

擬ポリロタキサンを経由する 機械的架橋高分子の合成



平成 18 年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
高分子設計化学講座
野崎 孝英

目次

第1章 緒言	5
第2章 実験項	11
2-1 開始剤の合成	40
2-1-1 4-chlorobutanoate ester of 3-methyl-3-hydroxymethyl oxetane (3) の合成	40
2-1-2 1-(3-chloropropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (4) の合成	41
2-1-3 1-(3-lithiopropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (5) の合成	41
2-2 停止剤の合成	42
2-2-1 2,2,5,5-tetramethyl-1-(3-bromopropyl)-1-aza-2,5-disilacyclopentane (8) の合成	42
2-3 ヘテロ2官能性ポリスチレンの合成	43
2-3-1 α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (9) の合成	43
2-3-2 α -carboxyl, ω -amino polystyrene (10) の合成	44
2-4 環状ポリスチレンの合成	45
2-4-1 高度希釈条件による α -carboxyl, ω -amino polystyrene (10) の分子内環化反応	45
2-4-2 環状ポリスチレン (12) のアミド結合の還元	45
2-5 活性エステルを有するモデル化合物のアミド化反応モデル実験	46
2-5-1 ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験	46
2-5-2 高温でのアミド化反応モデル実験	46
2-5-3 phenylbenzoate (18) の合成	47
2-5-4 ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験	48
2-5-5 高温でのアミド化反応モデル実験	48
2-6 活性エステル部位を有する phenyl 4-vinylbenzoate (20) の合成	49
2-7 擬ポリロタキサンを經由した styrene の機械的架橋反応によるトポロジカルゲルの合成	50
2-7-1 環状 PSt (13)存在下での styrene と phenyl 4-vinylbenzoate (20) のラジカル共重合およびアミド化反応	50
2-7-2 styrene と phenyl 4-vinylbenzoate (20) とのラジカル共重合	50
2-8 活性エステルを有するモデル化合物のアミド化反応モデル実験	51
2-8-1 4-nitrophenylbenzoate (22) の合成	51

2-8-2	ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験	52
2-8-3	4-chlorophenylbenzoate (24) の合成	52
2-8-4	ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験	53
2-8-5	高温でのアミド化反応モデル実験	53
2-9	活性エステル部位を有する 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) の合成	54
2-10	擬ポリロタキサンを経由した styrene の機械的架橋反応による トポロジカルゲルの合成	55
2-10-1	環状 PSt (13) 存在下での styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) のラジカル共重合およびアミド化反応	55
2-10-2	styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) とのラジカル共重合 および熱処理	56
2-10-3	環状 PSt (12) 存在下での styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) のラジカル共重合および熱処理	57
2-10-4	環状 PSt (13) 存在下での styrene のラジカル重合および熱処理	57
2-11	methyl stearate (27) を用いたアミド化反応モデル実験	58
2-11-1	ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験	58
2-11-2	高温でのアミド化反応モデル実験	58
2-12	擬ポリロタキサンを経由した methyl methacrylate の機械的架橋反応 によるトポロジカルゲルの合成	59
2-12-1	環状 PSt (13) 存在下での methyl methacrylate のラジカル重合 およびアミド化反応	59
2-12-2	環状 PSt (12) 存在下での methyl methacrylate のラジカル重合 および熱処理	60
2-12-3	活性エステル部位を有する 4-chlorophenyl methacrylate (29) の合成	61
2-12-4	環状 PSt (13) 存在下での methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (29) のラジカル共重合およびアミド化反応	62
2-12-5	methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (29) の ラジカル共重合および熱処理	62
2-12-6	環状 PSt (12) 存在下での methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (29) のラジカル共重合および熱処理	63
2-13	溶媒・試薬の精製	64
2-14	使用した装置	66
	スペクトル集	67

第3章 結果と考察 126

3-1	開始剤の調製	127
-----	--------	-----

3-2	停止剤の合成	127
3-3	ヘテロ 2 官能性ポリスチレンの合成	128
3-4	環状ポリスチレンの合成	130
3-5	活性エステルを有するモデル化合物のアミド化反応モデル実験	131
3-6	活性エステル部位を有する phenyl 4-vinylbenzoate (20) の合成	132
3-7	擬ポリロタキサンを経由した styrene の機械的架橋反応による トポロジカルゲルの合成	133
3-8	活性エステルを有するモデル化合物のアミド化反応モデル実験	135
3-9	活性エステル部位を有する 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) の合成	136
3-10	擬ポリロタキサンを経由した styrene の機械的架橋反応による トポロジカルゲルの合成	137
3-11	methyl stearate (27) を用いたアミド化反応モデル実験	146
3-12	擬ポリロタキサンを経由した methyl methacrylate の機械的架橋反応による トポロジカルゲルの合成	147
第 4 章 総括		154
参考文献		157
謝辞		158

第 1 章

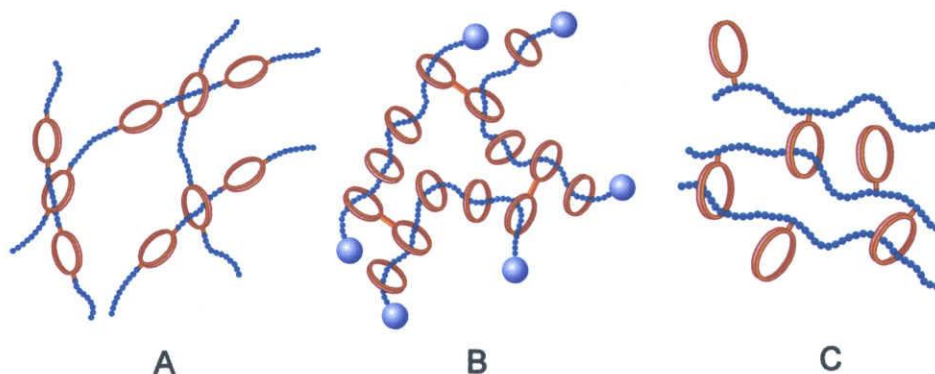
緒 言

緒言

架橋高分子は、高分子鎖同士が化学結合によってお互いが拘束され、3次元的なネットワーク構造を形成しているものである。直鎖状高分子で起こりうる溶媒への溶解性や加熱による融解の性質が失われ、不溶・不融の性質を示す。古くは、フェノールとホルムアルデヒドから得られるフェノール樹脂やメラミンとホルムアルデヒドから得られるメラミン樹脂がよく知られているが、最近では、このような硬い材料に加え、シリコンゴムや高吸水性高分子、あるいは、外部刺激（温度、pH、溶媒組成、磁場）に対して応答を示すスマートゲル（インテリジェントゲル）のような高機能性ソフトマテリアルとして注目を集めている。

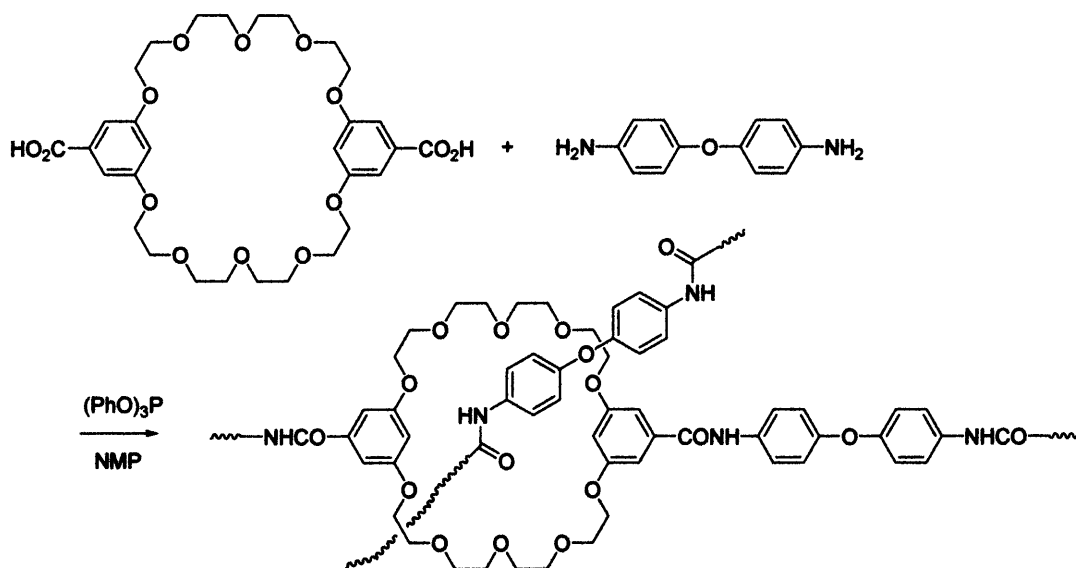
3次元構造を形成するための架橋反応は、化学的架橋と物理的架橋に大別される。化学的架橋は、高分子鎖を共有結合によって結びつけるものであり、通常は、多官能性化合物を重合系に添加し、架橋剤として作用することによって、ネットワーク構造が形成する。一方、物理的架橋の場合、高分子鎖を結びつけているのは、共有結合よりも弱い可逆的な相互作用である。直鎖状高分子鎖の局所的な規則構造、例えば、結晶構造やヘリックス構造あるいは高分子鎖と溶媒との相互作用によってネットワーク構造が形成されている。すなわち、疎水相互作用、イオン相互作用、水素結合あるいは配位相互作用が架橋に関与している。

最近になって、化学的架橋や物理的架橋とは異なる新しい範疇に属する架橋構造が提案された。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、3次元構造が形成されている。このようにして得られた3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。

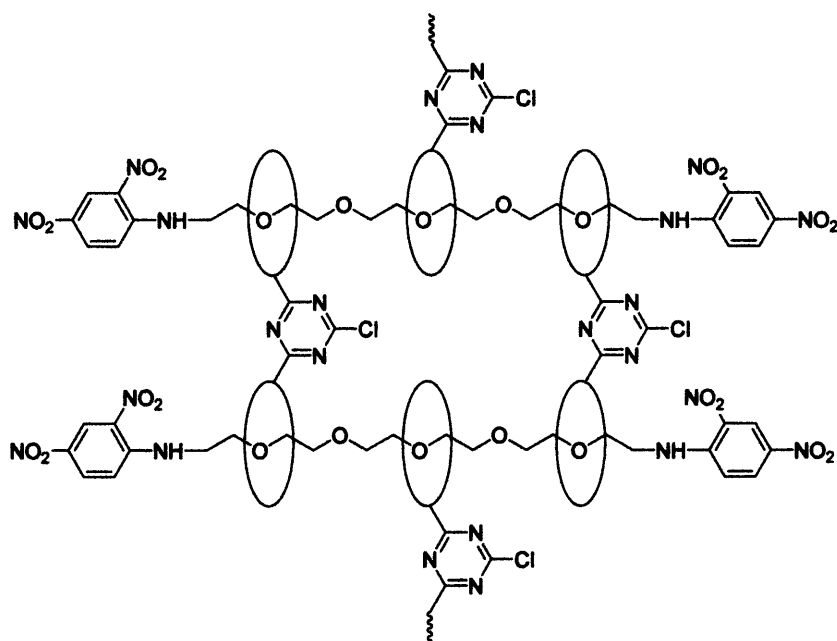


機械的な架橋構造を網目状高分子に導入する手法としては、その架橋構造に応じて、いくつかのやり方が提案されている。タイプAの場合には、糸通し可能な十分な大きさの内孔を有する2官能性モノマーを利用する縮合重合が有効である。例えば、Gibsonらは、32員環ク

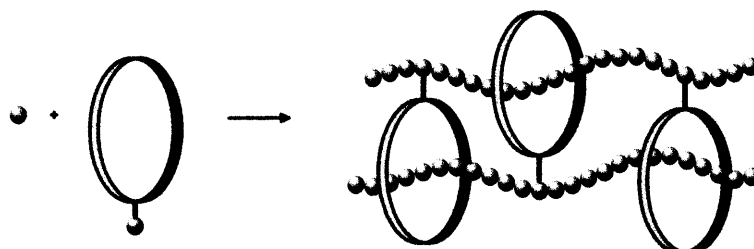
クラウンエーテル部位を有するジカルボン酸と芳香族ジアミンとの重縮合を行った。¹⁾重合中にポリマー鎖セグメントがクラウンエーテル部位を糸通しすることによって、ネットワーク構造が形成される。すなわち、クラウンエーテルを含むジカルボン酸が、結果的には、非結合型の架橋剤として機能していることになる。



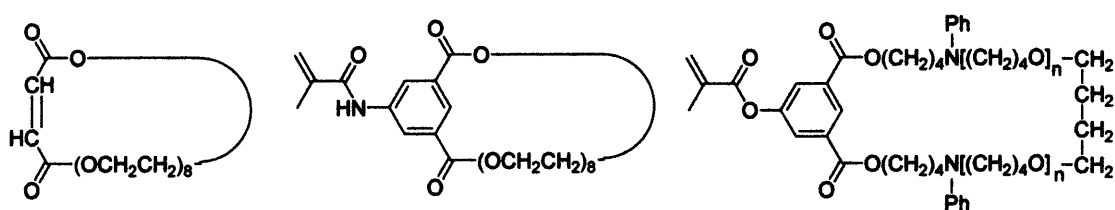
タイプ B の架橋構造については、あらかじめ可溶性のポリロタキサンを調製し、環状部位同士を多官能性試薬で結合することによって得ることができる。伊藤らは、ポリエチレングリコールと α -シクロデキストリンの反応によって生成する擬ポリロタキサンの両末端をジニトロフェニル基のようなサイズの大きい置換基で止めてから、塩化シアヌルと反応させ、ロタキサン鎖同士が 8 の字架橋点によって拘束された 3 次元構造を得た。²⁾



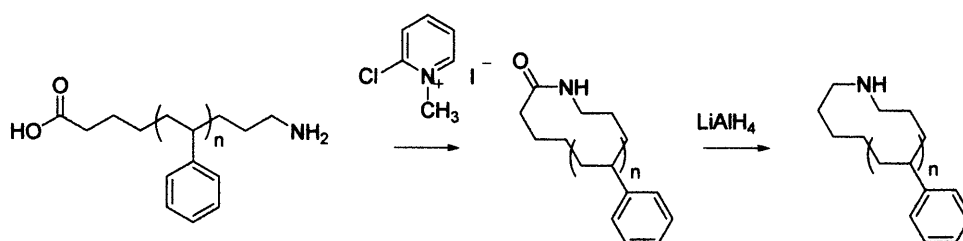
タイプCの架橋構造については、大環状部位と重合性官能基を有する化合物を非結合型架橋剤として利用することで得られる。非結合型架橋剤は、環状ポリマー中に重合性官能基が含まれているので、環状マクロモノマーに相当する。重合成長鎖が環状部位を糸通しすると、結果として機械的な架橋構造が形成されるというものである。このような手法は、いったん環状マクロモノマーを合成すれば、比較的多くのビニルモノマーに応用できるので、移動架橋を有するネットワークポリマーを合成するための一般性の高い手法であると考えられる。



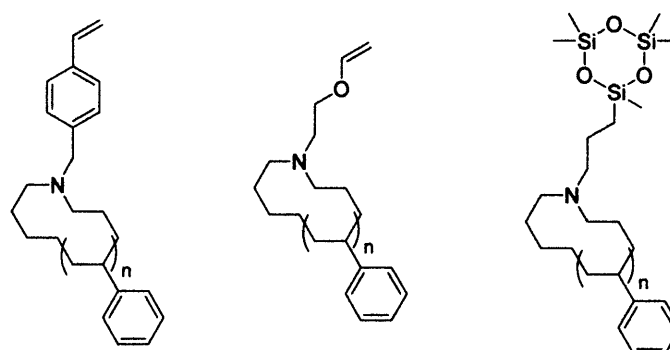
これまでのところ、この方法によって機械的な架橋高分子を合成した報告例は少なく、イスラエルの Zilkha らの研究グループと東京工業大学の手塚らの研究グループが報告しているに過ぎない。Zilkha らは、オリゴエチレングリコールとマレイン酸との1:1縮合によって合成した環状モノマーとスチレンあるいはメタクリル酸メチルとのラジカル共重合によってゲル形成を報告した。^{3,4,5)}さらに、手塚らは環状ポリテトラヒドロフラン中に重合性官能基としてメタクリル基を導入し、メタクリル酸メチルとのラジカル共重合によってゲル形成を観測した。いずれのゲルにおいても大きな膨潤挙動が確認されている。⁶⁾



機械的な結合を形成するための環状部位へ糸通しは、配位相互作用や水素結合などの補助的な相互作用を利用しているわけではないので、糸通しが効率よく起こるためには、環状部位が比較的硬い構造をしている方が有利であると考えられる。そこで、当研究室では、脂肪族ポリエーテルよりも剛直なポリスチレンに着目し、環状ポリスチレンに基づいた環状マクロモノマーを分子設計した。⁷⁻¹⁴⁾その基礎となるのが、アミノ基を含有する環状ポリスチレンである。具体的には、官能性開始剤及び官能性停止剤を用いたスチレンのリビングアニオン重合によって、アミノ基とカルボキシル基を両末端に有するポリスチレンを調製し、高度希釈条件下における分子内アミド化反応によって環化させた後、アミド官能基をヒドリド還元することで、アミノ基を含有する環状ポリスチレンを合成した。

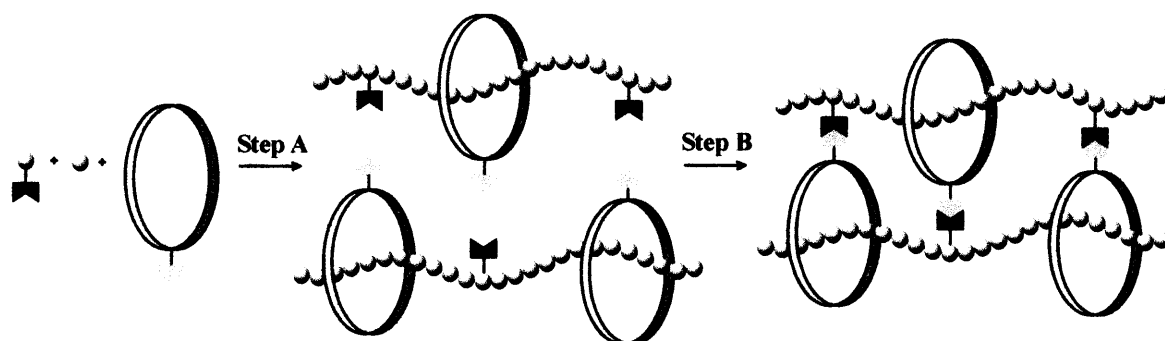


アミノ基含有環状ポリスチレンのアミノ基の求核反応性を利用し、種々の重合性官能基を導入することが可能である。例えば、ビニルベンジルクロリドと反応することによって合成した環状マクロモノマーは共役型のビニルモノマーに分類されるので、アクリル酸 *t* ブチルやスチレンとのラジカル共重合を行うことで、機械的な架橋構造を有するポリアクリル酸 *t* ブチルやポリスチレンを調製することができた。また、クロロメチルビニルエーテルと反応させる型ビニルモノマーである酢酸ビニルとの共重合によって、機械的に架橋されたポリ酢酸ビニルが得られた。また、得られた架橋ポリマーは、容易に、ヒドロゲルであるポリビニルアルコールへ誘導することが可能である。さらに、アミノ基含有ポリスチレンとアリルブロミドとの縮合を行い、アリル基を導入してから、ペンタメチルシクロトリシロキサンとのヒドロシリル化反応を行うことで、シクロトリシロキサンを重合性官能基として有する環状マクロモノマーを調製した。この環状マクロモノマーとヘキサメチルシクロトリシロキサン (D_3) あるいはオクタメチルシクロテトラシロキサン (D_4) とのアニオン共重合を行うことで、機械的な架橋反応によって形成されたポリジメチルシロキサンが得られた。

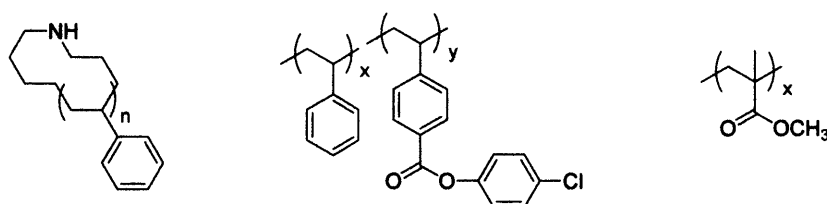


環状マクロモノマーを非結合型の架橋剤として利用する手法は、重合性官能基を有するマクロモノマーを調製できれば、種々のビニルモノマーの架橋が可能になるという点で一般性の高い手法であるが、反応の進行に伴って糸通しが起こり、結果として生じた架橋ポリマーは反応系から析出してくる。したがって、成型性や架橋密度の制御といった観点からは、優れたものではない。このような欠点を補う新しい架橋手法として、擬ポリロタキサンを経由する経路を考案した。すなわち、重合性官能基を持たない環状分子の存在下でビニルモノマ

一の重合を高濃度で行い、いったん、擬ポリロタキサンを形成させてから、環状部位と幹高分子鎖との間で共有結合を形成して機械的な架橋構造を形成する経路を考案した。

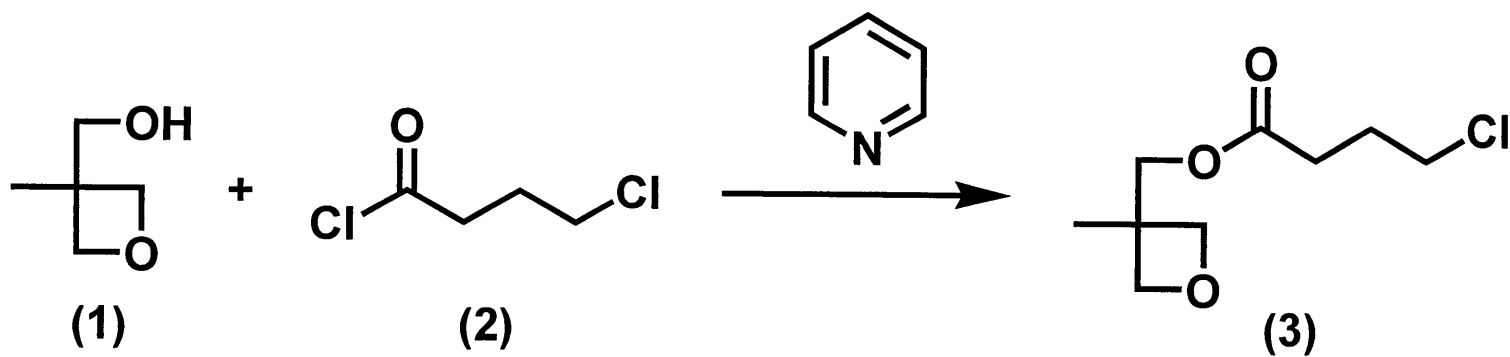


そのような機械的な架橋形成反応を可能とするような化学反応としてアミンとエステルとの間のアミド化反応に着目した。すなわち、エステル部位を有するビニルモノマーのラジカル重合をアミノ基を含む環状ポリスチレン存在下で行い (Step A)、その後の熱処理によるアミド化反応 (Step B) で機械的な架橋反応が進行することが期待される。このような場合、架橋反応として熱反応を利用しているため、加熱温度や加熱時間を調整することによって、架橋密度をコントロールすることが可能になる。すなわち、ひとつのプレポリマーから、さまざまな膨潤特性を有するゲルを調製することができる。本研究では、アミノ基を含有する環状ポリスチレンとクロロフェニルエステル部位を有するポリスチレン誘導体およびポリメタクリル酸メチルの系における擬ポリロタキサンの形成とその熱重合による機械的架橋化反応に関する検討を行った。

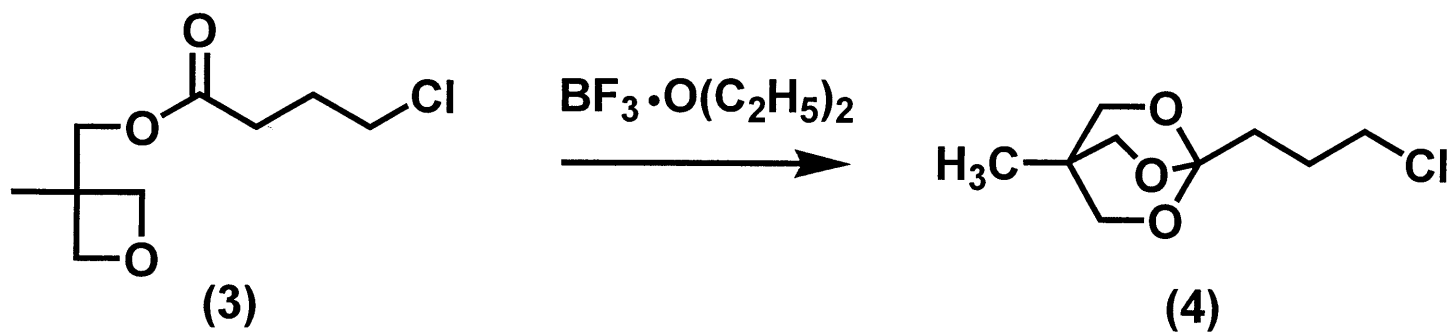


第 2 章

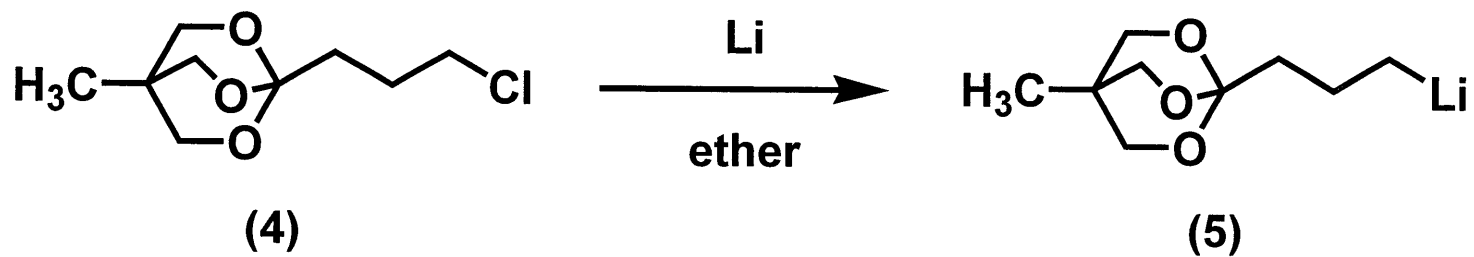
実験項



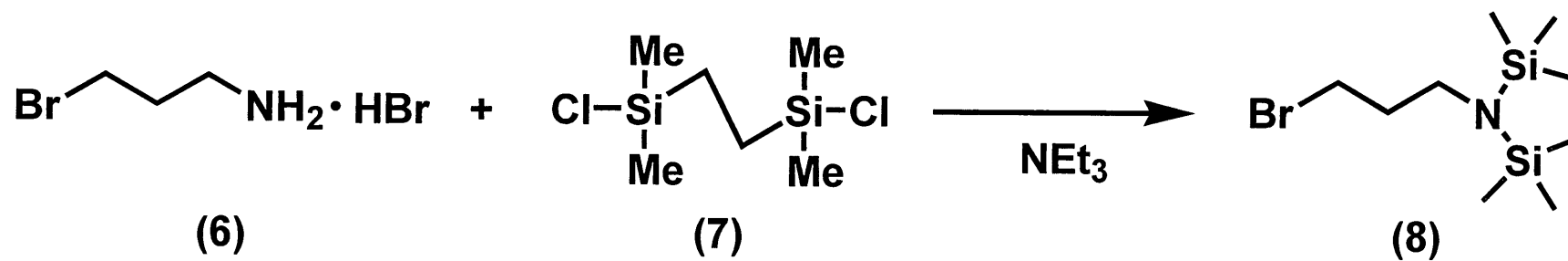
Scheme 1



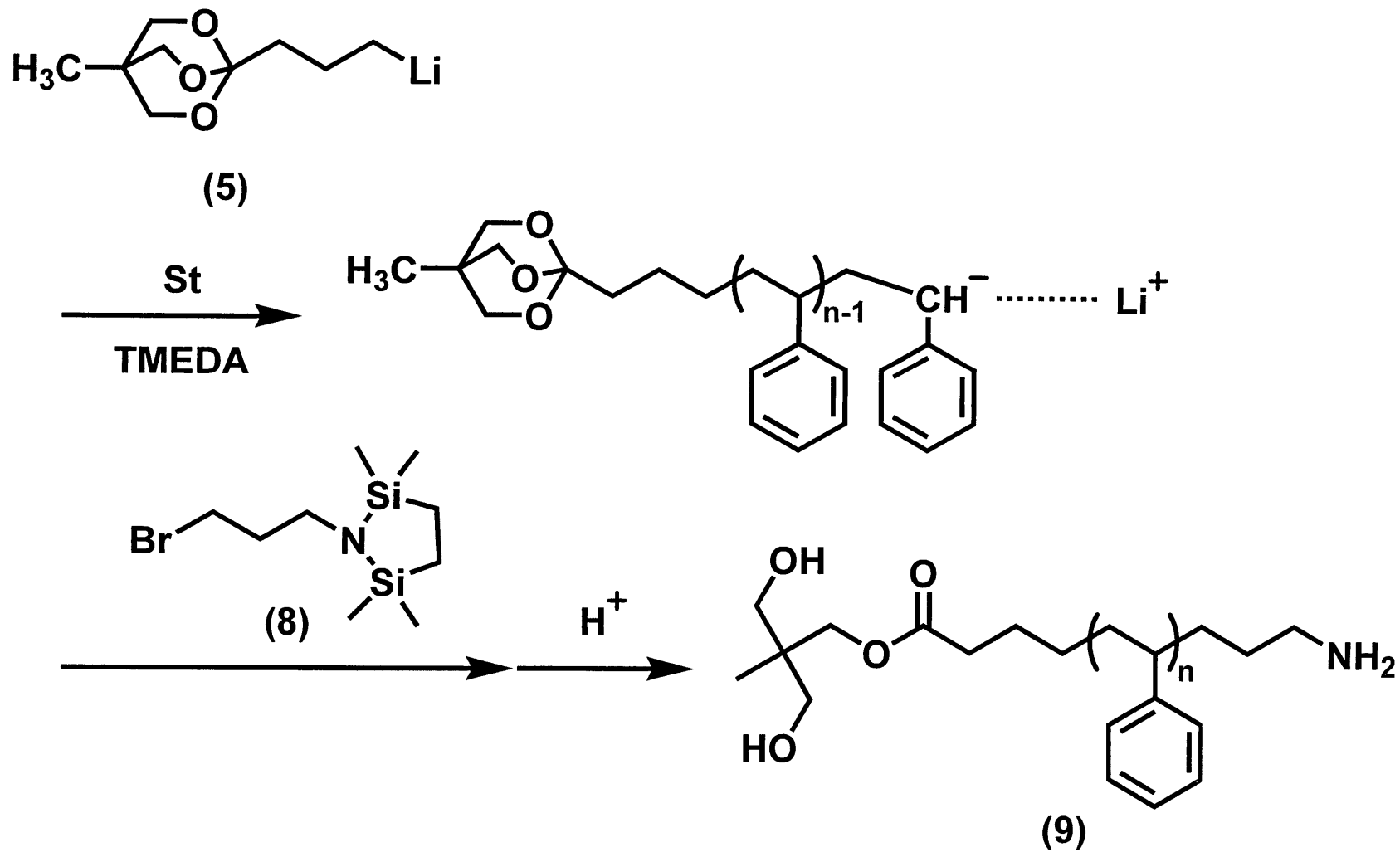
Scheme 2



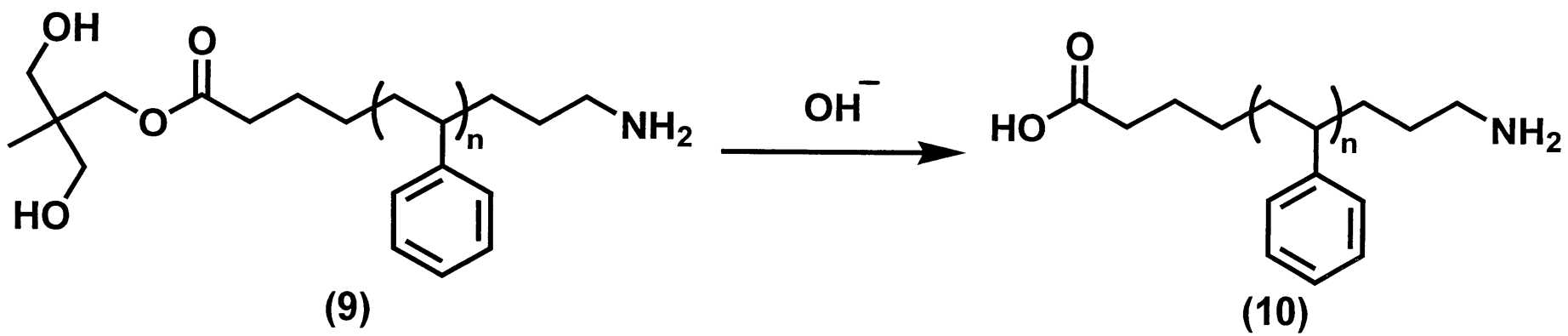
Scheme 3



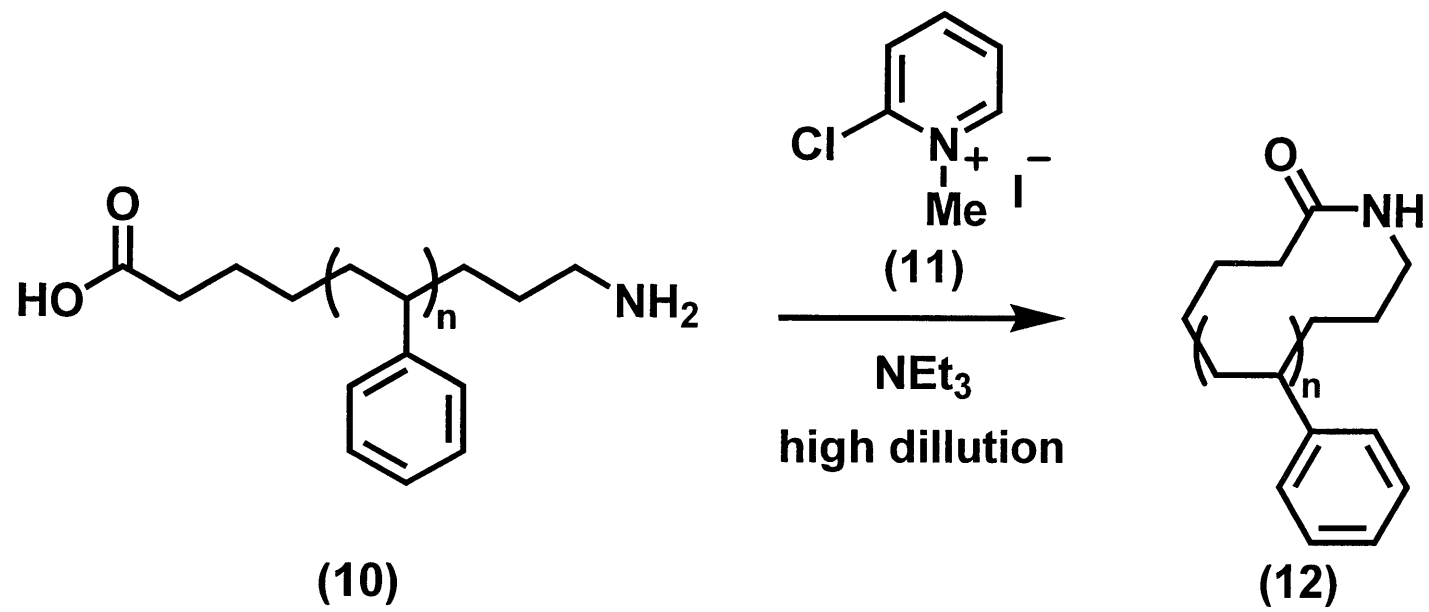
Scheme 4



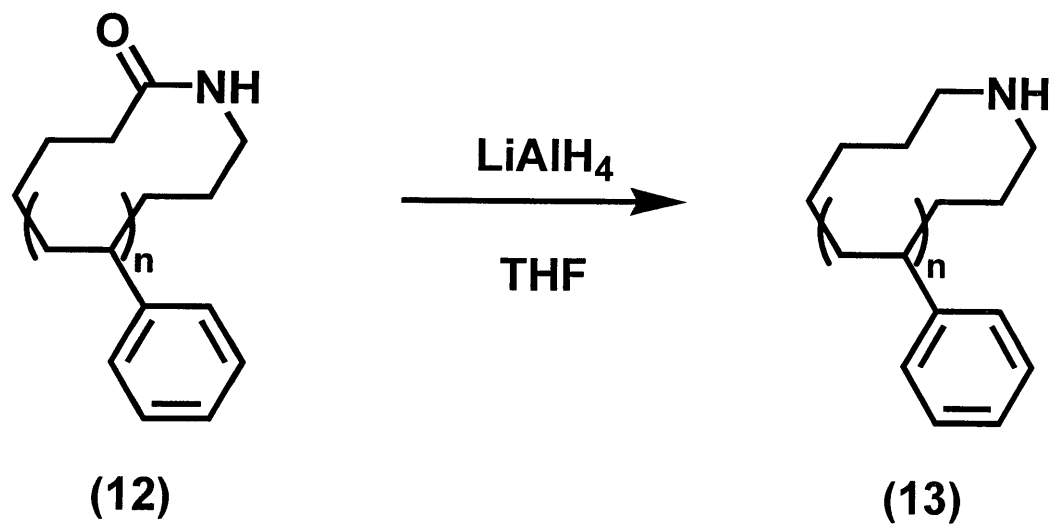
Scheme 5



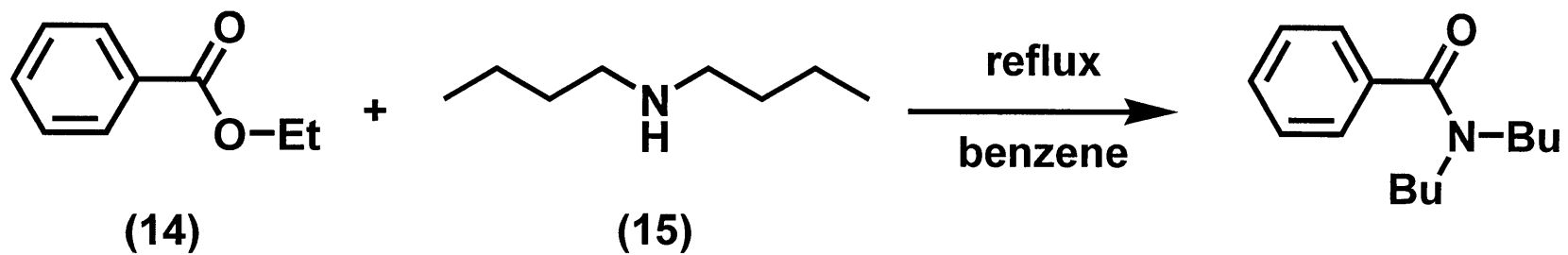
Scheme 6



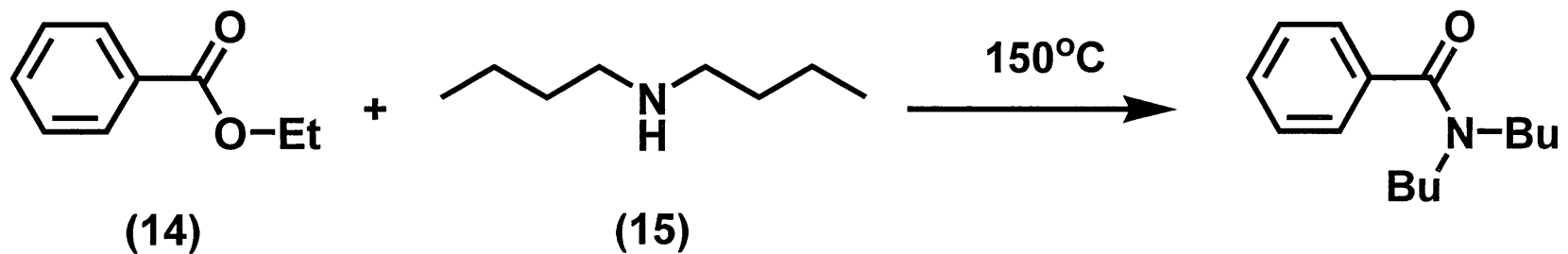
Scheme 7



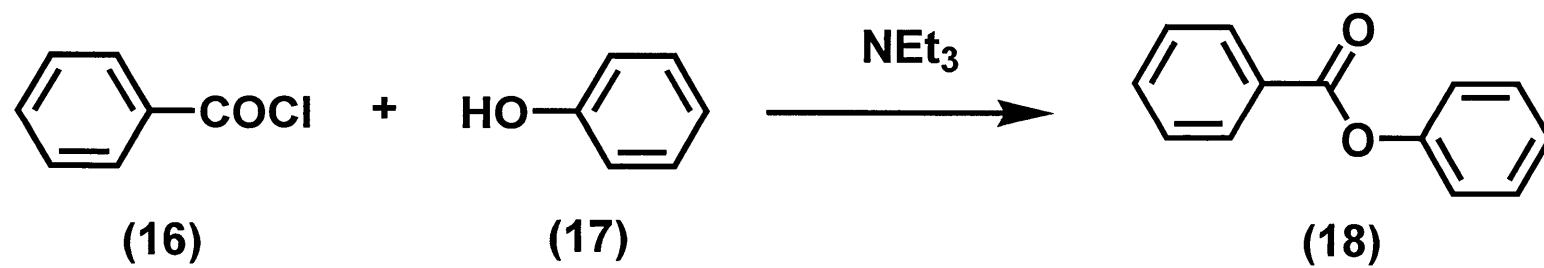
Scheme 8



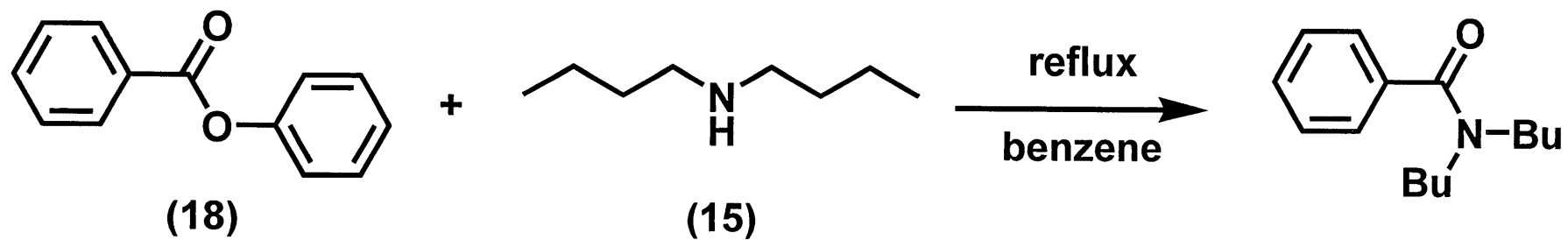
Scheme 9



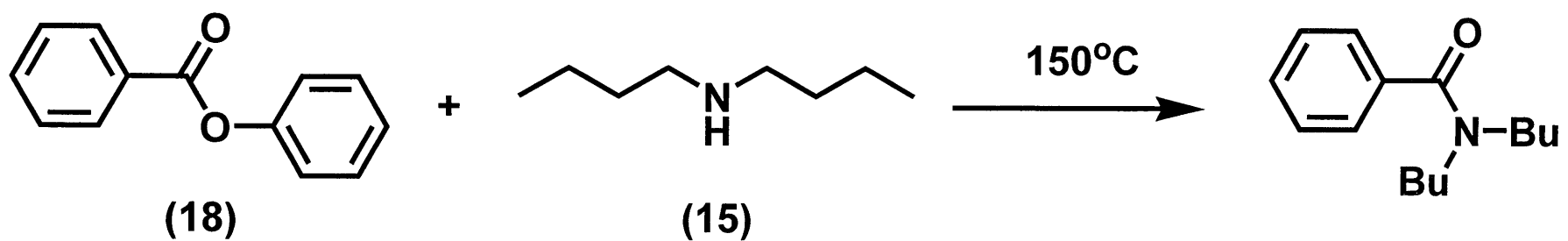
Scheme 10



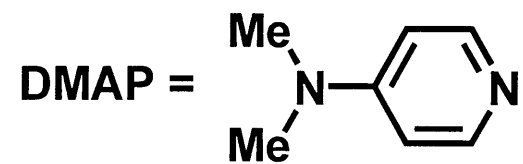
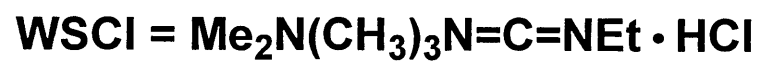
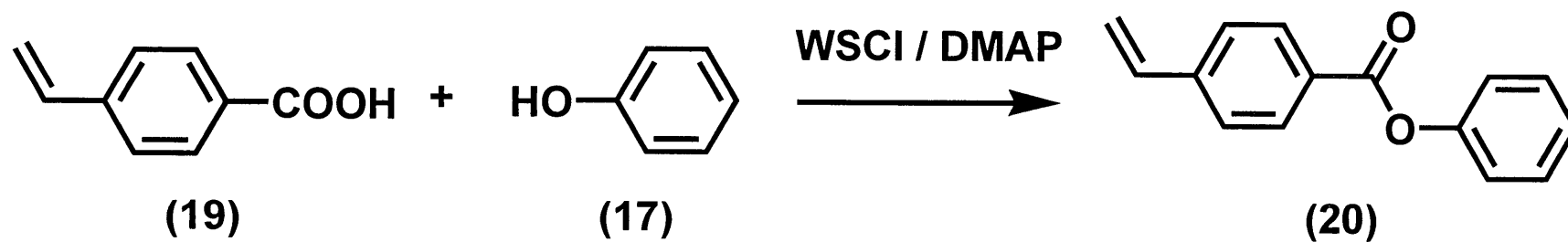
Scheme 11



