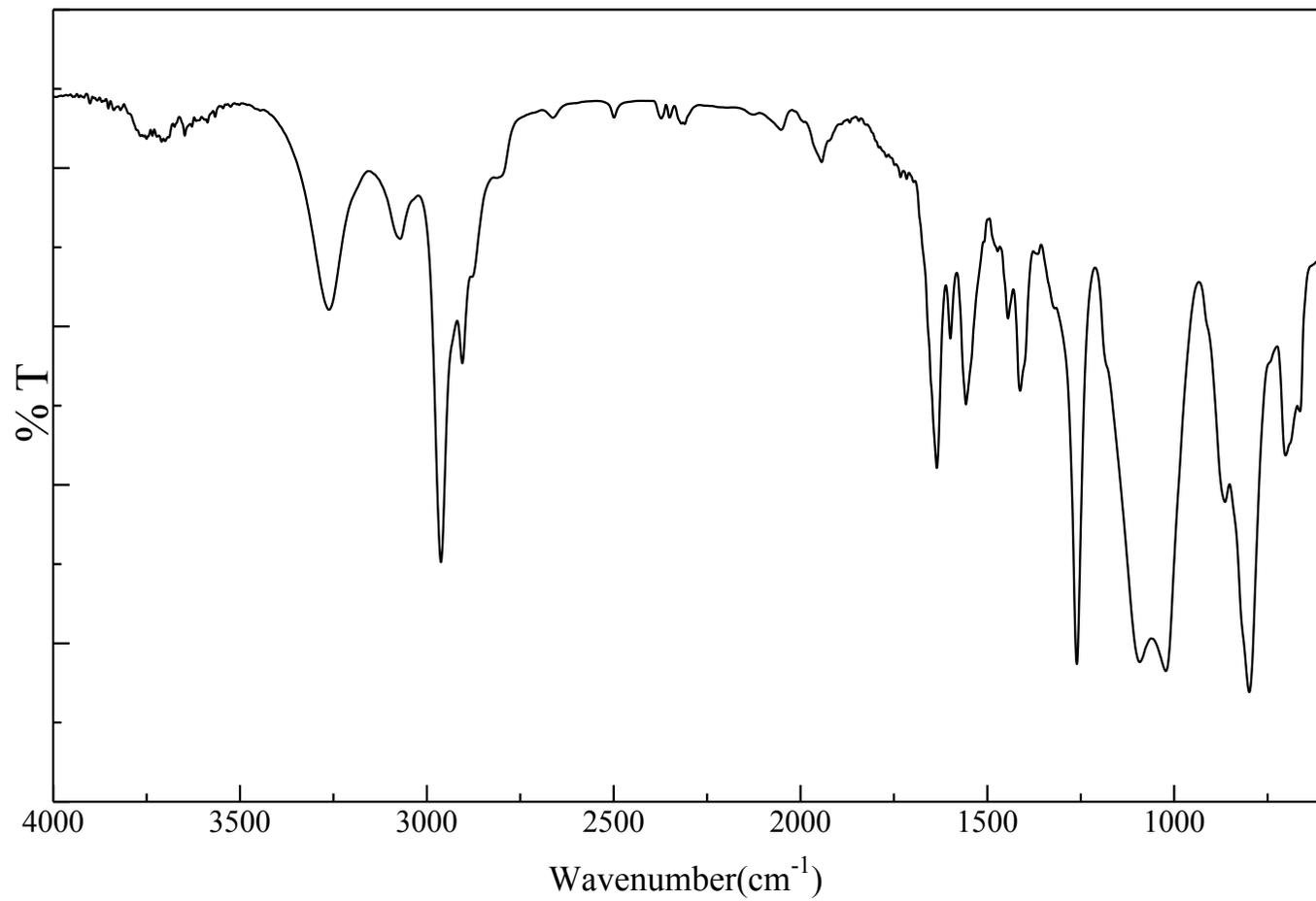


Fig. 49 IR spectrum of *c*-PDMS (32) (NaCl)

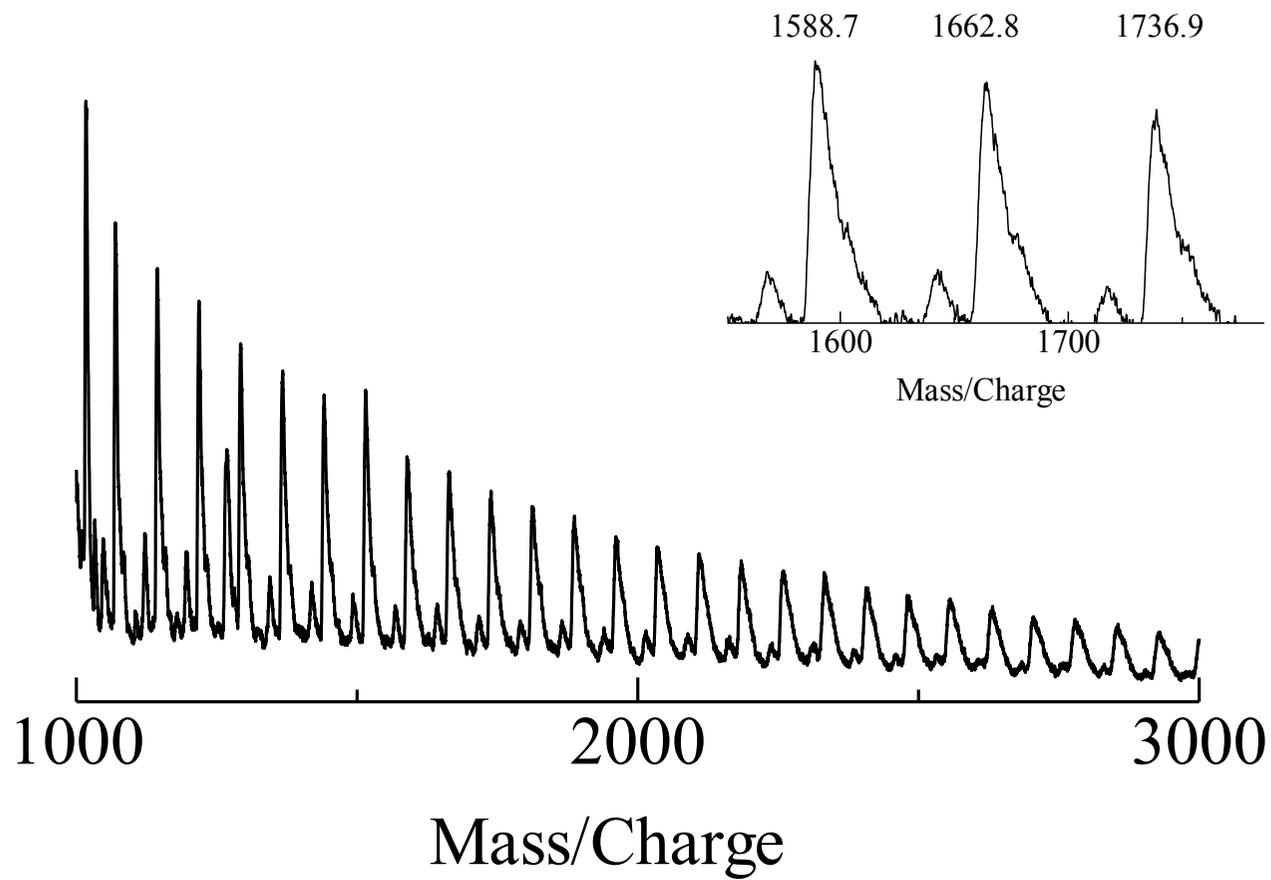


Fig. 50 MALDI TOF MS spectrum of *c*-PDMS (32) (Dithranol / NaI)