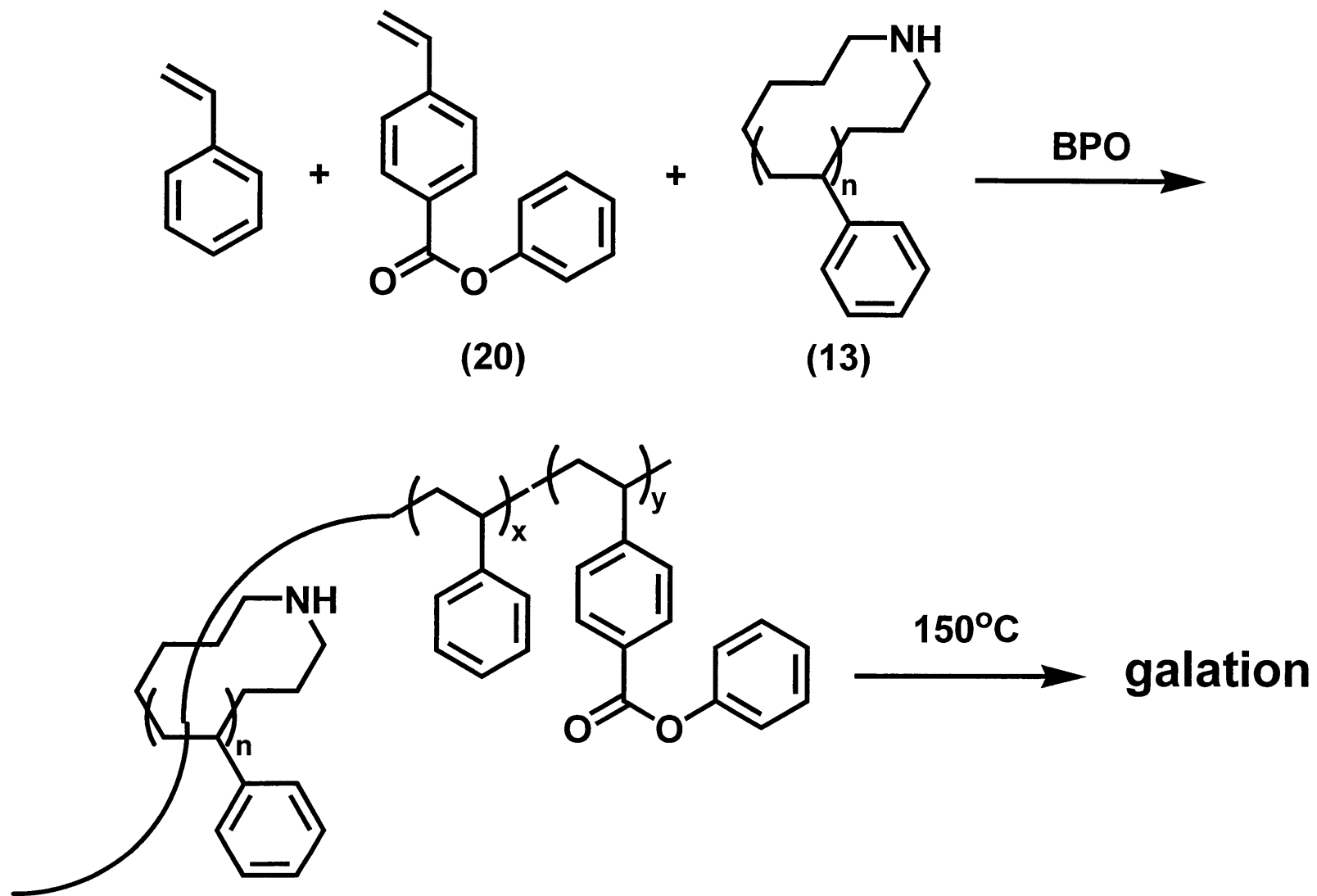
Scheme 12



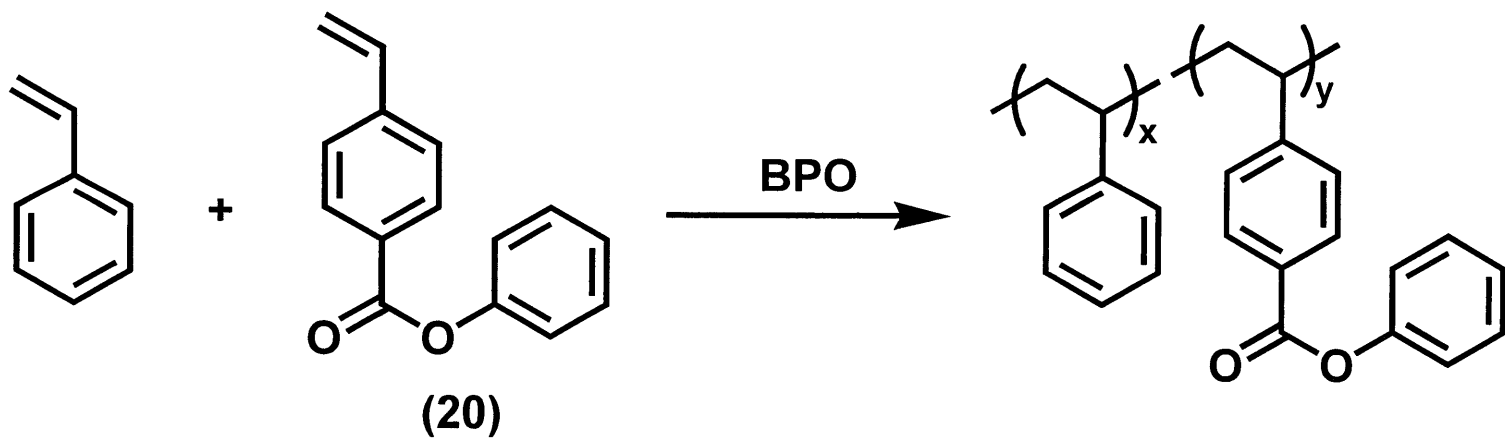
Scheme 13



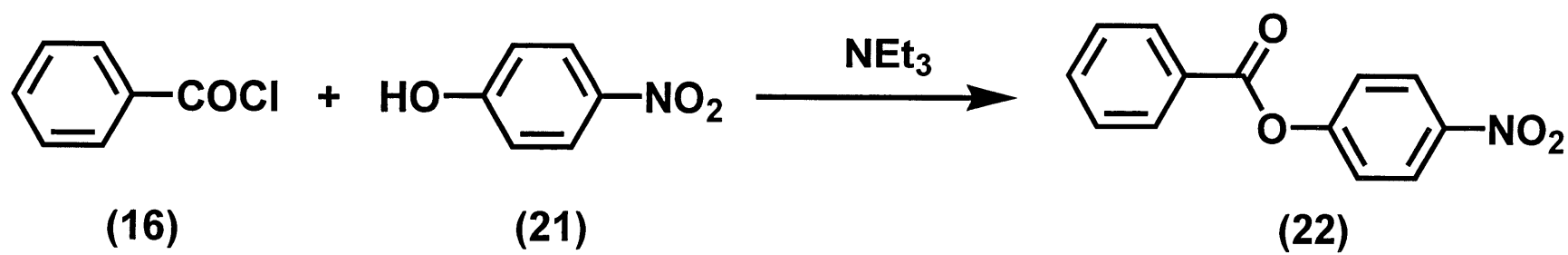
Scheme 14



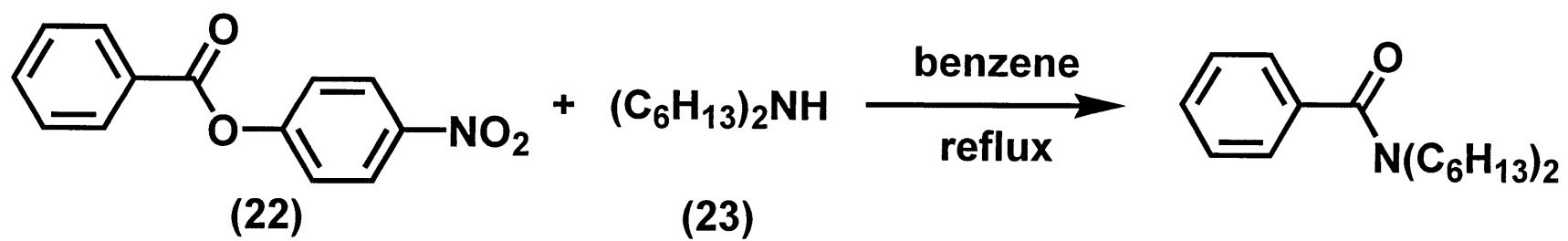
Scheme 15



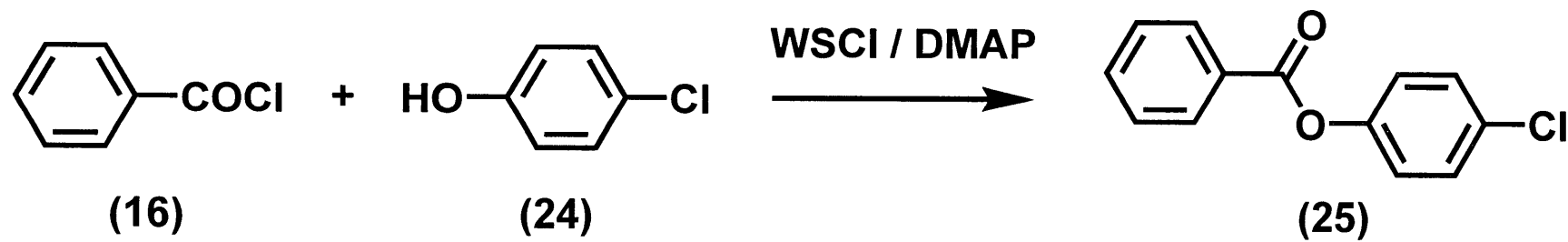
Scheme 16



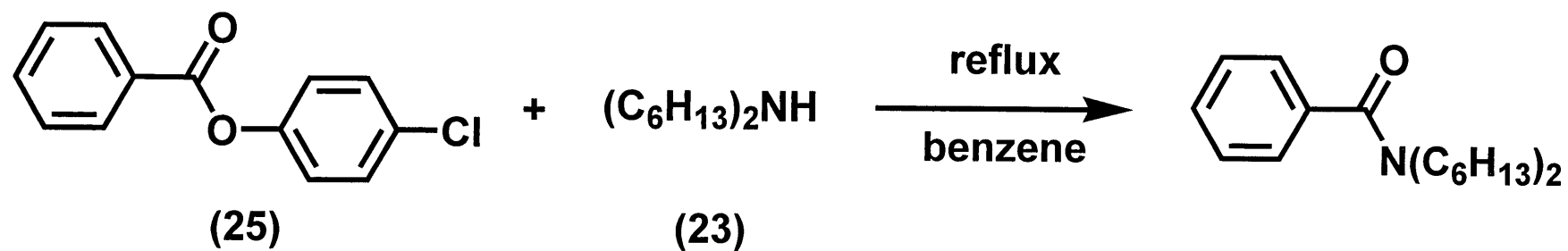
Scheme 17



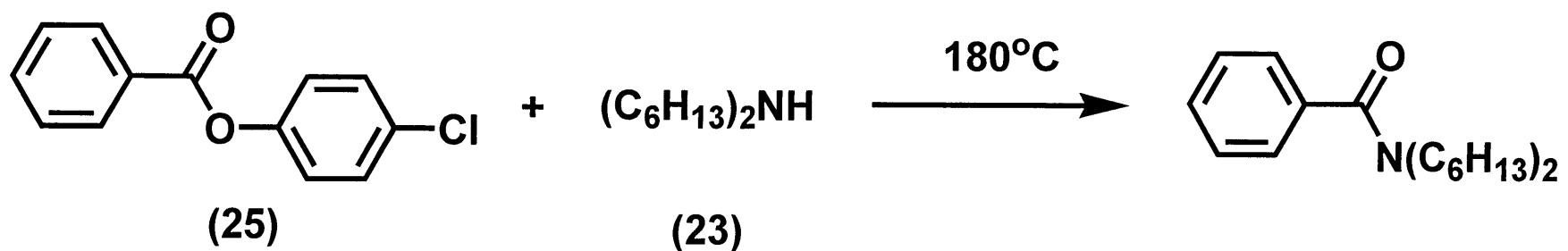
Scheme 18



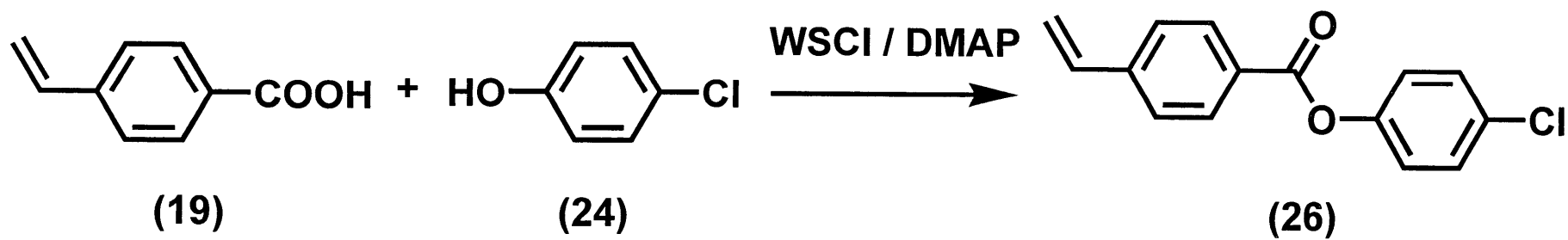
Scheme 19



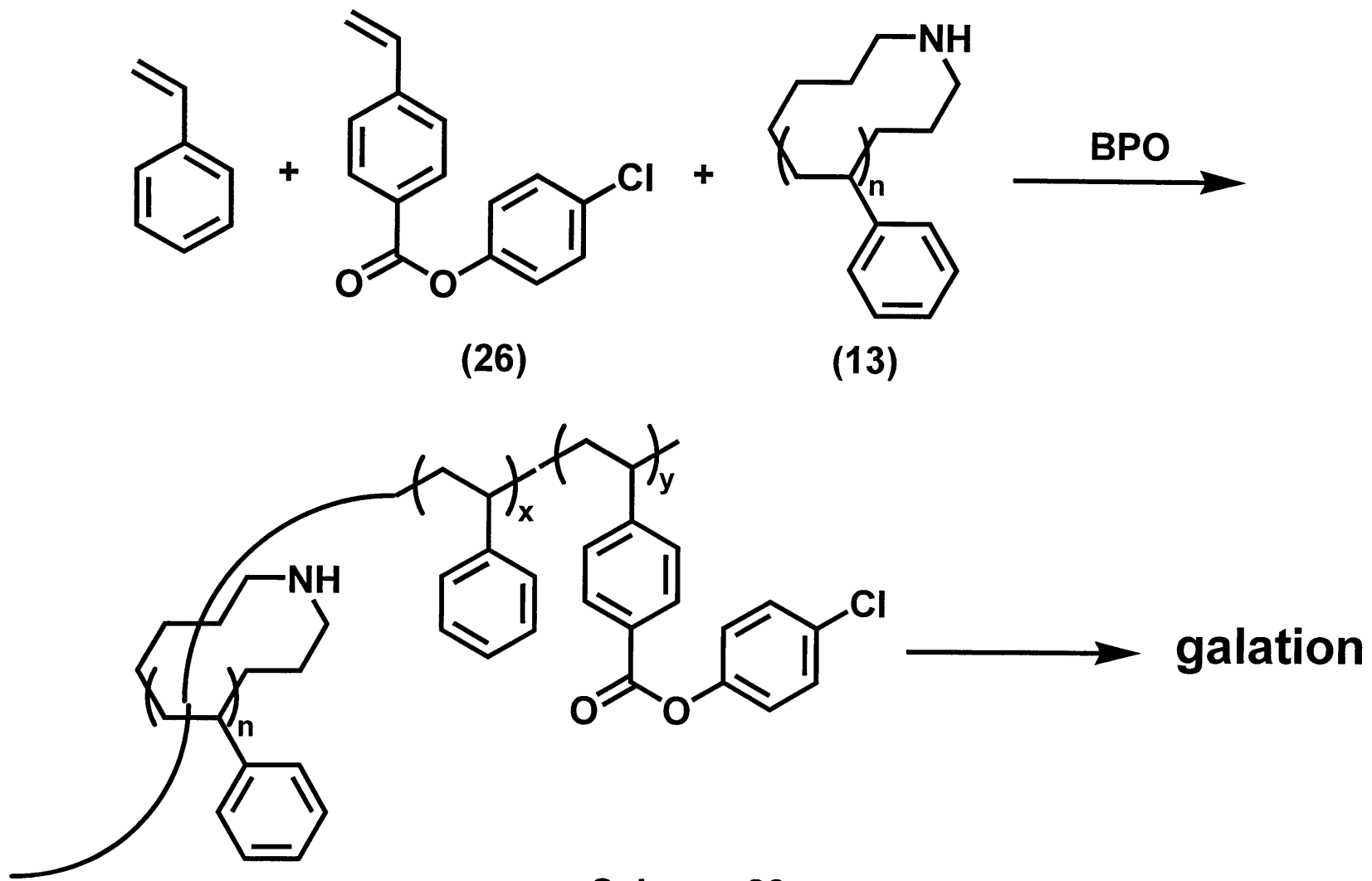
Scheme 20

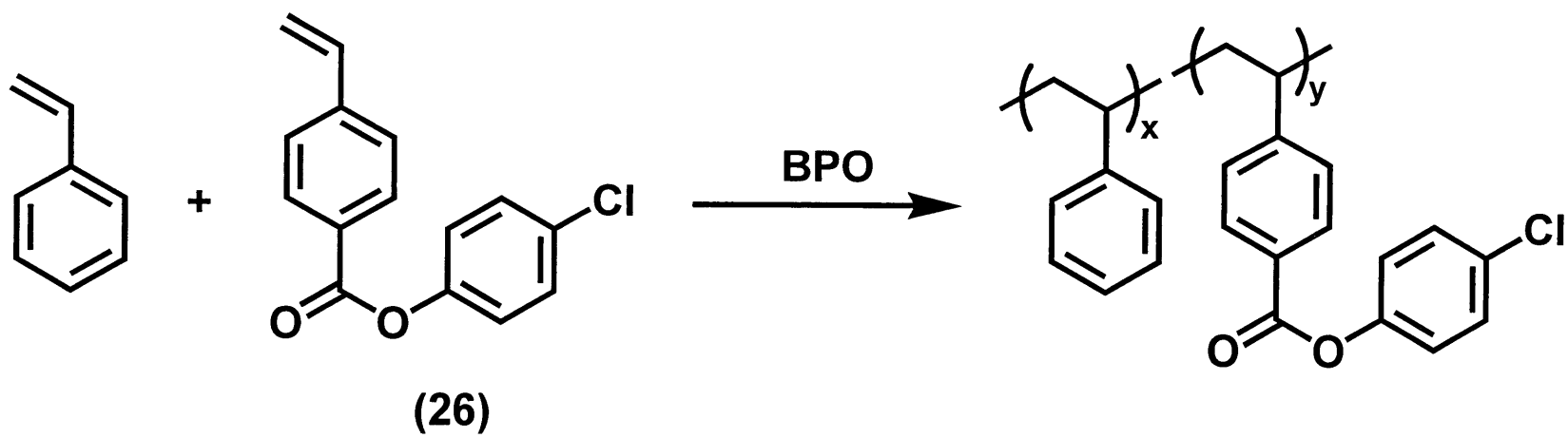


Scheme 21

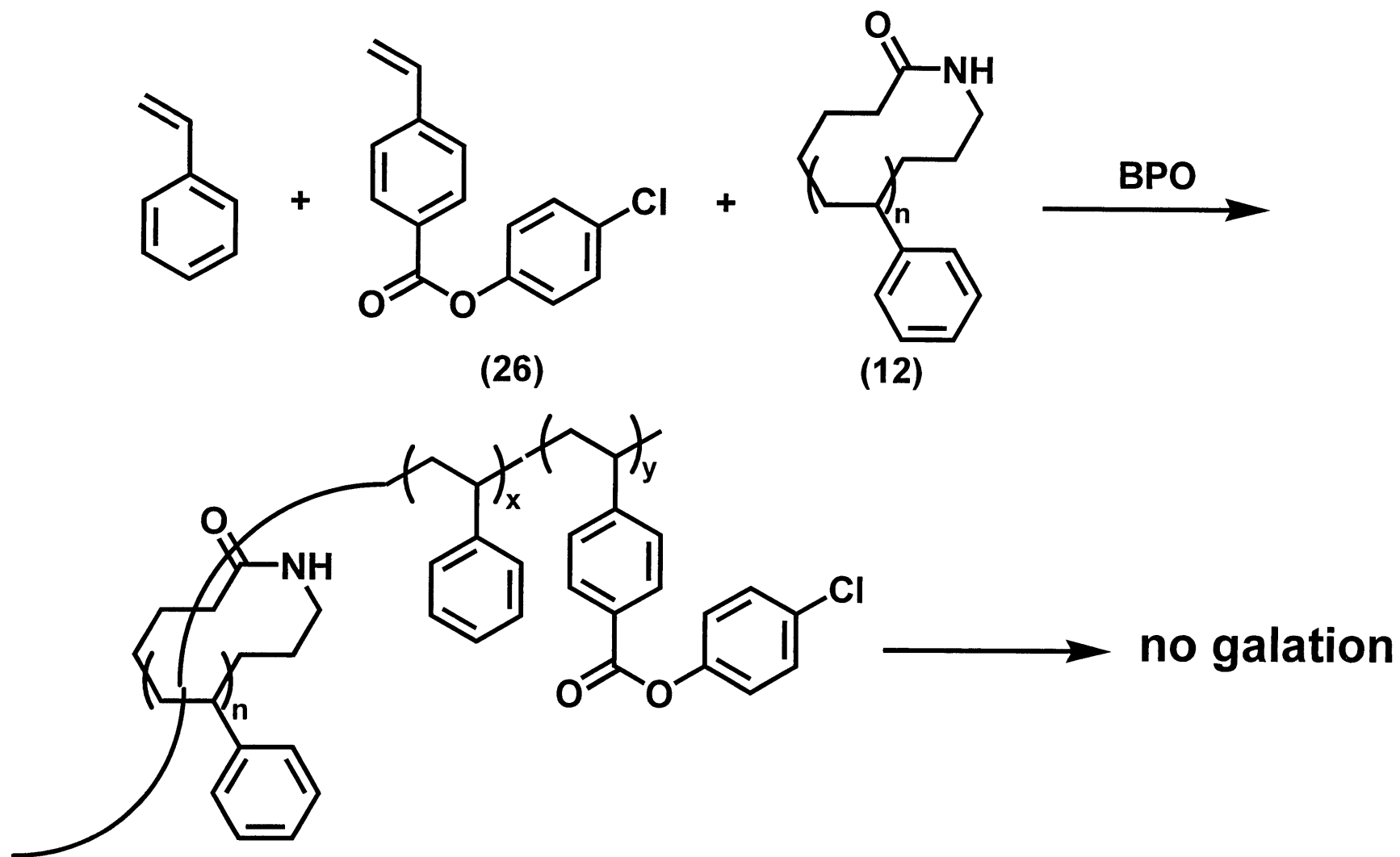


Scheme 22

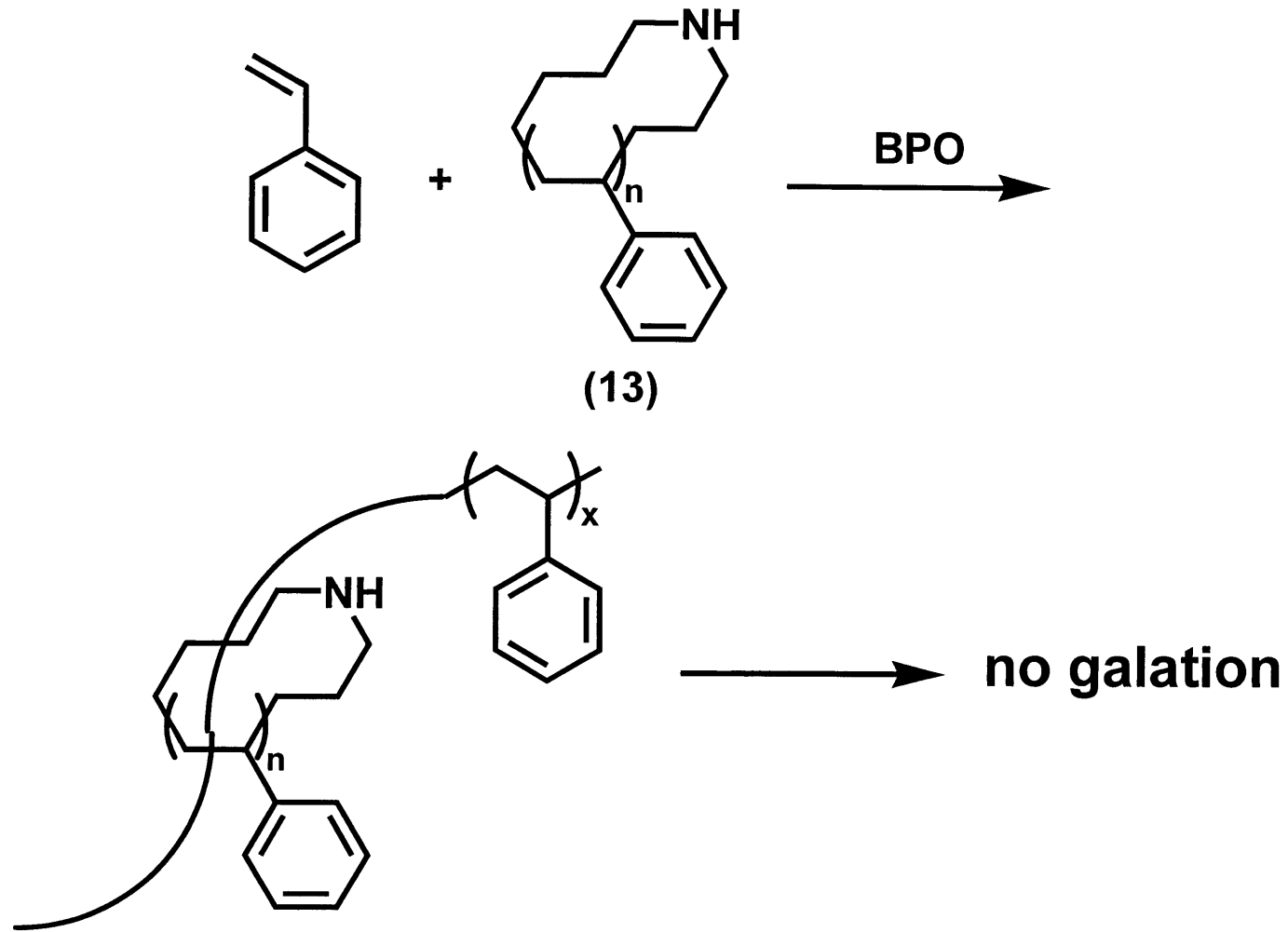




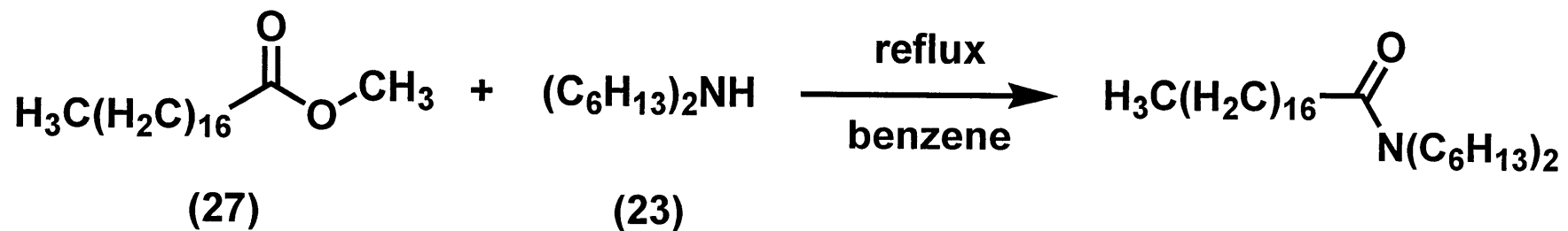
Scheme 24



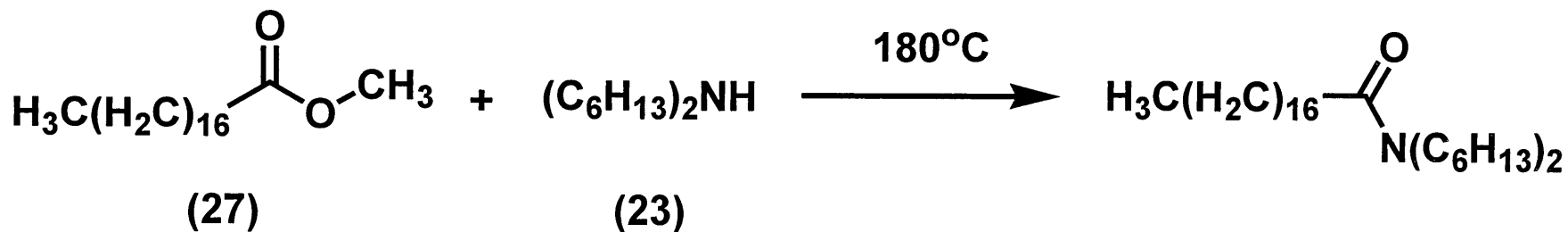
Scheme 25



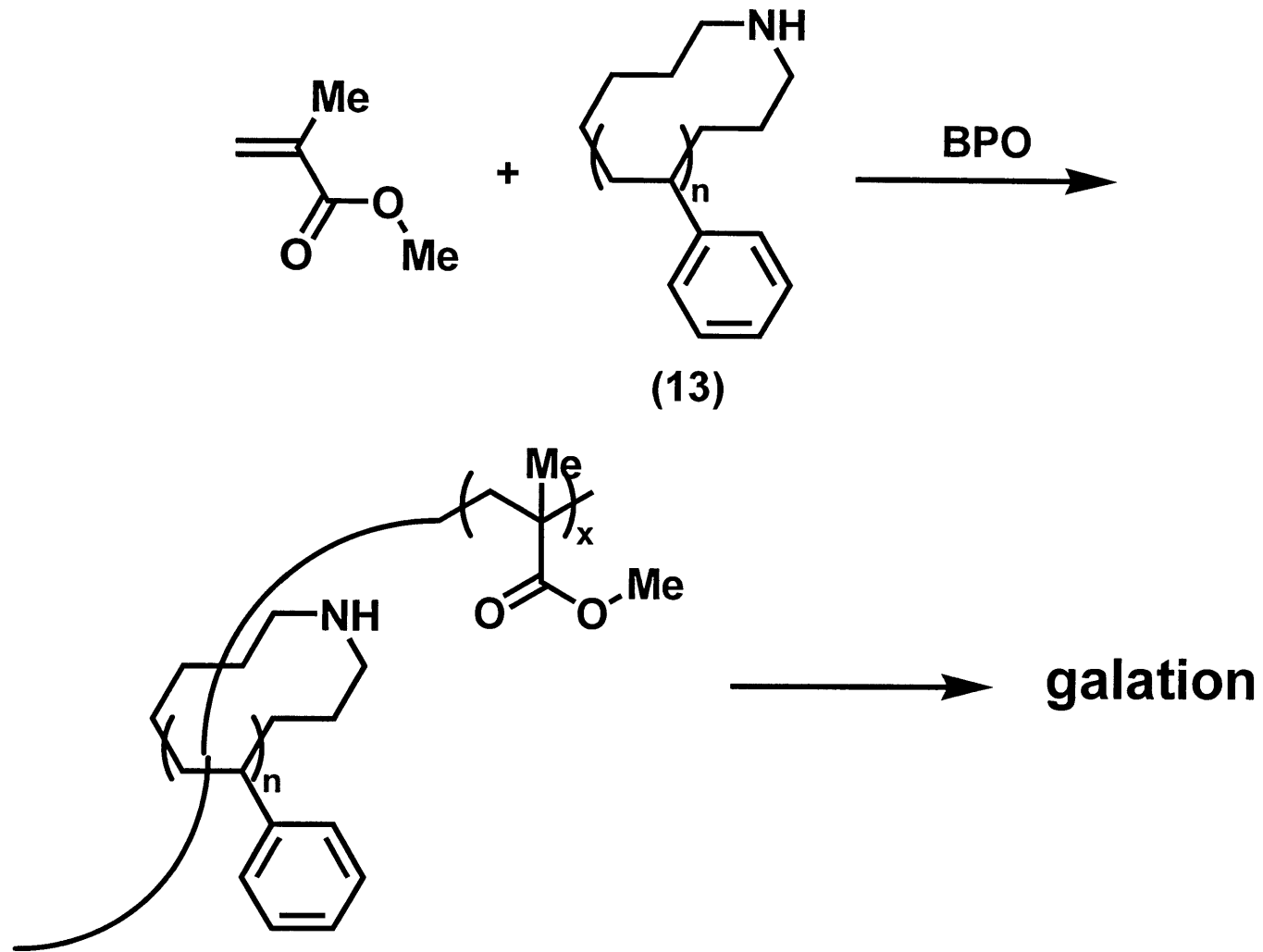
Scheme 26



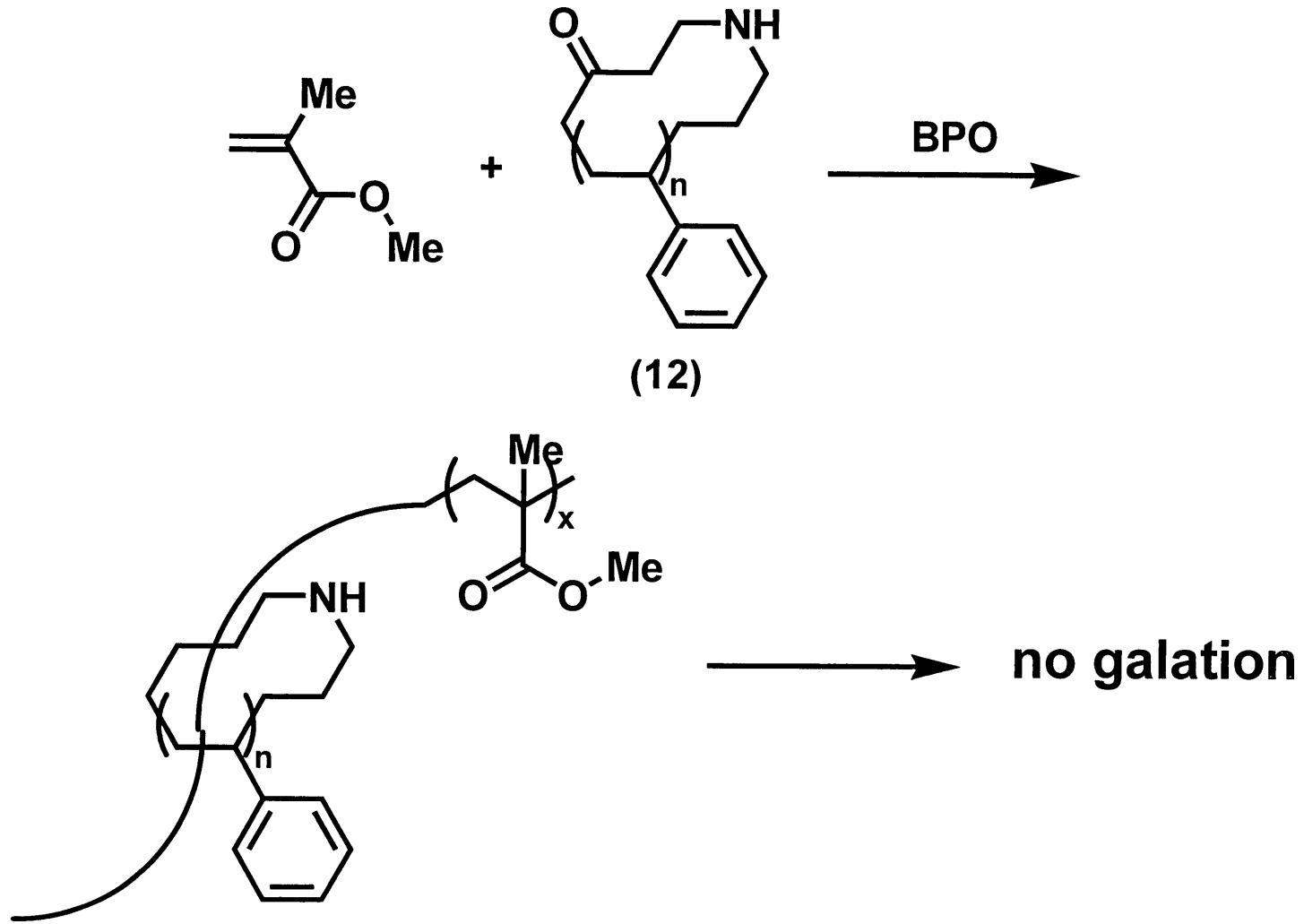
Scheme 27



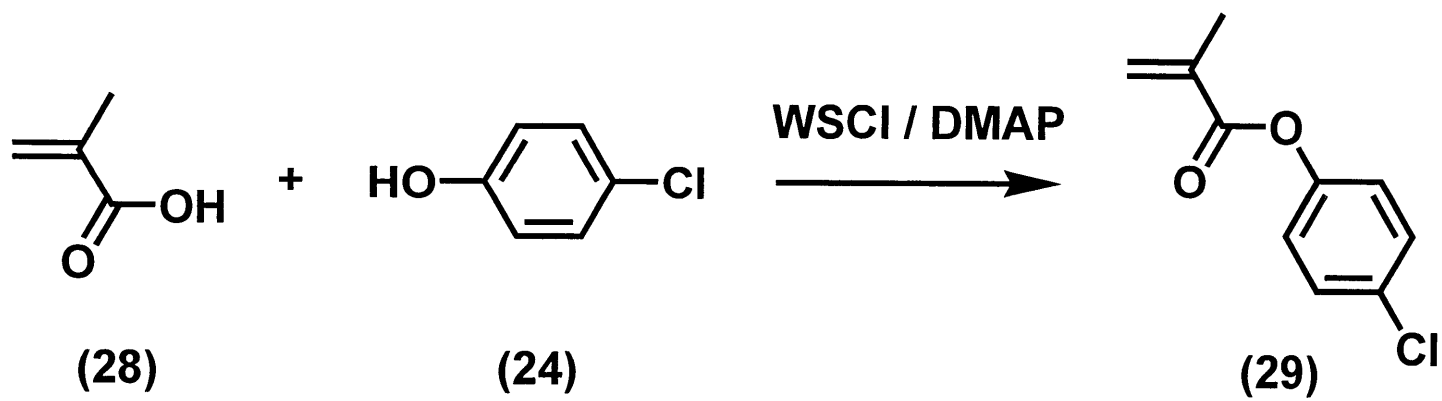
Scheme 28



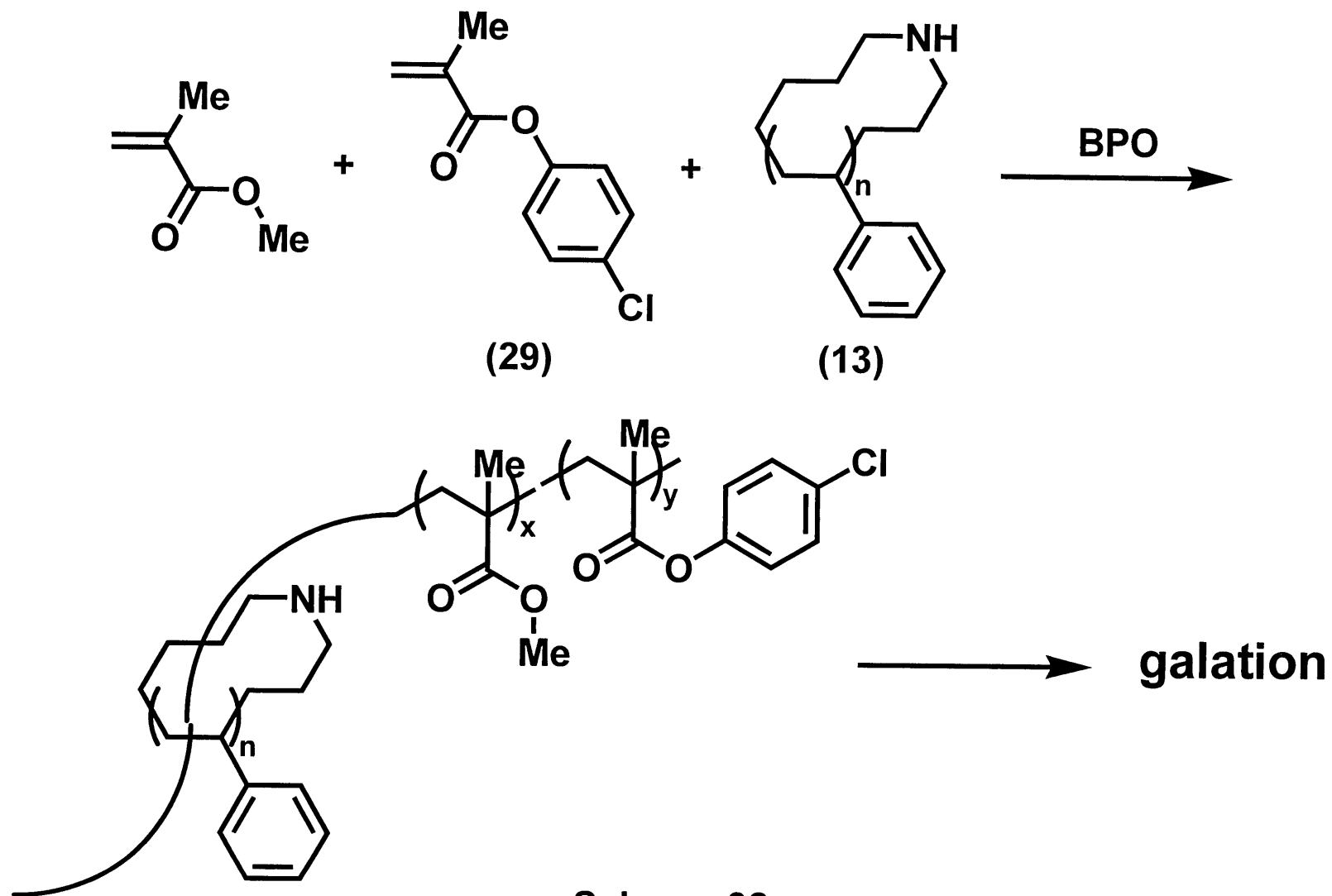
Scheme 29



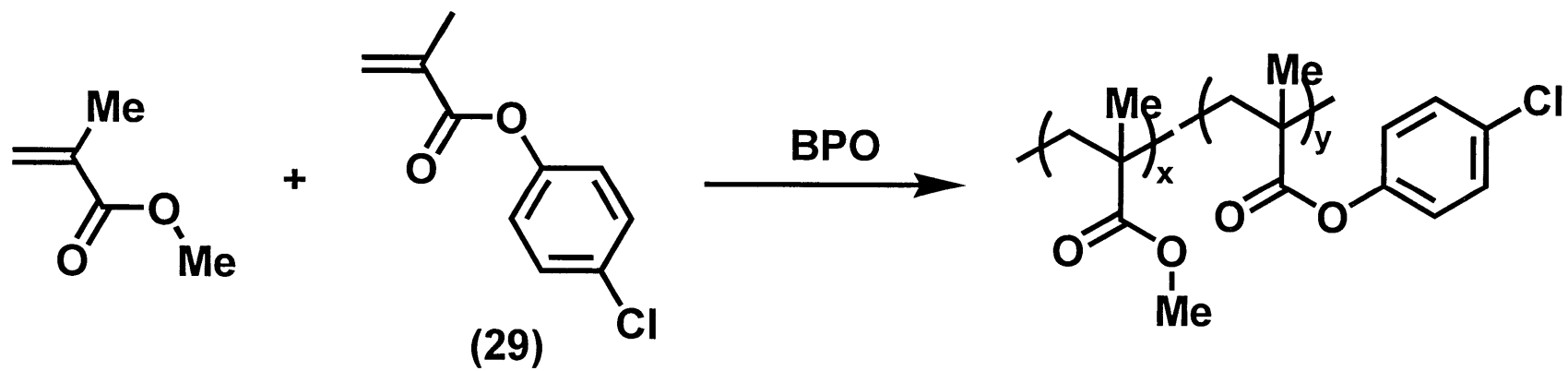
Scheme 30



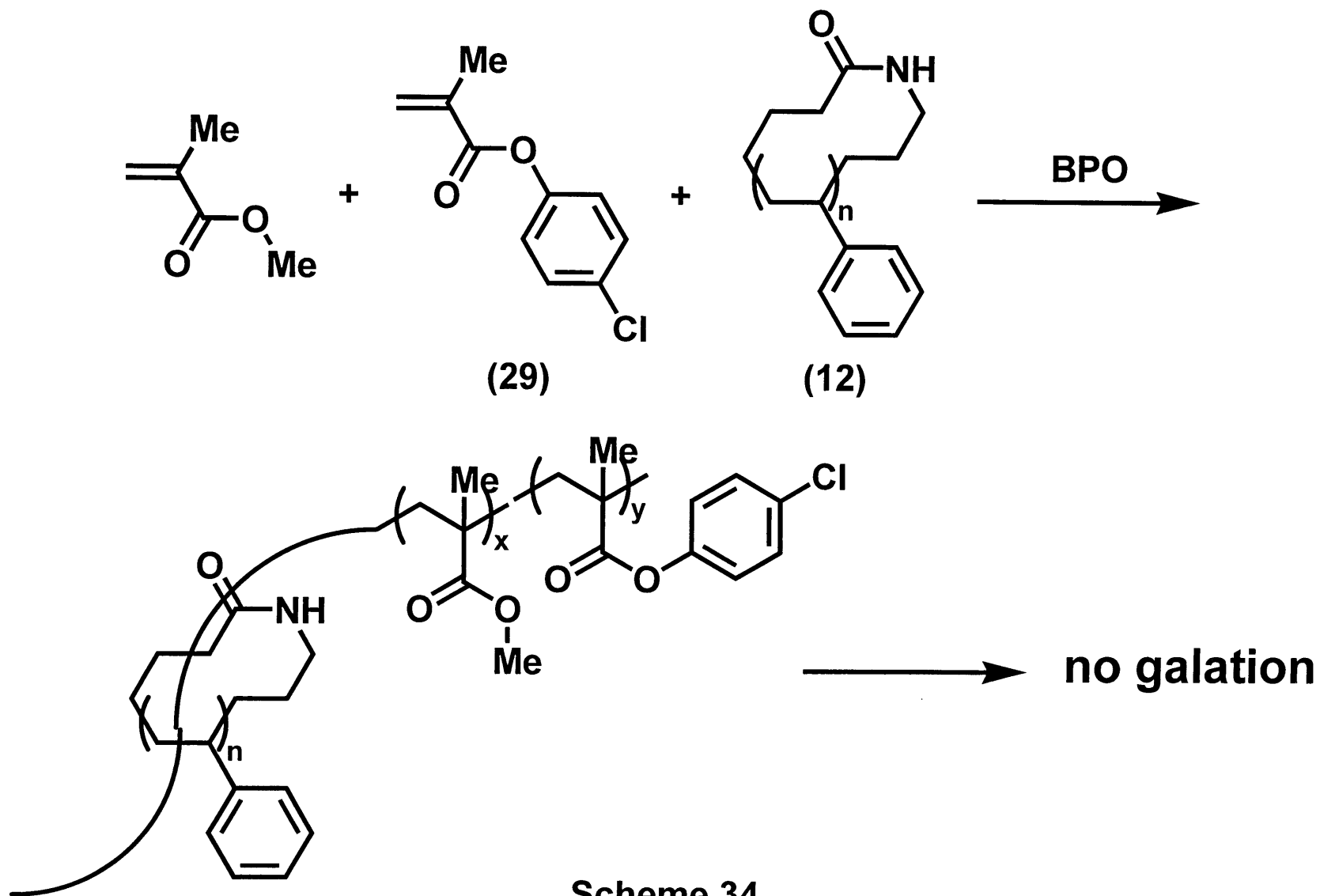
Scheme 31



Scheme 32



Scheme 33



Scheme 34

2-1 開始剤の合成

2-1-1 4-chlorobutanoate ester of 3-methyl-3-hydroxymethyl oxetane (3) の合成¹⁵⁾ (Scheme 1)

滴下ロート、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 500 mL ナスフラスコに 3-methyl-3-hydroxymethyl oxetane (1) 50.3 g (492 mmol)、pyridine 38.9 g、精製塩化メチレン 160 mL を加え窒素置換し、0°C に冷却した。そこに 4-chlorobutanone (2) 69.4 g (492 mmol) を 1 時間かけて滴下し、5 時間攪拌した。反応後、希塩酸で 1 回、蒸留水で 5 回洗浄後、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去して無色粘性液体 (3) を得た。

Yield 87.1 g (85%)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 1)

4.52 (d, *J* = 5.94 Hz, 2H)

4.40 (d, *J* = 5.94 Hz, 2H)

4.19 (s, 2H)

3.62 (t, *J* = 6.27 Hz, 2H)

2.56 (m, 2H)

2.12 (m, 2H)

1.34 (s, 3H)

IR (NaCl) cm⁻¹ (Fig. 2)

2922 (ν_{C-H}) 2836 (ν_{C-H}) 1702 (ν_{C=O}) 1284 (ν_{C-O-C})

2-1-2 1-(3-chloropropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (4) の合成¹⁵⁾ (Scheme 2)

滴下ロート、マグネチックスターラーを備え付けた 500 mL 三口フラスコを真空ポンプで減圧下にした後、ヒートガンで反応容器内を系内乾燥し窒素気流下にした。4-chlorobutanoate ester of 3-methyl-3-hydroxymethyl oxetane (3) 87.1 g (421 mmol)、精製塩化メチレン 170 mL を加え、-15°C に冷却した。そこに 47%三フッ化ホウ素エーテル錯体 14.9 g (105 mmol) を 1 時間かけて滴下し、室温で 12 時間攪拌した。反応後、トリエチルアミン 42.6 g (421 mmol) を滴下し、溶媒を留去した。そこにジエチルエーテルを加え析出したトリエチルアミン塩を吸引ろ過によってろ別した後、ジエチルエーテルを留去し、減圧蒸留を行った。得られた無色粘性液体をヘキサンによって再結晶し、低温室 (4°C) でろ過し白色板状結晶を得た。それを再度減圧蒸留することにより精製し、無色粘性液体として (4) を得た。

Yield 39.7 g (46%)

bp 98-100°C (2 mmHg)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 3)

3.88 (s, 6H)

3.56 (d, *J* = 6.26 Hz, 2H)

1.93 (m, 2H)

1.82 (m, 2H)

0.80 (s, 3H)

2-1-3 1-(3-lithiopropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (5) の合成 (Scheme 3)

マグネチックスターラー、セラムキャップを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコを真空ポンプにより減圧下にした後、ヒートガンで反応容器内を加熱乾燥窒素置換する操作を数回行い、系内の湿気を除き、その後窒素気流下にした。そこに精製エーテル 20 mL をキャヌラー移動させ、リチウム片 0.54 g (77.8 mmol) を加え、-30°C に冷却した。その後、1-(3-chloropropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (4) 1.29 g (6.24 mmol) を加え、24 時間攪拌し、白色懸濁液として (5) のエーテル溶液を得た。

2-2 停止剤の合成

2-2-1 2,2,5,5-tetramethyl-1-(3-bromopropyl)-1-aza-2,5-disilacyclopentane (8) の合成¹⁶⁾

(Scheme 4)

ジムロート冷却器、滴下ロート、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 3-bromopropylamine・hydrobromide (6) 23.5 g (107 mmol)、精製塩化メチレン 50 mL、精製トリエチルアミン 50 mL (359 mmol)を加えた。窒素置換を行い、-15°C に冷却した後、1,2-bis(chlorodimethylsilyl)ethane (7) 23.1 g (107 mmol) を精製塩化メチレン 50 mL に溶解させ滴下した。滴下終了後、室温でさらに 3 時間攪拌を続けた。反応終了後、塩化メチレンを減圧留去し、ヘキサンを加えて析出したトリエチルアミン塩酸塩を吸引ろ過により除去した。そのろ液を 5%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。溶媒を減圧留去することによって得られた液体を減圧乾燥により精製することにより無色透明液体 (8) を得た。

Yield 18.6 g (62%)

bp 92°C (1mmHg)

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 4)

3.40 (t, *J* = 6.44 Hz, 2H)

2.93 (t, *J* = 6.93 Hz, 2H)

0.69 (s, 4H)

0.06 (s, 12H)

2-3 ヘテロ 2 官能性ポリスチレンの合成

2-3-1 α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (**9**) の合成⁸⁾ (Scheme 5)

マグネチックスターラー、セラムキャップを備え付けた 300 mL 丸型ナスフラスコを真空ポンプで減圧下にした後、ヒートガンで反応容器内を加熱乾燥窒素置換する操作を数回行い、系内の湿気を除き、その後窒素気流下にした。そこに精製ベンゼン 100 mL、tetramethyl ethylenediamine (TMEDA) 0.47 g (4.04 mmol)、精製 styrene 8.00 g (76.8 mmol) を加え、-15°C に冷却した後、開始剤 1-(3-lithiopropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (**5**) のジエチルエーテル懸濁液をキャヌラーにより加えると、系内の溶液はスチリルアニオンの生成を示す赤色に変化した。その後、室温で 2 時間攪拌を続け、再び-15°C に冷却し、停止剤 2,2,5,5-tetramethyl-1-(3-bromopropyl)-1-aza-2,5-disilacyclopentane (**8**) 2.18 g (7.78 mmol) をエアタイトシリンジを用いて滴下した。溶液の赤色は消滅し、そのまま 4 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去した後、THF 100 mL に溶解させ、濃塩酸 10 mL、蒸留水 2 mL を加え、12 時間攪拌を行った。反応後、溶液を減圧下で濃縮し、塩化メチレンを加え、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することによって得られた粘性固体をシリカゲルカラム (塩化メチレン→酢酸エチル→塩化メチレン/メタノール = 8/2) で精製し、ベンゼンを用いて凍結乾燥を行うことにより白色粉末 (**9**) を得た。

Yield 7.14 g (75%)

¹H NMR (CDCl₃) (Fig. 5)

¹³C NMR (CDCl₃) (Fig. 6)

MALDI-TOF MS (dithranol, CF₃COOAg)(Fig. 7)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 8)

2-3-2 α -carboxyl, ω -amino polystyrene (**10**) の合成⁸⁾ (Scheme 6)

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 500 ml ナスフラスコに α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (**9**) 7.14 g (3.10 mmol)、精製 THF 280 mL、水酸化カリウム 7.10 g (130 mmol)、蒸留水 70 mL を加え、40°C で 4 時間攪拌した後、4 時間加熱還流した。反応後、溶液を濃縮し、希塩酸を加えて塩化メチレンで抽出し、飽和食塩水により洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することによって粘性固体が得られた。ベンゼンを用いて凍結乾燥を行うことにより白色粉末 (**10**) を得た。

Yield 6.31 g (88%)

¹H NMR (CDCl₃) (Fig. 9)

¹³C NMR (CDCl₃) (Fig. 10)

MALDI-TOF MS (dithranol, CF₃COOAg)(Fig. 11)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 12)

2-4 環状ポリスチレンの合成

2-4-1 高度希釈条件による α -carboxyl, ω -amino polystyrene (**10**) の分子内環化反応⁷⁾

(Scheme 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 2000 mL 四口フラスコに精製塩化メチレン 750 mL、精製トリエチルアミン 89.0 mg (0.880 mmol)、2-chloro-1-methylpyridinium iodide (**11**) 227 mg (0.880 mmol) を加え、窒素気流下、激しく攪拌しながら還流した。その中へ精製塩化メチレン 250 mL に溶解させた α -carboxyl, ω -amino polystyrene (**10**) 1000 mg (0.440 mmol) をメタロールポンプにより 10 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間攪拌しながら還流を続けた。反応後、溶媒を濃縮し、希塩酸で 1 回、飽和食塩水で 3 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。得られた黄色個体をシリカゲルカラム (塩化メチレン \rightarrow 酢酸エチル) で第 2 成分を分取後、さらにシリカゲルカラム (塩化メチレン) で精製した。ベンゼンを用いて凍結乾燥を行うことにより白色粉末 (**12**) を得た。

Yield 740 mg (74%)

¹H NMR (CDCl₃) (Fig. 13)

¹³C NMR (CDCl₃) (Fig. 14)

MALDI-TOF MS (dithranol, CF₃COOAg)(Fig. 15)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 16)

2-4-2 環状ポリスチレン (**12**) のアミド結合の還元⁷⁾ (Scheme 8)

マグネチックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 200 mL ナスフラスコに精製 THF 50 mL、環状ポリスチレン (**12**) 3.50 g (1.52 mmol)、水素化リチウムアルミニウム 1.15 g (30.4 mmol)を加え、窒素雰囲気下で 12 時間還流した。反応容器を氷浴で冷却し、蒸留水 2 mL をゆっくり滴下し、1 時間攪拌を続けることにより過剰の水素化リチウムアルミニウムを失活させた。溶媒を減圧留去し、塩化メチレンに溶解させ、希塩酸で 1 回、飽和食塩水で 3 回洗浄し無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンを用いて凍結乾燥を行うことにより白色粉末 (**13**) を得た。

Yield 3.22 g (92%)

¹H NMR (CDCl₃) (Fig. 17)

¹³C NMR (CDCl₃) (Fig. 18)

MALDI-TOF MS (dithranol, CF₃COOAg)(Fig. 19)

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 20)

2-5 活性エステルを有するモデル化合物のアミド化反応モデル実験

2-5-1 ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 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 30 mL ナスフラスコに ethylbenzoate (**14**) 75.0 mg (0.500 mmol)、dibutylamine (**15**) 64.6 (0.500 mmol)、ベンゼン 5.0 mL を加え、5 時間加熱還流を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 21)

2-5-2 高温でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 10)

試験管に ethylbenzoate (**14**) 75.0 mg (0.500 mmol)、dibutylamine (**15**) 64.6 (0.500 mmol) を加え、 150°C で 12 時間加熱した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 22)

2-5-3 phenylbenzoate (**18**) の合成 (Scheme 11)

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 benzoylchloride (**16**) 1.49 g (10.6 mmol)、phenol (**17**) 1.00 g (10.6 mmol)、酢酸エチル 10 mL を加え、そこにトリエチルアミン 1.18 g (11.7 mmol) をゆっくりと滴下し、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物に塩化メチレンを加え、蒸留水で 3 回洗浄し無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し白色固体 (**18**) を得た。

Yield 1.92 g (91%)

mp 64-67°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 23)

8.21 (d, $J = 19.8$ Hz, 2H)

7.64 (m, 1H)

7.5-7.4 (m, 4H)

7.3-7.2 (m, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 24)

165.0

150.9

133.4

130.0

129.4

128.4

125.8

121.6

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 25)

3089, 3057 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1595, 1486 ($\nu_{\text{C=C}}$) 1267 ($\nu_{\text{C-O}}$)

2-5-4 ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 12)

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 ナスフラスコに phenylbenzoate (**18**) 99.0 mg (0.500 mmol)、dibutylamine (**15**) 64.6 (0.500 mmol)、ベンゼン 5.0 mL を加え、5 時間加熱還流を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig.26)

2-5-5 高温でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 13)

試験管に phenylbenzoate (**18**) 99.0 mg (0.500 mmol)、dibutylamine (**15**) 64.6 (0.500 mmol) を加え、150°C で 12 時間加熱した。

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

2-6 活性エステル部位を有する phenyl 4-vinylbenzoate (**20**) の合成 (Scheme 14)

マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコに 4-vinylbenzoic acid (**19**) 1.50 g (10.0 mmol)、phenol (**17**) 0.940 g (10.0 mmol)、4-dimethylaminopyridine (DMAP) 0.120 g (0.100 mmol)、塩化メチレン 25 mL を加え、窒素雰囲気下にした。氷浴で冷却し、1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (WSCl) 1.90 g (10.0 mmol) を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物に塩化メチレンを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 2 回洗浄し無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (酢酸エチル) で精製し、白色固体 (**20**) を得た。

Yield 1.64 g (74%)

mp 93-95°C

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 28)

8.16 (d, *J* = 8.59 Hz, 2H)
 7.53 (d, *J* = 8.24 Hz, 2H)
 7.46-7.40 (m, 2H)
 7.27-7.20 (m, 3H)
 6.84-6.74 (dd, *J* = 10.9, 17.5 Hz, 1H)
 5.91 (d, *J* = 17.5 Hz, 1H)
 5.43 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 29)

164.9 128.6
 151.0 126.3
 142.6 125.8
 135.9 121.7
 130.5 116.9
 129.5

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 30)

3060 (ν_{C-H}) 1733 (ν_{C=O}) 1604 (ν_{C=C}) 1279 (ν_{C-O})

2-7 擬ポリロタキサンを経由した styrene の機械的架橋反応によるトポロジカルゲルの合成

2-7-1 環状 PSt (13)存在下での styrene と phenyl 4-vinylbenzoate (20) のラジカル共重合 およびアミド化反応 (Scheme 15)

ガラスアンプル管に styrene、phenyl 4-vinylbenzoate (20)、環状 PSt (13)、過酸化ベンゾイルを加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70, 80, 90°C で 10 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥させることで黄色固体を得た。

2-7-2 styrene と phenyl 4-vinylbenzoate (20) とのラジカル共重合 (Scheme 16)

ガラスアンプル管に styrene、phenyl 4-vinylbenzoate (20)、過酸化ベンゾイルを加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 10 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥させることで白色固体を得た。

2-8 活性エステルを有するモデル化合物のアミド化反応モデル実験

2-8-1 4-nitrophenylbenzoate (**22**) の合成 (Scheme 17)

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 benzoylchloride (**16**) 1.41 g (10.0 mmol)、4-nitrophenol (**21**) 1.39 g (10.0 mmol)、酢酸エチル 30 mL を加え、そこにトリエチルアミン 11.1 g (11.0 mmol) をゆっくりと滴下し、室温で 5 時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物に酢酸エチルを加え、蒸留水で 3 回洗浄し無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去しイソプロピルエーテルで再結晶することで白色板状結晶 (**22**) を得た。

Yield 1.59 g (65%)

mp 136-138°C

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 31)

8.36-8.30 (m, 2H)

8.30-8.19 (m, 2H)

7.72-7.66 (m, 1H)

7.58-7.52 (m, 2H)

7.46-7.40 (m, 2H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 32)

164.1

155.7

145.3

134.1

130.2

128.7

128.4

125.2

122.5

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 33)

3111 (ν_{C-H}) 1743 (ν_{C=O}) 1520, 1347 (ν_{N=O})

2-8-2 ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 18)

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 ナスフラスコに 4-nitrophenylbenzoate (**22**) 122 mg (0.500 mmol)、dihexylamine (**23**) 92.7 mg (0.500 mmol)、ベンゼン 5.0 mL を加え、12 時間加熱還流を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 34)

2-8-3 4-chlorophenylbenzoate (**25**) の合成 (Scheme 19)

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 benzoylchloride (**16**) 0.650 g (4.60 mmol)、4-chlorophenol (**24**) 0.590 g (4.60 mmol)、塩化メチレン 5.0 mL を加え、そこにトリエチルアミン 0.510 g (5.06 mmol) をゆっくりと滴下し、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物に塩化メチレンを加え、蒸留水で 3 回洗浄し無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し白色固体 (**25**) を得た。

Yield 1.03 g (93%)

mp 83-86°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 35)

8.19 (dd, $J = 0.99, 1.32$ Hz, 2H)

7.67-7.62 (m, 1H)

7.54-7.47 (m, 2H)

7.42-7.36 (m, 2H)

7.20-7.14 (m, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig.36)

164.9 129.5

149.4 129.2

133.8 128.6

131.2 123.1

130.2

IR (KBr) cm^{-1} (Fig.37)

1734 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1491 ($\nu_{\text{C=C}}$) 1283 ($\nu_{\text{C-O}}$)

2-8-4 ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 20)

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 ナスフラスコに 4-chlorophenylbenzoate (**25**) 116 mg (0.500 mmol)、dihexylamine (**23**) 92.7 (0.500 mmol)、ベンゼン 5.0 mL を加え、12 時間加熱還流を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 38)

2-8-5 高温でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 21)

試験管に phenylbenzoate (**25**) 116 mg (0.500 mmol)、dihexylamine (**23**) 92.7 (0.500 mmol) を加え、150 および 180°C で 12 時間加熱した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 39)

2-9 活性エステル部位を有する 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) の合成 (Scheme 22)

マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコに 4-vinylbenzoic acid (**19**) 1.00 g (6.75 mmol)、4-chlorophenol (**24**) 0.78 g (6.75 mmol)、4-dimethylaminopyridine (DMAP) 0.0820 g (0.675 mmol)、塩化メチレン 20 mL を加え、窒素雰囲気下にした。氷浴で冷却し、1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (WSCl) 1.29 g (6.75 mmol) を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物に塩化メチレンを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 2 回洗浄し無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (塩化メチレン) で第一成分を分取し、ヘキサンで再結晶することで白色板状結晶 (**26**) を得た。

Yield 1.21 g (69%)

mp 111-114°C

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 40)

8.14 (d, *J* = 8.24 Hz, 2H)
 7.53 (d, *J* = 8.24 Hz, 2H)
 7.39 (d, *J* = 8.90 Hz, 2H)
 7.17 (d, *J* = 8.59 Hz, 2H)
 6.79 (dd, *J* = 17.49, 10.89 Hz, 1H)
 5.92 (d, *J* = 17.49 Hz, 1H)
 5.44 (d, *J* = 10.89 Hz, 1H)

¹³C NMR (CDCl₃) δ ppm (Fig. 41)

164.7 129.5
 149.4 128.2
 142.8 126.3
 135.9 123.1
 131.2 117.1
 130.5

IR (KBr) cm⁻¹ (Fig. 42)

3064 (ν_{C-H}) 1732 (ν_{C=O}) 1604 (ν_{C=C}) 1286 (ν_{C-O})

Anal. Calcd. for C₁₅H₁₁ClO₂ : C; 69.64 H; 4.29

Found : C; 70.18 H; 4.34

2-10 擬ポリロタキサンを経由した styrene の機械的架橋反応によるトポロジカルゲルの合成

2-10-1 環状 PSt (13) 存在下での styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) のラジカル共重合およびアミド化反応 (Scheme 23)

ガラスアンプル管に styrene、4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26)、環状 PSt (13)、過酸化ベンゾイル 15.0 g (0.0619 mmol) を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥することで黄色固体を得た。

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 43)

さらに、得られたポリマーを試験管に入れ、150°C で加熱し、THF に 24 時間浸した。THF 不溶部の存在が確認されたので、茶こしを利用し THF 可溶部と THF 不溶部に分別した。THF 可溶部は溶媒を減圧留去後、ベンゼンを用いて凍結乾燥を行い、白色固体として生成物を得た。THF 不溶部は自然乾燥および真空乾燥を行うことで黄色個体を得た。また、膨潤ゲルと乾燥ゲルの重量変化から膨潤度を算出した。

次に別の架橋方法として、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で加熱し、THF に 24 時間浸した。THF 不溶部の存在が確認されたので、茶こしを利用し THF 可溶部と THF 不溶部に分別した。THF 可溶部は溶媒を減圧留去後、ベンゼンを用いて凍結乾燥を行い、白色固体として生成物を得た。THF 不溶部は自然乾燥および真空乾燥を行うことで黄色個体を得た。また、膨潤ゲルと乾燥ゲルの重量変化から膨潤度を算出した。

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 44)

2-10-2 styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) とのラジカル共重合および熱処理

(Scheme 24)

ガラスアンプル管に styrene 417 mg (4.00 mmol)、4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) 259 mg (1.00 mmol)、過酸化ベンゾイル 7.50 g (0.0310 mmol) を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥することで白色固体を得た。

Yield 653 mg (97%)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 45)GPC (multipore) $M_p = 110,000$

さらに、得られたポリマーを試験管に入れ、150°C で 12 時間加熱し、THF に 24 時間浸した。すべて THF に溶解したため、溶媒を減圧留去しベンゼンを用いて凍結乾燥を行い白色固体として生成物を得た。

次に別の架橋方法として、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で 24 時間加熱し、THF に 24 時間浸した。すべて THF に溶解したため、溶媒を減圧留去しベンゼンを用いて凍結乾燥を行い白色固体として生成物を得た。

2-10-3 環状 PSt (12) 存在下での styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) のラジカル共重合および熱処理 (Scheme 25)

ガラスアンプル管に styrene 417 mg (4.00 mmol)、4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) 259 mg (1.00 mmol)、環状 PSt (12) 150 mg (0.0500 mmol)、過酸化ベンゾイル 7.50 mg (0.0310 mmol) を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥することで黄色固体を得た。

Yield 686 mg (87%)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 46)

GPC (multipore) $M_p = 159,000$

さらに、得られたポリマーを試験管に入れ、150°C で 10 時間加熱し、THF に 24 時間浸した。すべて THF に溶解したため、溶媒を減圧留去しベンゼンを用いて凍結乾燥を行い白色固体として生成物を得た。

次に別の架橋方法として、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で 24 時間加熱し、THF に 24 時間浸した。すべて THF に溶解したため、溶媒を減圧留去しベンゼンを用いて凍結乾燥を行い白色固体として生成物を得た。

2-10-4 環状 PSt (13) 存在下での styrene のラジカル重合および熱処理 (Scheme 26)

ガラスアンプル管に styrene 520 mg (5.00 mmol)、環状 PSt (13) 150 mg (0.0500 mmol)、過酸化ベンゾイル 7.50 mg (0.0310 mmol) を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥させることで黄色固体を得た。

Yield 651 mg (97%)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 47)

GPC (multipore) $M_p = 630,000$

さらに、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で 24 時間加熱し、THF に 24 時間浸した。すべて THF に溶解したため、溶媒を減圧留去しベンゼンを用いて凍結乾燥を行い白色固体として生成物を得た。

2-11 methyl stearate (27) を用いたアミド化反応モデル実験

2-11-1 ラジカル重合条件でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 27)

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 ナスフラスコに methyl stearate (27) 149 mg (0.500 mmol)、dihexylamine (23) 92.7 (0.500 mmol)、ベンゼン 5.0 mL を加え、5 時間加熱還流を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 48)

2-11-2 高温でのアミド化反応モデル実験 (Scheme 28)

試験管に methyl stearate (27) 149 mg (0.500 mmol)、dibutylamine (23) 92.7 (0.500 mmol) を加え、180°C で 12 時間加熱した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 49)

2-12 擬ポリロタキサンを経由した methyl methacrylate の機械的架橋反応によるトポロジカルゲルの合成

2-12-1 環状 PSt (13) 存在下での methyl methacrylate のラジカル重合およびアミド化反応 (Scheme 29)

ガラスアンプル管に methyl methacrylate 501 mg (5.00 mmol)、環状 PSt (13) 115 mg (0.0500 mmol)、過酸化ベンゾイル 7.50 mg (0.0310 mmol) を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥させることで白色固体を得た。

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 50)

さらに、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で加熱し、THF に 24 時間浸した。THF 不溶部の存在が確認されたので、茶こしを利用し THF 可溶部と THF 不溶部に分別した。THF 可溶部は溶媒を減圧留去後、ベンゼンを用いて凍結乾燥を行い、白色固体として生成物を得た。THF 不溶部は自然乾燥および真空乾燥を行うことで黄色個体を得た。また、膨潤ゲルと乾燥ゲルの重量変化から膨潤度を算出した。

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 51)

2-12-2 環状 PSt (**12**) 存在下での methyl methacrylate ラジカル重合および熱処理 (Scheme 30)

ガラスアンプル管に methyl methacrylate 320 mg (3.20 mmol)、環状 PSt (**12**) 74.0 mg (0.0320 mmol)、過酸化ベンゾイル 5.00 mg (0.0200 mmol)を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥させることで白色固体を得た。

Yield 376 mg (95%)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 52)

GPC (multipore) $M_p = 696,000$

さらに、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で 24 時間加熱し、THF に 24 時間浸した。すべて THF に溶解したため、溶媒を減圧留去しベンゼンを用いて凍結乾燥を行い白色固体として生成物を得た。

2-12-3 活性エステル部位を有する 4-chlorophenyl methacrylate (**29**) の合成 (Scheme 31)

マグネチックスターラーを備え付けた 50 mL ニロナスフラスコに methacrylic acid (**28**) 0.500g (5.81 mmol)、4-chlorophenol (**20**) 0.750 g (5.81 mmol)、4-dimethylaminopyridine (DMAP) 0.0710 g (0.581 mmol)、塩化メチレン 10 mL を加え、窒素雰囲気下にした。氷浴で冷却し、1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (WSCl) 1.11 g (5.81 mmol) を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物に塩化メチレンを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、蒸留水で 2 回洗浄し無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (塩化メチレン) で精製し、無色透明液体 (**29**) を得た。

Yield 1.09 g (96%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 53)

7.35 (d, $J = 8.91$ Hz, 2H)

7.07 (d, $J = 8.57$ Hz, 2H)

6.34 (s, 1H)

5.76 (s, 1H)

2.05 (s, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ ppm (Fig. 54)

165.6

149.4

135.6

131.1

129.4

127.3

123.0

18.3

IR (NaCl) cm^{-1} (Fig. 55)

3102, 2984, 2928 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1637, 1590 ($\nu_{\text{C=C}}$) 1294 ($\nu_{\text{C-O}}$)

2-12-4 環状 PSt (**13**) 存在下での methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (**29**) のラジカル共重合およびアミド化反応 (Scheme 32)

ガラスアンプル管に methyl methacrylate 801 mg (8.00 mmol)、4-chlorophenyl methacrylate (**29**) 393 mg (2.00 mmol)、環状 PSt (**13**)、過酸化ベンゾイル 15.0 g (0.0619 mmol) を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥させることで黄色固体を得た。

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 56)

さらに、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で加熱し、THF に 24 時間浸した。THF 不溶部の存在が確認されたので、茶こしを利用し THF 可溶部と THF 不溶部に分別した。THF 可溶部は溶媒を減圧留去後、ベンゼンを用いて凍結乾燥を行い、白色固体として生成物を得た。THF 不溶部は自然乾燥および真空乾燥を行うことで黄色個体を得た。また、膨潤ゲルと乾燥ゲルの重量変化から膨潤度を算出した。

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 57)

2-12-5 methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (**29**) のラジカル共重合および熱処理 (Scheme 33)

ガラスアンプル管に methyl methacrylate 400 mg (4.00 mmol)、4-chlorophenyl methacrylate (**29**) 197 mg (1.00 mmol)、過酸化ベンゾイル 7.50 g (0.0310 mmol) を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥させることで無色透明固体を得た。

Yield 582 mg (97%)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 58)

GPC (multipore) $M_p = 603,000$

さらに、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で 24 時間加熱し、THF に 24 時間浸した。すべて THF に溶解したため、溶媒を減圧留去しベンゼンを用いて凍結乾燥を行い白色固体として生成物を得た。

2-12-6 環状 PSt (**12**) 存在下での methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (**29**) のラジカル共重合および熱処理 (Scheme 34)

ガラスアンプル管に methyl methacrylate 400 mg (4.00 mmol)、4-chlorophenyl methacrylate (**29**) 197 mg (1.00 mmol)、環状 PSt (**12**) 115 (0.0500 mmol)、過酸化ベンゾイル 7.50 mg (0.0310 mmol) を加え、freeze-thaw 法により 3 回脱気を行った後、封管を行った。マグネチックスターラーを装備し、70°C で 12 時間攪拌を行った。反応終了後、メタノールに 24 時間浸し、乾燥させることで白色固体を得た。

Yield 686 mg (96%)

IR (KBr) cm^{-1} (Fig. 59)

GPC (multipore) $M_p = 488,000$

さらに、得られたポリマーを Glass Tube Oven を用いて 180°C で 24 時間加熱し、THF に 24 時間浸した。すべて THF に溶解したため、溶媒を減圧留去しベンゼンを用いて凍結乾燥を行い白色固体として生成物を得た。

2-13 溶媒・試薬の精製

(1) ジエチルエーテル

市販のジエチルエーテルに金属ナトリウム及びベンゾフェノンを加えて窒素雰囲気下で数時間還流後、蒸留した。

bp 34.6°C

(2) ベンゼン

市販のベンゼンに金属ナトリウム及びベンゾフェノンを加えて窒素雰囲気下で数時間還流後、蒸留した。

bp 86.1°C

(3) 塩化メチレン

市販の塩化メチレンに水素化カルシウムを加えて窒素雰囲気下で数時間還流後、蒸留した。

bp 40.0°C

(4) テトラヒドロフラン (THF)

市販の THF に金属ナトリウム及びベンゾフェノンを加えて窒素雰囲気下で数時間還流後、蒸留した。

bp 65.4°C

(5) トリエチルアミン

市販のトリエチルアミンに水酸化カリウムを加えて窒素雰囲気下で2時間還流後、蒸留した。

bp 90.0°C

(6) テトラメチルエチルジアミン (TMEDA)

市販の TMEDA に水酸化カリウムを加えて窒素雰囲気下で2時間還流後、蒸留し、アンプル管に取り分け封管後、冷暗所に保存した。

bp 120°C

(7) スチレン

市販のスチレンに水素化カリウムを加えて予備乾燥を行い、減圧蒸留し、アンプル管に取り分け封管後、冷暗所に保存した。

bp 51~52°C (27 mmHg)

(8) メタクリル酸

市販のメタクリル酸を減圧蒸留し、サンプル瓶に入れて冷暗所に保存した。

bp 74-75°C (15 mmHg)

(9) メタクリル酸メチル

市販のメタクリル酸メチルを減圧蒸留し、アンプル間に取り分け、冷暗所に保存した。

bp 30-31°C (26 mmHg)

(10) 過酸化ベンゾイル (BPO)

市販の過酸化ベンゾイルをベンゼンで再結晶し、サンプル瓶に入れて冷暗所に保存した。

2-14 使用した装置

(1) ^1H NMR、 ^{13}C NMR スペクトル測定

JOEL JNM-EX270 型 高分解能核磁気共鳴装置

(2) IR スペクトル測定

JASCO IR-700 型 赤外分光光度計

(3) FT-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

(4) 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

SHIMADZU 製 Kompact-2 型 レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置

(5) GPC 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

(6) 融点測定

Yanaco MP-S3 型 融点測定装置

(7) DSC (示差走査熱量) 測定

SII EXSTAR6000 熱分析装置 DSC6220

(8) 元素分析

Yanaco CHN CORDER MT-5 型 元素分析装置

(9) Glass Tube Oven

SIBATA GTO-200, GTO-250

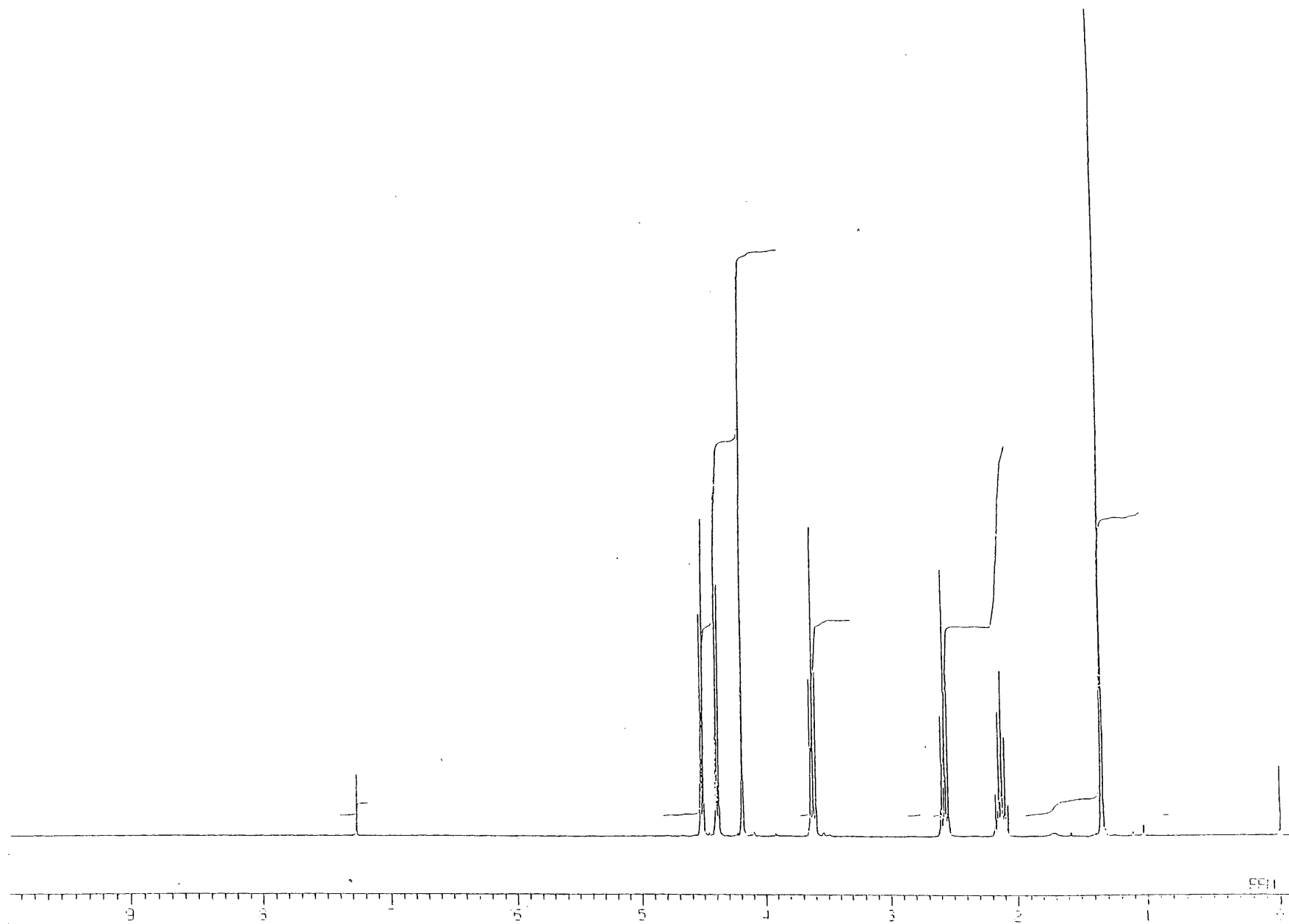


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of 4-chlorobutanoate ester of 3-methyl-3-hydroxymethyl oxetane (**3**) (CDCl_3)

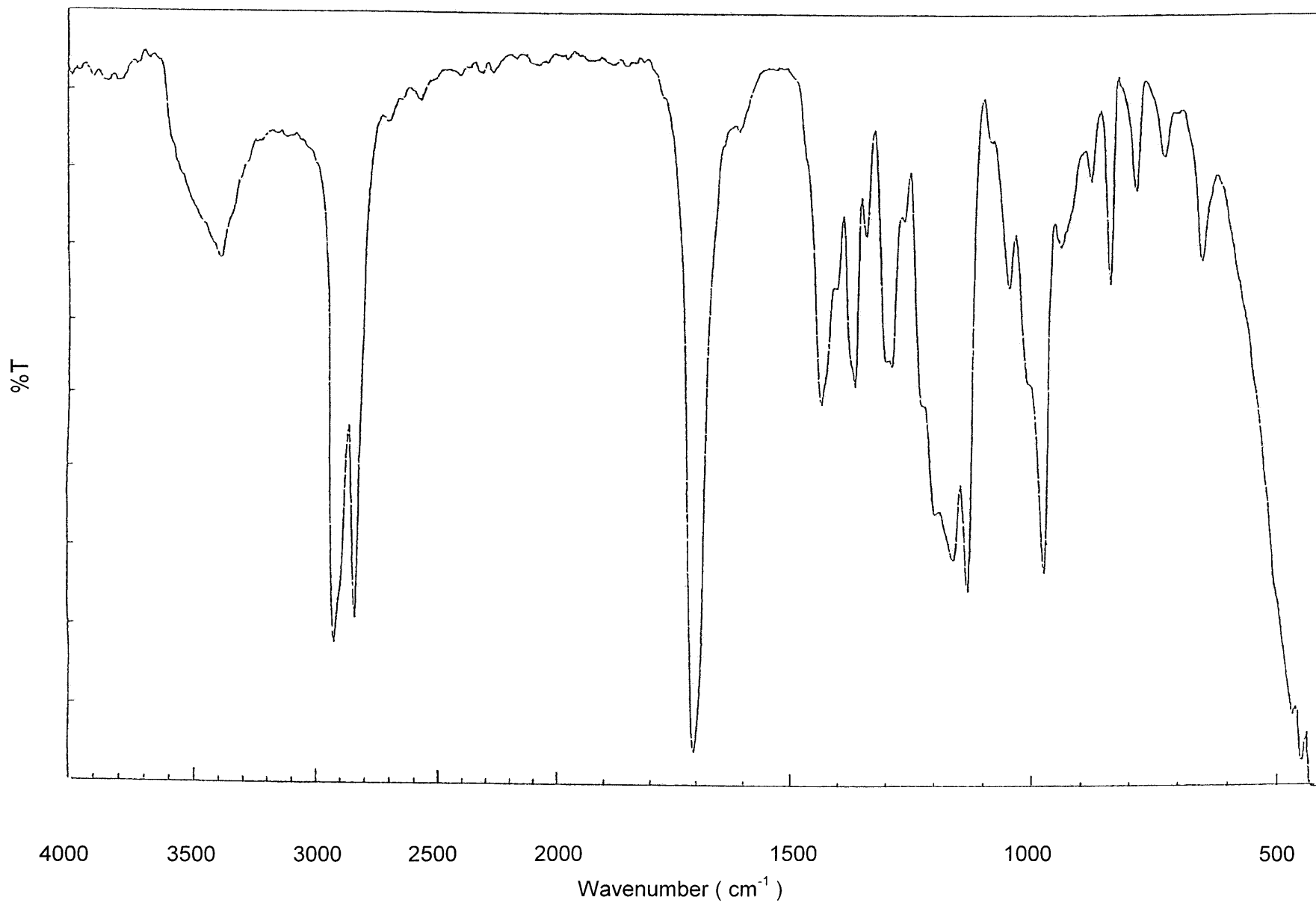


Fig. 2 IR spectrum of 4-chlorobutanoate ester of 3-methyl-3-hydroxymethyl oxetane (**3**) (NaCl)

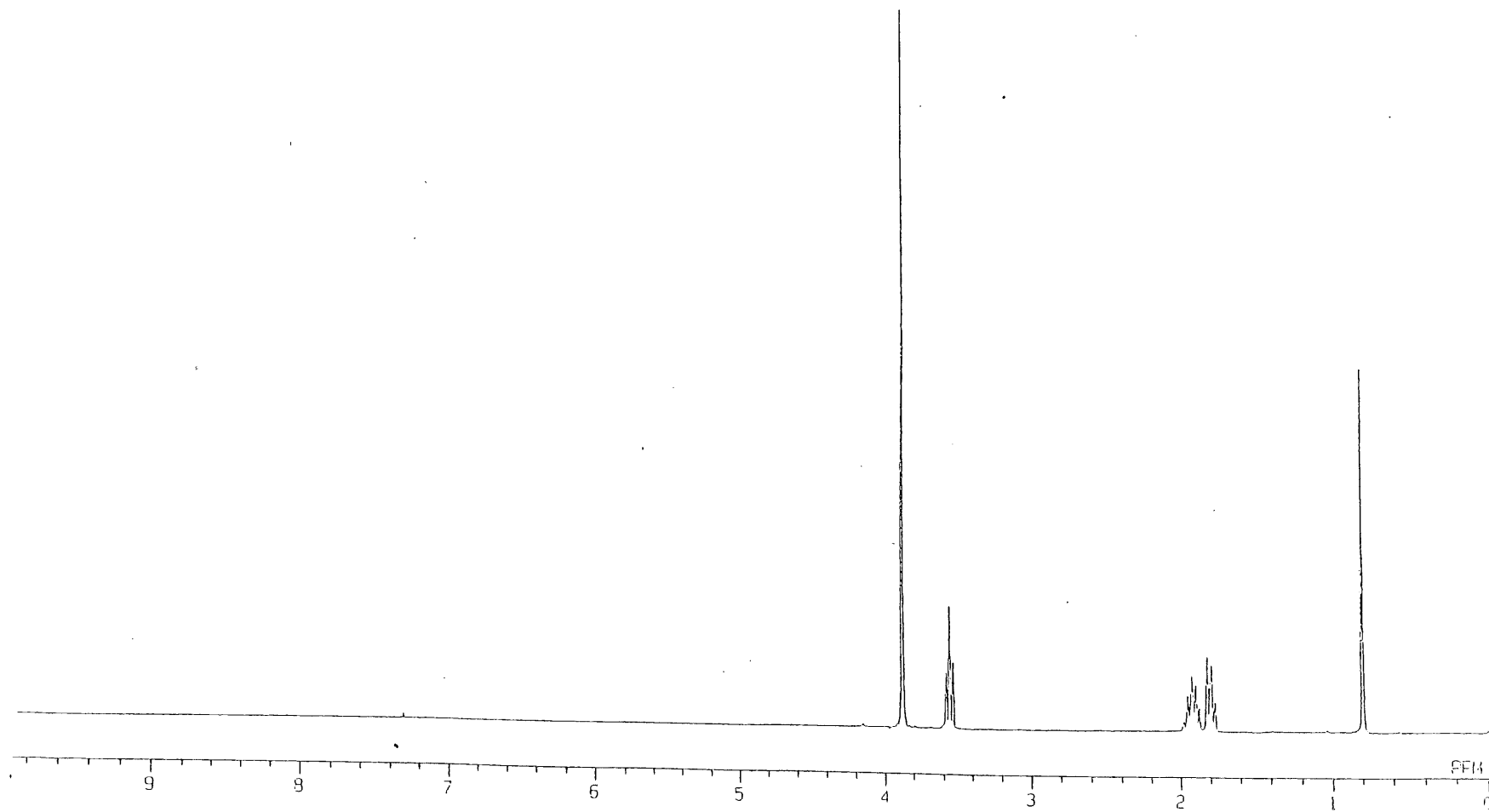


Fig. 3 ^1H NMR spectrum of 1-(3-chloropropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (4) (CDCl_3)

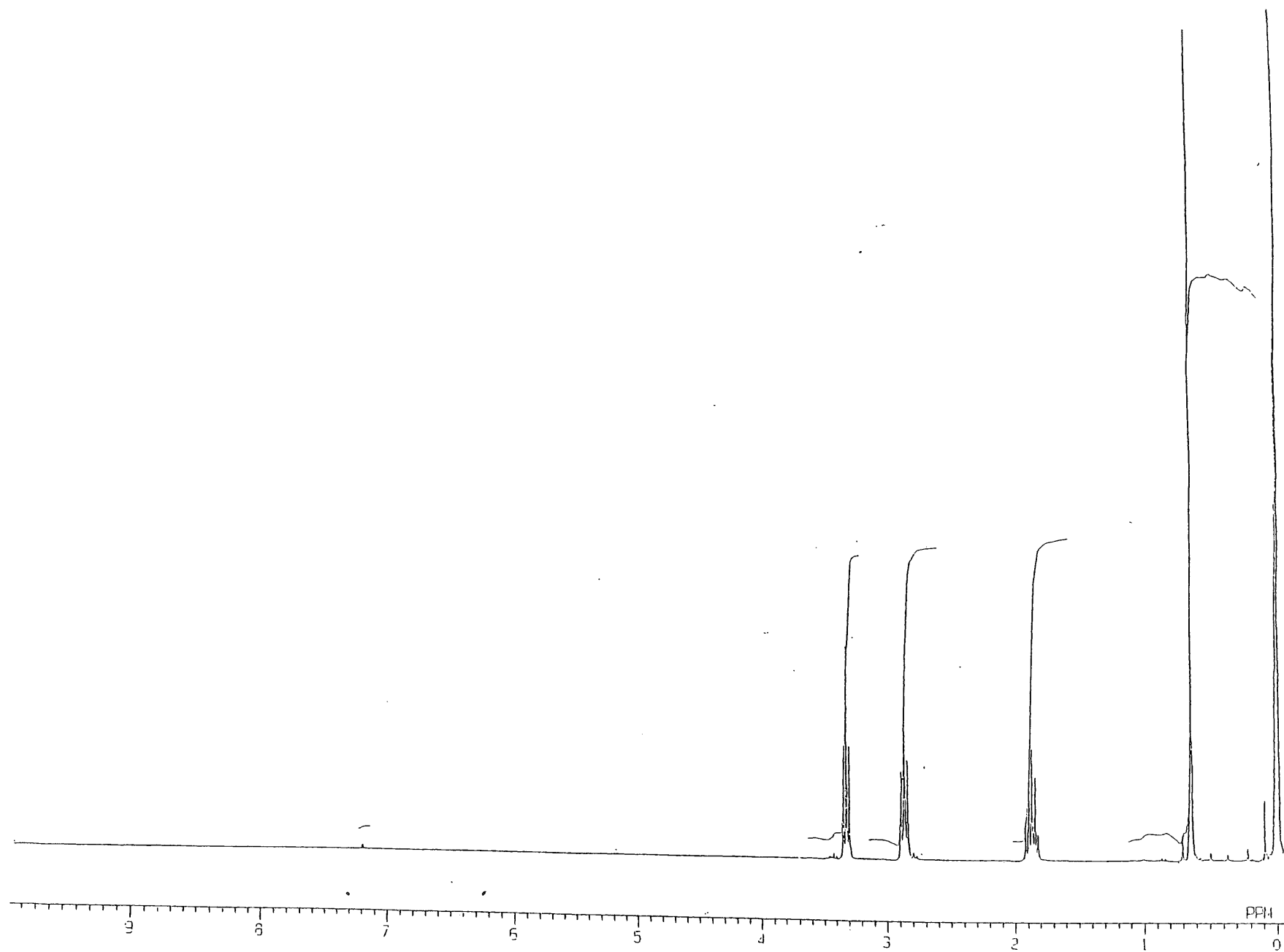


Fig. 4 ^1H NMR spectrum of 2,2,5,5-tetramethyl-1-(3-bromopropyl)-1-aza-2,5-disilacyclopentane (**8**) (CDCl_3)