第3章

結果と考察

3-1 アリル基含有環状 PDMS (allyl-*c*- PDMS) (8)の合成

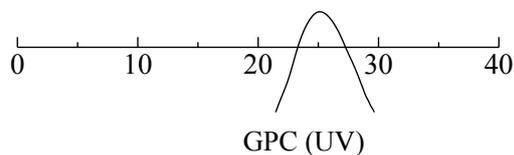
3-1-1 環化剤 (thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid) (6) の合成 (Scheme 2)¹⁰⁾

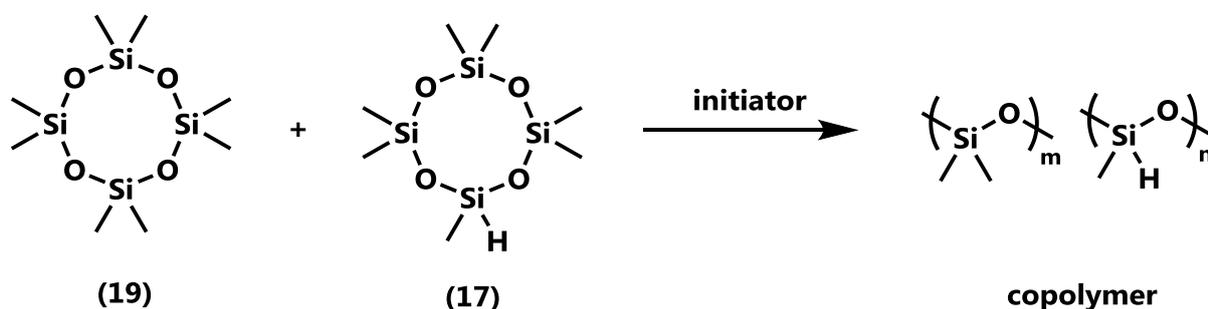
(thiazoline-2-thione amide of 5-allyloxyisophthalic acid) (6) の合成は文献記載⁷⁾の方法を参考に行った。まず、5-allyloxyisophthalic acid (4) にベンゼン、DMF を加え、ディーン・スターク水抜き装置を用いて、2 時間加熱還流を行うことで脱水した後、塩化チオニルを加え 3 時間加熱還流を行い、酸クロリドに変換した。次に溶媒を減圧蒸留し、THF、2-mercaptothiazoline を加え、トリエチルアミンを滴下し、20 時間攪拌してカルボキシル基の活性化を行った。

反応終了後、塩化メチレンで抽出し、5%水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 1 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラム(塩化メチレン)で精製し、得られた黄褐色粘性液体にジエチルエーテルを 200 mL 加え、析出した固体を吸引ろ過することで(6)を黄色粉末として得た。構造は¹H NMR、¹³C NMR、IR (KBr) にて確認した。

3-1-2 アリル基含有環状 PDMS (allyl-*c*- PDMS) (8)の合成 (Scheme 3)

多分子環化反応を防ぐため高度希釈化で反応を行った。生成混合物は未反応試料を含んでいるため、シリカゲルカラム (eluent : 塩化メチレン → 酢酸エチル) で精製し、環状ポリジメチルシロキサン (8) のみを単離した。¹H NMR (Fig.) よりアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.4 ppm) の吸収を確認した。MALDI-TOF MS (Fig. 13) の実測値は $M + Na^+$ の質量にほぼ一致し、GPC から、2:2 環化体は存在しないことが確認された。



3-2 D₄ と D₄-H の開環共重合の反応条件の検討

<重合方法>

サンプル瓶に octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) (19) と heptamethylcyclotetrasiloxane (D₄-H) (17) と開始剤を加え、所定時間加熱した。

Table 1 : Copolymerization of D₄ (19) with D₄-H (17)

run	initiator (mmol)	temp., °C	M _n (PSt)
1	t-BuOK (0.04)	100	precipitation
2	t-BuOK (0.04)	60	precipitation
3	MeOK (0.04)	130	precipitation
4	Me ₃ SiOSiMe ₃ (0.04)/CF ₃ SO ₃ H (0.04)	65	13500

Conditions: D₄ = 1.1 g (3.8 mmol); D₄-H = 0.06 g (0.2 mmol); time = 24 h.

<アニオン開始条件> (run 1-3)

いずれの場合も加熱と同時に反応系内から気泡が発生し、白色沈殿が析出した。また、共重合は全く進行していなかった。

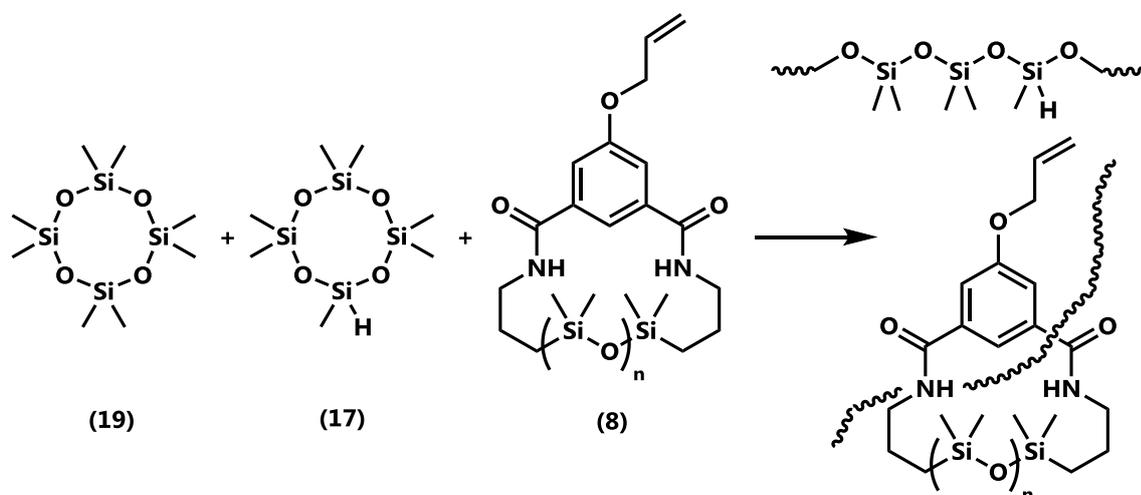
この原因として、アニオン条件下で不安定な Si-H 部位が副反応に関与していると考えられる。また、発生した気泡は Si-H 結合が切断された際に生じた H₂ であると予想される。

<カチオン開始条件下> (run 4)

反応の進行に伴い反応系内の粘度が上昇し、所定時間後、真空加熱乾燥 (60-70 °C) を行い未反応のモノマーを取り除くことで、粘性液体としてコポリマーを得た。

以上の結果から、開始剤に Me₃SiOSiMe₃ /CF₃SO₃H を用いて、D₄ (19) と D₄-H (17) の共重合をアシル基含有環状 PDMS (8) の存在下で行い、ポリロタキサンを調製することにした。

3-3 アリル基含有環状 PDMS と Si-H 部位を持つ線状 PDMS による擬ポリロタキサンの合成検討



アリル基含有環状 PDMS (allyl-*c*-PDMS) 存在下で D_4 (19) と D_4 -H (17) の共重合を行い、Si-H 部位を持つ線状 PDMS の生成と同時に環状部位への糸通しを試みた。結果を Table 2 に示す。

Table 2 : Preparation of *pseudo*-Polyrotaxane by D_4 (19) with D_4 -H (17) in the Presence of (8)

prepolymer	19, g (mmol)	17, mg (mmol)	8, g (mmol)	M_n (PSt)
P-1	1.13 (3.8)	55 (0.2)	0.6 (0.2)	precipitation & galation

Conditions: $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3 = 6.5 \text{ mg (0.04 mmol)}$; $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} = 6.0 \text{ mg (0.04 mmol)}$;

temp = 60 °C ; time = 24 h.