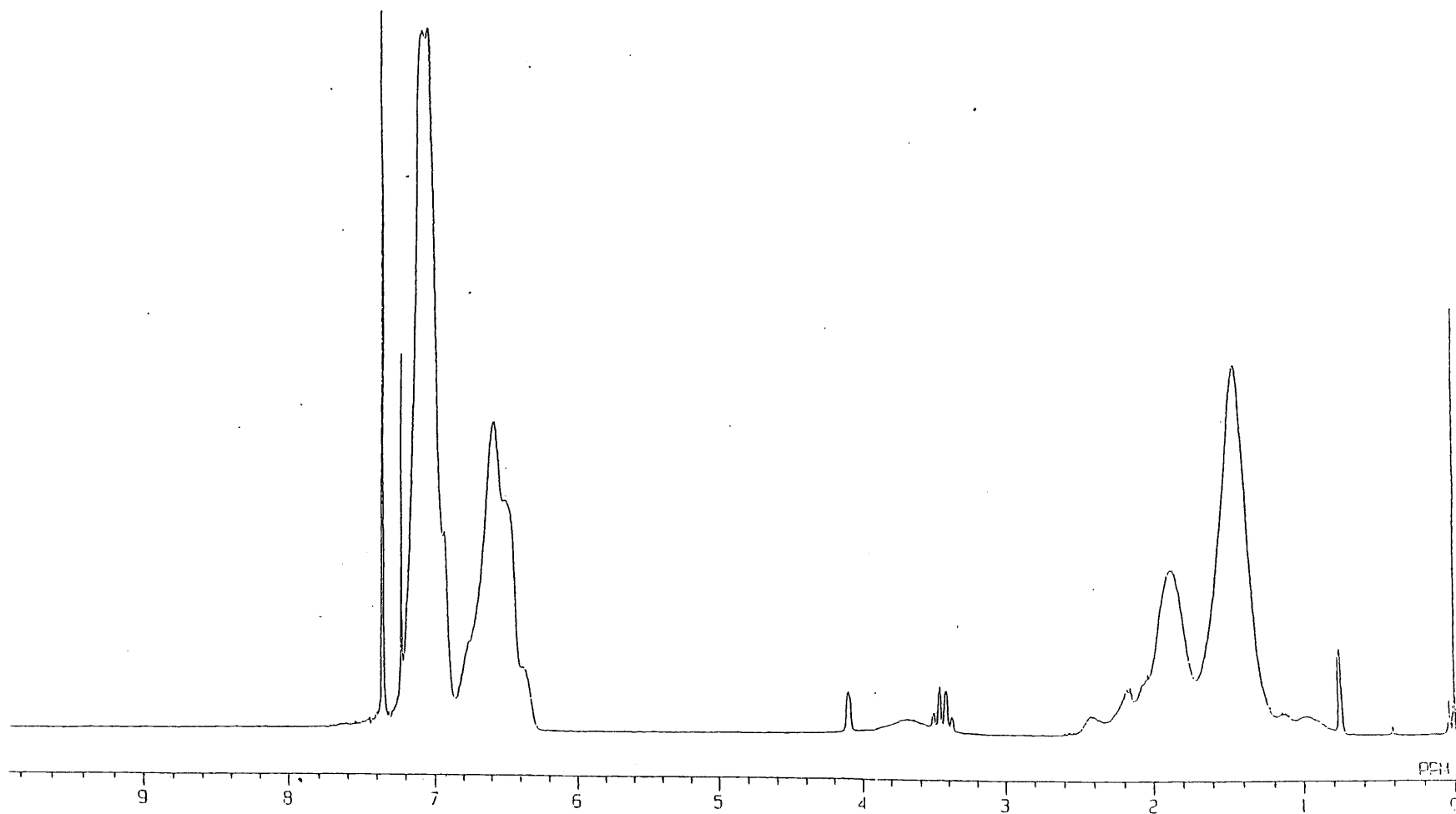


Fig. 5 ^1H NMR spectrum of α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (**9**) (CDCl_3)

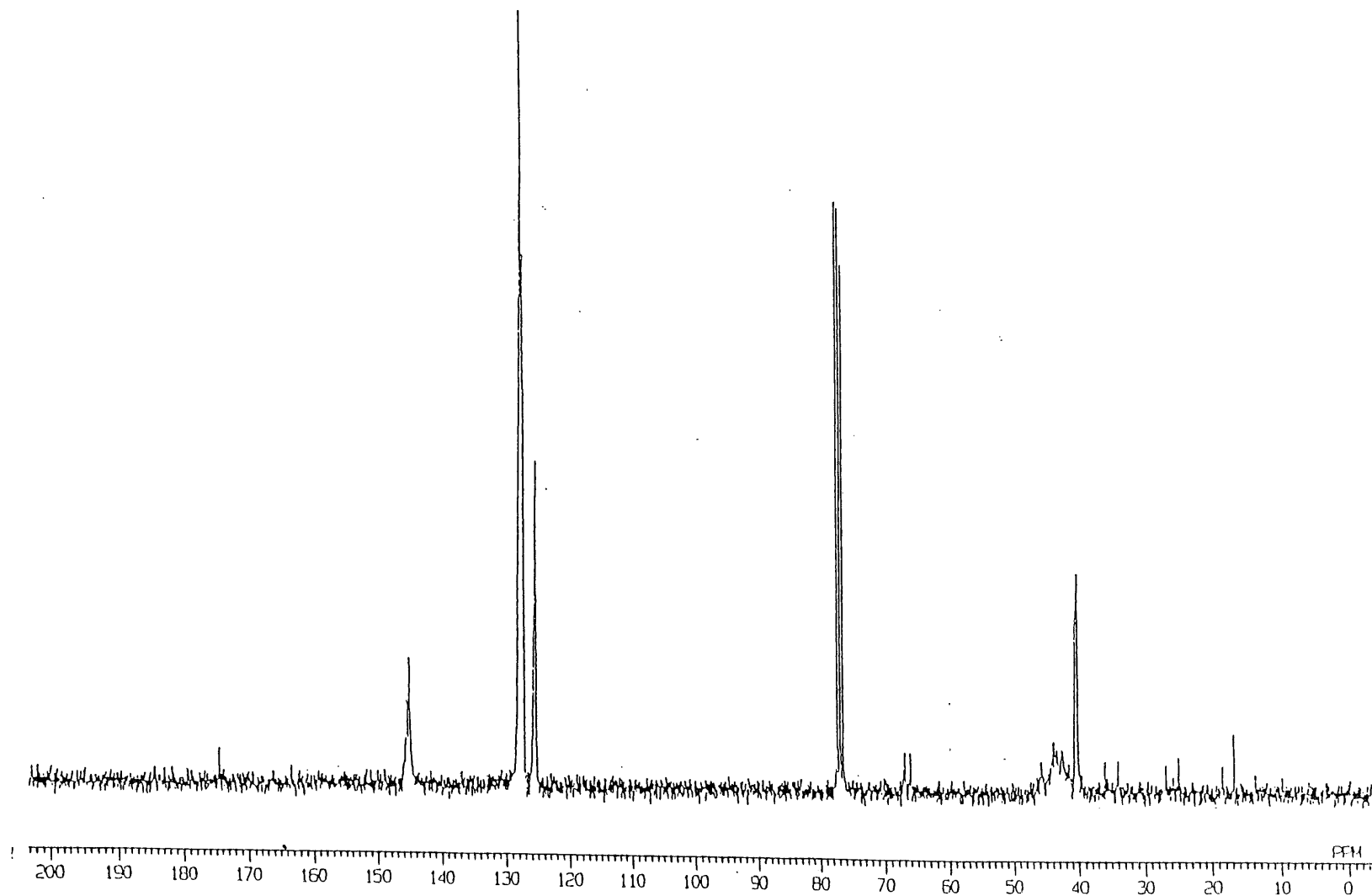


Fig. 6 ^{13}C NMR spectrum of α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (9) (CDCl_3)

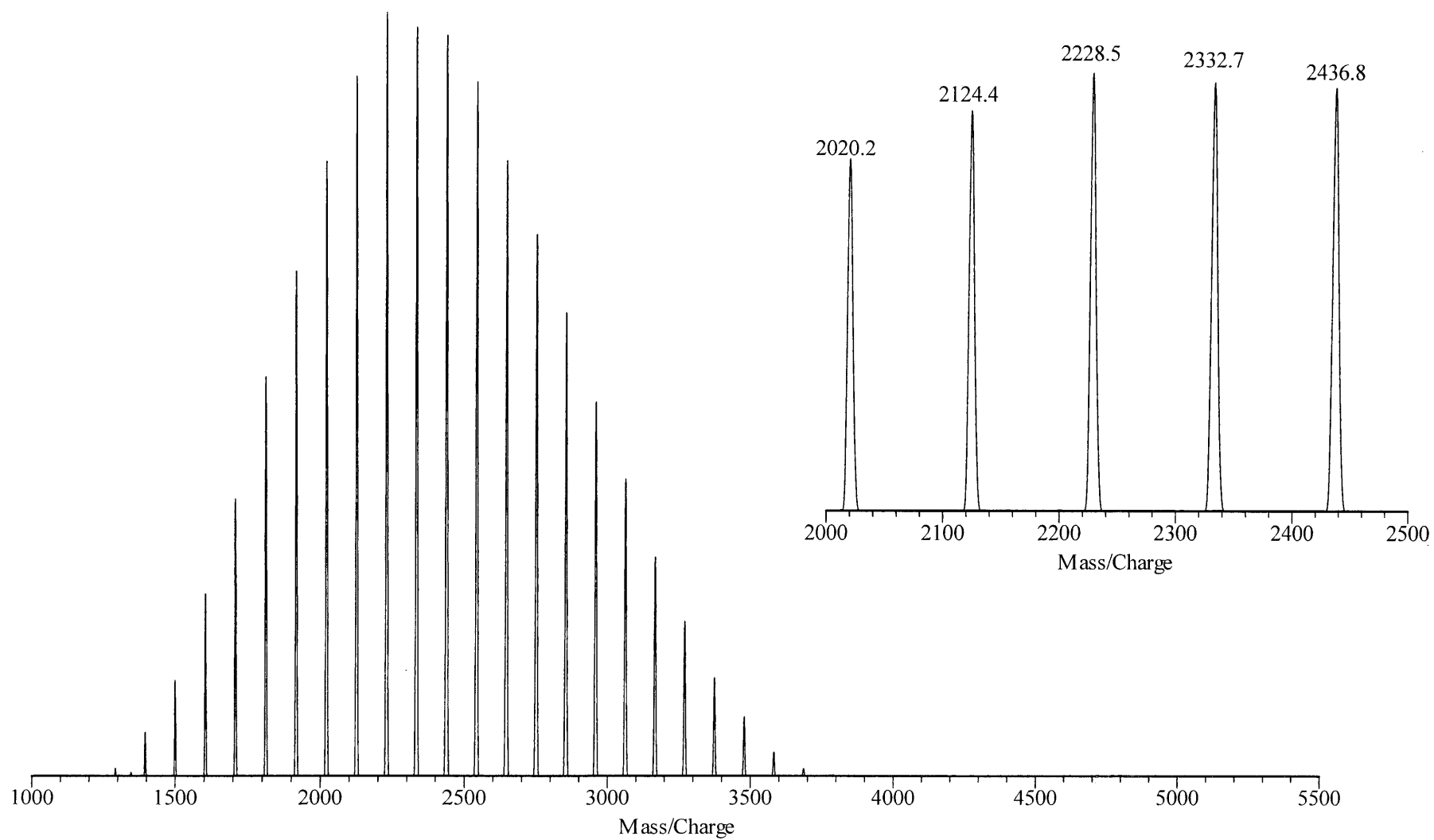


Fig. 7 MALDI TOF MS of α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (**9**) (dithranol / CF₃COOAg)

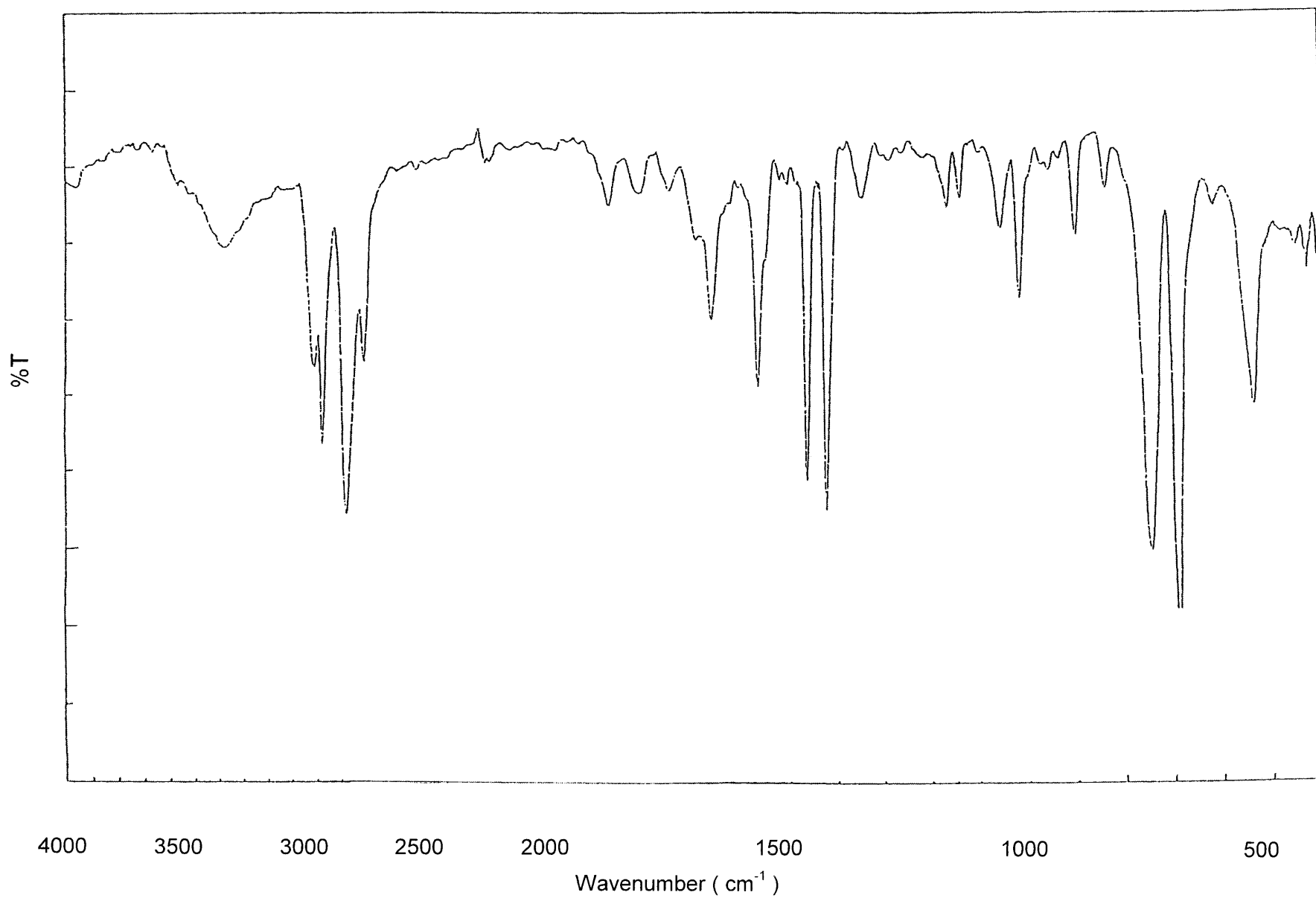


Fig. 8 IR spectrum of α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (**9**) (KBr)

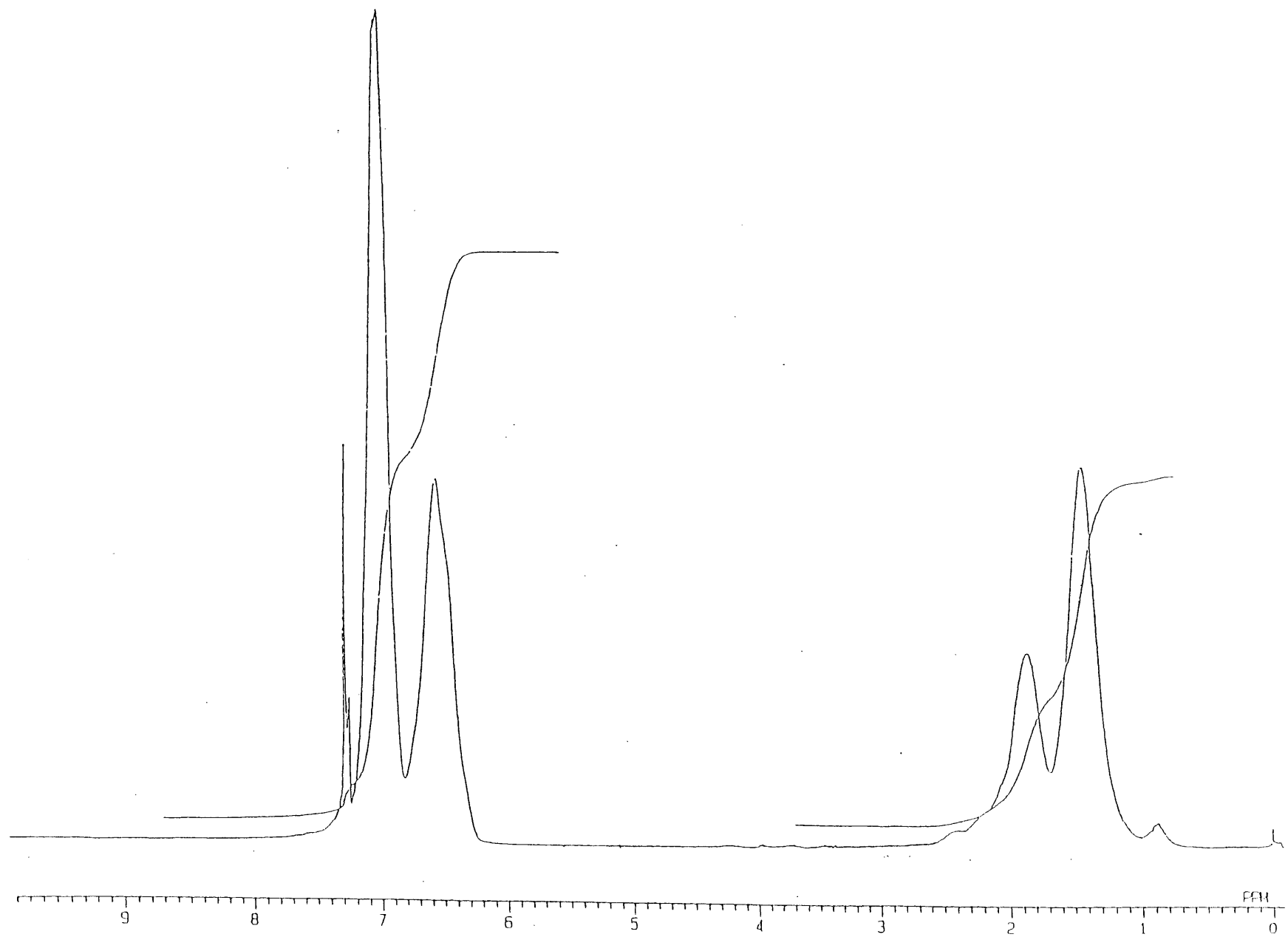


Fig. 9 ¹H NMR spectrum of α-carboxyl, ω-amino polystyrene (10) (CDCl₃)

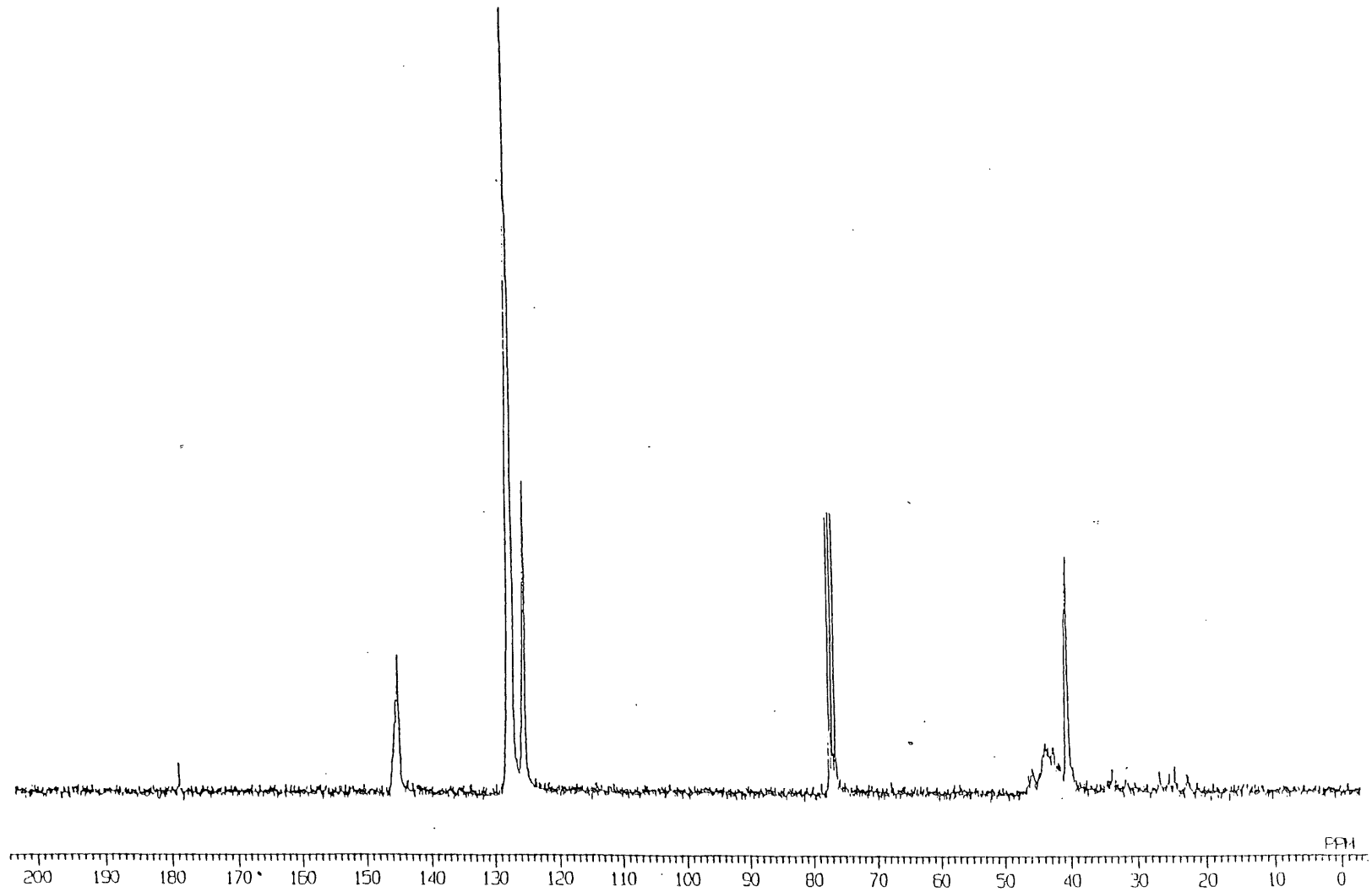


Fig. 10 ^{13}C NMR spectrum of α -carboxyl, ω -amino polystyrene (10) (CDCl_3)

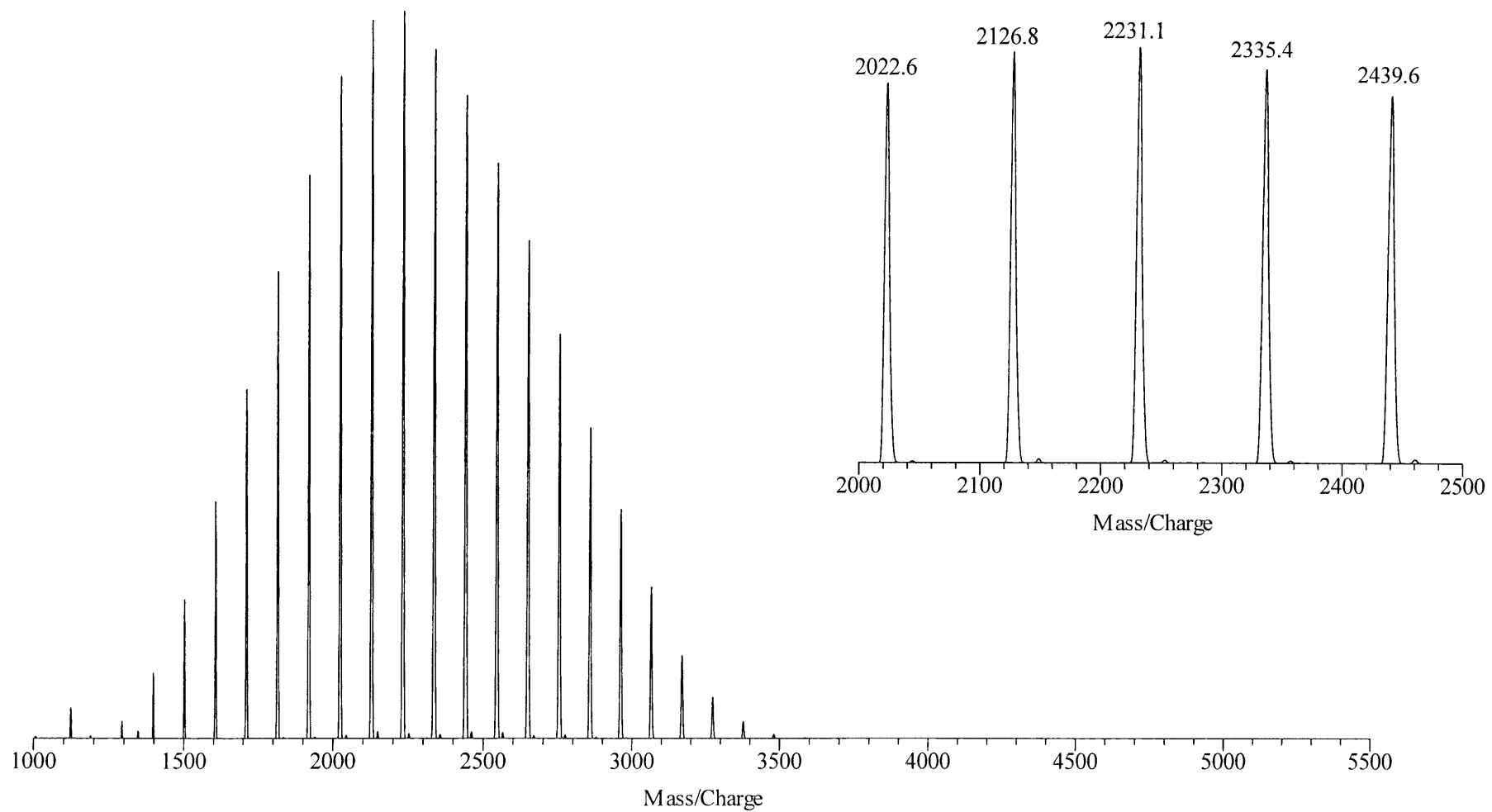


Fig. 11 MALDI TOF MS of α -carboxyl, ω -amino polystyrene (**10**) (dithranol / CF_3COOAg)

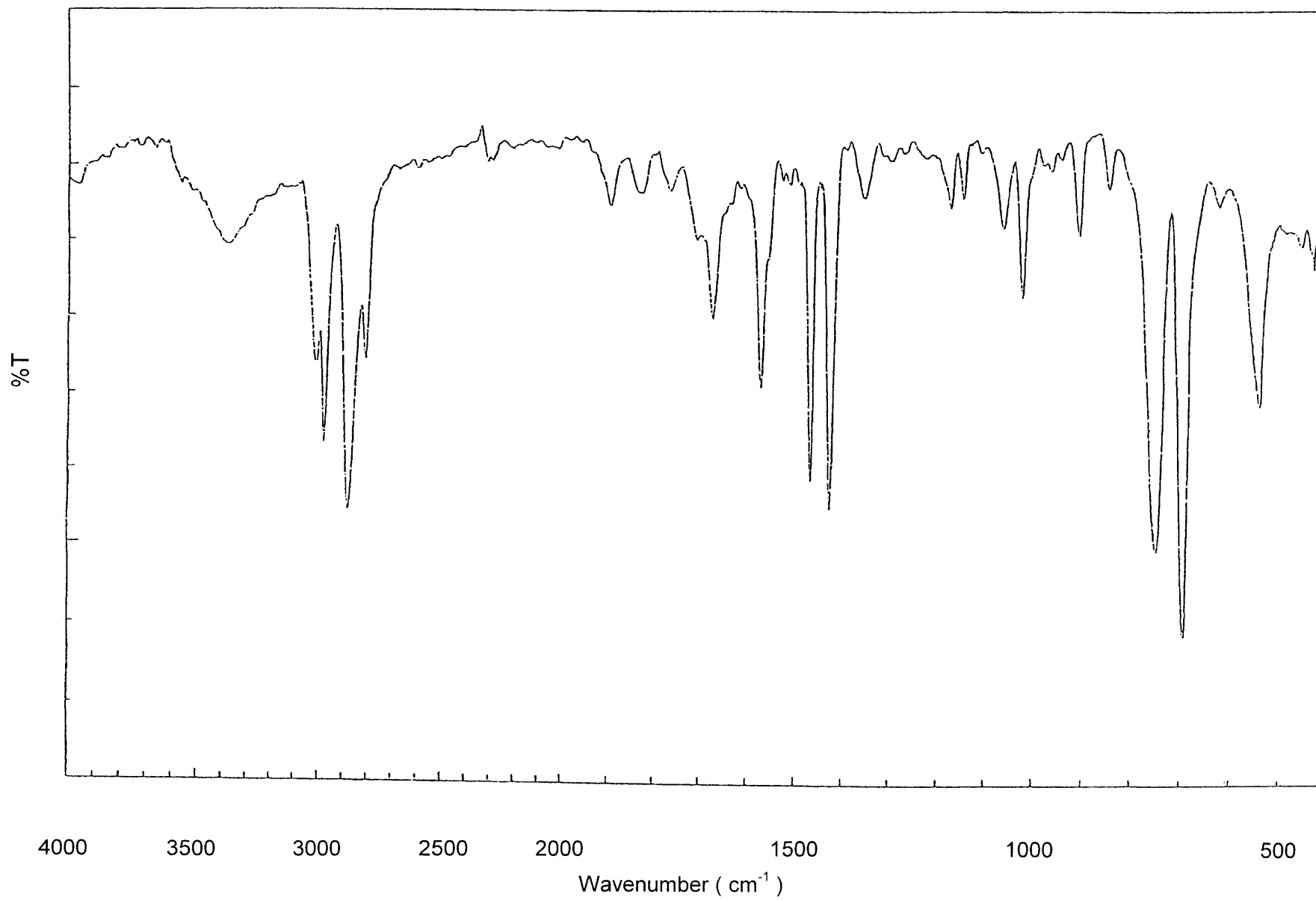


Fig. 12 IR spectrum of α -carboxyl, ω -amino polystyrene (**10**) (KBr)

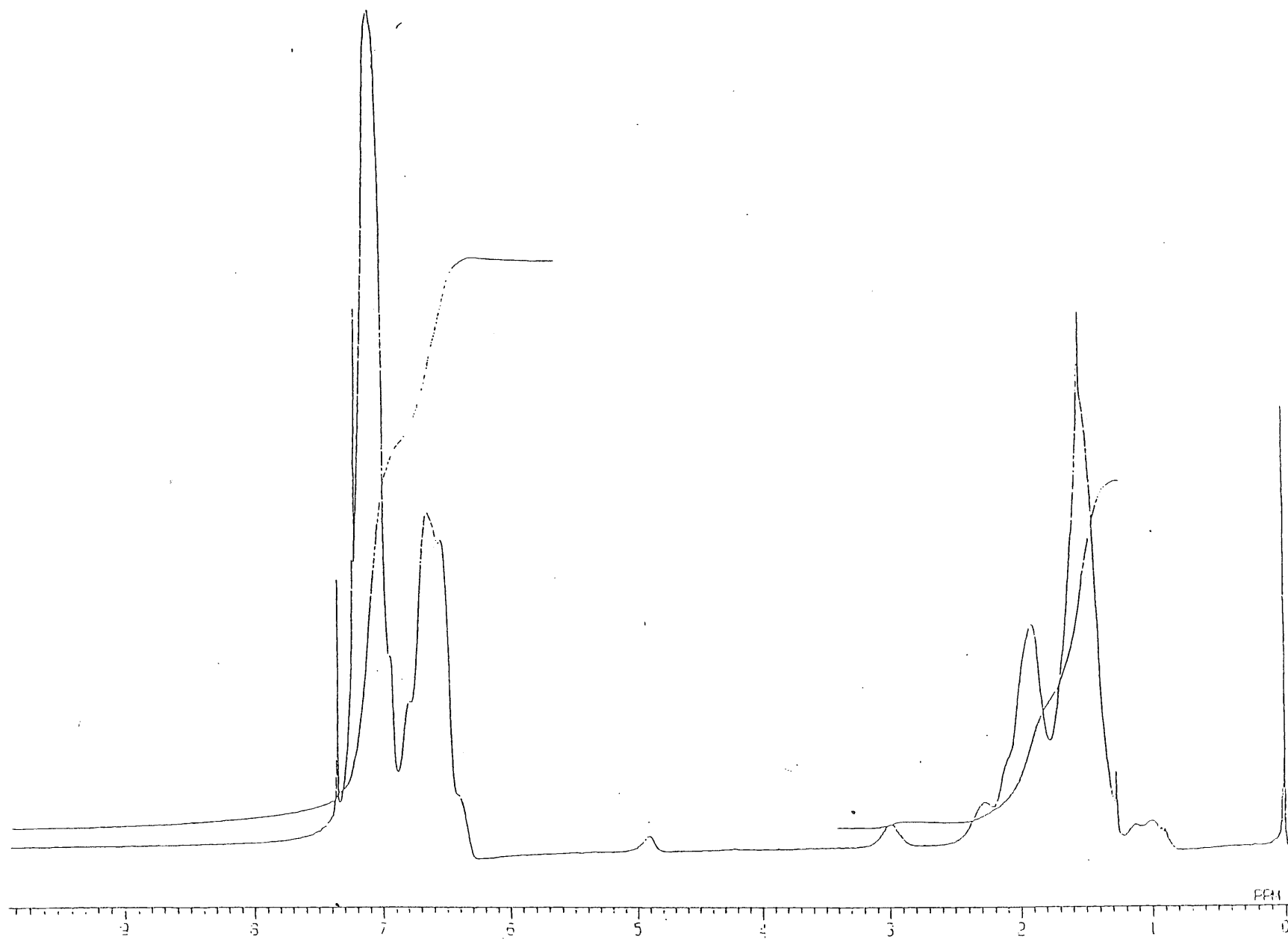


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of cyclic polystyrene (12) (CDCl_3)

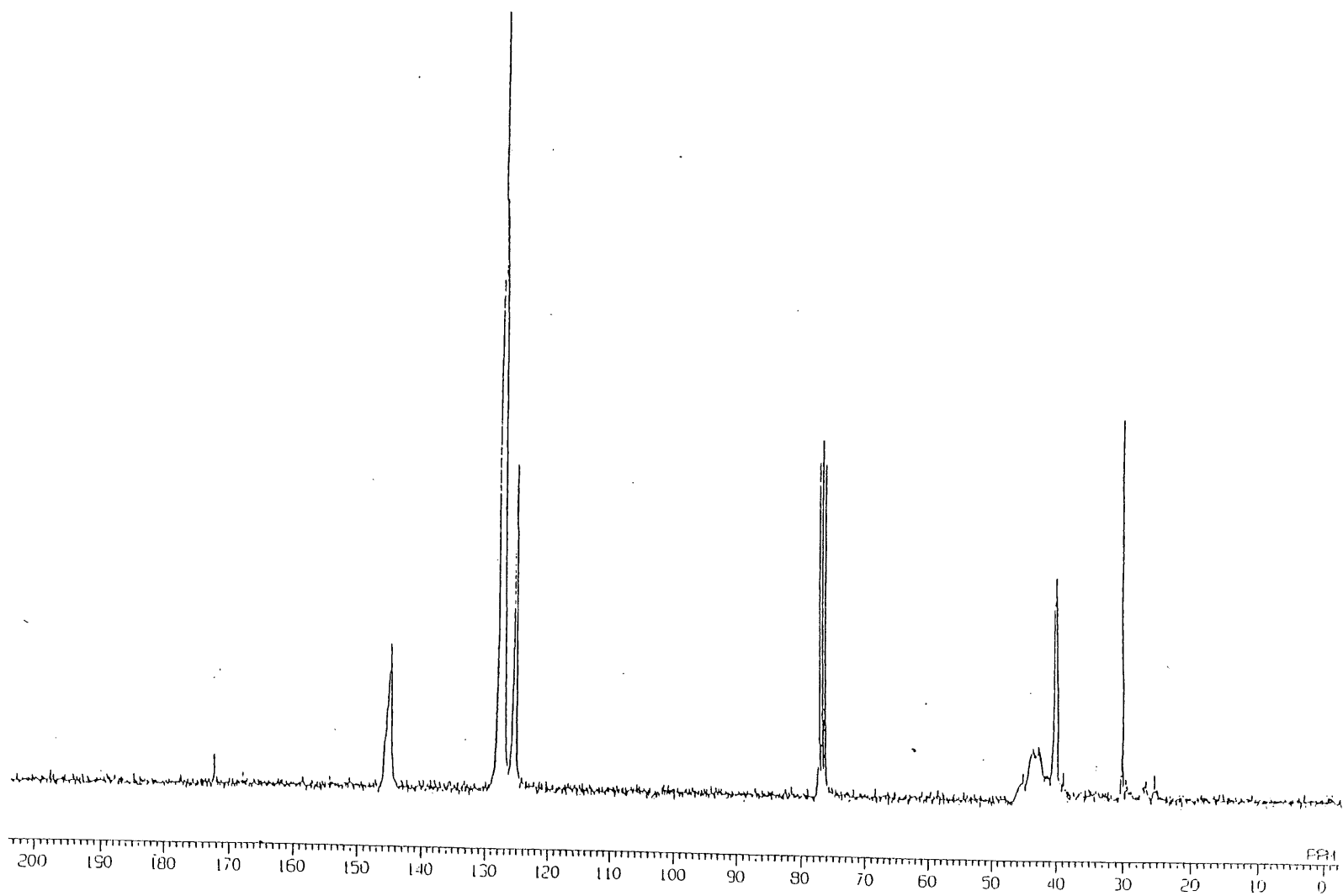


Fig. 14 ^{13}C NMR spectrum of cyclic polystyrene (12) (CDCl_3)

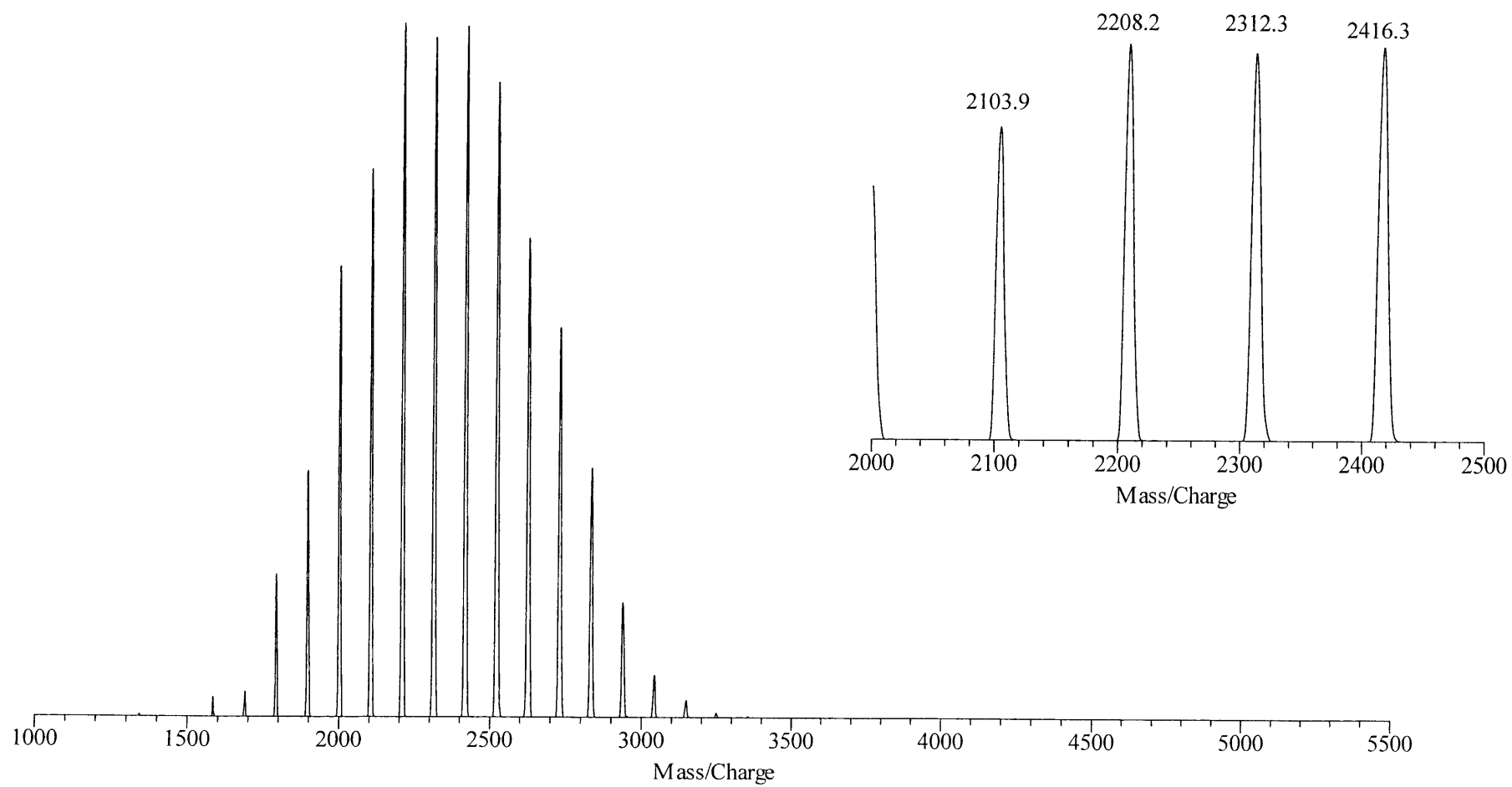


Fig. 15 MALDI TOF MS of cyclic polystyrene (**12**) (dithranol / CF₃COOAg)

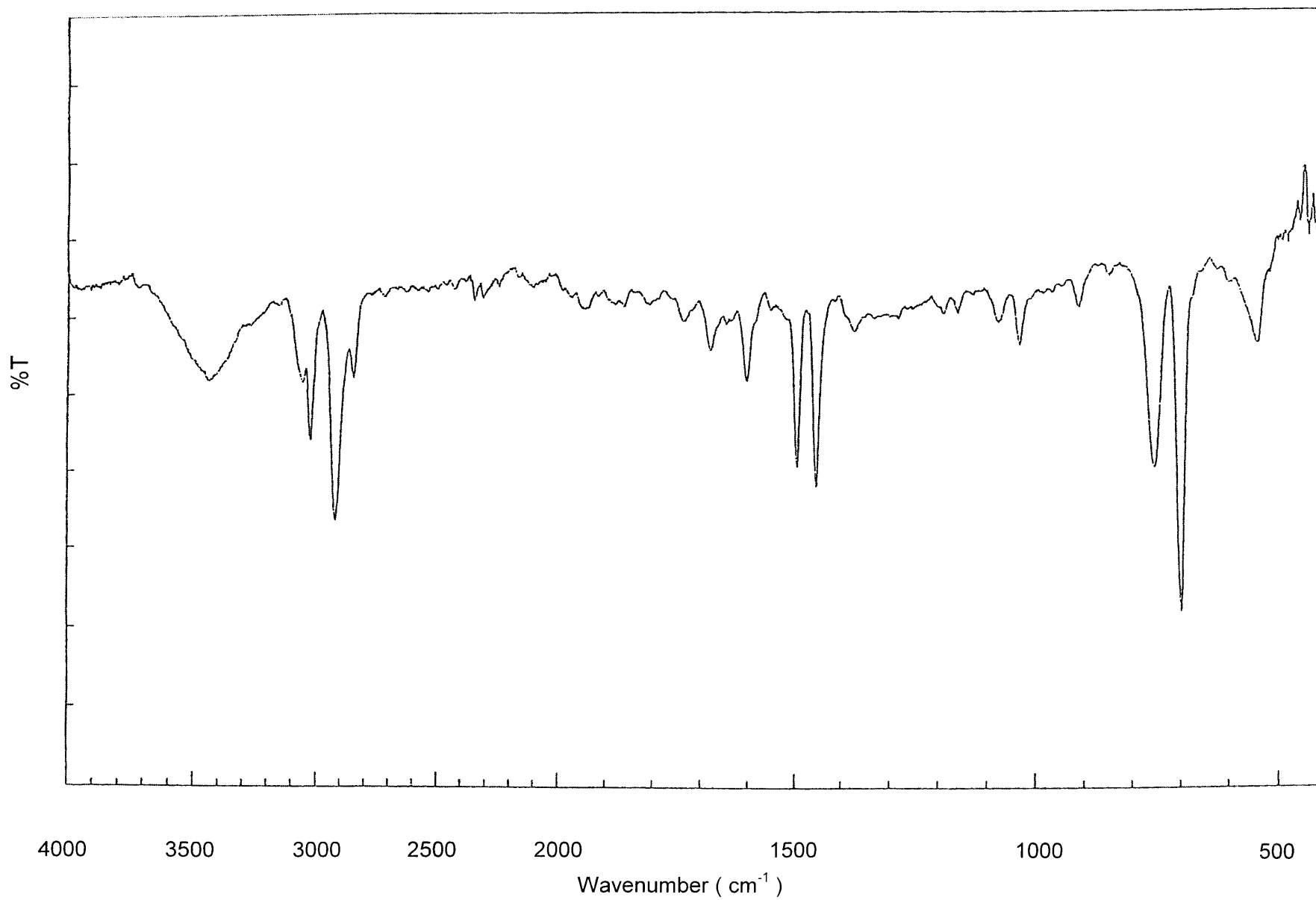


Fig. 16 IR spectrum of cyclic polystyrene (**12**) (KBr)