サンプル瓶に(8) の存在下で、 D_4 (19) と D_4 -H (17) と開始剤を加え、加熱しながら所定時間攪拌した。開始剤を入れた直後から茶色固体が析出すると同時に流動性が減少し、24 h 後にはゲル化が起こってしまい、擬ポリロタキサンを調製することができなかった。

開始剤に強酸である $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を用いているため、強酸性条件下で(8)のアミド結合の関与する副反応が起こっていると考えられる。以上の結果より、カチオン開始条件下では、環状 PDMS の副反応が起こるため、擬ポリロタキサンを調製することができないことが分かった。

3-4 プロパルギル基含有環状 PDMS (C≡C-*c*-PDMS) (14)の合成

3-4-1 環化剤 (thiazoline-2-thione amide of 5-propaglyoxyisophthalic acid) (13) の合成

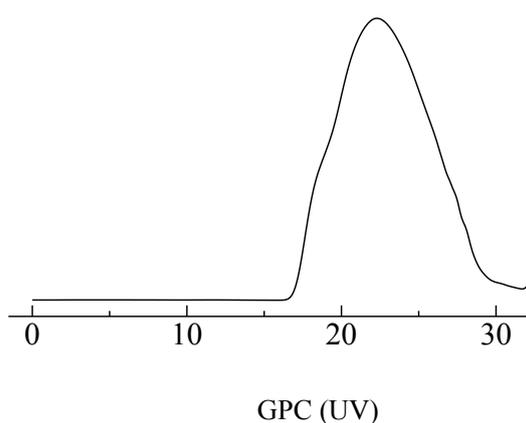
(Scheme 2)¹⁰⁾

thiazoline-2-thione amide of 5-propaglyoxyisophthalic acid (13) の合成は文献記載¹⁹⁾の方法を参考にを行った。まず、5-allyloxyisophthalic acid (11) にベンゼン、DMF を加え、ディーン・スターク水抜き装置を用いて、2 時間加熱還流を行うことで簡易的に脱水した後、塩化チオニルを加え 3 時間加熱還流を行い、酸クロリドに変換した。次に溶媒を減圧蒸留し、THF、2-mercaptothiazoline を加え、トリエチルアミンを滴下し、15 時間攪拌してカルボキシル基の活性化を行った。反応終了後、塩化メチレンで抽出し、5%水酸化ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で一回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、ほぐし洗い(塩化メチレン)で精製することで(13)を黄色粉末として得た。構造は¹H NMR、¹³C NMR、IR (KBr)にて確認した。

3-4-2 プロパルギル基含有環状 PDMS (C≡C-*c*-PDMS) (14)の合成

(Scheme 3)

多分子環化反応を防ぐため高度希釈化で反応を行った。生成混合物は未反応試料を含んでいるため、シリカゲルカラム (eluent: 塩化メチレン → 酢酸エチル) と MeOH による再沈殿により精製を行い、環状ポリジメチルシロキサン (14) のみを単離した。¹H NMR (Fig. 23) よりアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン 3.4 ppm の吸収を確認した。MALDI-TOF MS (Fig. 26) の実測値は $M + Na^+$ の質量に完全に一致し、GPC から、2:2 環化体は存在しないことが確認された。



3-5 アジド基を有するシロキサンモノマーの合成 (Scheme 7)

3-5-1 *p*-vinylbenzyl azide (16) の合成

p-vinylbenzyl azide (16) は、4-chloromethyl styrene (15) と sodium azide との反応により合成した。¹H NMR (CDCl₃) より、アジド隣接メチレンピーク (4.32 ppm)、IR スペクトルからアジド基由来の吸収が観測されたことから (16) の生成を確認した。

3-5-2 アジド基を有するシロキサンモノマー (N₃-D₄) (18) の合成

N₃-D₄ (18) は *p*-vinylbenzyl azide (16) 0.92 g (5.8 mmol) と heptamethyl cyclotetrasiloxane (17) 1.62 g (5.8 mmol) Pt 触媒 によるヒドロシリル化反応によって合成した。触媒として、Lamoreaux 触媒を用いた。¹H NMR (CDCl₃) より (16) の Si-H 部位に由来するピークの消失と、(17) のビニル基に由来するピークの消失が観測されたことから (18) の生成を確認した。また、¹H NMR から、2 種類の付加異性体が存在していることがわかった。これらの異性体は、分離することなく、重合に用いることにした。

3-6 D₄ と N₃-D₄ の開環共重合の反応条件の検討

3-3 で述べたように、カチオン条件下では環状 PDMS で副反応が起こってしまい、擬ポリロタキサンを調製することができないため、アニオン条件下で D₄ (19) と N₃-D₄ (18) の開環共重合を試みた。

サンプル瓶に D₄ (19) と N₃-D₄ (18) と開始剤を加え、所定時間加熱した。今回は 3 つの開始剤を用い、反応条件の検討をおこなった。結果を Table 3 に示す。

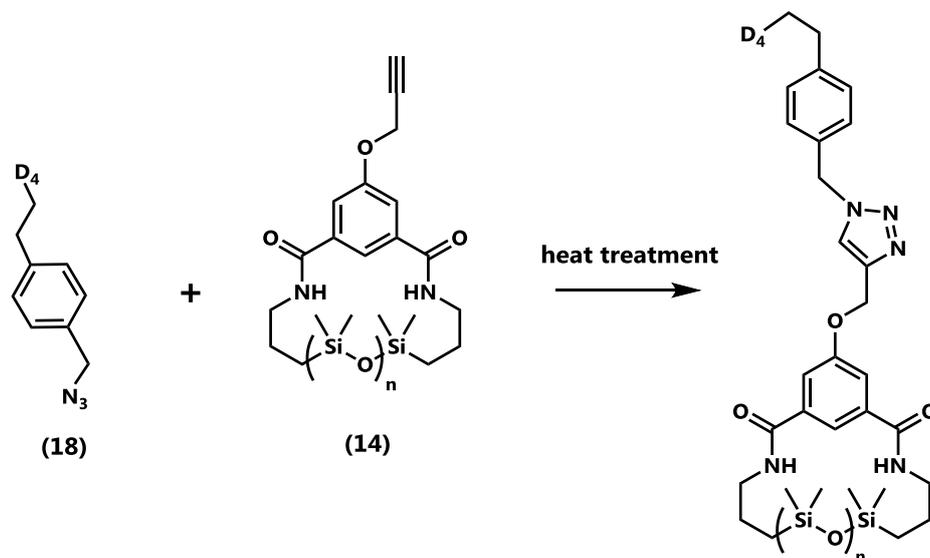
Table 3 : Copolymerization of D₄ (19) with N₃-D₄ (18)

run	initiator (mmol)	temp., °C	time., h	M _n (PSt)	M _w /M _n
1	t-BuOK (0.02)	100	18	36500	1.91
2	t-BuOK (0.02)	80	24	87800	2.13
3	MeOK (0.02)	80	24	34700	1.99
4	MeOK (0.02)	65	96	65800	1.66
5	Me ₃ SiOK (0.02)	80	48	41400	1.61