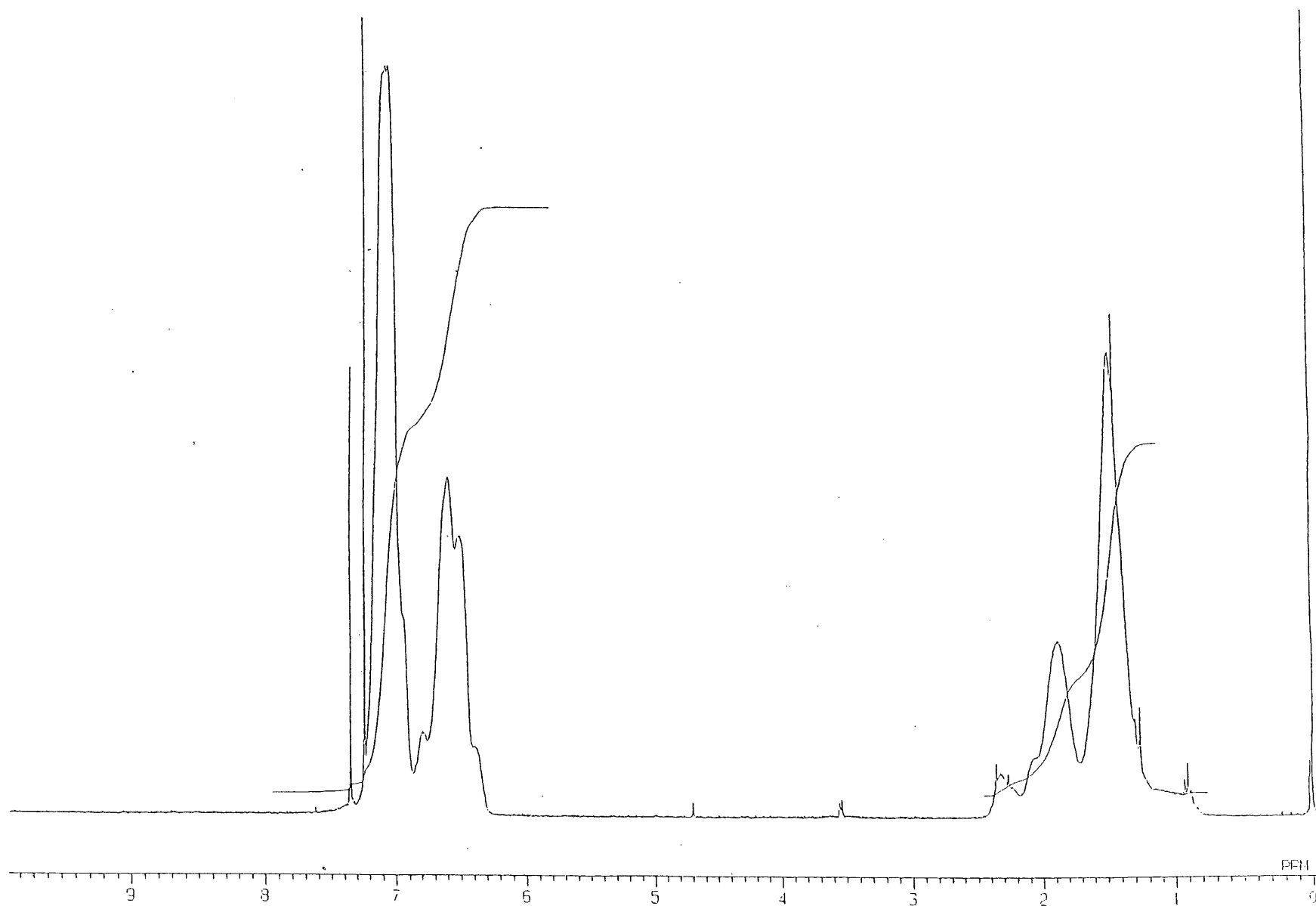


Fig. 17 ^1H NMR spectrum of cyclic polystyrene (**13**) after LiAlH_4 reduction (CDCl_3)

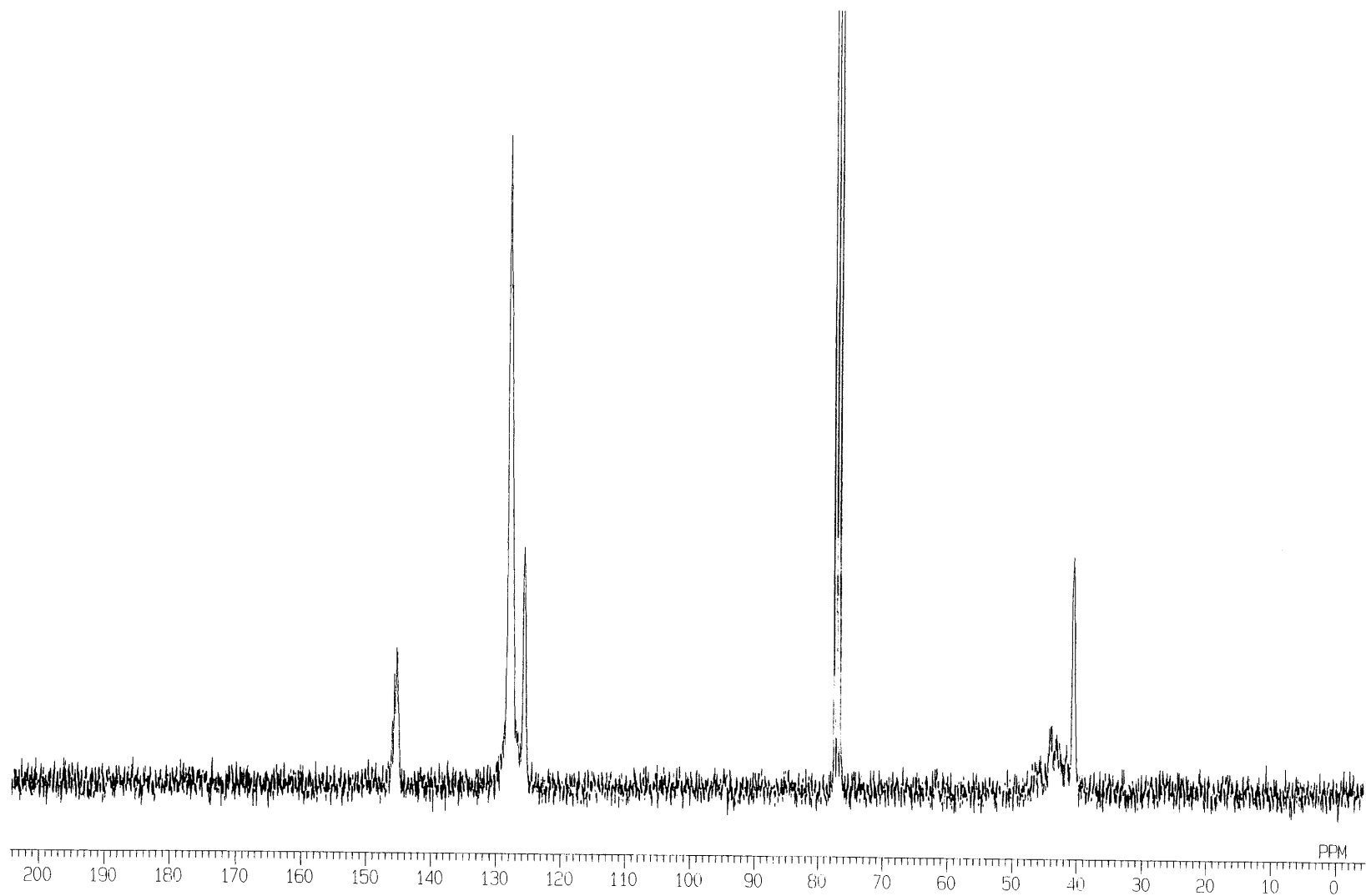


Fig. 18 ^{13}C NMR spectrum of cyclic polystyrene (**13**) after LiAlH_4 reduction (CDCl_3)

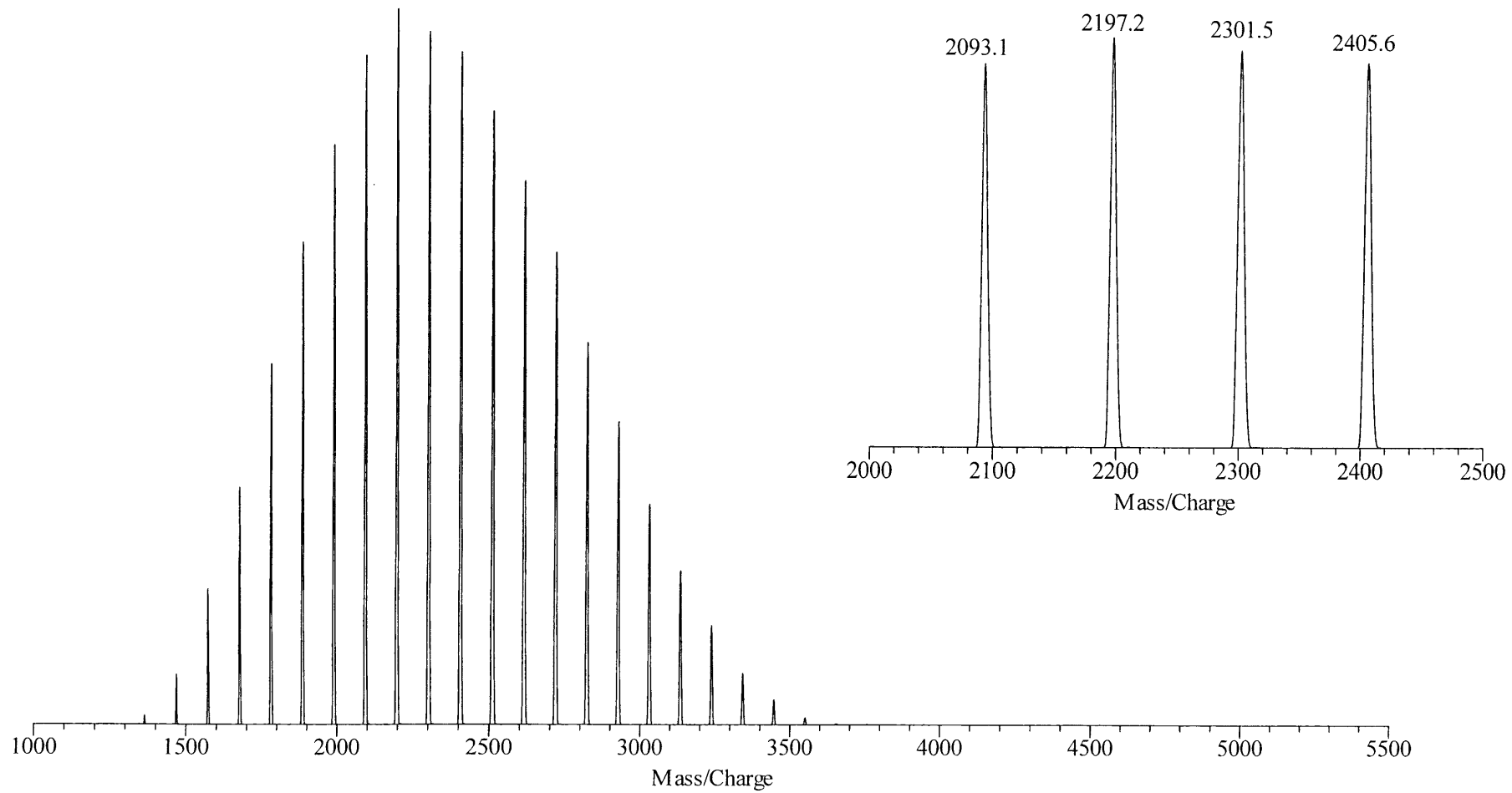


Fig. 19 MALDI TOF MS of cyclic polystyrene (13) after LiAlH_4 reduction (dithranol / CF_3COOAg)

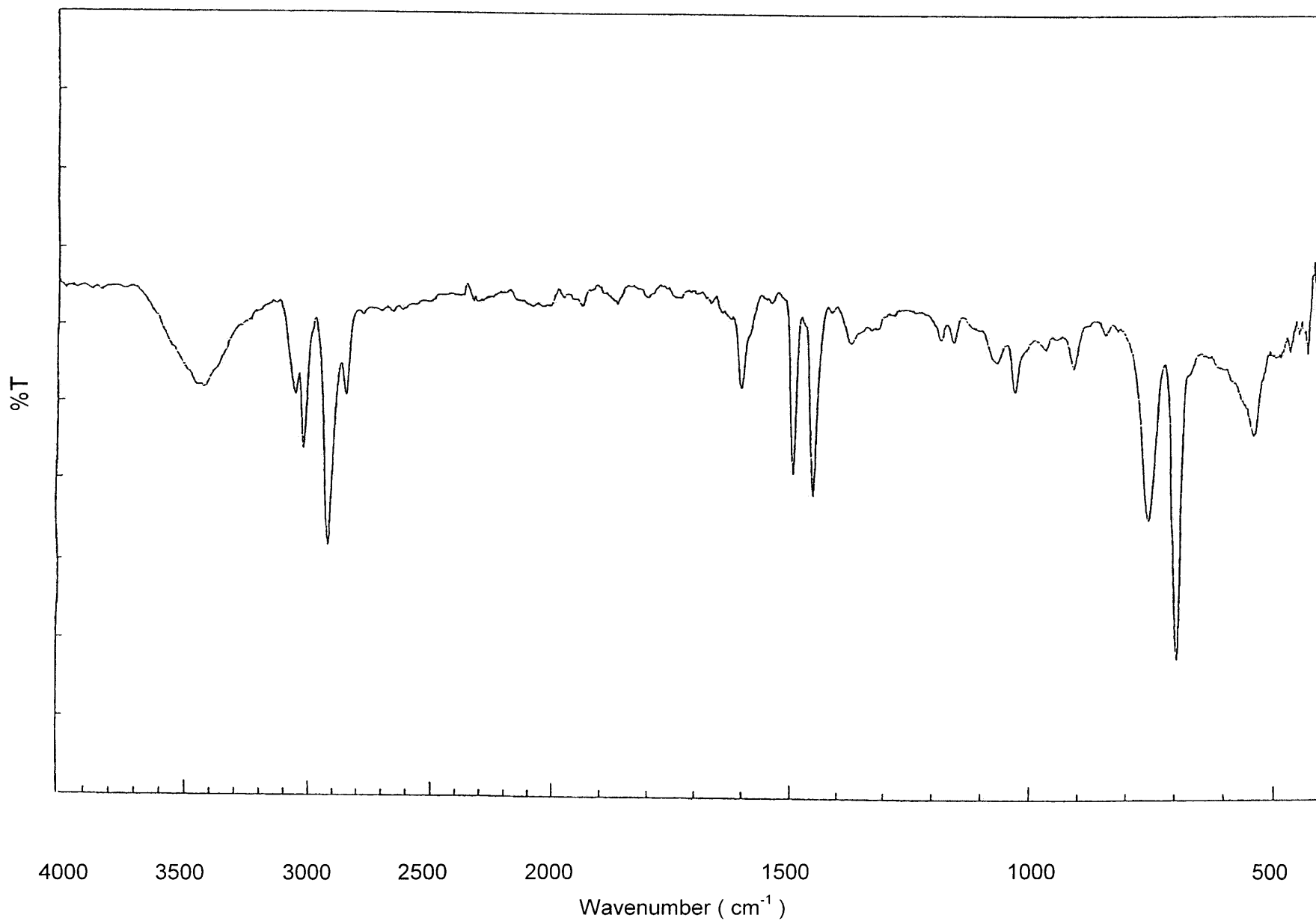


Fig. 20 IR spectrum of cyclic polystyrene (**13**) after LiAlH_4 reduction (KBr)

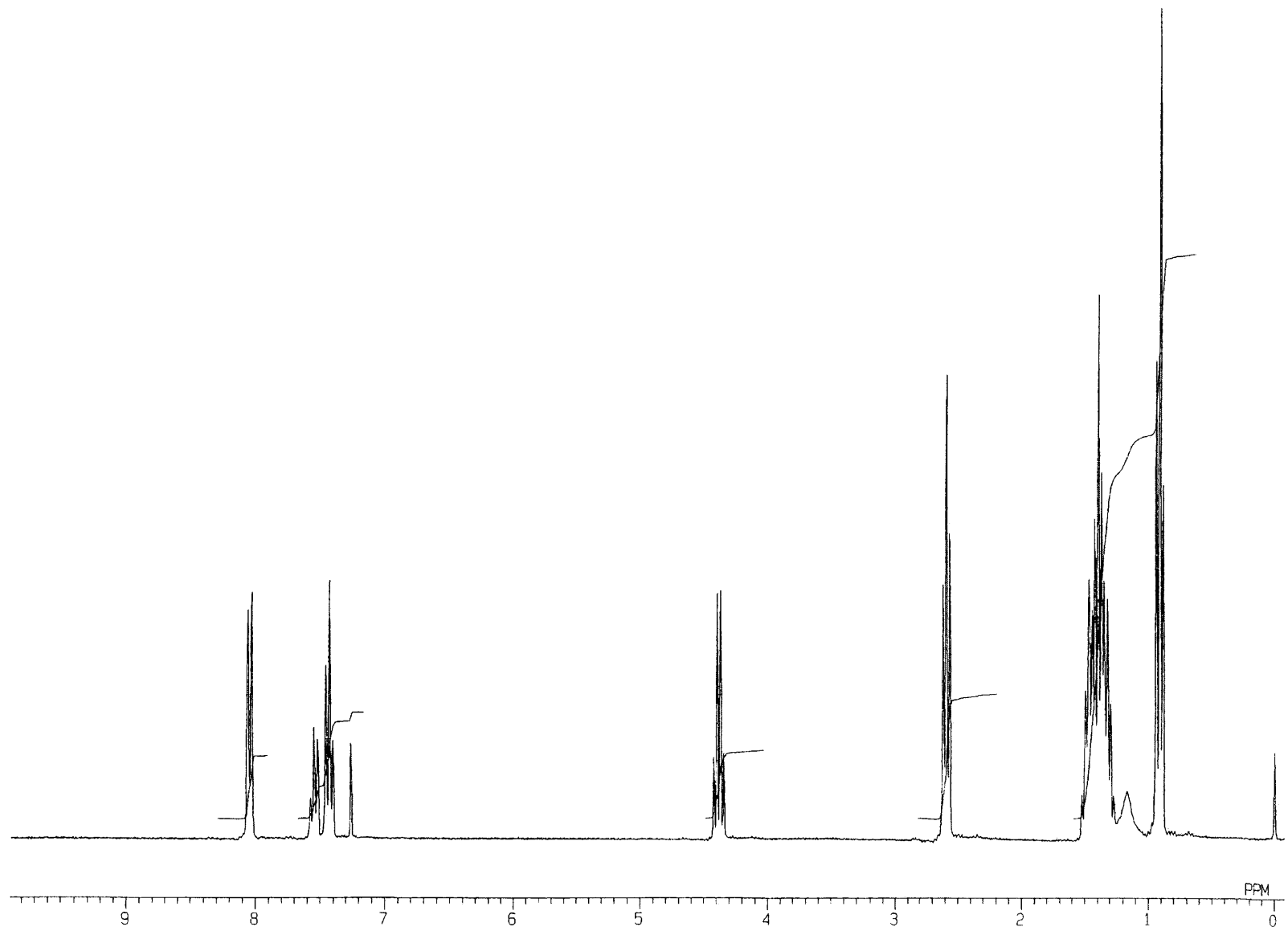


Fig. 21 ^1H NMR spectrum of amidation model reaction of ethylbenzoate and dibutylamine in benzene (CDCl_3)

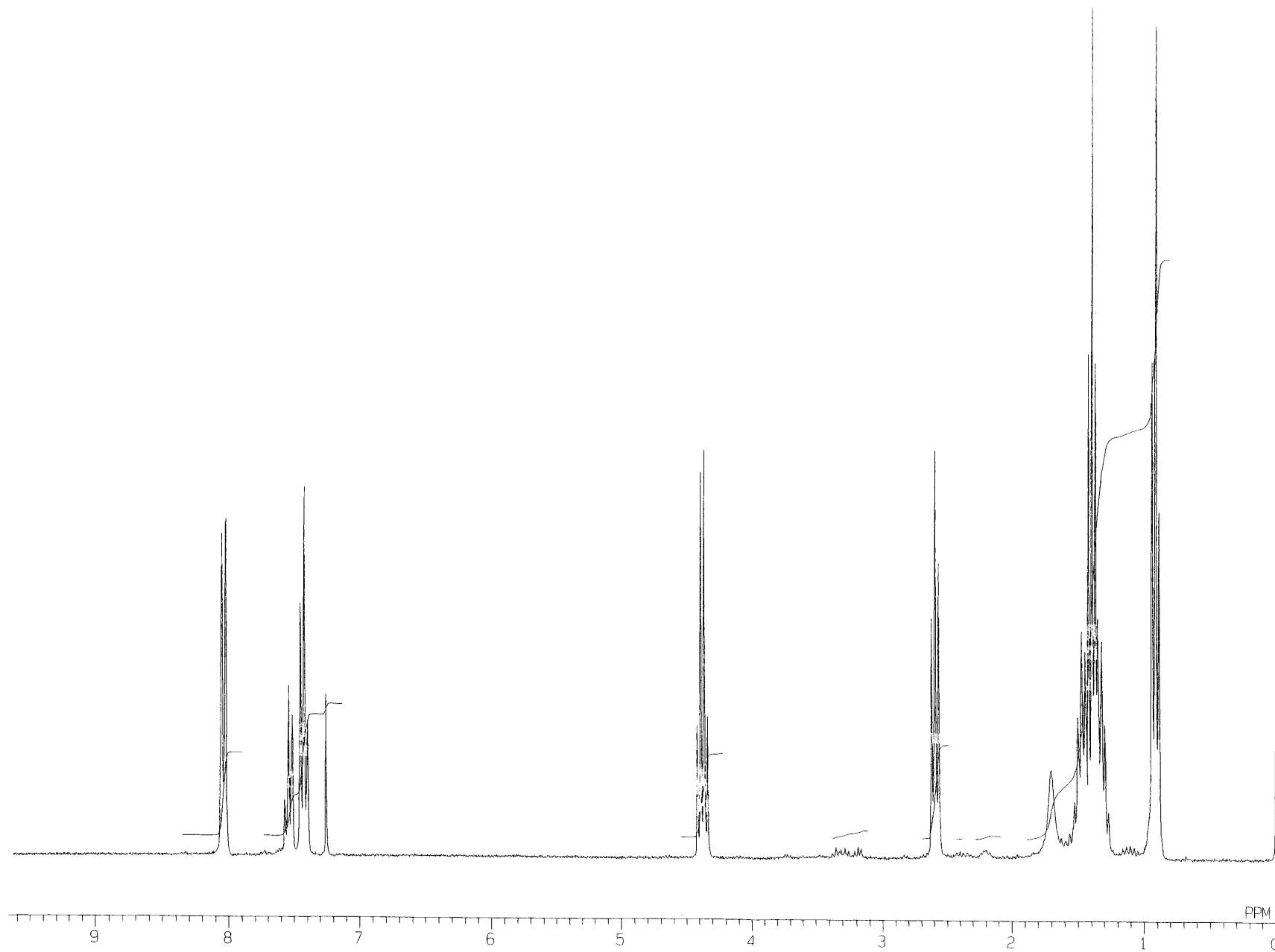


Fig. 22 ^1H NMR spectrum of amidation model reaction of ethylbenzoate and dibutylamine in bulk (CDCl_3)

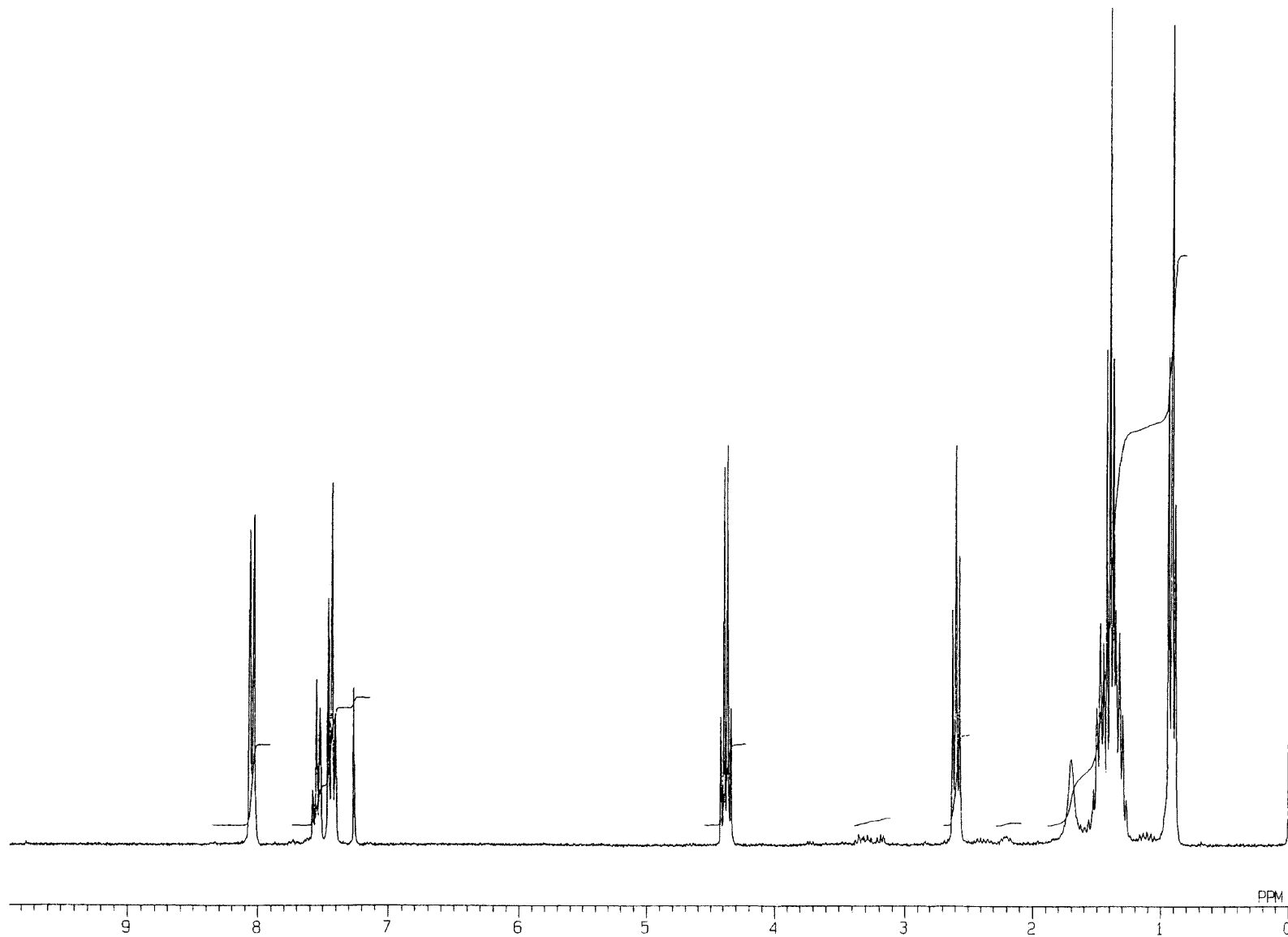


Fig. 23 ^1H NMR spectrum of phenylbenzoate (**18**) (CDCl_3)

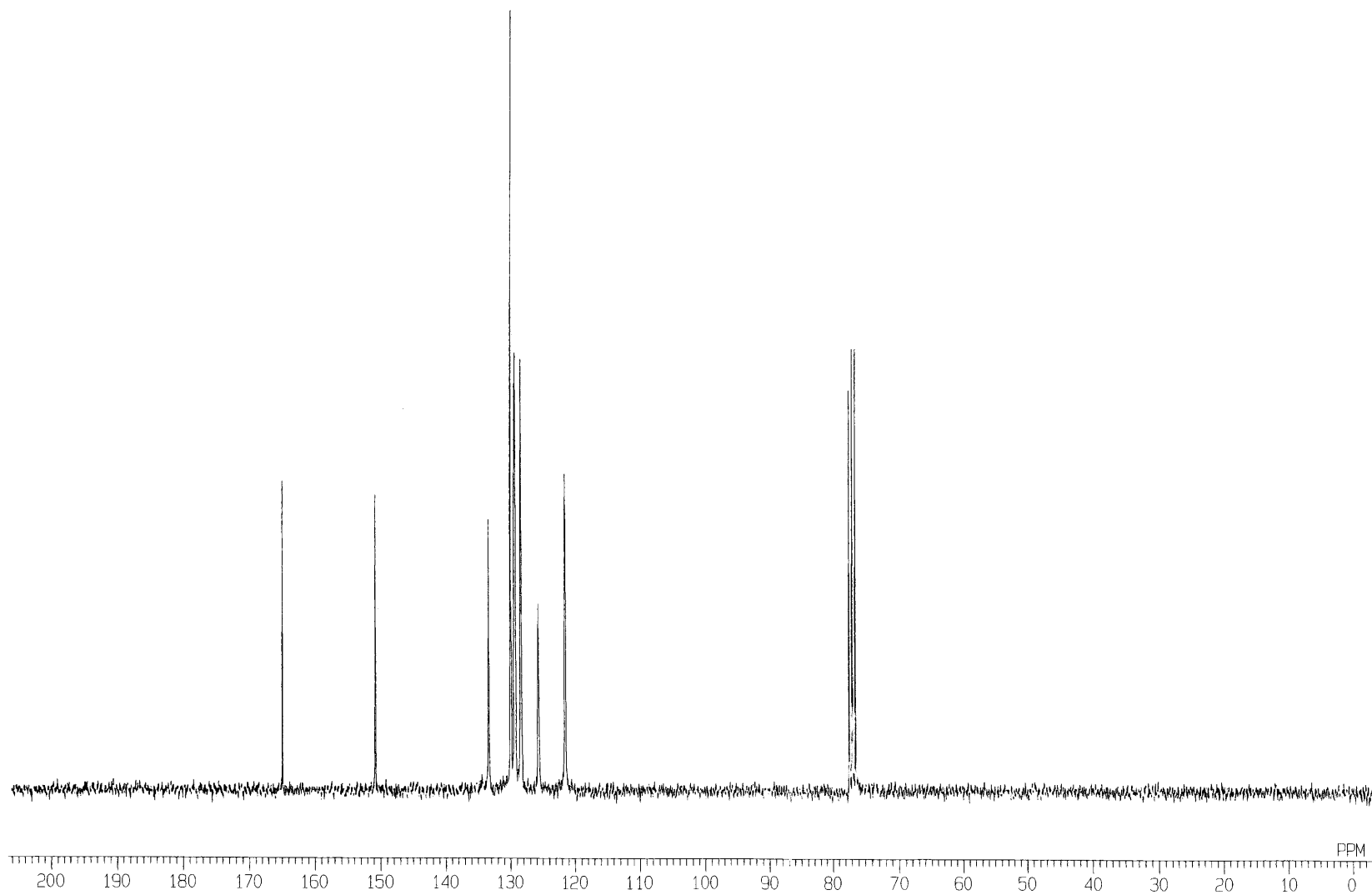


Fig. 24 ^{13}C NMR spectrum of phenylbenzoate (18) (CDCl_3)

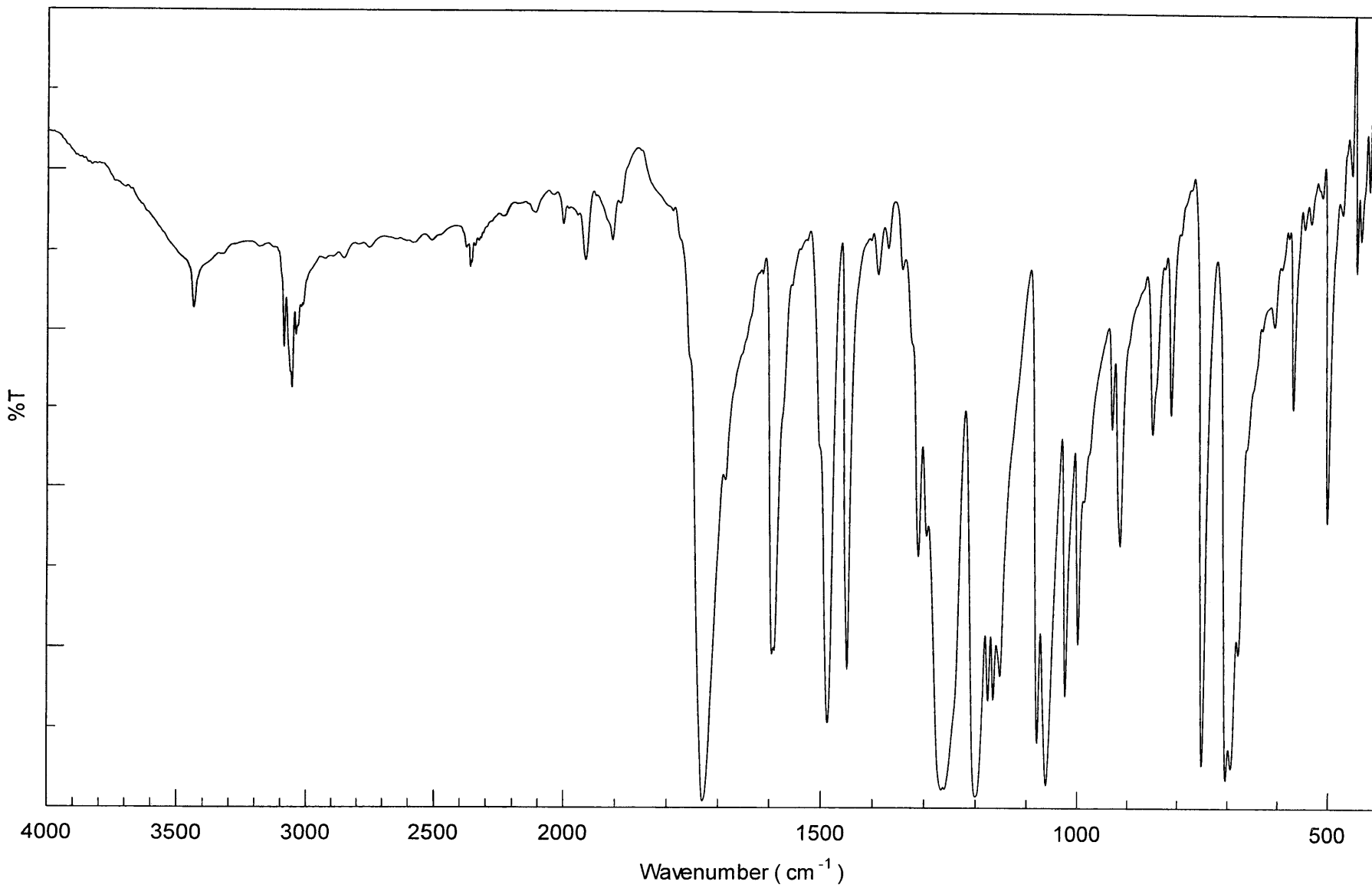


Fig. 25 FT-IR spectrum of phenylbenzoate (**18**) (KBr)

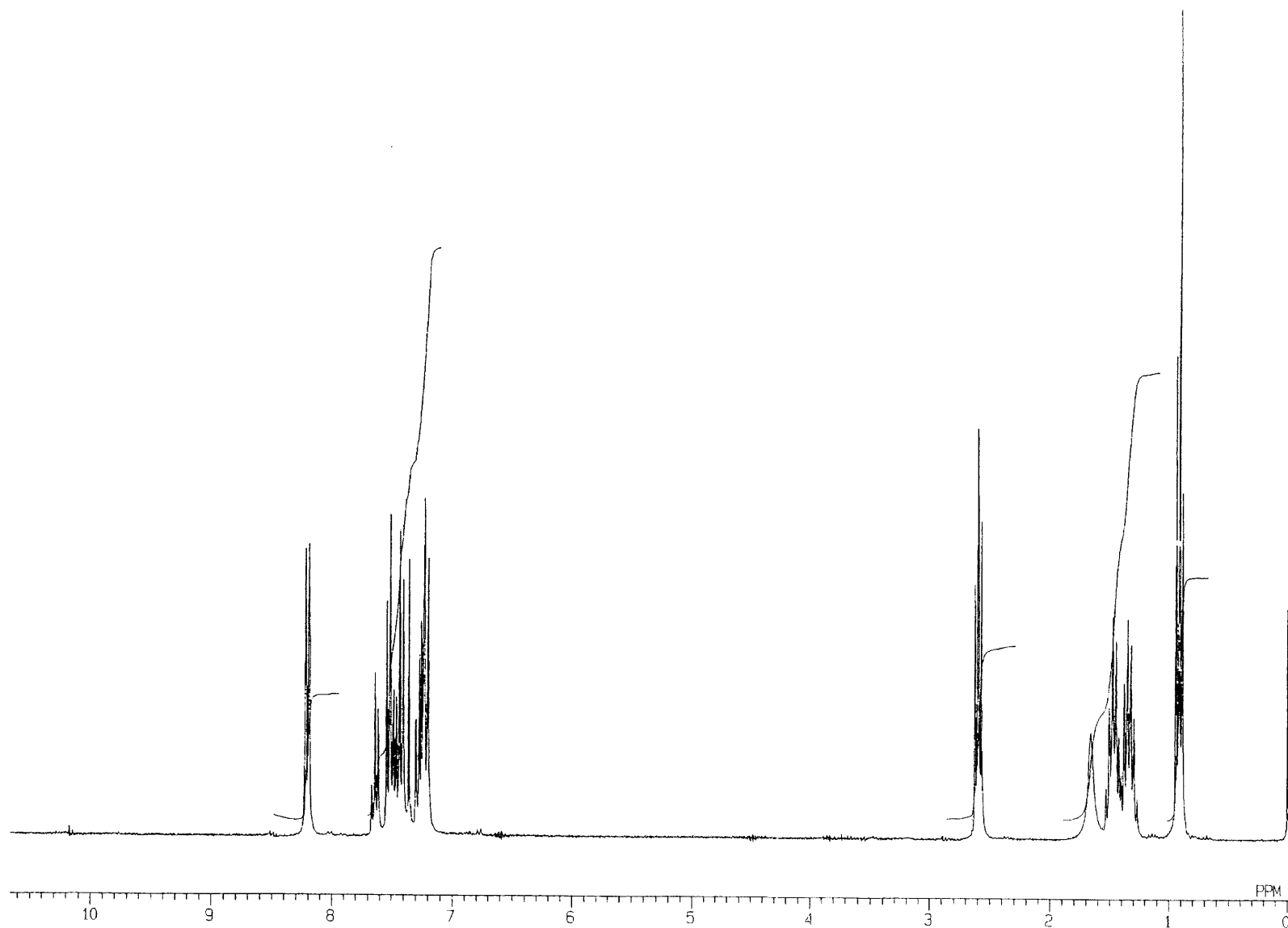


Fig. 26 ^1H NMR spectrum of amidation model reaction of phenylbenzoate and dibutylamine in benzene (CDCl_3)

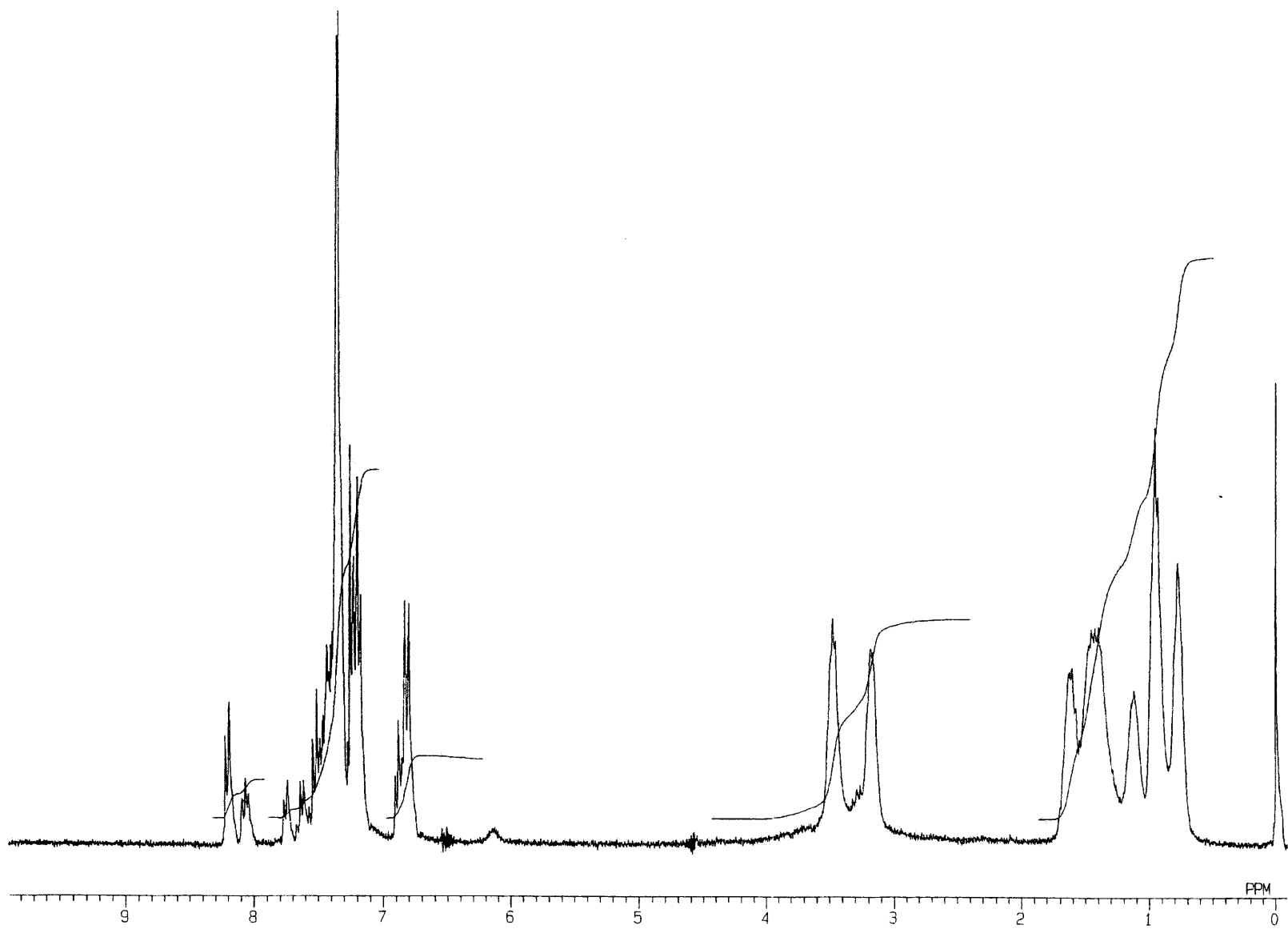


Fig. 27 ^1H NMR spectrum of amidation model reaction of phenylbenzoate and dibutylamine in bulk (CDCl_3)

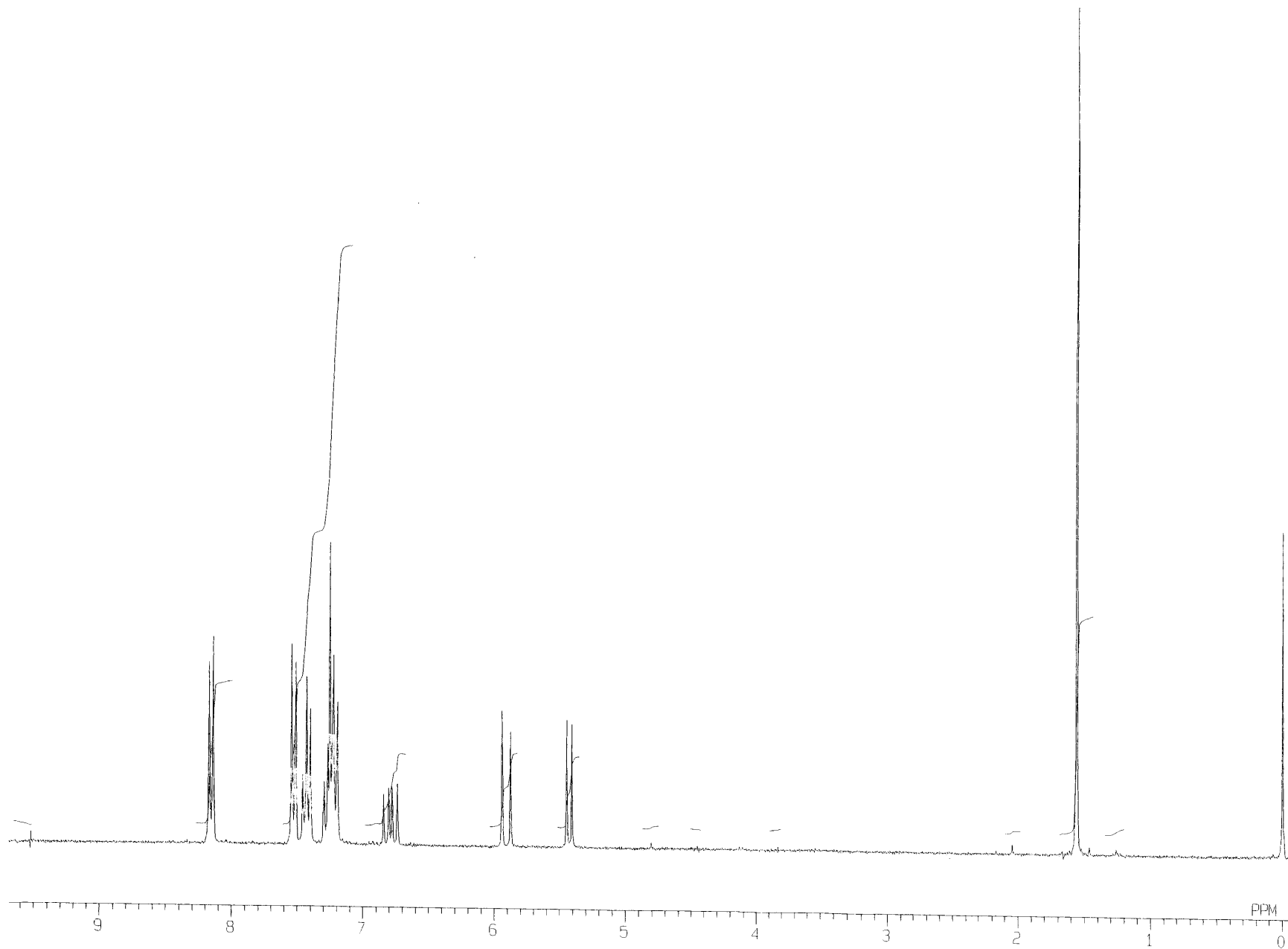


Fig. 28 ^1H NMR spectrum of phenyl 4-vinylbenzoate (**20**) (CDCl_3)

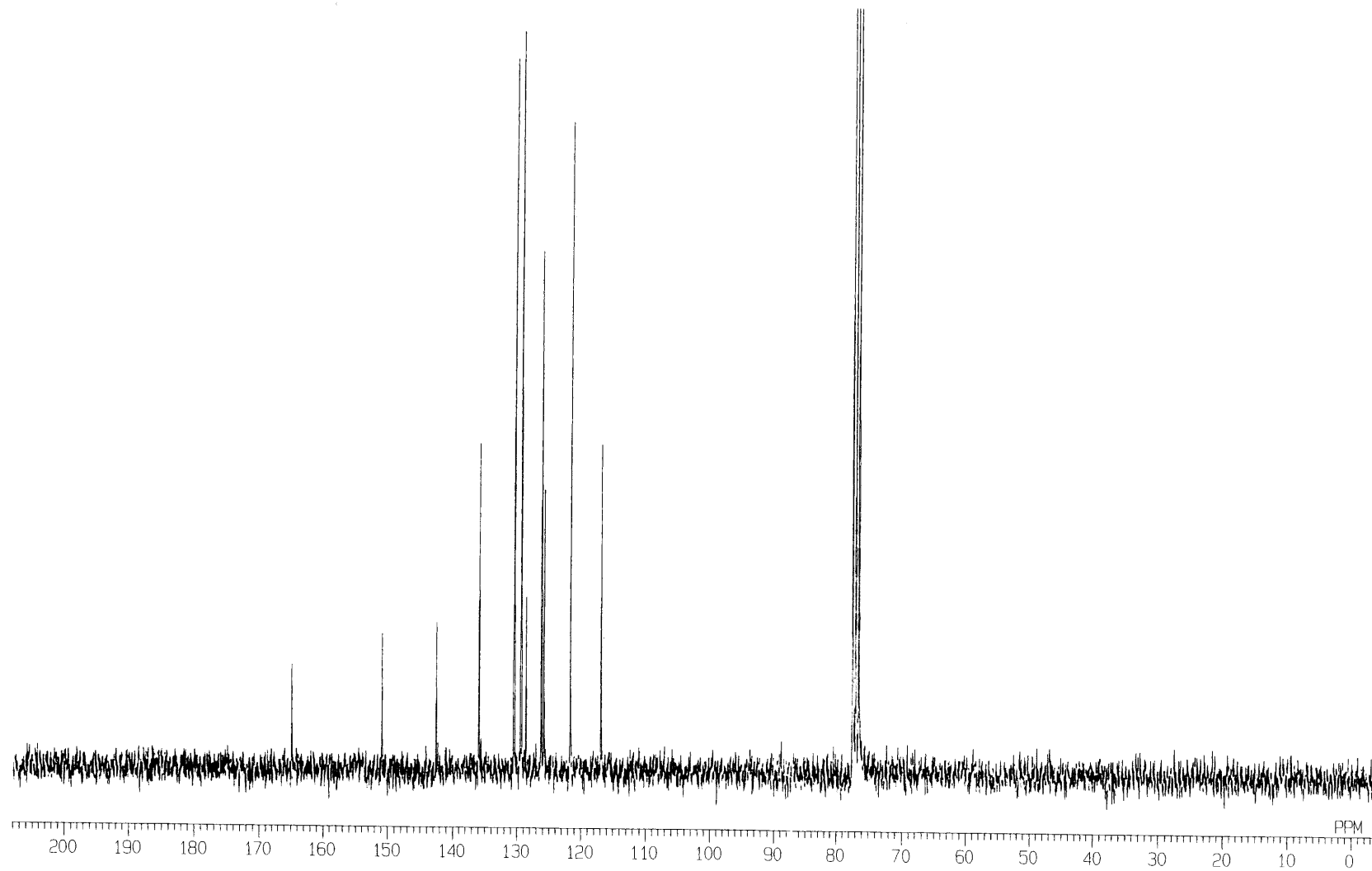


Fig. 29 ^{13}C NMR spectrum of phenyl 4-vinylbenzoate (**20**) (CDCl_3)

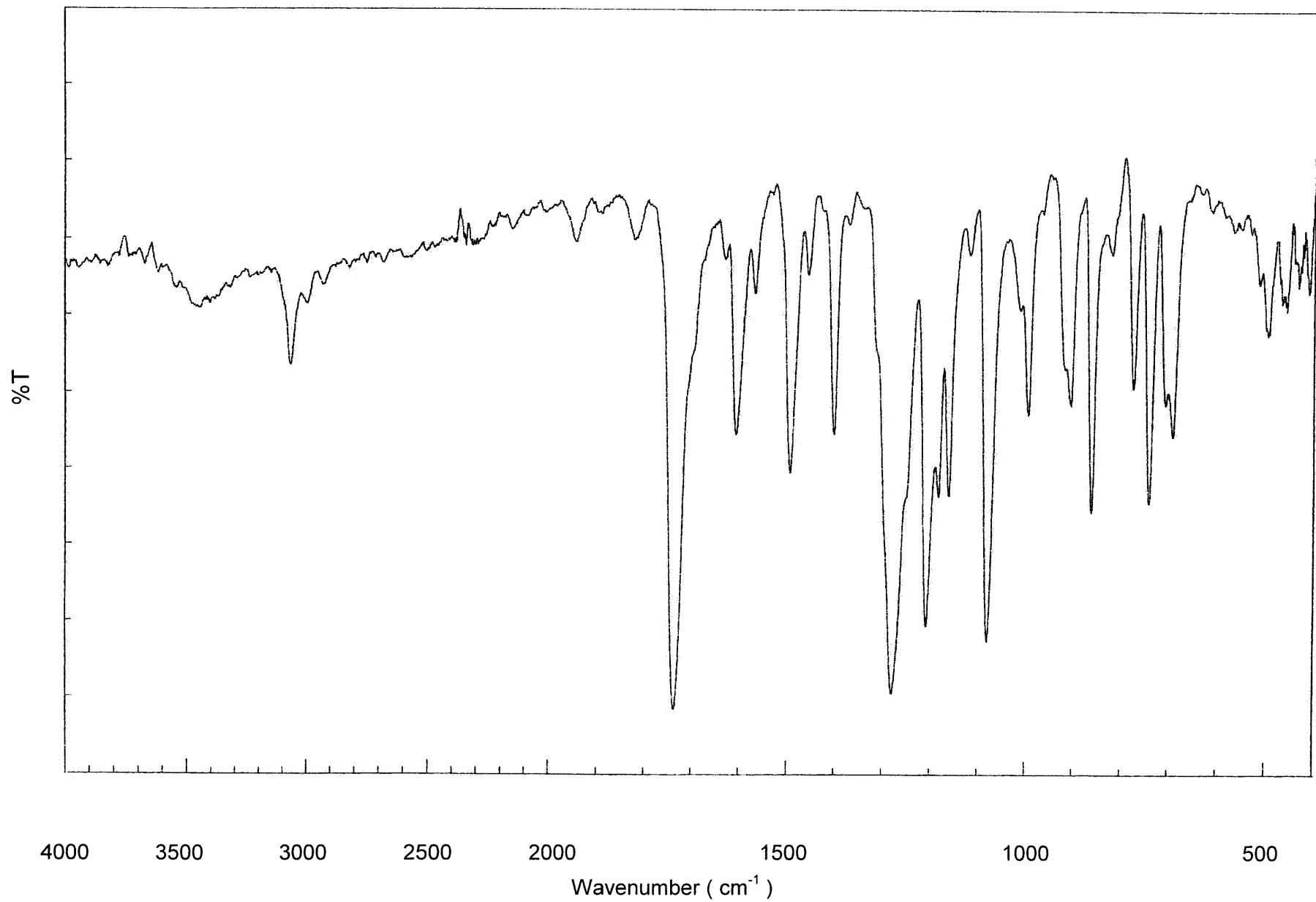


Fig. 30 IR spectrum of phenyl 4-vinylbenzoate (**20**) (KBr)

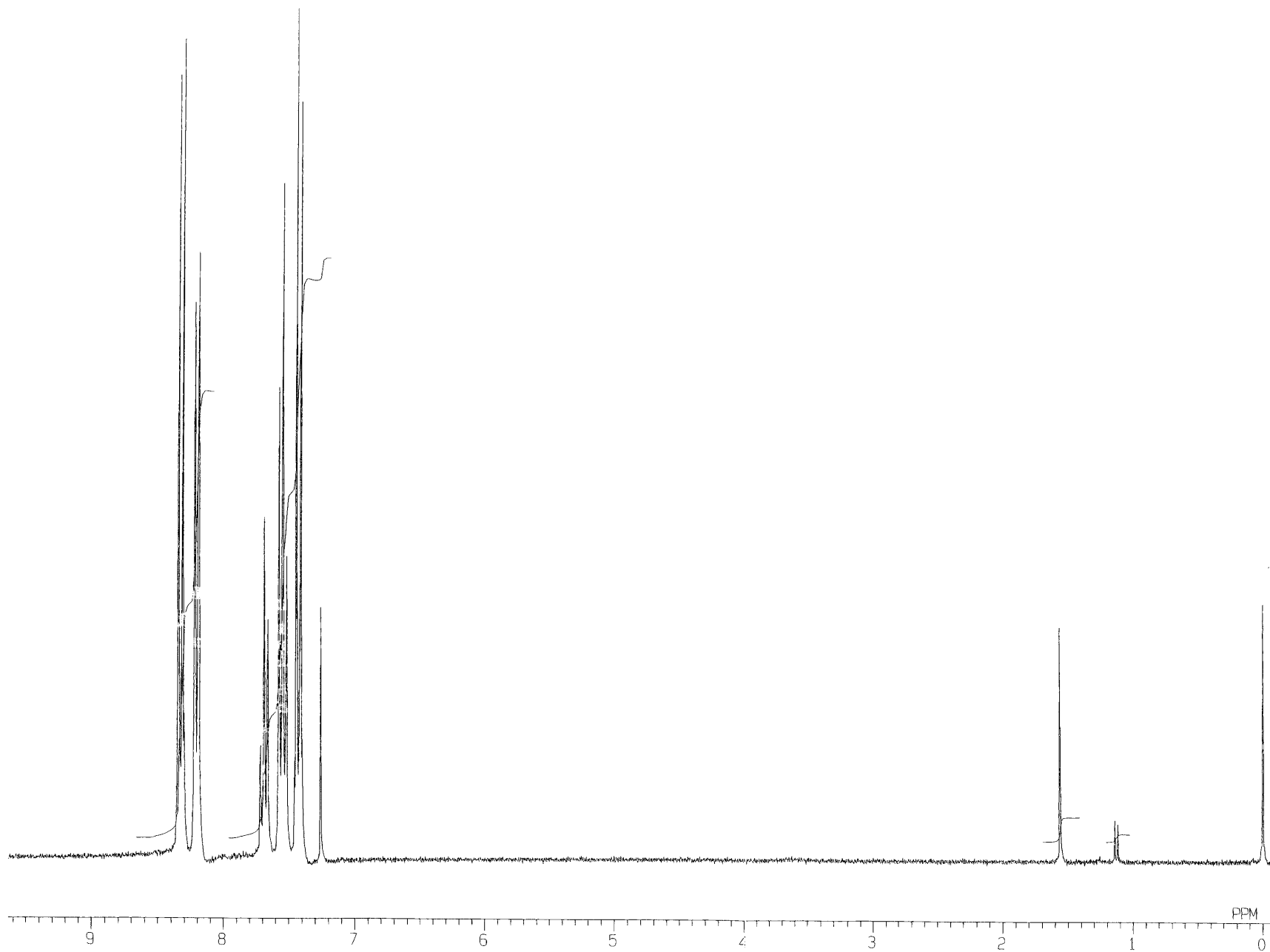


Fig. 31 ^1H NMR spectrum of 4-nitrophenylbenzoate (**22**) (CDCl_3)

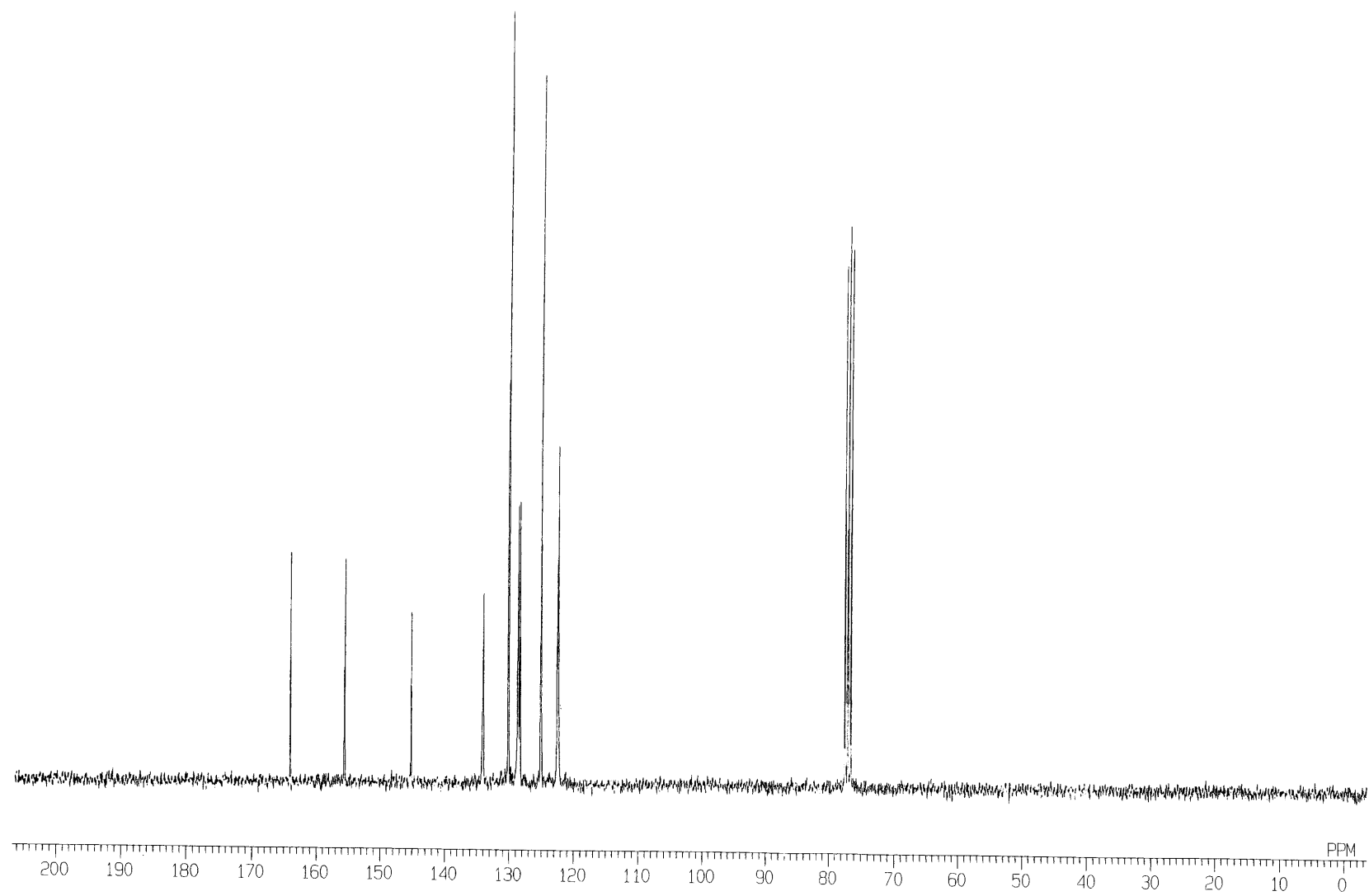


Fig. 32 ^{13}C NMR spectrum of 4-nitrophenylbenzoate (**22**) (CDCl_3)

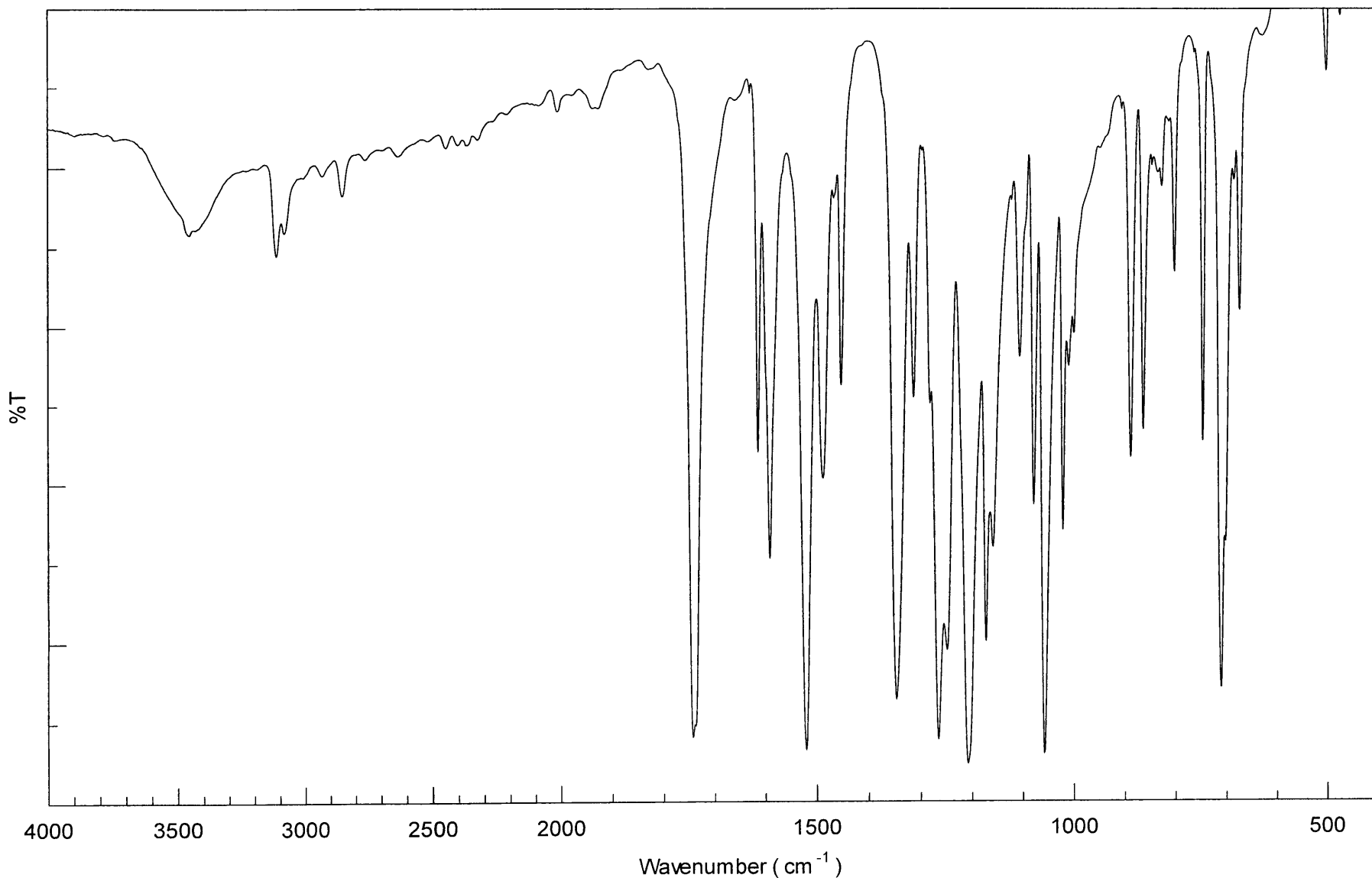


Fig. 33 FT-IR spectrum of 4-nitrophenylbenzoate (**22**) (KBr)

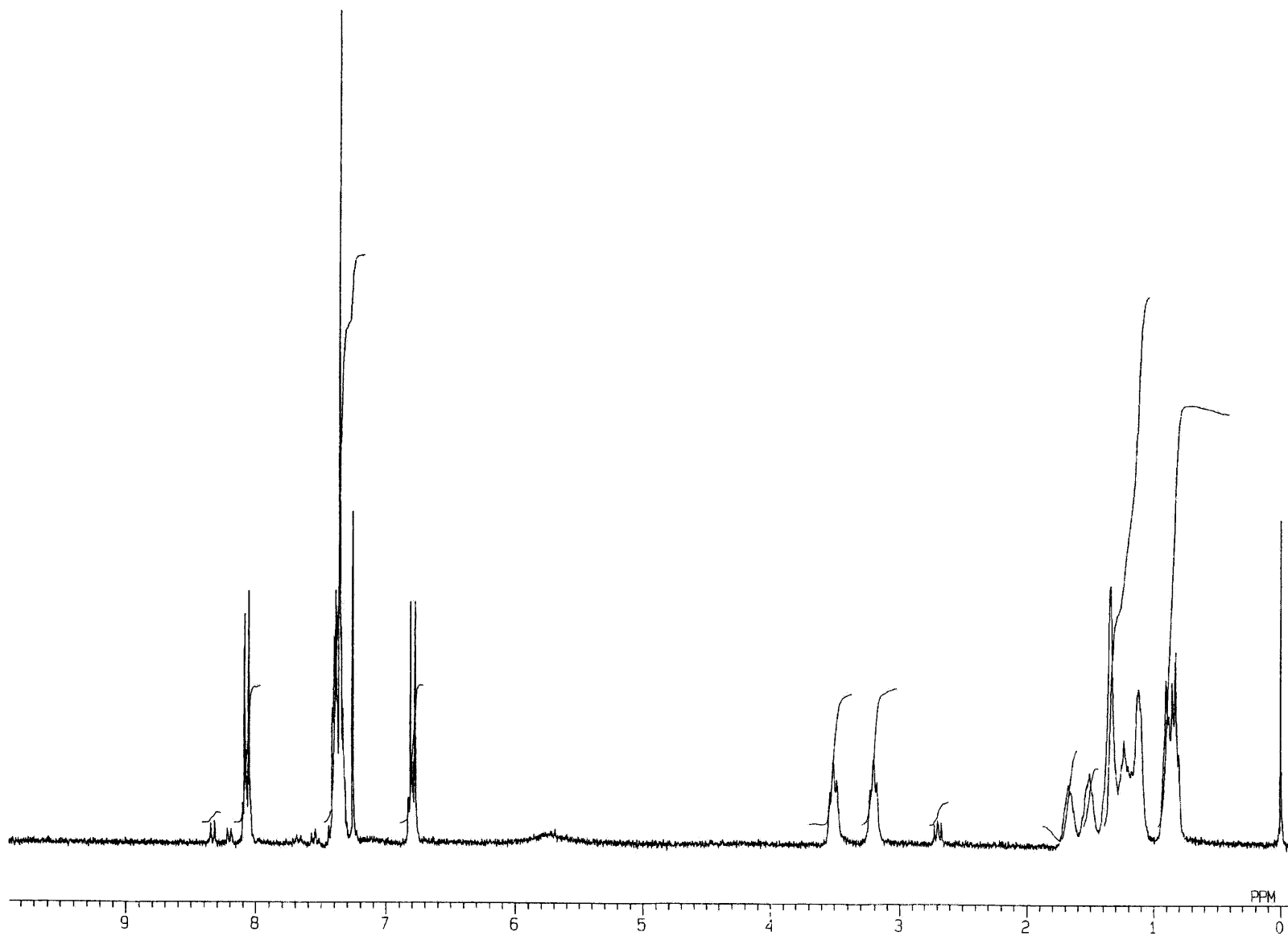


Fig. 34 ^1H NMR spectrum of amidation model reaction of 4-nitrophenylbenzoate and dihexylamine in benzene (CDCl_3)

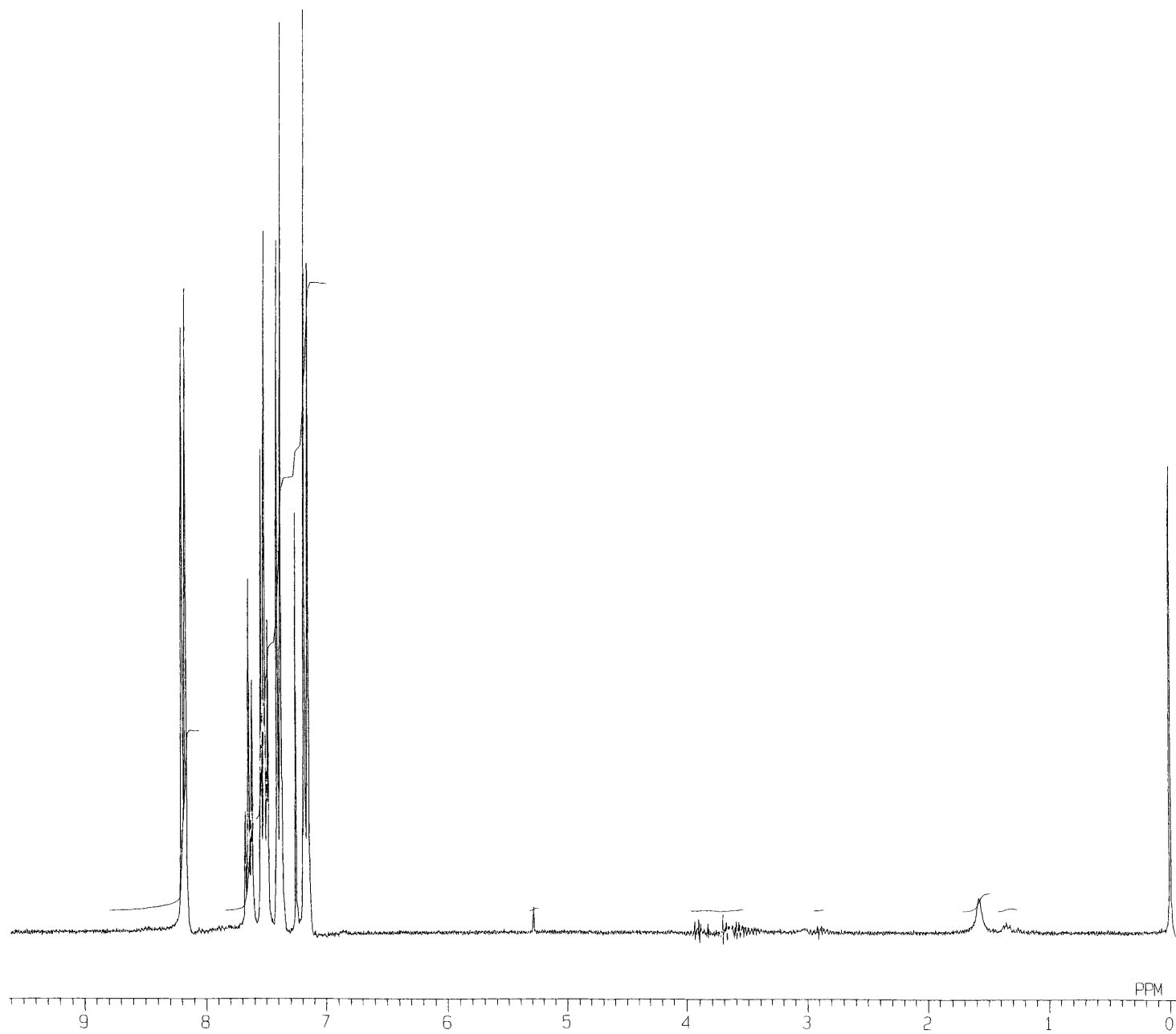


Fig. 35 ^1H NMR spectrum of 4-chlorophenylbenzoate (**25**) (CDCl_3)

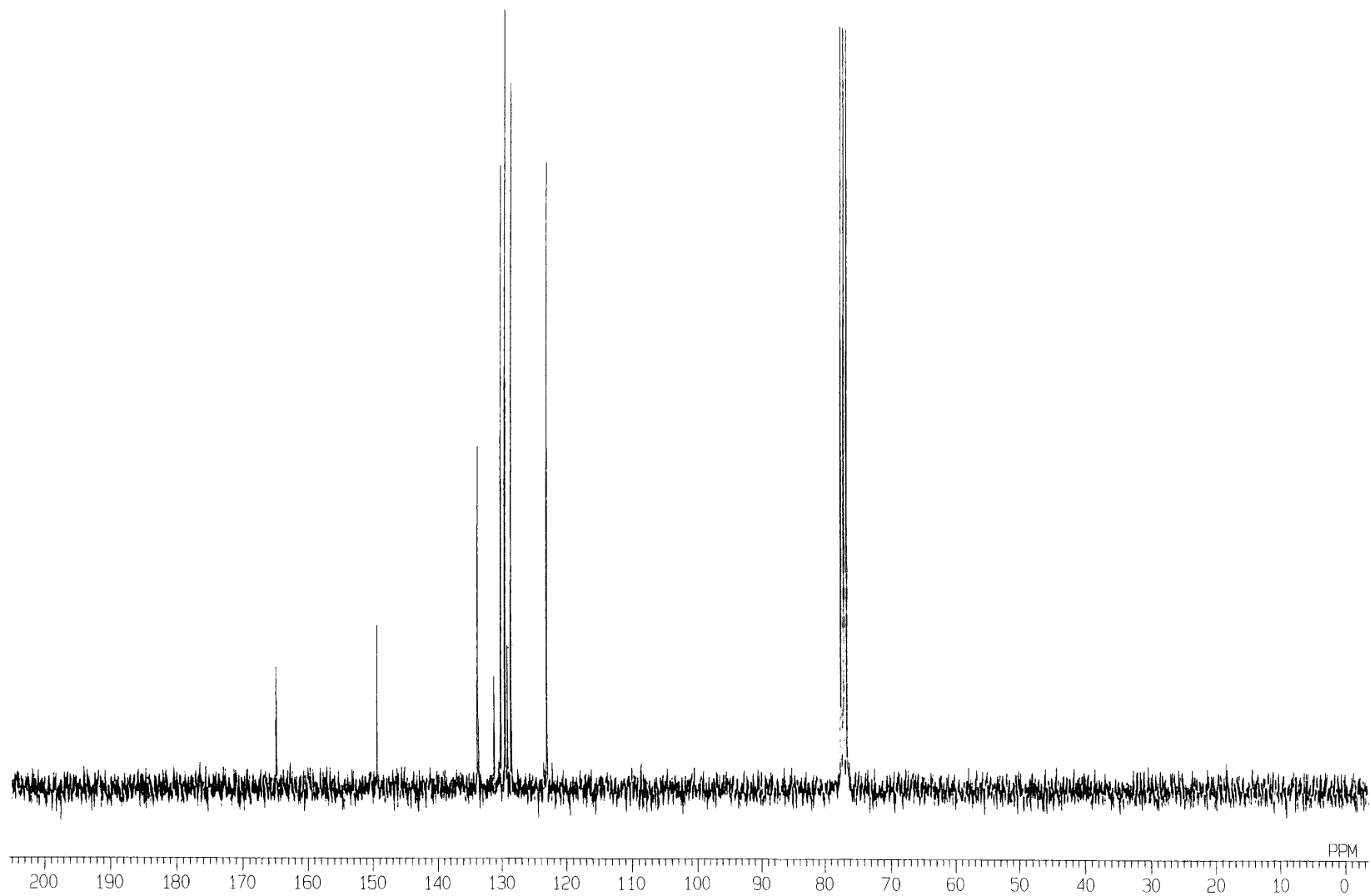


Fig. 36 ^{13}C NMR spectrum of 4-chlorophenylbenzoate (**25**) (CDCl_3)

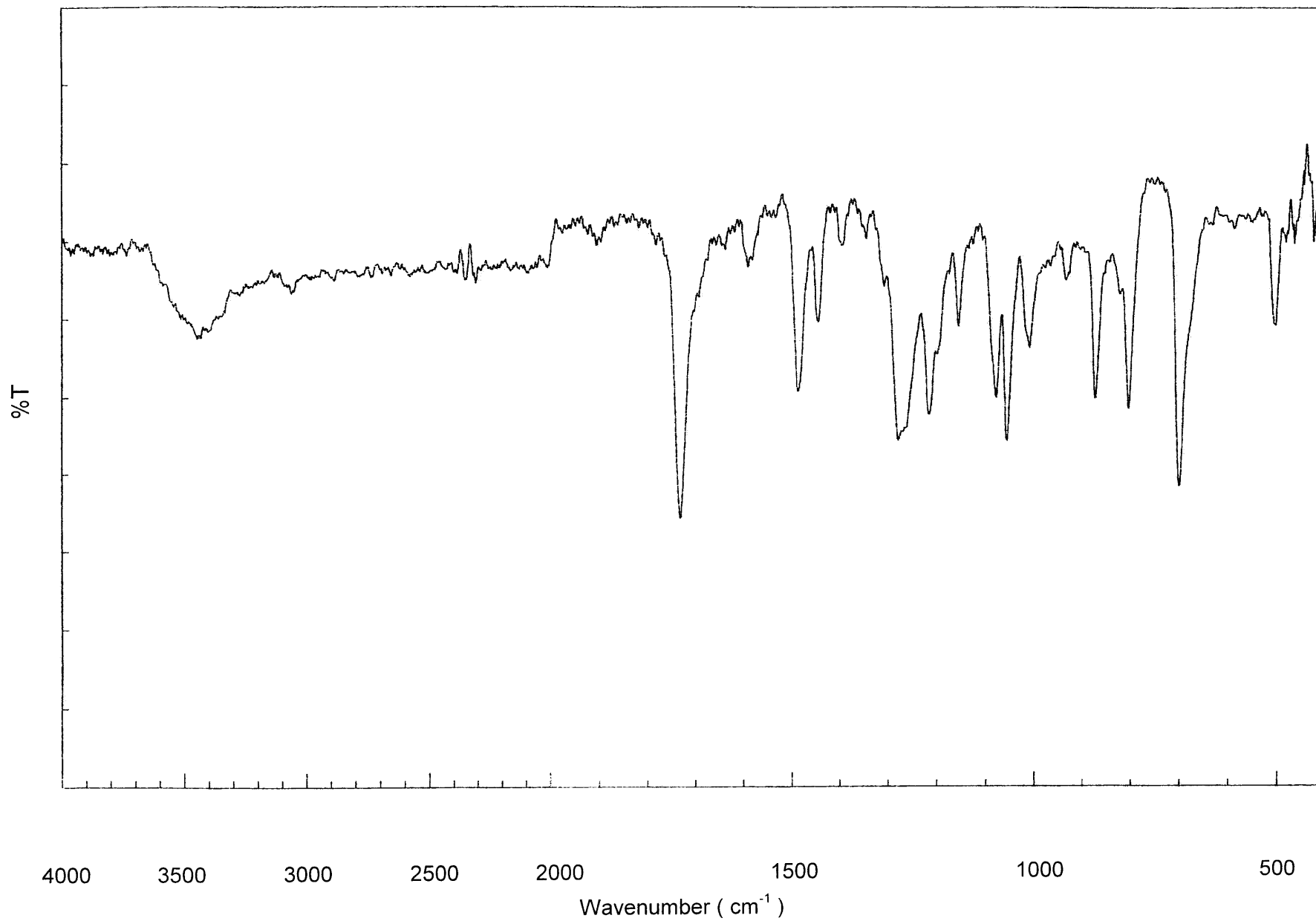


Fig. 37 IR spectrum of 4-chlorophenylbenzoate (**25**) (KBr)

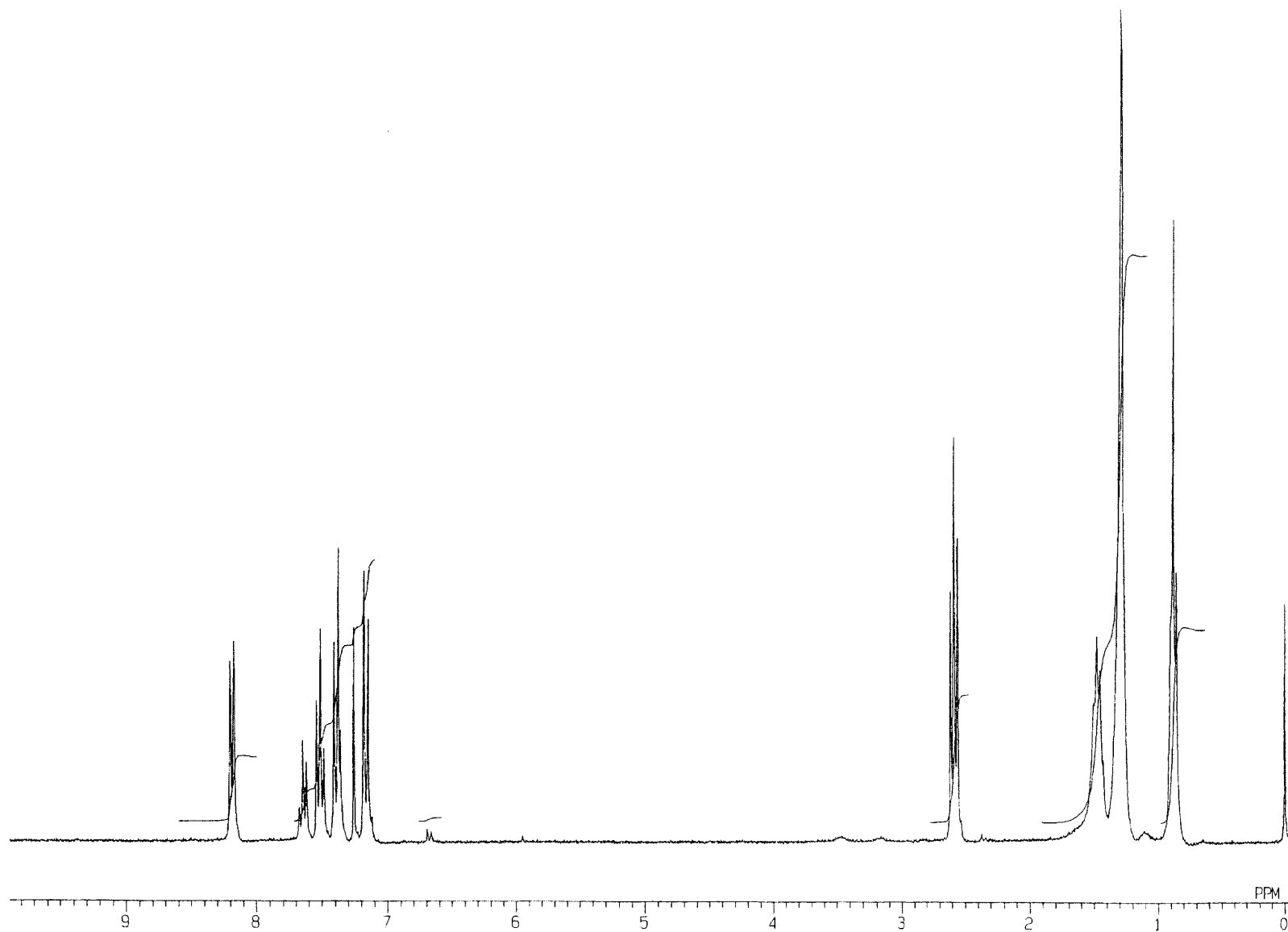


Fig. 38 ^1H NMR spectrum of amidation model reaction of 4-chlorophenylbenzoate and dihexylamine in benzene (CDCl_3)

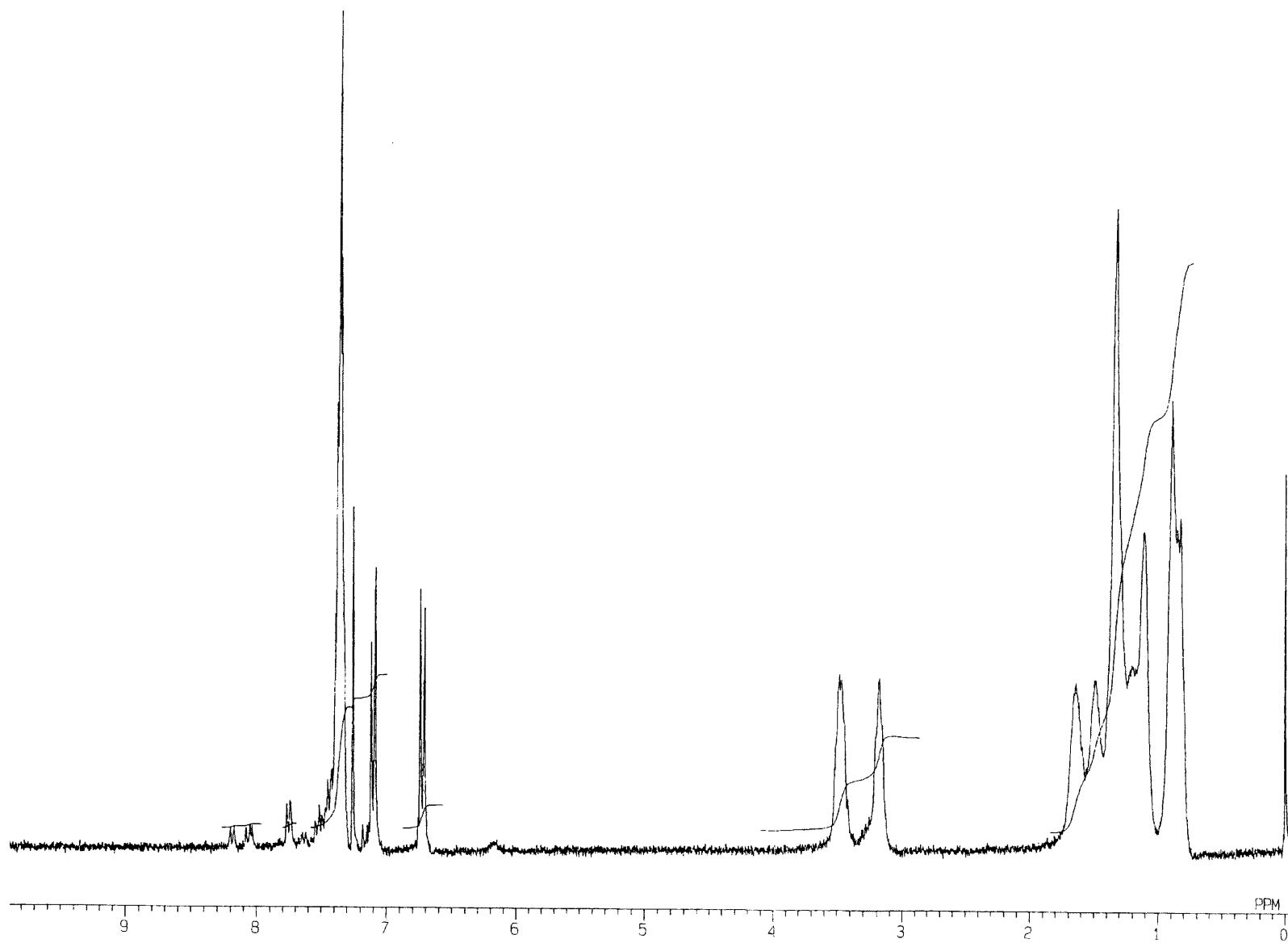


Fig. 39 ¹H NMR spectrum of amidation model reaction of 4-chlorophenylbenzoate and dihexylamine in bulk (CDCl₃)