Conditions: D₄ = 1.1 g (3.8 mmol); N₃-D₄ = 0.06 g (0.2 mmol). ([D₄] + [N₃-D₄]) / [I] = 200

いずれの開始剤でも 80 °C 以上で加熱することで開環共重合が進行し、ポリマーを粘性液体として得ることができた。重合の速さは温度に依存し、高温ほど速い重合反応であった。また、開始剤の活性も重合に影響しており、3 つの開始剤の中で最も活性の高い MeOK を用いた場合は、反応時間は長くかかるが 65 °C という比較的低い温度でも高重合体を得ることができた。

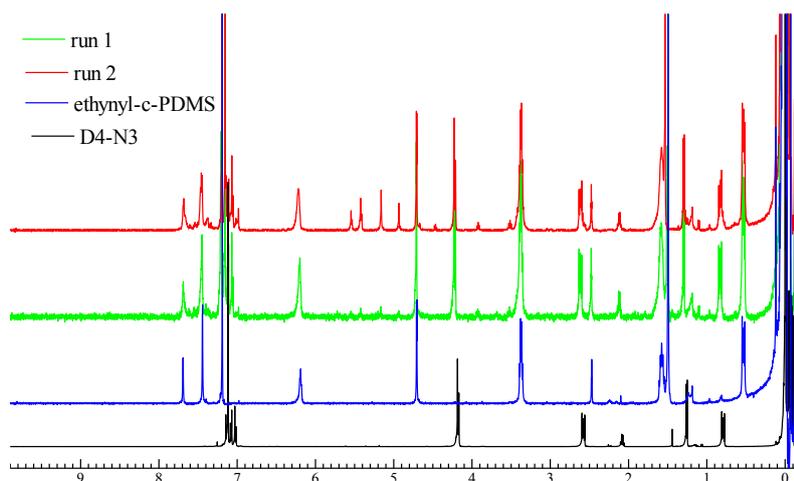
3-7 click chemistry のモデル実験



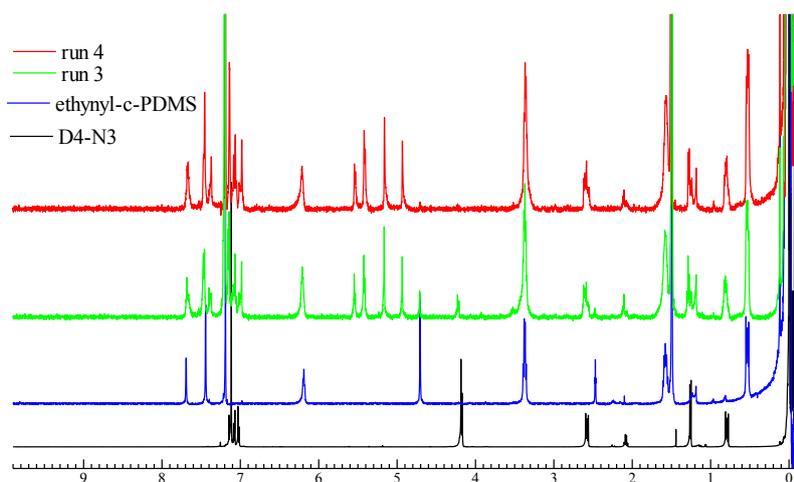
無触媒でクリック反応が進行するかの検討を行うため、 D_4-N_3 (18) と ethynyl-*c*-PDMS (14) をバルク条件下で加熱することにより、モデル実験を行った。温度によるクリック反応の速度を確認するため、異なる温度について検討した。また、反応後の 1H NMR を測定し、積分比から転化率を算出した。結果は Table 3 に示す。

table 4 : model reaction of click chemistry

run	18, mg (mmol)	14, mg (mmol)	temp., °C	time, h	conversion, %
1	18 (0.04)	106 (0.04)	80	3	< 1
2	18 (0.04)	106 (0.04)	80	24	40
3	18 (0.04)	106 (0.04)	140	3	90
4	18 (0.04)	106 (0.04)	140	24	> 99

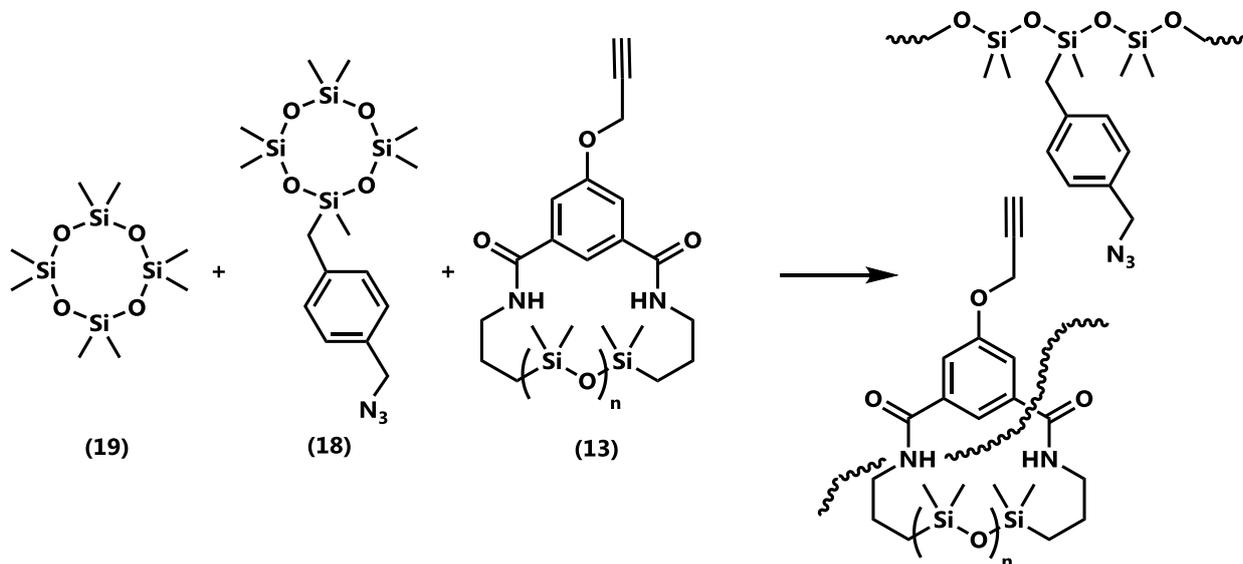


run 1-2 では 80 °C で反応を行った。反応後の ^1H NMR を測定したところ、3 h 後では反応前とほぼ変化がなかったが、24 h 後では (14) のプロパルギル基に由来するピーク (2.5 ppm) の減少とトリアゾール環の生成に由来するピークが観測された。



run 3-4 では 140 °C で反応を行った。反応後の ^1H NMR を測定したところ、3 h 後で転化率は 90 % に達した。24 h 後には (14) のプロパルギル基に由来するピーク (2.5 ppm) が消失し、クリック反応がほぼ完全に進行した。

このモデル実験の結果から、バルク条件下でアルキンとアジド化合物を高温で熱処理することで、クリック反応が進行することを確認した。また、クリック反応の速さは温度に大きく依存することも確認した。

3-8 プロパルギル基を有する環状 PDMS(C≡C-*c*-PDMS)とアジド部位を持つ線状 PDMS (N₃-*l*-PDMS)による擬ポリロタキサンの合成検討

C≡C-*c*-PDMS の存在下で D₄ (19)と N₃-D₄ (18) の共重合を行うことで、アジド部位を持つ線状 PDMS (N₃-*l*-PDMS) の環状部位への糸通しを試みた。

3-7 の結果より、低温ではクリック反応を抑制することができるため、開始剤には比較的低い温度でも重合が進行する MeOK を用いた。結果を Table 5 に示す。

Table 5 : Preparation of *pseudo*-Polyrotaxane by D₄ (19) with N₃-D₄ (18) in the Presence of (8)

prepolymer	19, g (mmol)	18, g (mmol)	14, mg (mmol)	M _n (PSt)
P-1	1.13 (3.8)	0.09 (0.2)	64 (0.02)	41409 + precipitation
P-2	1.13 (3.8)	-	64 (0.02)	33800 + precipitation

Conditions: MeOK = 6.8 mg (0.04mmol); temp = 65 °C ; time = 48 h.

run 1

サンプル瓶に C≡C-*c*-PDMS (13) の存在下で、D₄ (19)と N₃-D₄ (18)と開始剤を加え、加熱しながら所定時間攪拌した。所定時間後、粘性液体と黄色固体が得られた。粘性液体の ¹H NMR を測定したところ、C≡C-*c*-PDMS に由来するピークが観測されなかったことから C≡C-*c*-PDMS が分解していると考えられる。また、析出した黄色固体は有機溶媒に不溶であった。

run 2

C≡C-*c*-PDMS (13) の存在下で、D₄ (19) のアニオン重合を行ったが、run 2 と同様に粘性液体と黄色固体が得られた。

以上の結果から、アニオン開始条件下でも環状 PDMS による副反応が起こることが分かった。この原因として、生長鎖末端の活性化されたアニオン種が環状 PDMS の主鎖の Si-O 結合をヘテロリシス開裂させることが考えられる。生長鎖末端のアニオン種による Si-O 結合の開裂が開環アニオン重合によって生成した PDMS と未反応の環状シロキサンで同時に起こることは Seiffert らによって報告されているため、今回の場合も同様の反応が起きていると考えられる。つまり、 D_4 と N_3-D_4 の開環アニオン重合によって生成した PDMS の末端アニオン種が未反応の D_4 と N_3-D_4 だけではなく、 $C\equiv C-c$ -PDMS の Si-O 結合もヘテロリシス開裂させてしまうため、結果として $C\equiv C-c$ -PDMS の分解も起こってしまったのではないかと考えられる。

3-9 プロパルギル基を有する環状 PDMS(C≡C-*c*-PDMS) (**14**)とアジド部位を持つ線状 PDMS (N₃-*l*-PDMS) (**20**)による可動性架橋 PDMS の合成

3-9-1 アジド部位を持つ線状 PDMS (N₃-*l*-PDMS) (**20**) の合成

N₃-*l*-PDMS (**20**) の合成は、D₄ (**19**)と N₃-D₄ (**18**) のアニオン開環重合により行った。開始剤には取り扱いが容易である *t*-BuOK を用いた。結果を以下に示す。

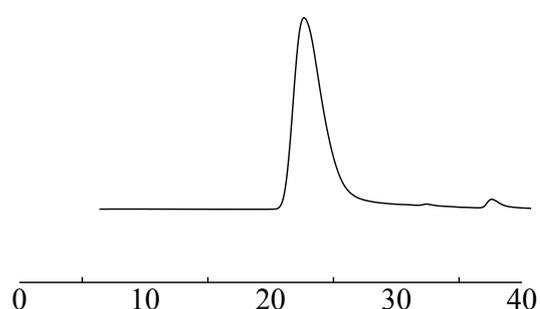
Table 6 : Copolymerization of D₄ (**19**) with N₃-D₄ (**18**)

run		19 , g (mmol)	18 , g (mmol)	<i>t</i> -BuOK, mg (mmol)	time, h	[D ₄]/[N ₃ -D ₄]	M _n (PSt)
1	20a	1.13 (3.80)	0.090 (0.20)	9.60 (0.090)	48	19 / 1	30300
2	20b	1.08 (3.70)	0.130 (0.30)	18.20 (0.160)	24	37 / 3	39000
3	20c	0.950 (3.20)	0,360 (0.80)	18.20 (0.160)	24	4 / 1	16000
4	20d	0.950 (3.20)	0,360 (0.80)	18.20 (0.160)	48	4 / 1	29000
5	20e	1.90 (7.40)	0.720 (1.60)	192.0 (1.69)	48	4 / 1	8300

Conditions: temp = 80 °C

反応終了後、再沈殿 (MeOH) を行い、未反応のモノマーを除去した。精製後の GPC 測定の結果より、モノマーに由来する分子量分布が観測されなかったことから、モノマーの除去を確認した。

反応後の ¹H NMR 測定を測定したところ、ペンダントアジド基に由来するピークが観測された。また、ペンダントアジド基に由来するピークの積分比から、[D₄]/[N₃-D₄] を算出した。



GPC (UV) (run 5 : M_n = 8300)

3-9-2 可動性架橋 PDMS の合成

C≡C-*c*-PDMS (14) と N₃-*l*-PDMS (20) の高濃度溶液に超音波照射を行うことで、擬ポリロタキサンの生成を試みた。また、それに続くクリック反応により機械的架橋の形成を行った。結果を Table 7 に示す。

Table 7 : Results of Mechanical Cross-Linking of PDMS

run	N ₃ - <i>l</i> -PDMS (20)	[D4] / [N ₃ -D ₄] / [C≡C- <i>c</i> -PDMS]	soluble part	gel part	
			%	%	% swelling (Hex)
1	20a	380 / 20 / 0	100	0	-
2	20a	380 / 20 / 20	50	50	2000
3	20b	370 / 30 / 30	50	50	1100
4	20c	160 / 40 / 20	29	71	285
5	20d	160 / 40 / 20	10	90	200
6	20d	160 / 40 / 10	16	84	485
7	20d	160 / 40 / 5	29	71	720
8	20e	160 / 40 / 20	53	47	1160