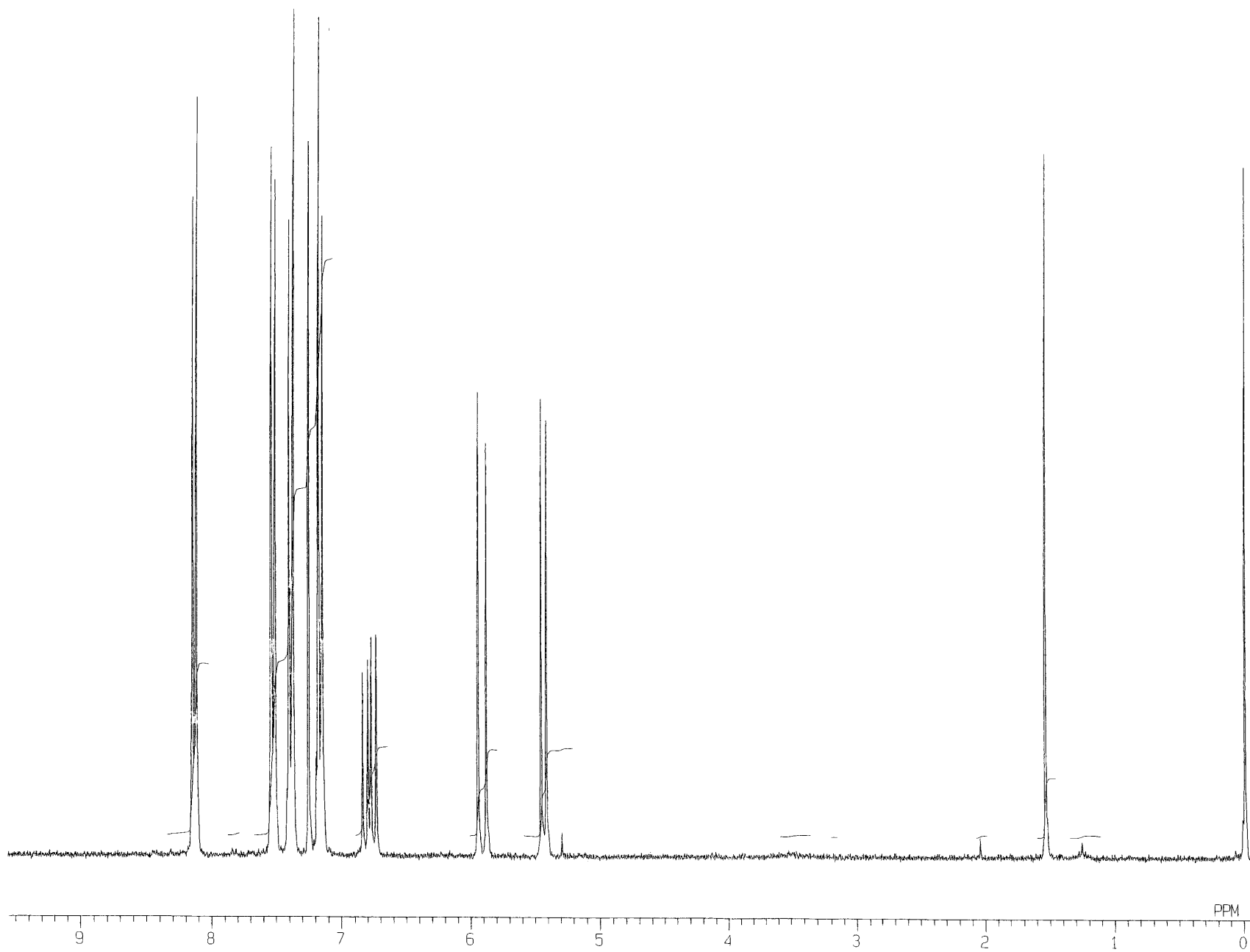


Fig. 40 ^1H NMR spectrum of 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (26) (CDCl_3)

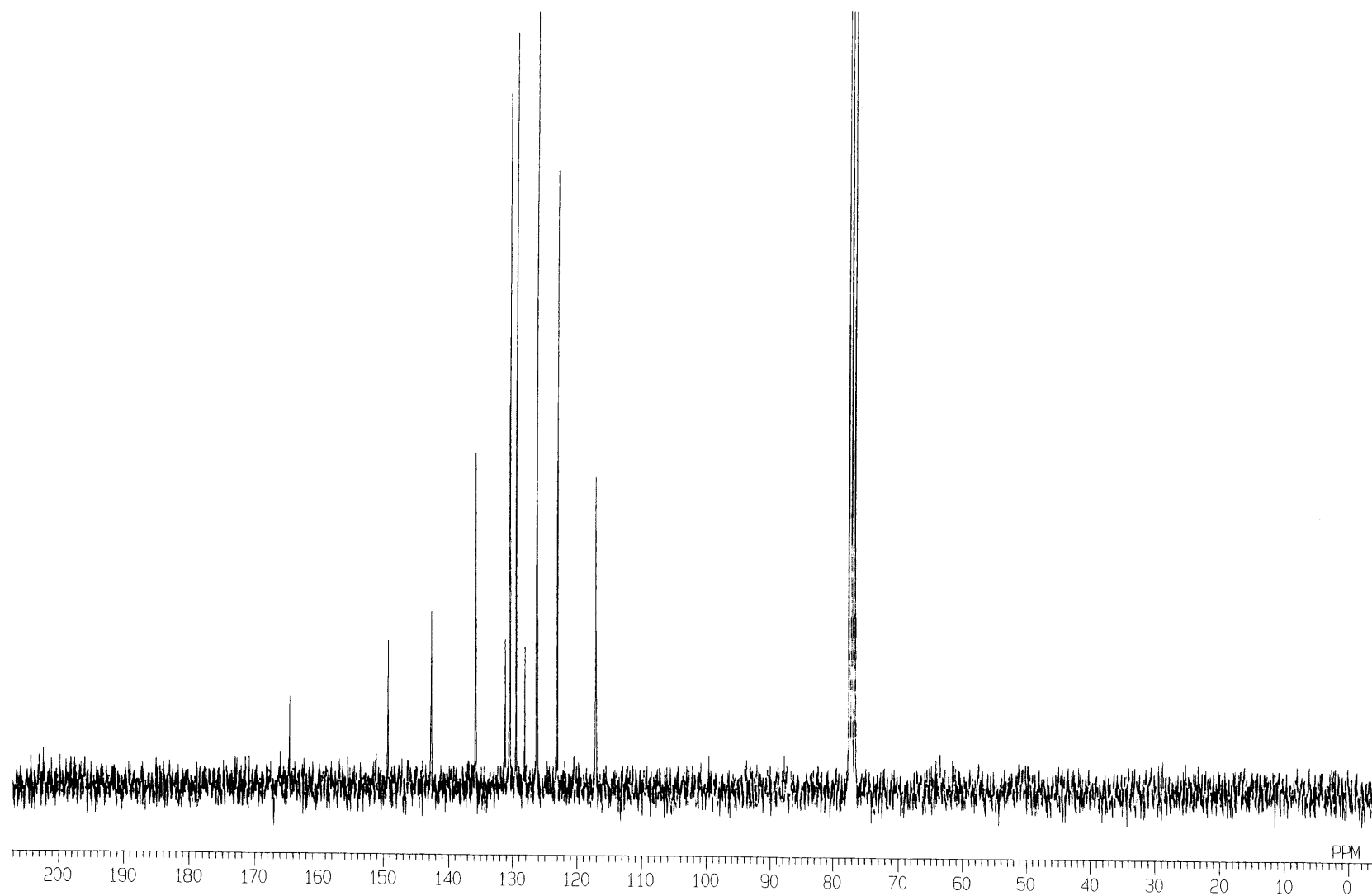


Fig. 41 ^{13}C NMR spectrum of 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) (CDCl_3)

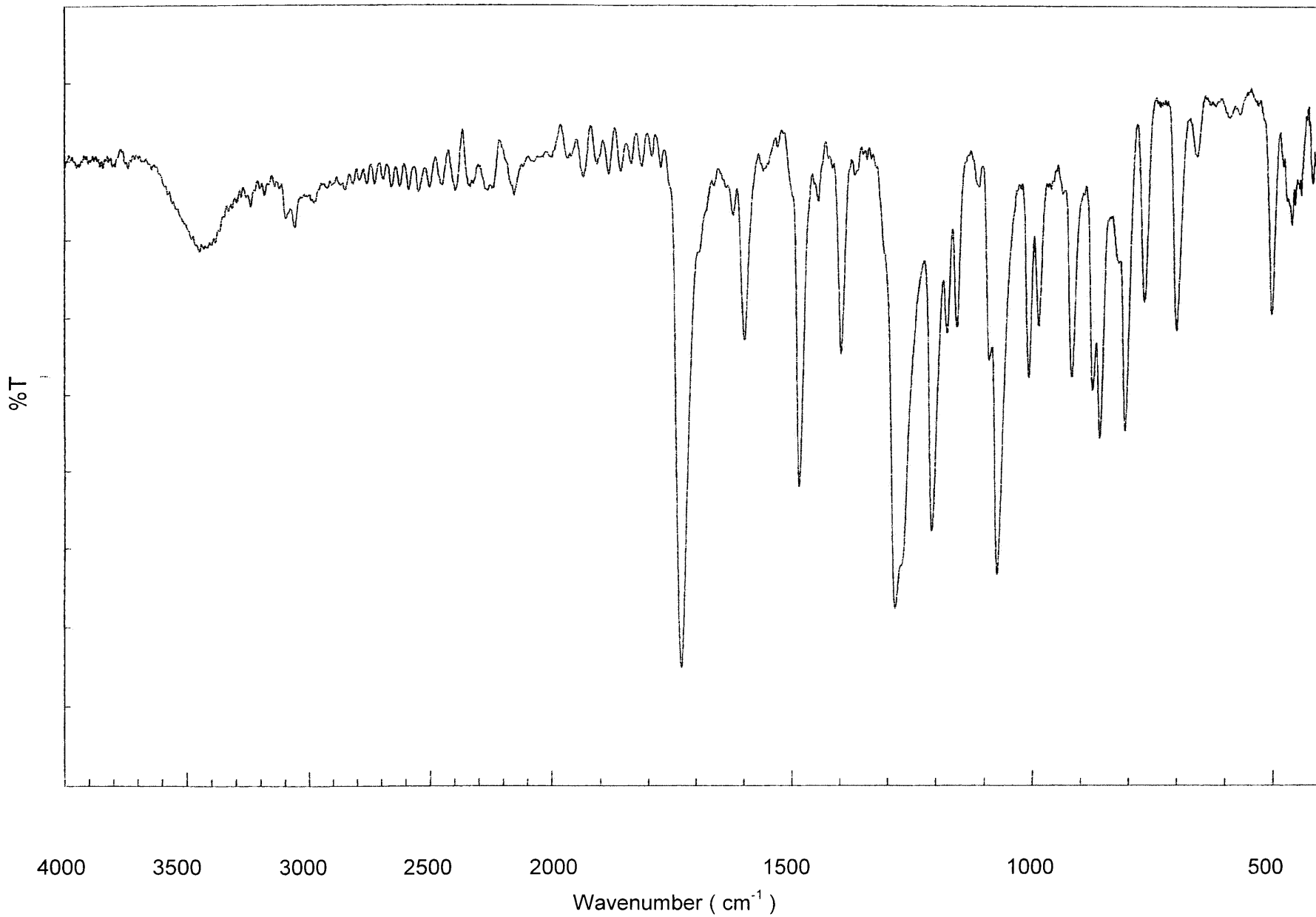


Fig. 42 IR spectrum of 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) (KBr)

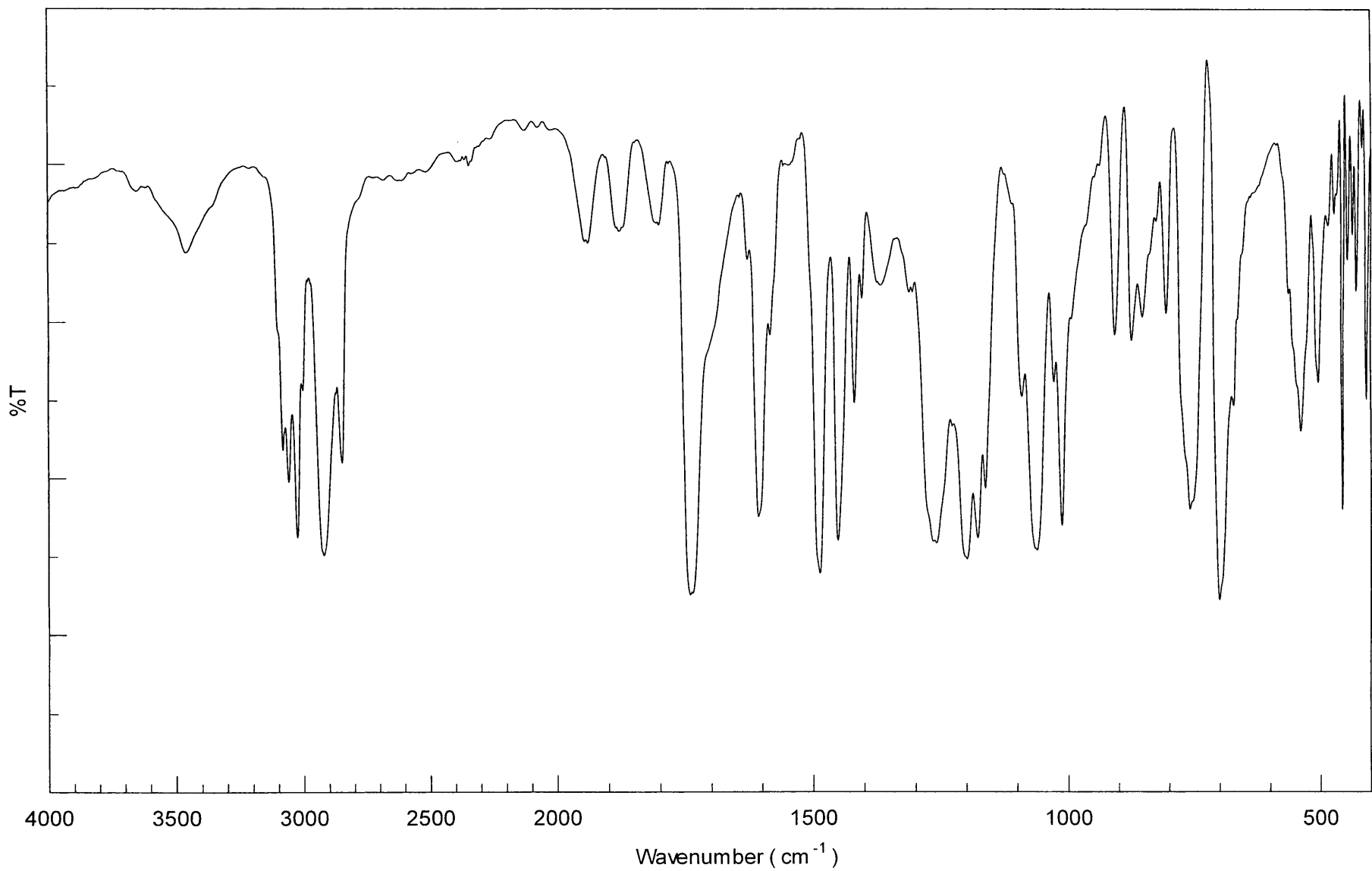


Fig. 43 FT-IR spectrum of *pseudo*-polyrotaxane prepolymer of styrene with 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (KBr)

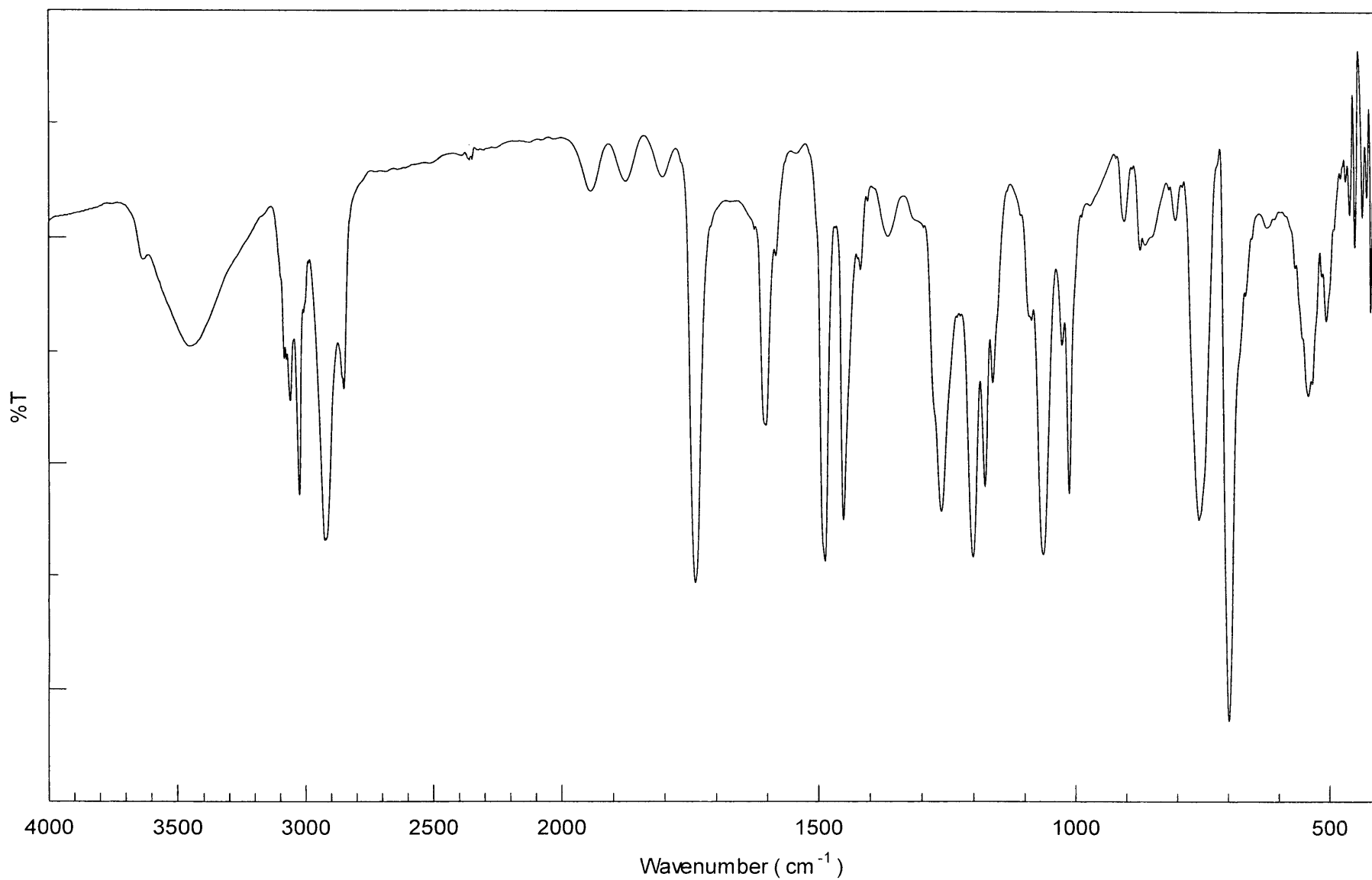


Fig. 44 FT-IR spectrum of *pseudo*-polyrotaxane prepolymer of styrene with 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate after curing by thermal amidation (KBr)

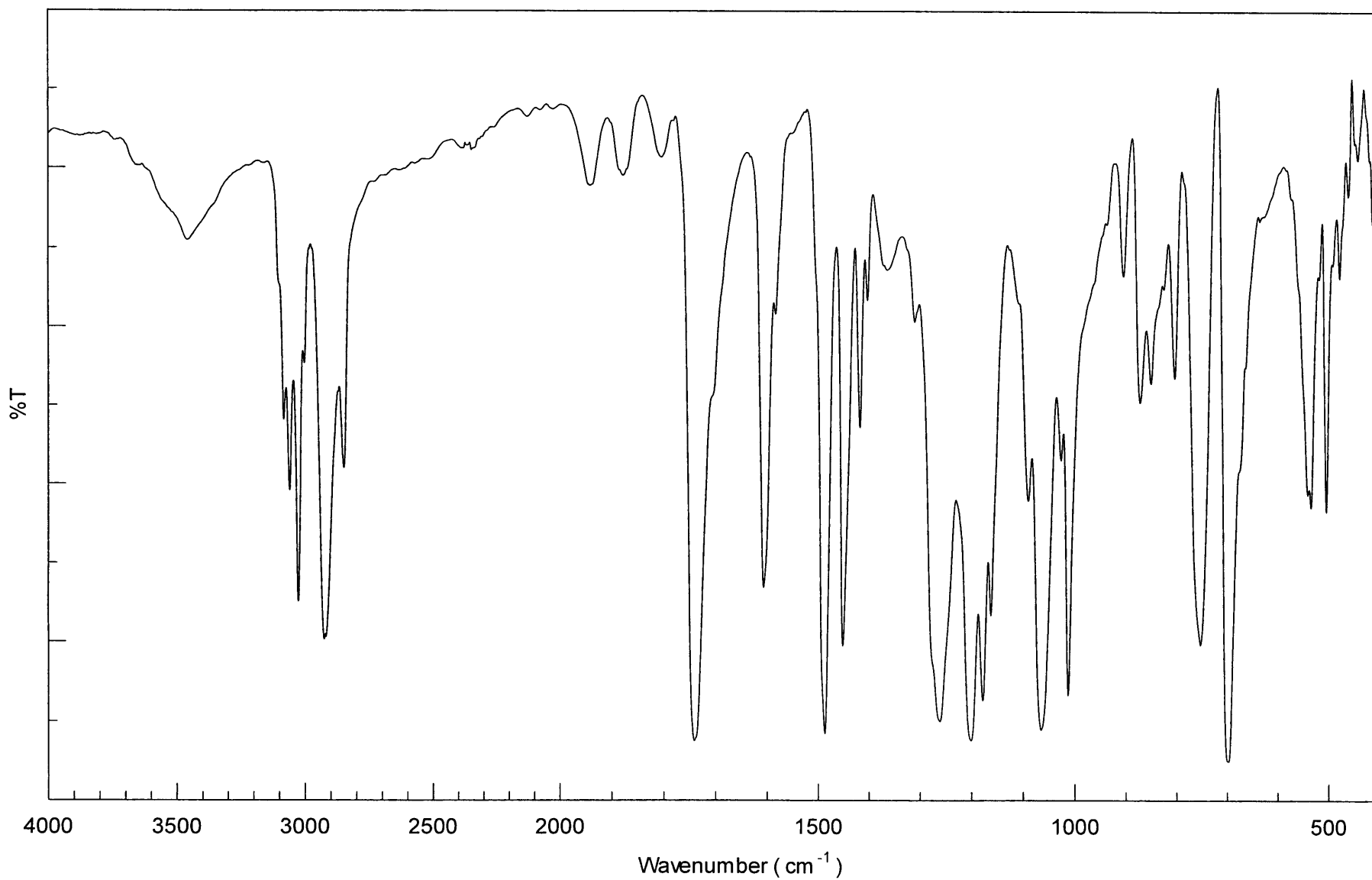


Fig. 45 FT-IR spectrum of poly(styrene-co-4'-chloro 4-phenylbenzoate) (KBr)

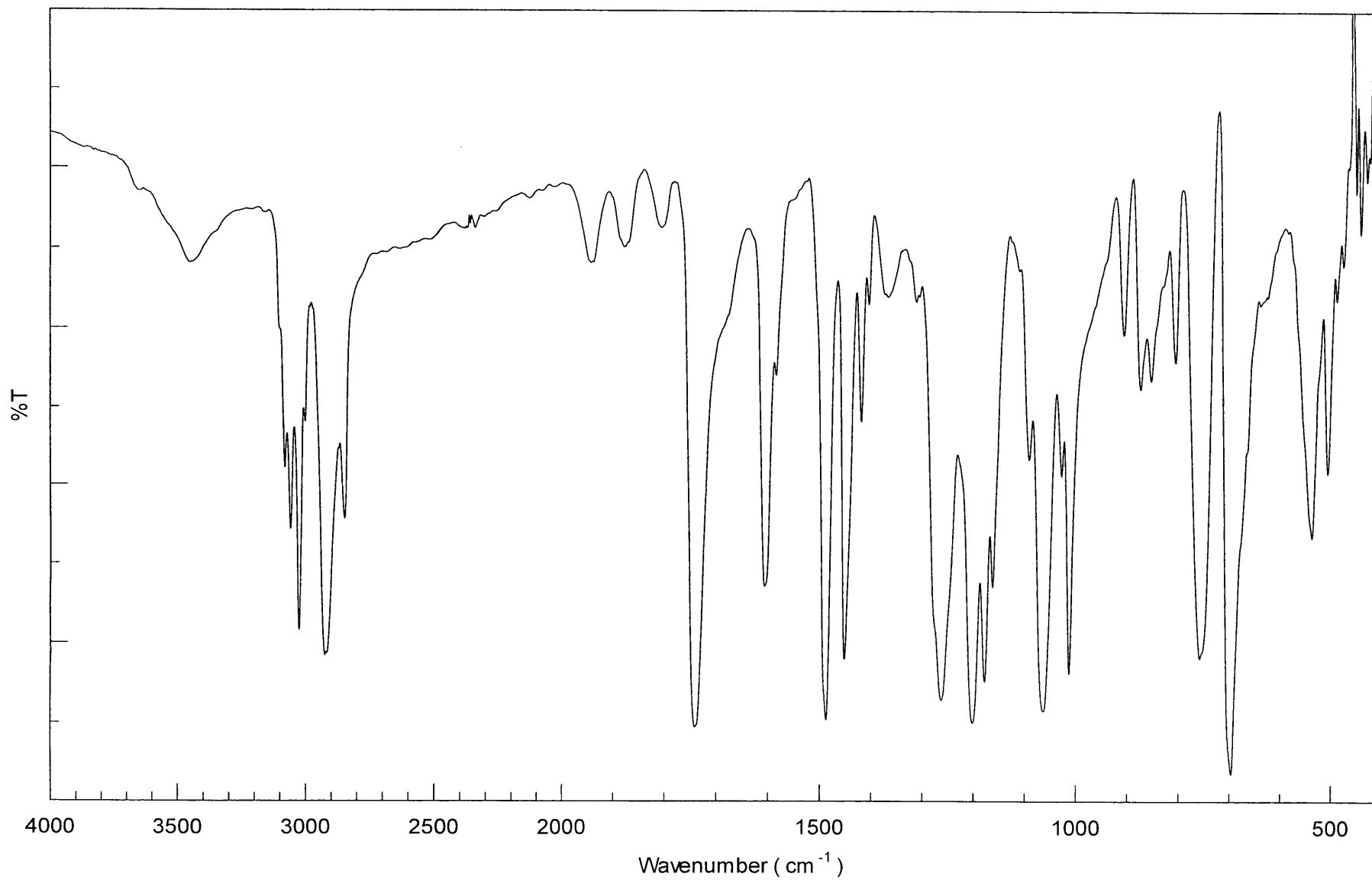


Fig. 46 FT-IR spectrum of poly-(styrene-co-4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate) in the presence of *c*PSt (**12**) (KBr)

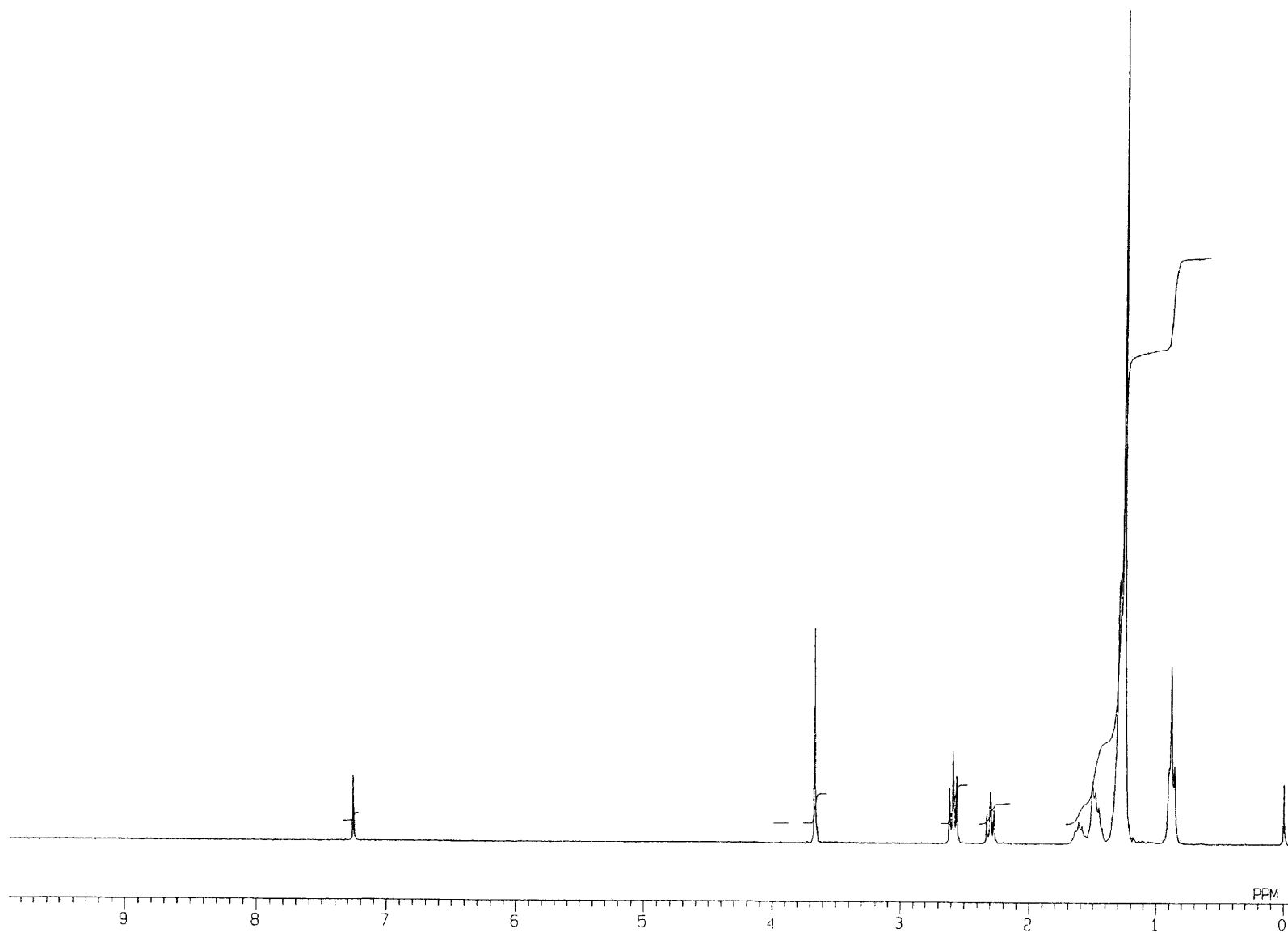


Fig. 48 ^1H NMR spectrum of amidation model reaction of methyl stearate and dihexylamine in benzene (CDCl_3)

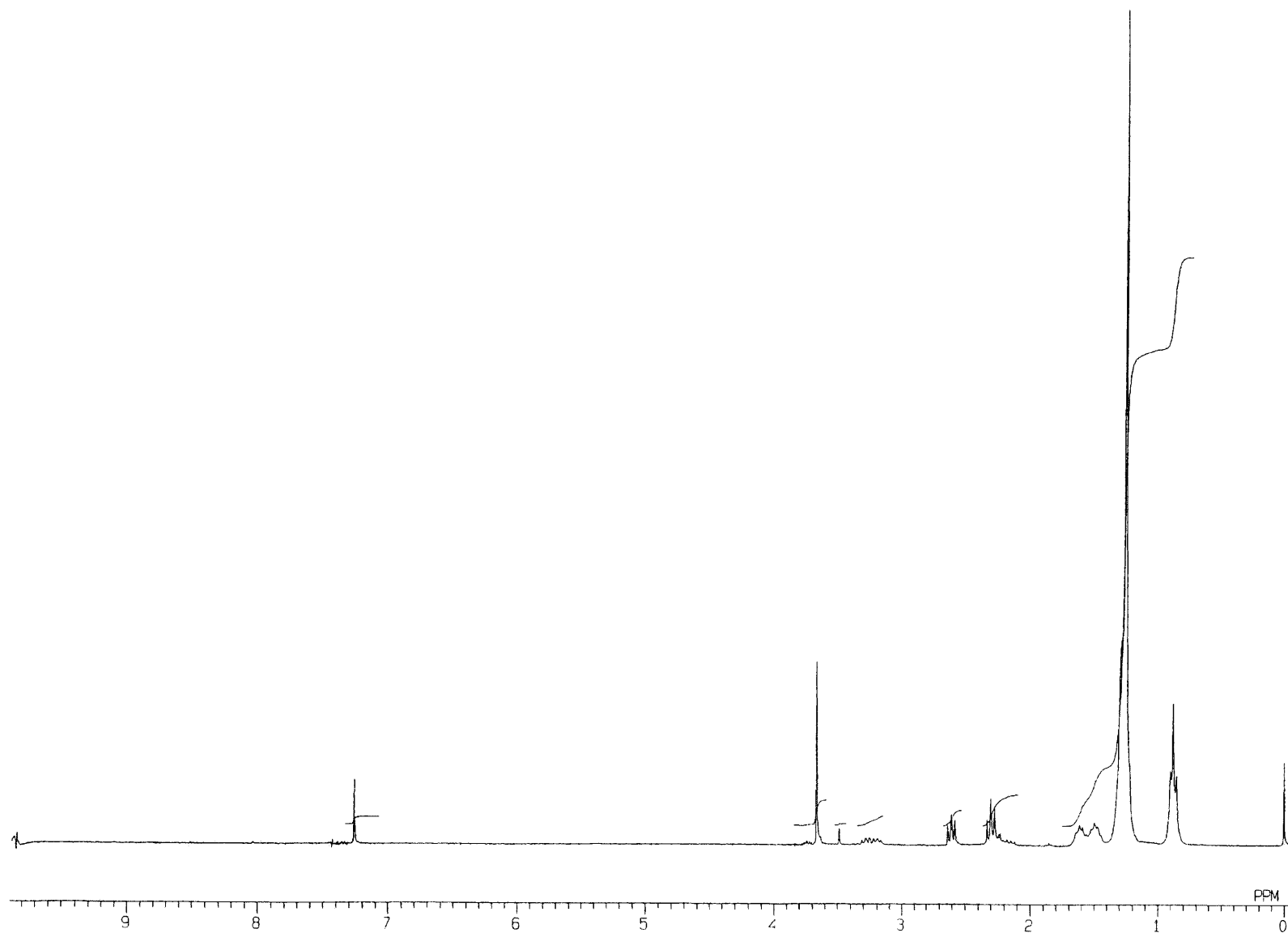


Fig. 49 ^1H NMR spectrum of amidation model reaction of methyl stearate and dihexylamine in bulk (CDCl_3)

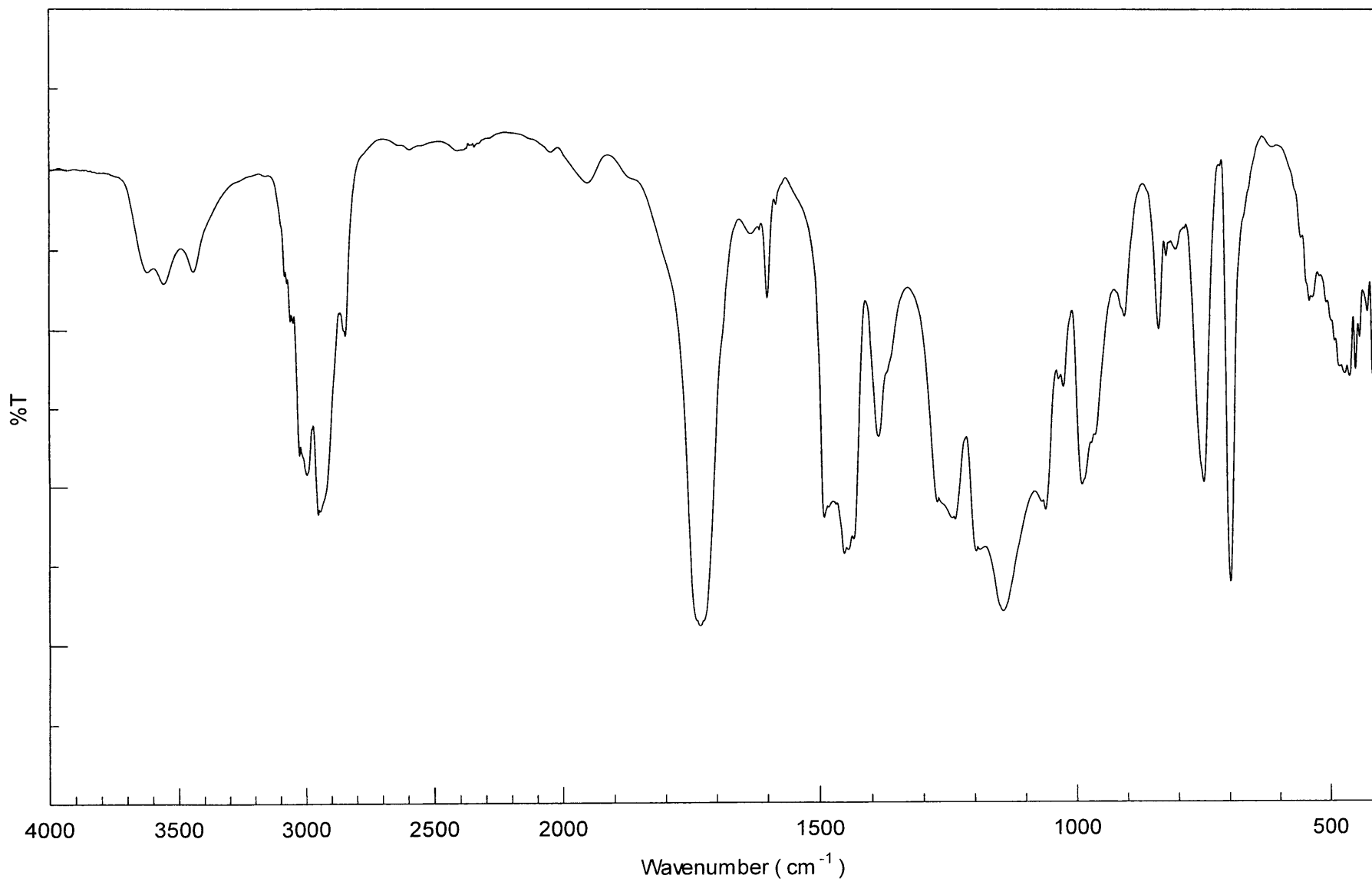


Fig. 50 FT-IR spectrum of *pseudo*-polyrotaxane prepolymer of methyl methacrylate (KBr)

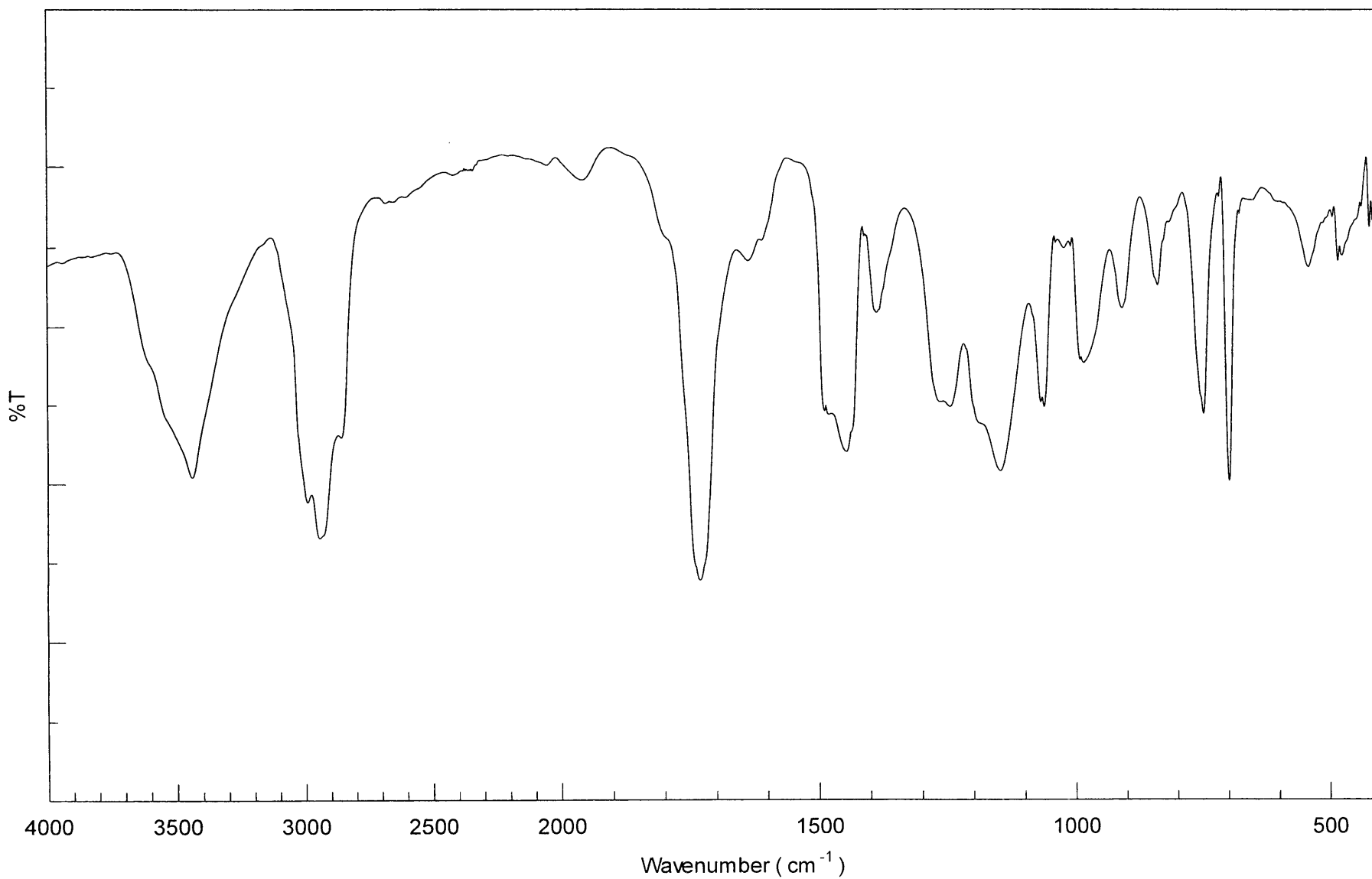


Fig. 51 FT-IR spectrum of *pseudo*-polyrotaxane prepolymer of methyl methacrylate after curing by thermal amidation (KBr)

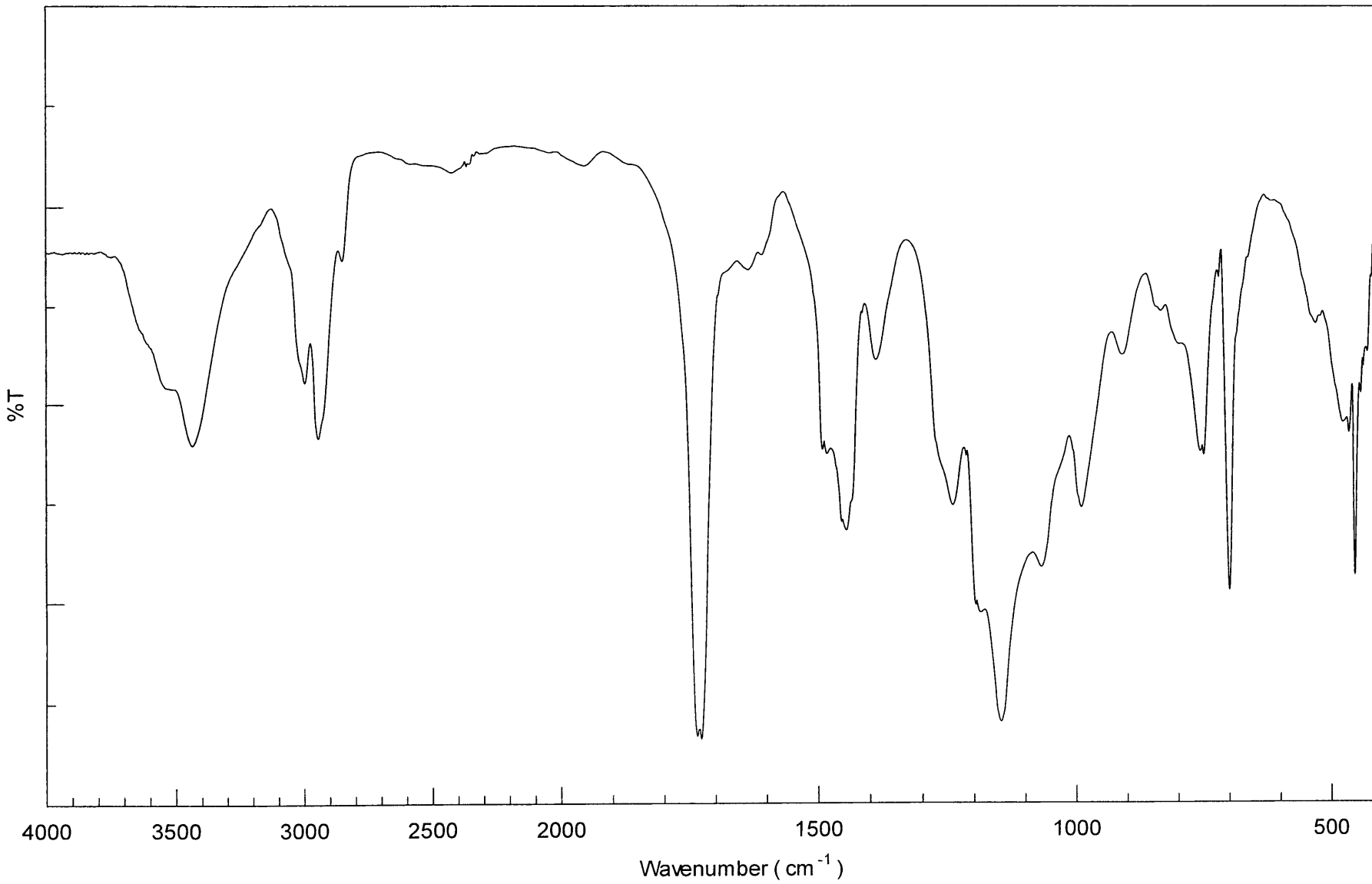


Fig. 52 FT-IR spectrum of poly(methyl methacrylate) in the presence of cPSt (12) (KBr)