Conditions: temp = 80 °C ; time = 48 h

run 1-6 では N₃-*l*-PDMS (20) と C≡C-*c*-PDMS (14) を所定量加えた後、THF 1mL に溶解させ、超音波照射を行った。その後、THF を留去し、ホットプレート上で加熱することでクリック反応による可動性架橋の形成を試みた。また、run 7 では THF を加えずに超音波照射を行い、ホットプレート上で加熱した。

run 1: 反応終了後、黄色粘性液体が得られた。hexane に完全に溶解した。

run 2-8: 反応終了後、弾力のある柔らかい黄色ゴム状固体が得られた。これは、hexane や THF 等の有機溶媒に不溶であった。

N₃-*l*-PDMS (20) の分子量の影響 (run 4, 5, 8)

低い分子量の N₃-*l*-PDMS (20) を用いた場合ほど高い膨潤度であり、ゲル収率が低下した。この結果から、低い分子量の N₃-*l*-PDMS (20) を用いた場合は擬ロタキサンになっている部分が少なく、架橋密度が低くなっていることが考えられる。線状分子の分子量が低いほど溶液の流動性が高くなるため、環状分子への糸通しの頻度は多くなるが、同時に抜けやすくなっていると予想される。

C≡C-*c*-PDMS (14) の量の影響 (run 5-7)

C≡C-*c*-PDMS (14) の量に比例して膨潤度は下がり、ゲル収率は上昇した。つまり、架橋密度が高くなっている。この結果から、溶液中の C≡C-*c*-PDMS (14) の濃度が高いほど擬ロタキサンの形成が促されていると考えられる。また、この結果より、C≡C-*c*-PDMS (14) の量で架橋密度が調節できることも確認できた。

3-10 プロパルギル基含有線状 PDMS の合成 (C≡C-*l*-PDMS) (29)

3-10-1 Si-H endgroup PDMS (23) の合成

Si-H endgroup PDMS (23) の合成は、文献記載¹²⁾¹³⁾の方法に基づき行った。再沈殿(MeOH)後の¹H NMR (Fig. 35) より、Si-H 末端に由来するプロトン (4.6 ppm) が確認されたことにより、Si-H endgroup PDMS (23) の生成を確認した。しかし、積分比より Si-H 末端になっているものは生成物全体の 30% であった。しかし、これ以上の精製は行わず次の反応に用いた。

3-10-2 *N*-(trimethylsilyl)allylamine (26) の合成

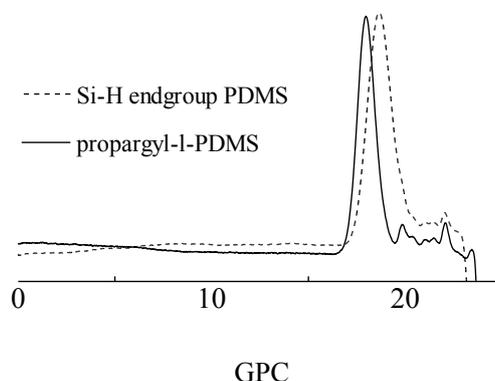
N-(trimethylsilyl)allylamine (26) の合成は、文献記載¹⁴⁾の方法を参考にした。蒸留後の¹H NMR (Fig. 37) より、導入された trimethylsilyl 基に由来するメチルプロトン (0.0 ppm) が確認されたことにより、*N*-(trimethylsilyl)allylamine (26) の生成を確認した。*N*-(trimethylsilyl)allylamine (26) は空気下で非常に不安定であるため蒸留の際、分解してしまったことに起因する allylamine (24) に由来するピークも確認されたが、これ以上の精製は行わず次の反応に用いた。

3-10-3 Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (28) の合成

Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (28) の合成は、当研究室所属、船岡慎平の平成 21 年度卒業論文を参考に行った。凍結乾燥後の¹H NMR (Fig. 38) より、原料の Si-H endgroup PDMS (23) の Si-H 末端に由来するプロトン (4.6 ppm) の消失と、導入されたアミノプロピル基のアミノ基隣接メチレンプロトン (2.6 ppm) が確認されたことから、Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (28) の生成を確認した。ニンヒドリン反応を行ったところ、紫色を呈した。

3-10-4 プロパルギル基含有線状 PDMS の合成 (C≡C-*l*-PDMS) (29)

C≡C-*l*-PDMS (29) の合成は、文献記載の方法⁷⁾を参考に、Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (28) と thiazoline-2-thione amide of 5-propargyloxyisophthalic acid (13) の縮合反応により行った。精製後の¹H NMR (Fig. 40) より、Si-(CH₂)₃-NH₂ endgroup PDMS (28) のアミノ基隣接メチレンプロトン (2.6 ppm) の消失し、アミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.4 ppm) が観測されたことから C≡C-*l*-PDMS (29) の生成を確認した。GPC (IR) より分子量分布は高分子量体にシフトした。



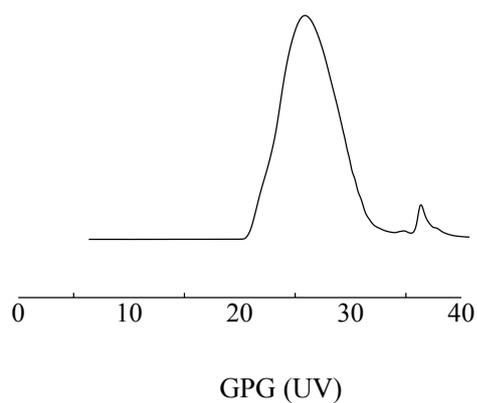
3-11 末端官能基を持たない環状ポリジメチルシロキサン (*c*-PDMS) (32)

3-11-1 thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (31) の合成

thiazoline-2-thione amide of isophthalic acid (31) の合成は文献記載の方法⁷⁾を参考にした。¹H NMR (Fig. 41) より、構造を確認した。

3-11-2 *c*-PDMS (32) の合成

c-PDMS (32) は文献記載の方法⁷⁾を参考にした。多分子環化反応を防ぐため高度希釈化で反応を行った。生成混合物は未反応試料を含んでいるため、シリカゲルカラム (eluent: 塩化メチレン → 酢酸エチル) で精製した。¹H NMR (Fig. 44) より、アミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.4 ppm) が観測されたことから *c*-PDMS (32) の生成が確認された。MALDI-TOF MS (Fig. 50) の実測値は $M + Na^+$ の質量にほぼ一致し、GPC から、2:2 環化体は存在しないことが確認された。



3-12 コントロール実験

架橋のメカニズムの解明のためにコントロール実験を行った。架橋構造の形成が擬ポリロタキサンの生成とそれに続くクリック反応によるものであることを証明するために、 $C\equiv C$ -*c*-PDMS (**14**) の代わりに末端官能基を持たない環状 PDMS (*c*-PDMS) (**32**)、またはプロパルギル基含有線状 PDMS の合成 ($C\equiv C$ -*l*-PDMS) (**29**) を用い、対照実験を行った。結果を table 8 に示す。

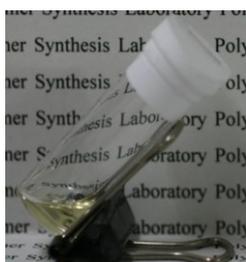
table 8 : results of control experiments

run	N_3 - <i>l</i> -PDMS (20e), (mg)	PDMS, (mg)	Gelation
1	120	$C\equiv C$ - <i>c</i> -PDMS (14), (130)	yes
2	120	<i>c</i> -PDMS (32), (130)	no
3	100	$C\equiv C$ - <i>l</i> -PDMS (29), (190)	no

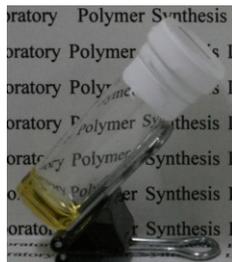
Conditions: temp = 140 °C ; time = 48 h

N_3 -*l*-PDMS (**20e**) : $[D_4]/[N_3-D_4] = 4 / 1$; $M_n = 8300$ (PSt)

run 1 : 所定時間後、流動性の無い黄色ゲルが得られた。



before heat treatment



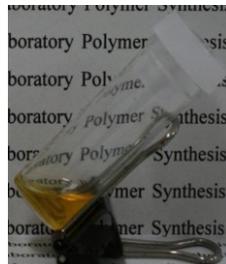
after heat treatment

run 2 : 所定時間後も流動性のある淡黄色粘性液体のままであった。

run 3 : 所定時間後、流動性のある黄色粘性液体が得られた。反応前よりも高粘性液体であった。

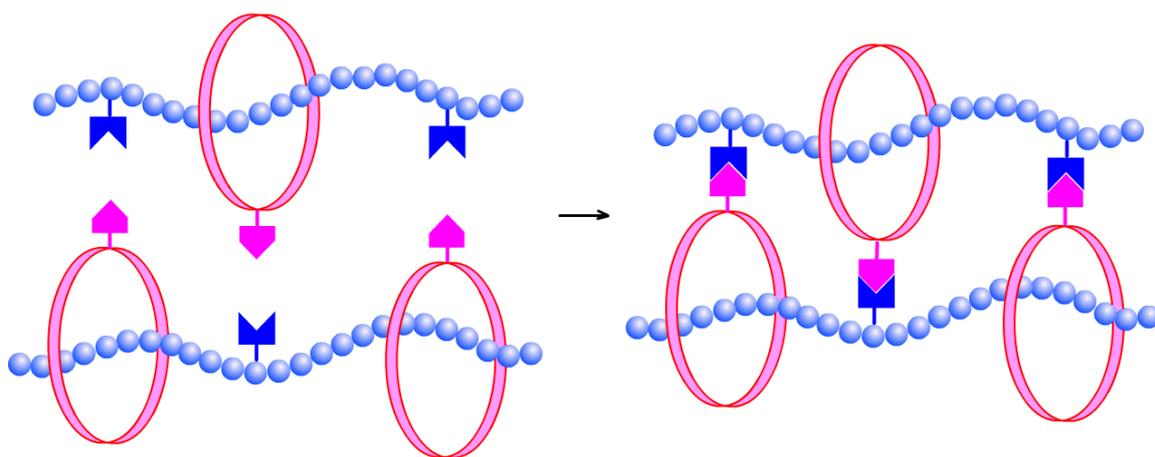


run 2 : after heat treatment



run 3 : after heat treatment

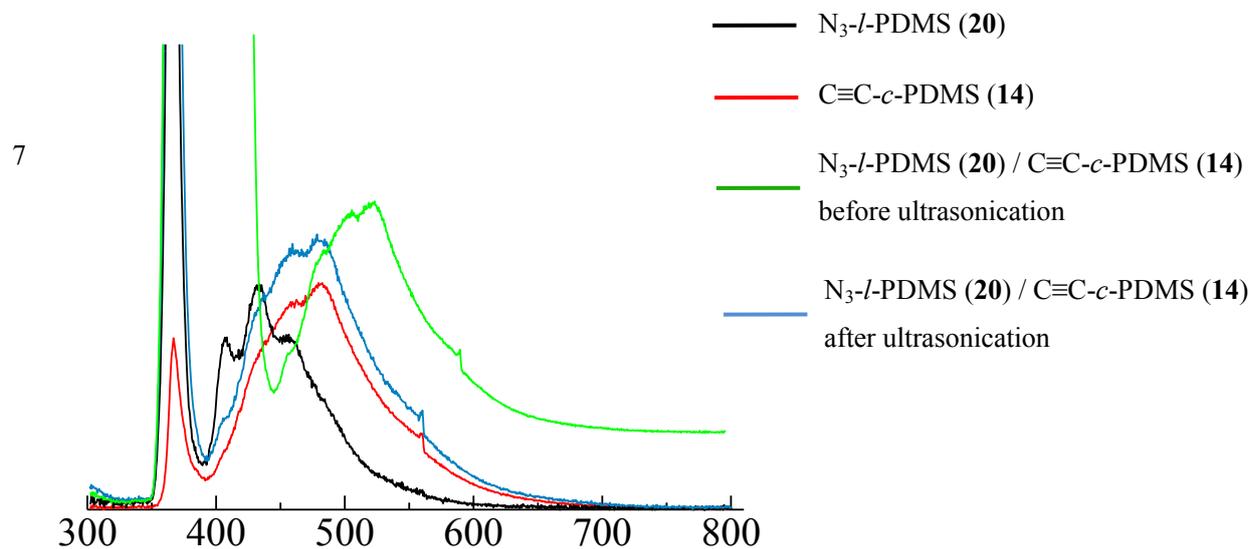
コントロール実験の結果より、末端官能基を持たない環状 PDMS が存在する場合やプロパルギル基が存在しても環状 PDMS 部位がない場合、超音波処理後に加熱を行っても、流動性は失われず、架橋構造が形成されないことが確認された。この結果から、ゲル化の原因が、化学架橋や環状 PDMS の関与する物理架橋ではなく、架橋構造の形成が擬ポリロタキサン生成とそれに続くクリック反応によって形成される機械的な結合によるものであることが強く支持された。



3-11 擬ポリロタキサンの物性評価

3-11-1 PL測定

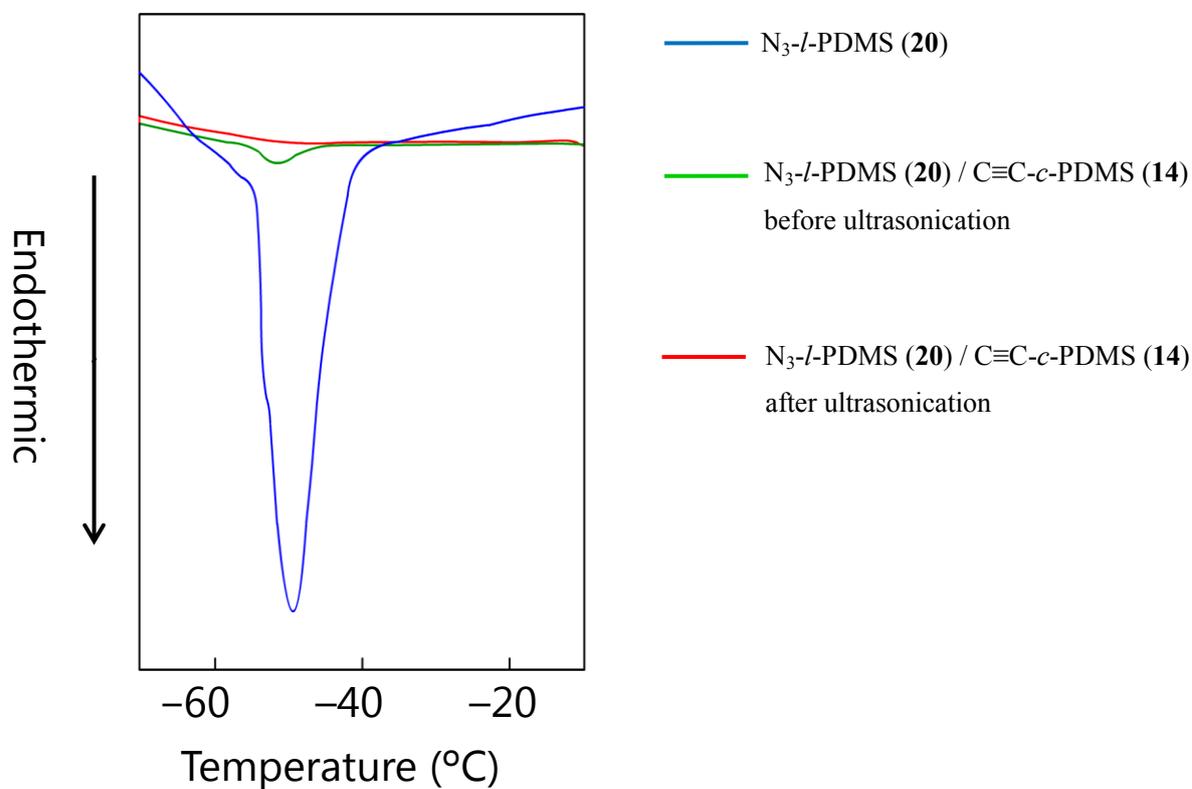
擬ポリロタキサンの形成による蛍光の変化の有無を調査した。



超音波照射前後のN₃-l-PDMS (20) / C≡C-c-PDMS (14) の混合液体の蛍光スペクトルを比較したが、超音波照射前後で蛍光スペクトルは完全に一致した。つまり、擬ポリロタキサンが生成しても蛍光スペクトルに大きな変化はないことがわかった。

3-11-2 DSC 測定

擬ポリロタキサンの DSC を測定し、熱的な性質の変化を調査した。



N_3 -*l*-PDMS (20) の融点は-50 °C 付近に観測された。 $C\equiv C$ -*c*-PDMS (14) を混合すると吸熱エンタルピーが小さくなり、低温側にシフトしたが融点は観測された。しかし、超音波照射後では融点は完全に消失していた。このことは、糸通しによって擬ロタキサンの形成したため、 N_3 -*l*-PDMS (20) の結晶化が阻害されたためであると考えられる。

第 4 章

総 括

総括

1. アリル基含有環状 PDMS (allyl-*c*-PDMS) 存在下で D₄ と D₄-H の共重合を行い、擬ポリロタキサンの形成を試みた。しかし、カチオン開始条件下では環状 PDMS が副反応に関与し、擬ポリロタキサンを得ることができなかった。
2. 無触媒クリック反応の検討を行った。クリック反応の速さは温度に大きく依存し、80 °C では非常に遅い反応であったが 140 °C で加熱した場合は、比較的早い反応であった。
3. プロパルギル基含有 PDMS (C≡C-*c*-PDMS) 存在下で D₄ と N₃-D₄ の共重合を行い、擬ポリロタキサンの形成を試みた。しかし、アニオン開始条件下でも環状 PDMS が副反応に関与し、擬ポリロタキサンを得ることができなかった。
4. 別途調製した N₃-*f*-PDMS と C≡C-*c*-PDMS の高濃度溶液に超音波照射し、溶媒を留去することで擬ポリロタキサンを形成することができた。さらに、高温で加熱することによりクリック反応が進行し、機械的架橋を PDMS ネットワークに導入することができた。分子量の低い N₃-*f*-PDMS を用いた場合はバルク条件下でも擬ポリロタキサンの形成が可能であった。
5. C≡C-*c*-PDMS の濃度や N₃-*f*-PDMS の分子量を変え、機械架橋 PDMS を作製した。C≡C-*c*-PDMS の濃度に比例して架橋密度は上がり、低い膨潤率の硬いゲルになった。
6. コントロール実験により、架橋のメカニズムの解明を行った。プロパルギル基含有環状 PDMS の代わりに末端官能基を持たない環状 PDMS や、環状部位を持たないプロパルギル基含有 PDMS を用いた場合はゲル化は進行せず、流動性が保たれたままであったことから、ゲル化の原因が、化学架橋や環状 PDMS の関与する物理架橋ではなく、架橋構造の形成が擬ポリロタキサンの生成とそれに続くクリック反応によって形成される機械的な結合によるものであることが強く支持された。
7. DSC 測定より、擬ポリロタキサンが形成されると線状 PDMS の結晶化が阻害され、融点が消失することが示された。すなわち、DSC 測定により擬ポリロタキサンの形成を確認することができた。

参考文献

- 1) Yuhan Zhou, Guchao Gao, Hui Li, *Tetrahedron Letters*, **49**, 3260 (2008)
- 2) By David C. Tully, Alexander R. Trimble, and Jean M. J. Frechet, *Adv. Mater.*, **12**, 1121 (2000)
- 3) George R. Pettit, Matthew P. Grealish, and M. Katherine Jung, *J.Med.Chem.*, **45**, 2535 (2002)
- 4) M. Kubo, H. Yamamoto, T. Uno, and T. Itoh, and H. Sato, *Macromolecules*, **36**, 9264 (2003)
- 5) M. Kubo, H. Yamamoto, T. Uno, and T. Itoh, and H. Sato, *Polym. Bull*, **47**, 25 (2001)
- 6) George R. Pettit, Matthew P. Grealish, and M. Katherine Jung, *J.Med.Chem.*, **45**, 2536 (2002)
- 7) M. Kubo, K. Miki, S. Inoue, T. Uno, and T. Itoh, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **47**, 5882 (2009).
- 8) 船岡 慎平 平成 21 年度卒業論文
- 9) Mc Watt, *Eur.J.Org.Chem.* **13**, 2535 (2001)
- 10) ThoMas Deforth, Gerard Mignani, *Journal of Organo metallic Chemistry*, **646**, 171 (2002)
- 11) P. Cancouet, E. Daudet, G. Helary, M. Moreau, and G. Sauvet, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 826 (2000).
- 12) C. L. Elkins, and T. E. Long, *macromolecules*, **37**, 6657 (2004)
- 13) 社本 讓 平成 23 年度修士論文
- 14) H. Doi, T. Sakai, K. Yamada, and K. Tomioka, *Chem. Commun.*, 2004, 1850-1851

謝 辞

本研究を行うにあたり多大なるご指導、ご鞭撻をいただいた伊藤敬人教授、久保雅敬教授、宇野貴浩助教授、田村雅史技術員に深く感謝いたします。特になかなか成果が出せなかった私にも、終始丁寧かつ熱心なご指導をいただいた久保雅敬教授には、深く感謝の意を表します。そして、研究室のメンバーには研究に関するだけでなく、精神的にも支えられました。深く感謝いたします。最後になりましたが、陰ながら支えてくれた両親に深く感謝の意を表します。

3年間ありがとうございました。