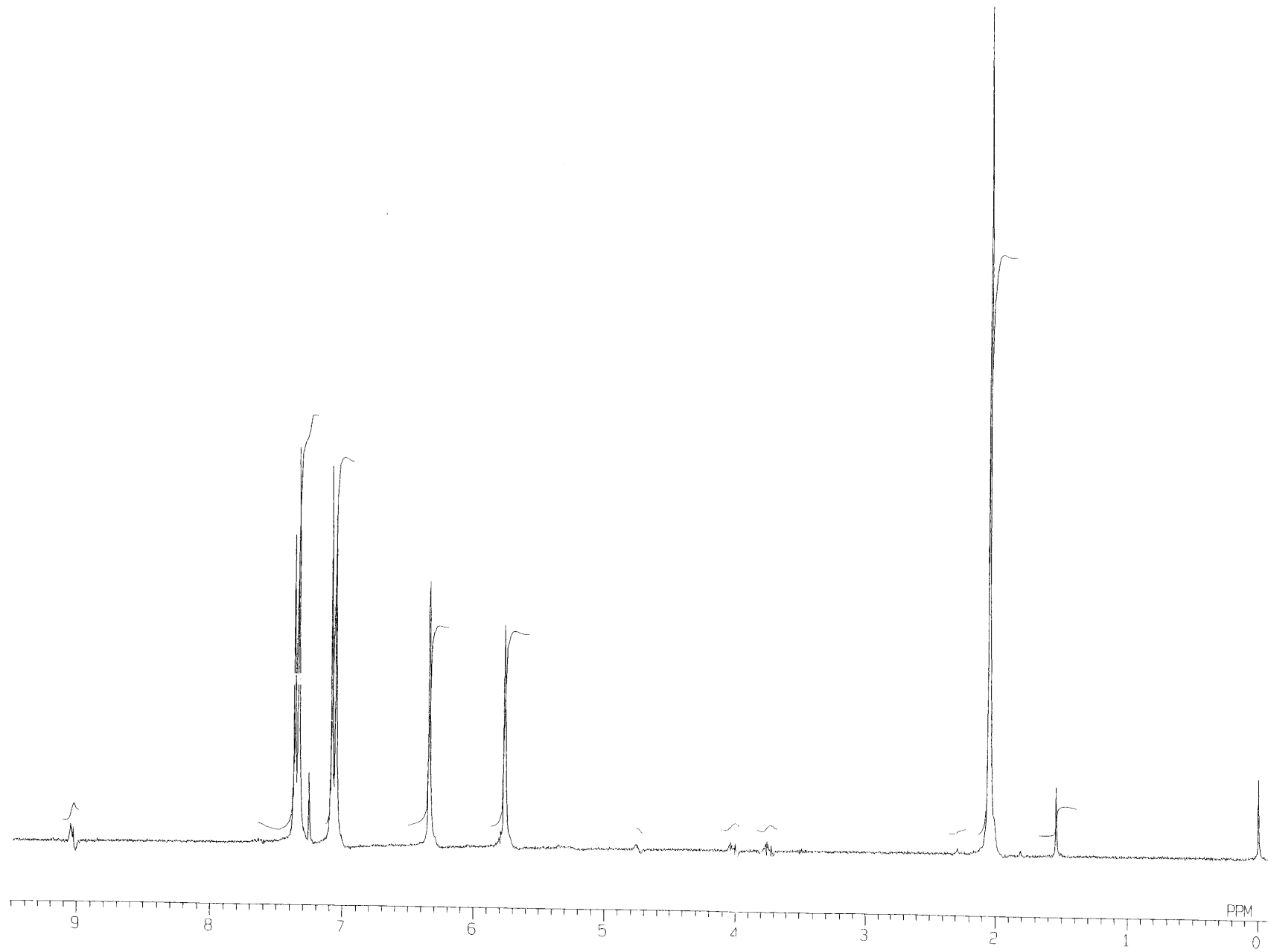


Fig. 53 ^1H NMR spectrum of 4-chlorophenyl methacrylate (**29**) (CDCl_3)

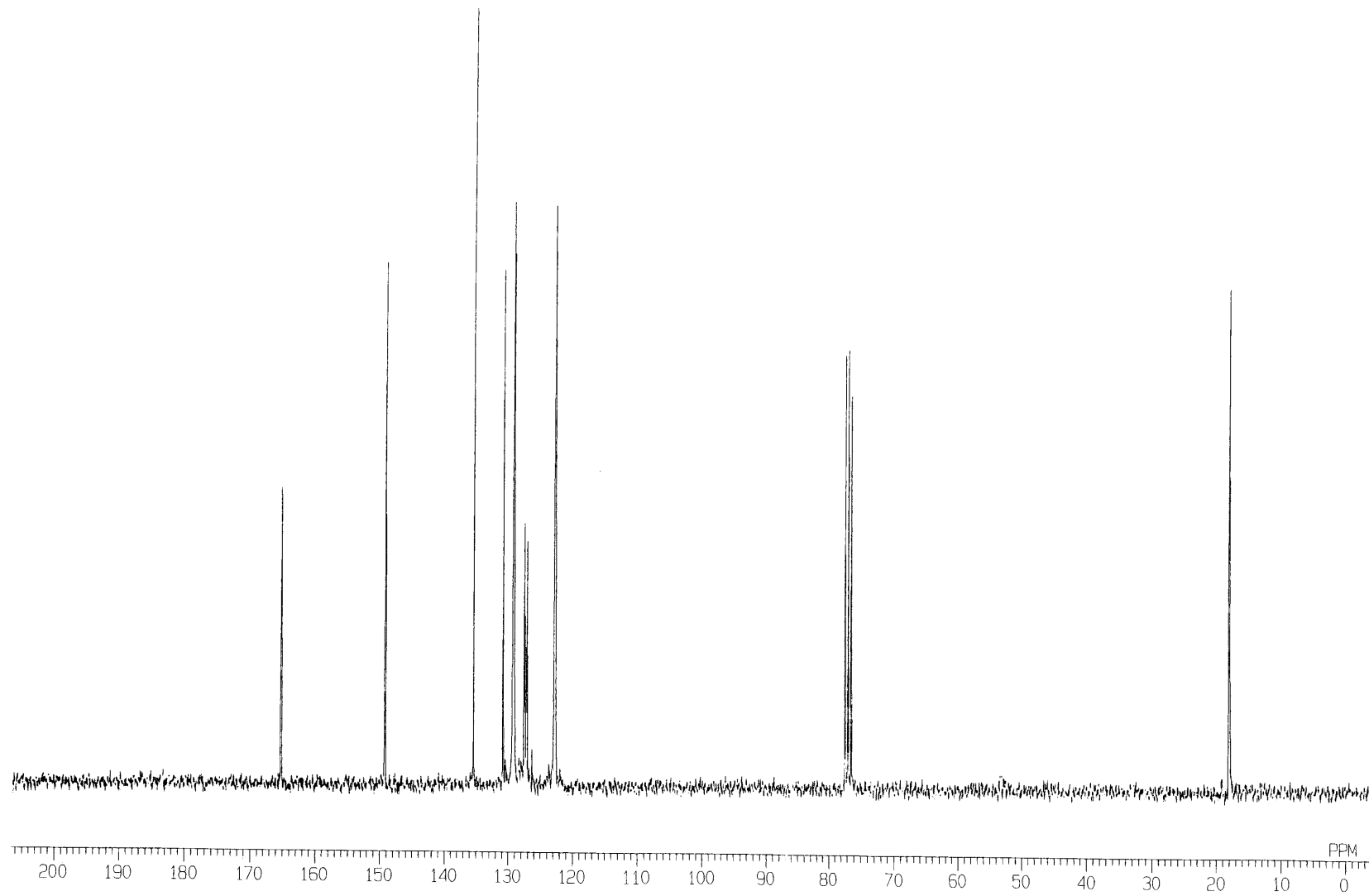


Fig. 54 ^{13}C NMR spectrum of 4-chlorophenyl methacrylate (**29**) (CDCl_3)

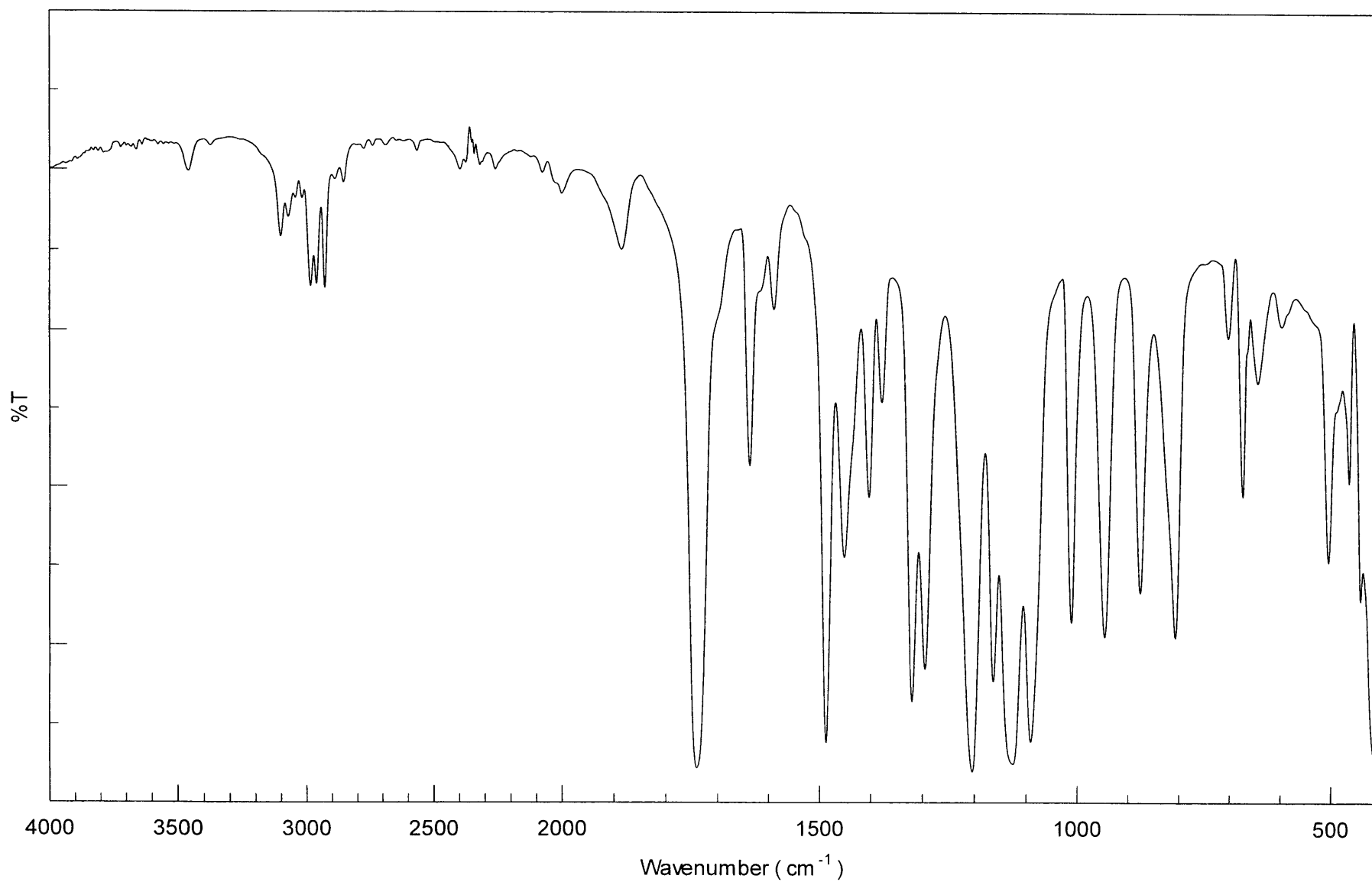


Fig. 55 FT-IR spectrum of 4-chlorophenyl methacrylate (**29**) (NaCl)

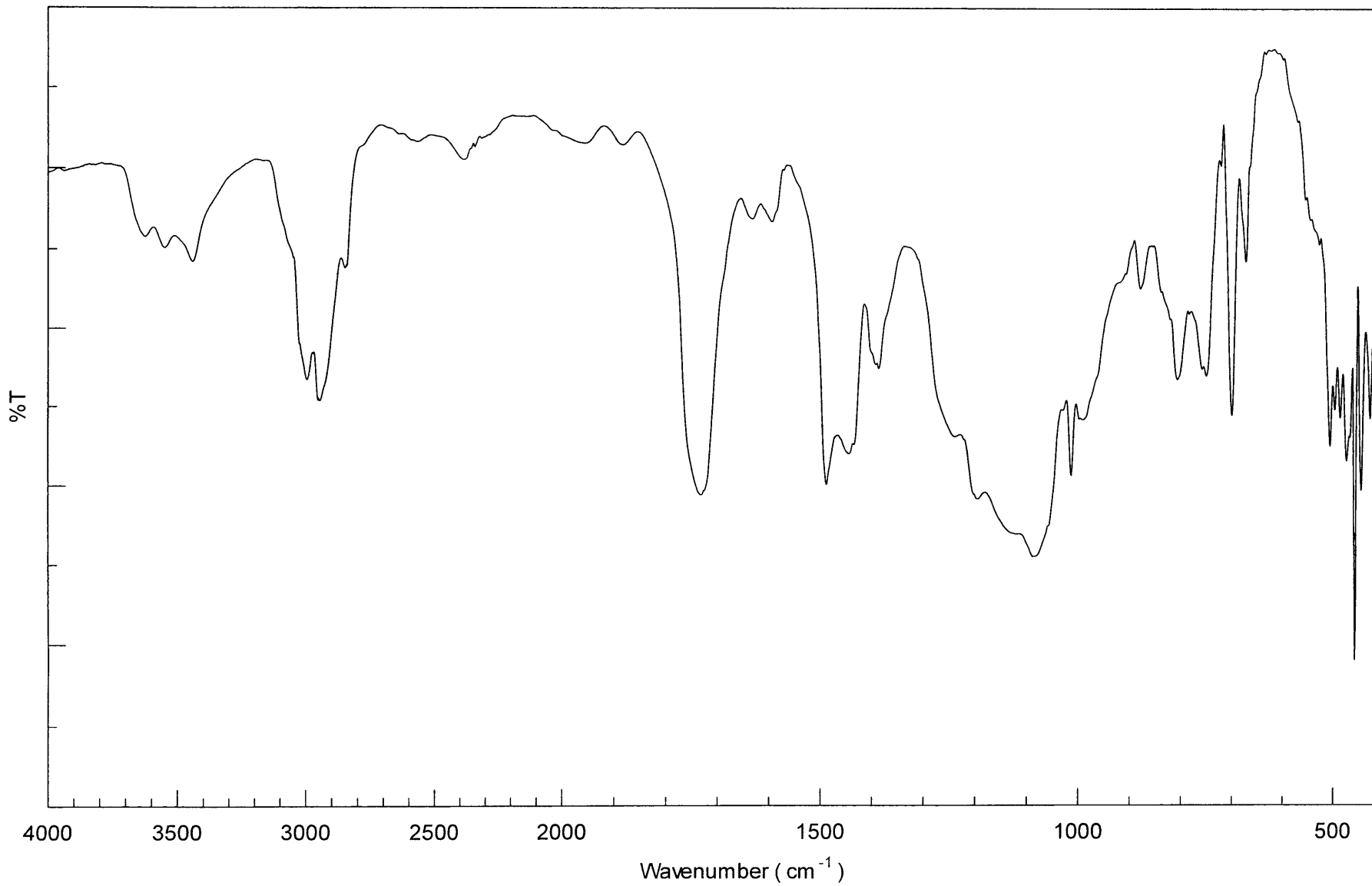


Fig. 56 FT-IR spectrum of *pseudo*-polyrotaxane prepolymer of methyl methacrylate with 4-chlorophenyl methacrylate (KBr)

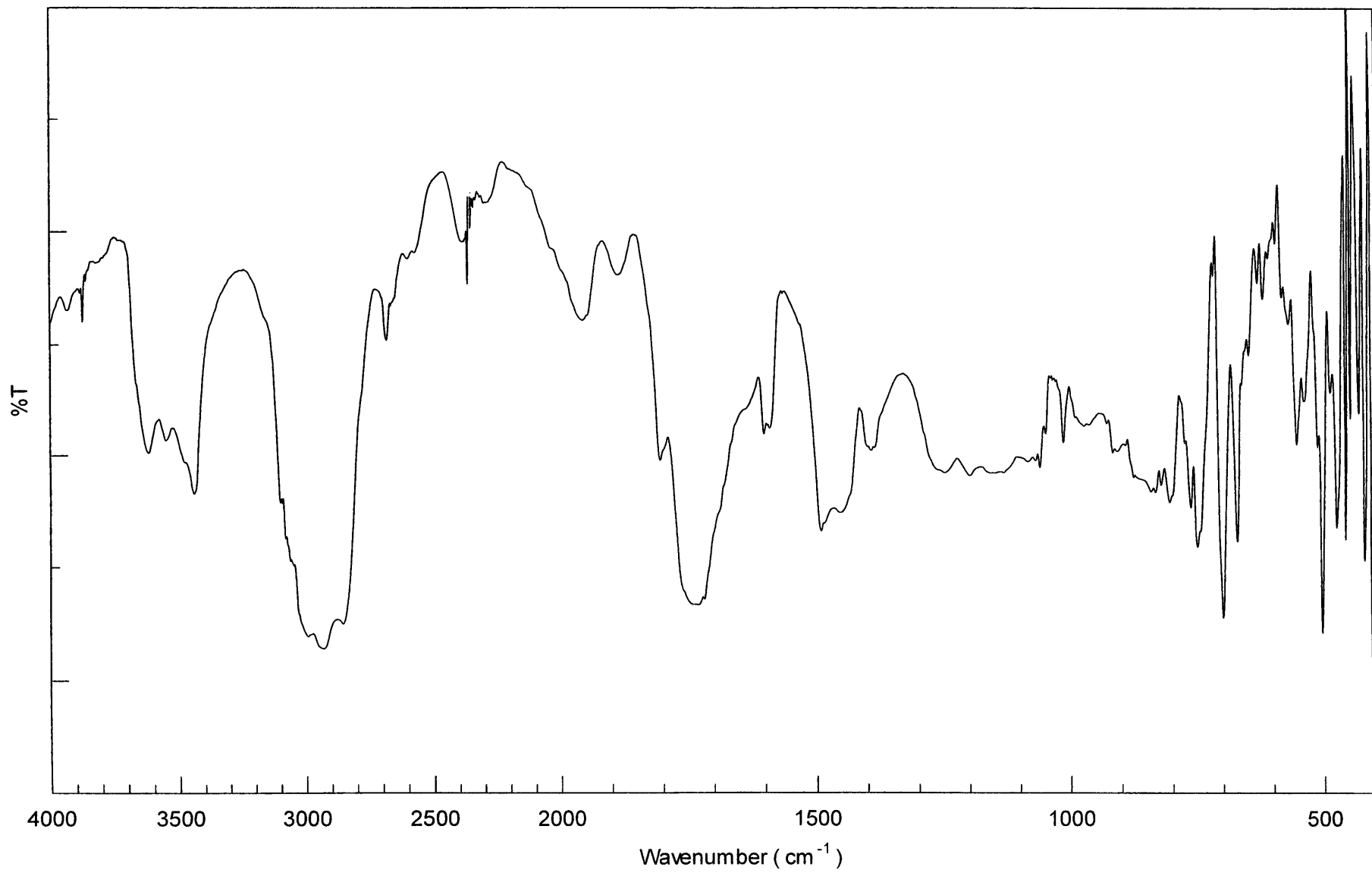


Fig. 57 FT-IR spectrum of *pseudo*-polyrotaxane prepolymer of methyl methacrylate with 4-chlorophenyl methacrylate after curing by thermal amidation (KBr)

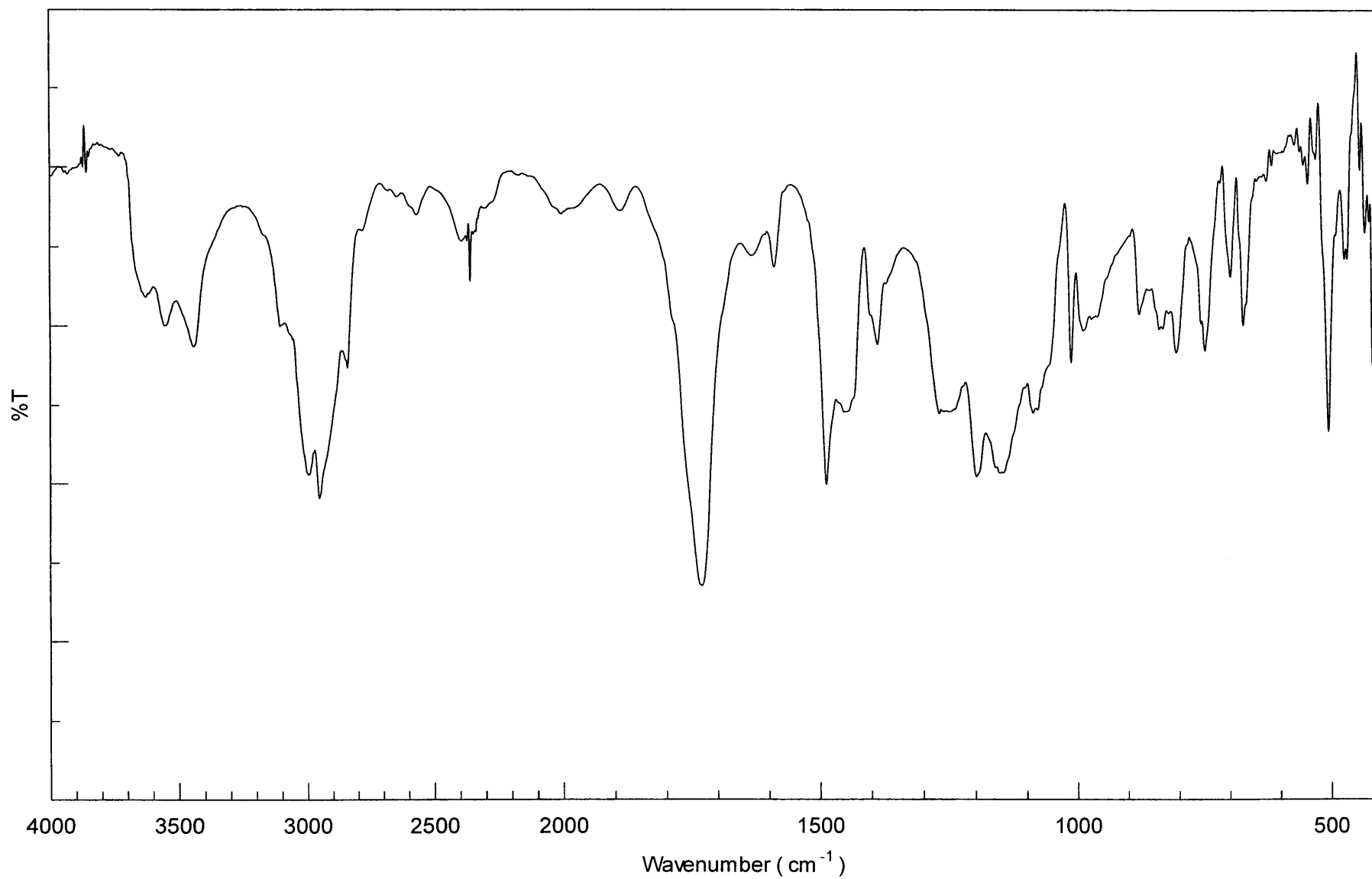


Fig. 58 FT-IR spectrum of poly(methyl methacrylate-co-4-chlorophenyl methacrylate) (KBr)

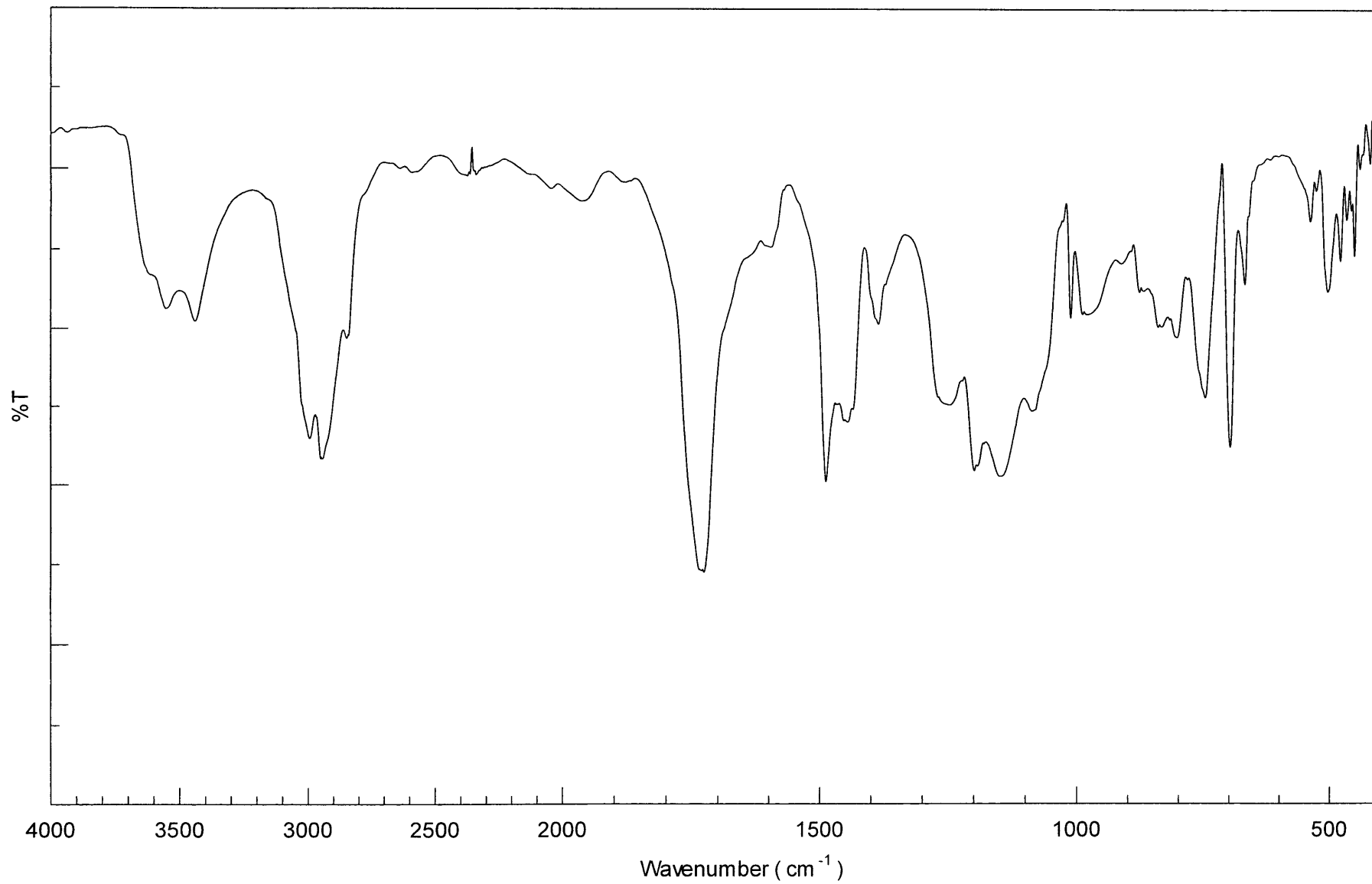


Fig. 59 FT-IR spectrum of poly(methyl methacrylate-co-4-chlorophenyl methacrylate) in the presence of *c*PSt (**12**) (KBr)

第3章

結果と考察

3-1 開始剤の調製

3-1-1 4-chlorobutanoate ester of 3-methyl-3-hydroxymethyl oxetane (**3**) の合成

4-chlorobutanoate ester of 3-methyl-3-hydroxymethyl oxetane (**3**) の合成は E. J. Corey らの文献記載¹⁵⁾の方法により行った。¹H NMR (Fig. 1) より構造を確認した。

3-1-2 1-(3-chloropropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (**4**) の合成

1-(3-chloropropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (**4**) の合成は E. J. Corey らの文献記載¹⁵⁾の方法により行った。また、不純物を完全に除去するため、減圧蒸留後に再結晶を行い、その後溶媒および水分を除くため再度減圧蒸留を行った。¹H NMR (Fig. 3) より構造を確認した。**4** は空気中に長時間放置すると加水分解が進行するため、精製後直ちにアンプル管に封管し、冷凍保存した。

3-1-3 1-(3-lithiopropyl)-4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octane (**5**) の合成

スリ栓、セラムキャップを装備した 3 ロフラスコを真空ポンプにより減圧しヒートガンで加熱した後、窒素で容器内を置換した。この操作を数回繰り返すことにより系内の水分を除去した。窒素気流下にした後、精製エーテルをキャヌラーによって加え、反応容器を簡易ドライボックスで包みその中で厚さ 1、2 mm 四方に刻んだリチウム断片を切り入れた。反応容器を -30°C に冷却し、**4** をシリンジにて添加した。10~20 分後から反応の進行を示唆する塩化リチウムが析出し始め、24 時間後には濃厚な白濁液となった。このままりビングアニオン重合開始剤として用いた。

3-2 停止剤の合成

3-2-1 2,2,5,5-tetramethyl-1-(3-bromopropyl)-1-aza-2,5-disilacyclopentane (**8**) の合成

2,2,5,5-tetramethyl-1-(3-bromopropyl)-1-aza-2,5-disilacyclopentane (**8**) の合成は Ueda らの文献記載¹⁶⁾の方法により行った。¹H NMR (Fig. 4) より構造を確認した。また、**8** は空気中に長時間放置すると加水分解が進行するため、精製後直ちにアンプル管に封管し、冷凍保存した。

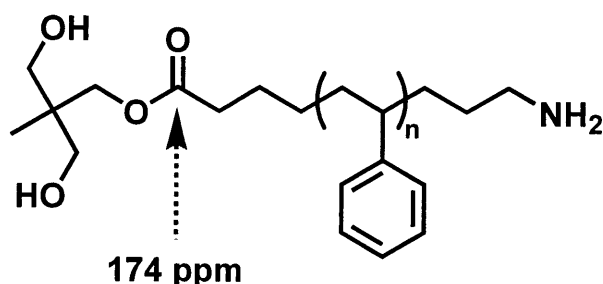
3-3 ヘテロ 2 官能性ポリスチレンの合成

3-3-1 α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (9) の合成

官能性開始剤、官能性停止剤を用いたリビングアニオン重合法によりヘテロ 2 官能性ポリスチレンの合成を行った。3-1-3 と同様の手法により乾燥したセラムキャップを装備した 300 mL 丸底フラスコにキャヌラーを用いて精製ベンゼンを加え、シリンジを用いて精製 TMEDA、精製スチレンを添加した。塩氷浴で反応を冷却し、開始剤 (5) をキャヌラーで添加した。添加後、反応系は直ちにスチリルアニオンに由来する深赤色を呈した。2 時間後、再び反応容器を塩氷浴で冷却し、停止剤 (8) をシリンジで滴下した。滴下中から反応系の赤色は徐々に消失し、1 時間後には完全に消失した。反応終了後、引き続き ω 末端のアミノ基を保護しているアルキルシリル基の脱保護を酸加水分解により行った。この反応によって生じる ω 末端のアミノ基はシリカゲルと強い相互作用を持つため、 ω -アミノポリスチレンとその他の副生成物との分離がシリカゲルクロマトグラフィーを用いることによって容易に行うことができる。溶離液に酢酸エチルを用いたシリカゲルクロマトグラフィーで重合時に生じたプロトン停止末端ポリスチレンおよび脱保護反応による保護基断片を分離し、回収した後、カラム上に吸着している α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (9) を塩化メチレン：メタノール=8：2 混合溶媒を溶離液に用いて回収した。

精製後、9 の末端構造確認を行った。ニンヒドリン試験によりアミノ基の存在、そして、 ^1H NMR (Fig. 5) からオルソエステル部位に由来するピーク (0.76 ppm, 3.50 ppm, 4.10 ppm)、 ^{13}C NMR (Fig. 6) からエステルカルボニルピーク (174 ppm) によりそれぞれの末端構造を確認した。

さらに、Matrix を dithranol、イオン化助剤として CF_3COOAg を用いた MALDI-TOF MS (Fig. 7) による測定結果は、スチレン unit の分子量の繰り返し単位 104.1 を持つ一連のピーク群が観測され、おのおののピークの分子量は構造から計算される分子量 $M = 104.1 \times n + 247.3 + 1.0$ (H^+) とよい一致を示した。



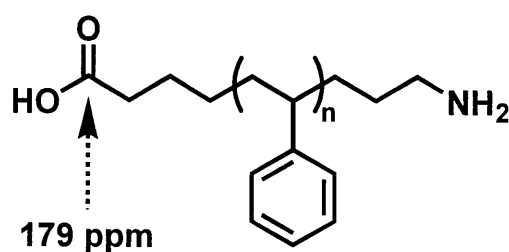
^{13}C NMR of α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (9)

3-3-2 α -carboxyl, ω -amino polystyrene (10) の合成

α -[2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl], ω -amino polystyrene (9) の α 末端を脱保護し、カルボキシル基に変換するために塩基性条件化で加水分解を行った。ポリスチレンがエタノールに難溶なので溶媒に THF を用いた。反応はほぼ定量的に進行するため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製は行わず、ベンゼンを用いた凍結乾燥により目的物を得た。

^1H NMR (Fig. 9) より α 末端の 2,2-bis(hydroxymethyl)propoxycarbonyl によるピークが完全に消失したことを確認した。 ^{13}C NMR (Fig. 10) よりカルボニル基に由来するピーク (179 ppm) を確認した。

さらに、MALDI-TOF MS (Fig. 11) による測定値は構造から計算される分子量 $M = 104.1 \times n + 145.2 + 1.0 (\text{H}^+)$ とよい一致を示した。



^{13}C NMR of α -carboxyl, ω -amino polystyrene (10)

3-4 環状ポリスチレンの合成

3-4-1 高度希釈条件による α -carboxyl, ω -amino polystyrene (**10**) の分子内環化反応

縮合剤に 1-methyl-2-chloropyridinium iodide を用い、より分子内環化反応が進行しやすい高度希釈条件化で反応を行った。高度希釈条件化での反応にもかかわらず、生成混合物は、未反応原料、分子間生成物を含んでおり、まず溶離液に塩化メチレンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより縮合剤分解物を除去し、酢酸エチルにより分子内環状生成物と分子間環状生成物の混合物を回収した。そして、溶離液に塩化メチレンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分子内環状生成物のみを単離した。

^1H NMR (Fig. 13) よりアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.00 ppm) と、アミドプロトン (4.90 ppm) のピークを確認した。 ^{13}C NMR (Fig. 14) よりアミドカルボニル基 (172.5 ppm) に由来するピークを確認した。

また、MALDI-TOF MS (Fig. 15)測定より、**10** の縮合による 18 Da、つまり水分子一個の分子量の減少が確認されるピーク群が観測され、構造から計算される分子量 $M = 104.1 \times n + 127.2 + 1.0 (\text{H}^+)$ とよい一致を示した。さらに、GPC 測定により流体力学的体積の減少が確認されたことから、環状ポリスチレンの生成を支持した。

3-4-2 環状ポリスチレン (**12**) のアミド結合の還元

環状ポリスチレン (**12**) のアミド基を還元して、より求核性の高いアミノ基を持つ環状ポリスチレン (**13**) の合成を行った。

^1H NMR (Fig. 17) よりアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.00 ppm) およびアミドプロトン (4.90 ppm) のピークは完全に消失し、アミンプロトン (3.60 ppm) に由来するピークを確認した。 ^{13}C NMR (Fig. 18) よりアミドカルボニル基 (172.5 ppm) のピークの消失を確認した。

また、MALDI-TOF MS (Fig. 19) より構造から計算される分子量 $M = 104.1 \times n + 113.2 + 1.0 (\text{H}^+)$ とよい一致を示すピーク群を確認した。

3-5 活性エステルを有するモデル化合物のアミド化反応モデル実験

スチレンのラジカル重合条件化ではアミド化反応が進行せず、その後の熱処理でアミド化反応が進行するような活性エステルを探索するため、まず、活性エステル部位を有するモデル化合物として phenylbenzoate (**18**) を合成した。構造は ^1H , ^{13}C NMR (Fig. 23, 24) により確認した。そして、ラジカル重合条件および高温条件下、ethylbenzoate (**14**) および **18** と dibutylamine (**15**) のアミド化反応モデル実験を行った。その結果は Table 1 にまとめた。

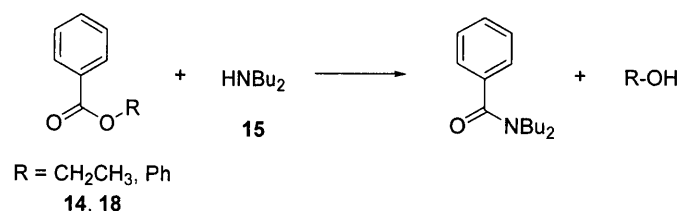


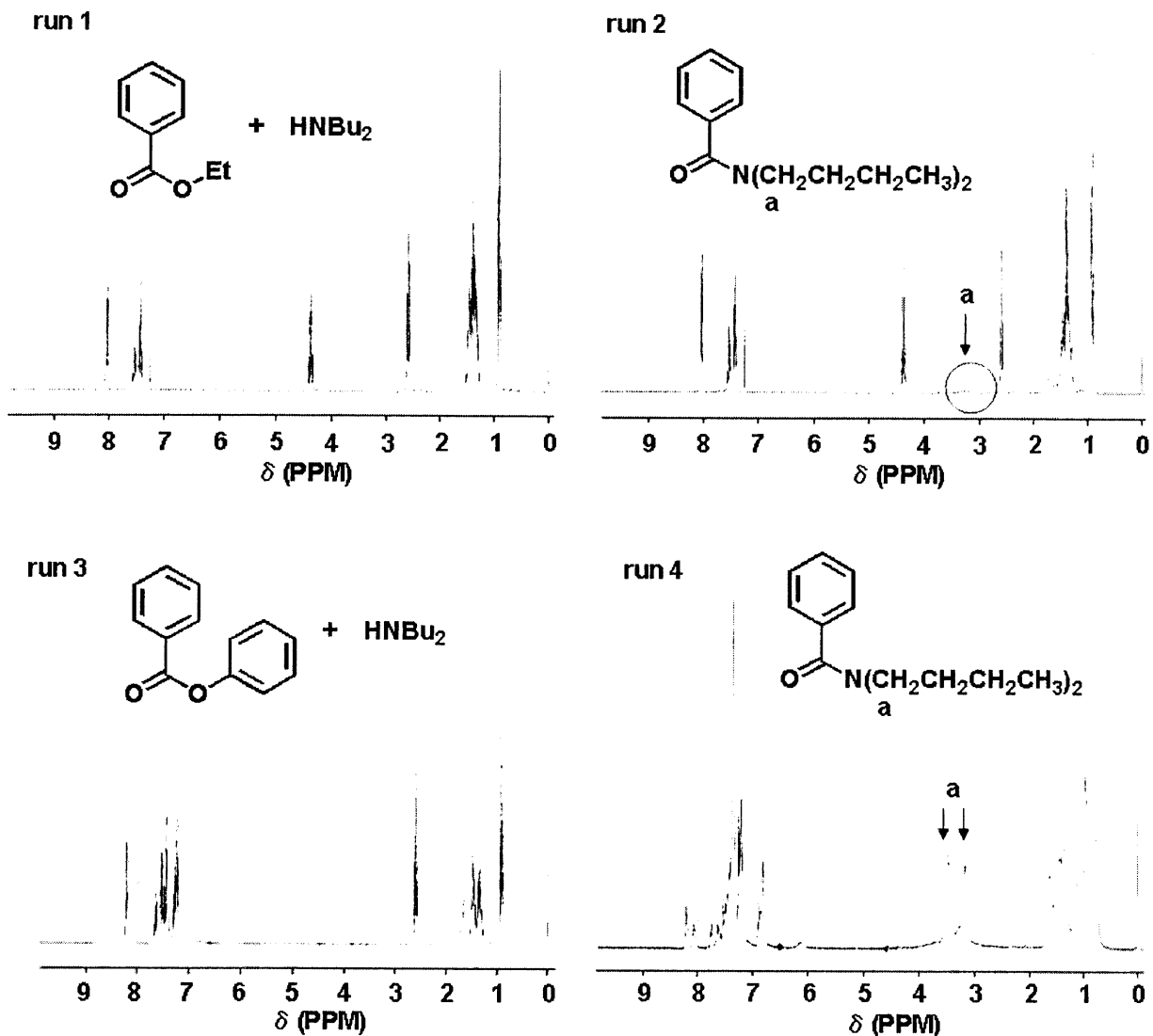
Table 1 : amidation reaction of benzoate and dibutylamine

run	benzoate, mmol	15 , mmol	solv, mL	temp., °C	time, h	amidation
1	14 , 0.50	0.50	benzene 5.0	reflux	5	no
2	14 , 0.50	0.50	none	150	12	no
3	18 , 0.50	0.50	benzene 5.0	reflux	5	no
4	18 , 0.50	0.50	none	150	12	yes

run 1, 3 : ^1H NMR (Fig. 21, 26) よりスペクトルは原料の混合物であることがわかり、反応の進行は見られなかった。

run 2 : ^1H NMR (Fig. 22) よりアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.19, 3.48 ppm) のピークがわずかに出現したが、ほとんど原料の混合物であった。反応性が乏しいことがわかる。

run 4 : ^1H NMR (Fig. 27) より **15** のアミノ基隣接メチレンプロトン (2.60 ppm) のピークが消失し、新たにアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.19, 3.48 ppm) のピークが出現した。高転化率で反応が進行していることがわかる。



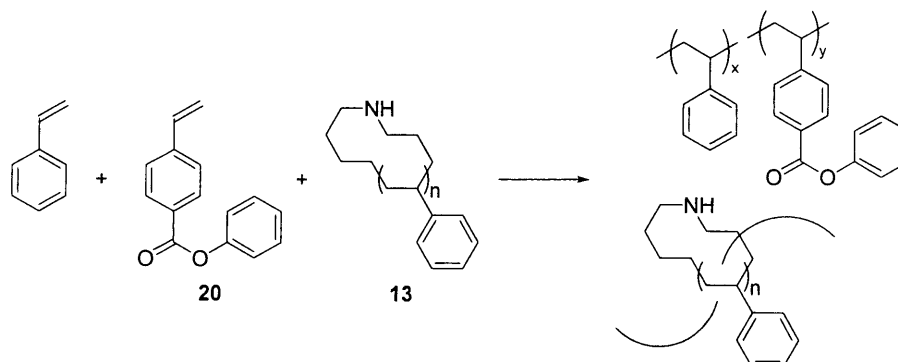
以上の結果から、**18** を活性エステルと用いることでラジカル重合条件化ではアミド化反応が進行せず、その後の熱処理でアミド化反応が進行することが確認できた。

3-6 活性エステル部位を有する phenyl 4-vinylbenzoate (**20**) の合成

モデル実験より phenylbenzoate (**18**) がアミド化反応することがわかったので、活性エステル部位を有するスチレン型モノマー phenyl 4-vinylbenzoate (**20**) の合成を行った。構造は ^1H , ^{13}C NMR (Fig. 28, 29) より確認した。

3-7 擬ポリロタキサンを経由した styrene の機械的架橋反応によるトポロジカルゲルの合成

環状 PSt (**13**) 存在下での styrene と phenyl 4-vinylbenzoate (**20**) のラジカル共重合を St と **20** の仕込み比、反応温度を変化させて擬ポリロタキサンプレポリマーの調製を行った。その結果を Table 2 にまとめた。

Table 2 : preparation of *pseudo*-Polyrotaxane prepolymer by styrene with **20** in the presence of **13**

prepolymer	St, mg (mmol)	20 , mg (mmol)	13 , g (mmol)	temp., °C	$M_p(\text{GPC})^a$
a	937 (9.00)	224 (1.00)	130 (0.0500), $M_n = 2600$	90	198,000
b	833 (8.00)	449 (2.00)	130 (0.0500), $M_n = 2600$	90	97,000
c	729 (7.00)	673 (3.00)	130 (0.0500), $M_n = 2600$	90	87,000
d	833 (8.00)	449 (2.00)	100 (0.0500), $M_n = 2000$	80	35,000
e	833 (8.00)	449 (2.00)	100 (0.0500), $M_n = 2000$	70	44,000

Conditions: [St + **20**] / **13** = 200 / 1; BPO, 15 mg; time, 14h;

^a M_p (peak top), THF soluble part

反応終了後、この段階でゲルが生成していないことを確認するために、プレポリマーの一部を用いて THF に溶解するか調査した。その結果、**a-e** のすべてのプレポリマーで不溶部が存在した。モデル実験からこの温度ではアミド化反応は起こらないはずなので、これはそれ以外の架橋反応が進行してしまったことで不溶部が生成したと思われる。糸通し後のアミド化反応によるゲル化ではないとすると、問題は St と **20** によるコポリマーにあるのではないかと考えられる。

そこで、styrene と **20** のラジカル共重合を St と **20** の仕込み比を変化させて行った。その結果を Table 3 にまとめた。

Table 3 : radical copolymerization of styrene with phenyl 4-vinylbenzoate

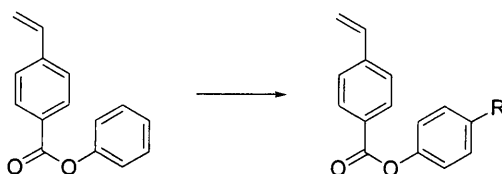
run	St, mg (mmol)	20 , mg (mmol)	[St] / [20]	M_p (GPC) ^a
1	442 (4.20)	235 (1.05)	8 / 2	29,000
2	500 (4.80)	107 (0.480)	10 / 1	26,000
3	500 (4.80)	54 (0.240)	20 / 1	16,500

Conditions: BPO, 8.0 mg; Temp., 70°C; Time, 14h.

^a M_p (peak top), THF soluble part

反応終了後、THF への溶解性を調査した。その結果、run 1 および 2 は THF 不溶部が生成し、**20** の含有量が少ない run 3 ではすべて溶解した。**20** の含有量が多いとゲルが生成することから、**20** のフェニル基が架橋反応に寄与しているのではないかと考えられる。しかし、**20** の含有量を減少させると、活性エステル部位が減少することになるため、アミド化反応が効率的に進行しなくなってしまう。

そこで、フェニル基を置換した活性エステルを利用すれば架橋反応に寄与しなくなるのではないかと考え、新たな活性エステルを探索することにした。



3-8 活性エステルを有するモデル化合物のアミド化反応モデル実験

新たにアミド化反応を進行するフェニル基が置換された活性エステルを探索するため、モデル化合物 4-nitrophenylbenzoate (**22**)、4-chlorophenylbenzoate (**25**) を合成した。構造は ^1H , ^{13}C NMR (Fig. 31, 32, 35, 36) により確認した。そして、ラジカル重合条件および高温条件下、**22** および **25** と dihexylamine (**23**) のアミド化反応モデル実験を行った。その結果を Table 4 にまとめた。

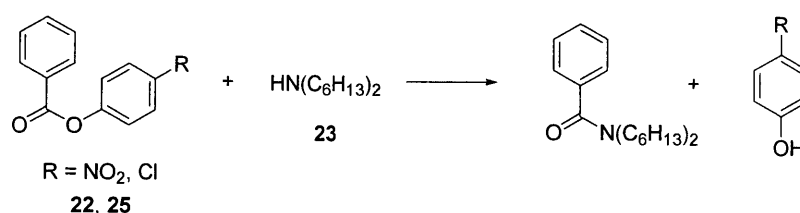


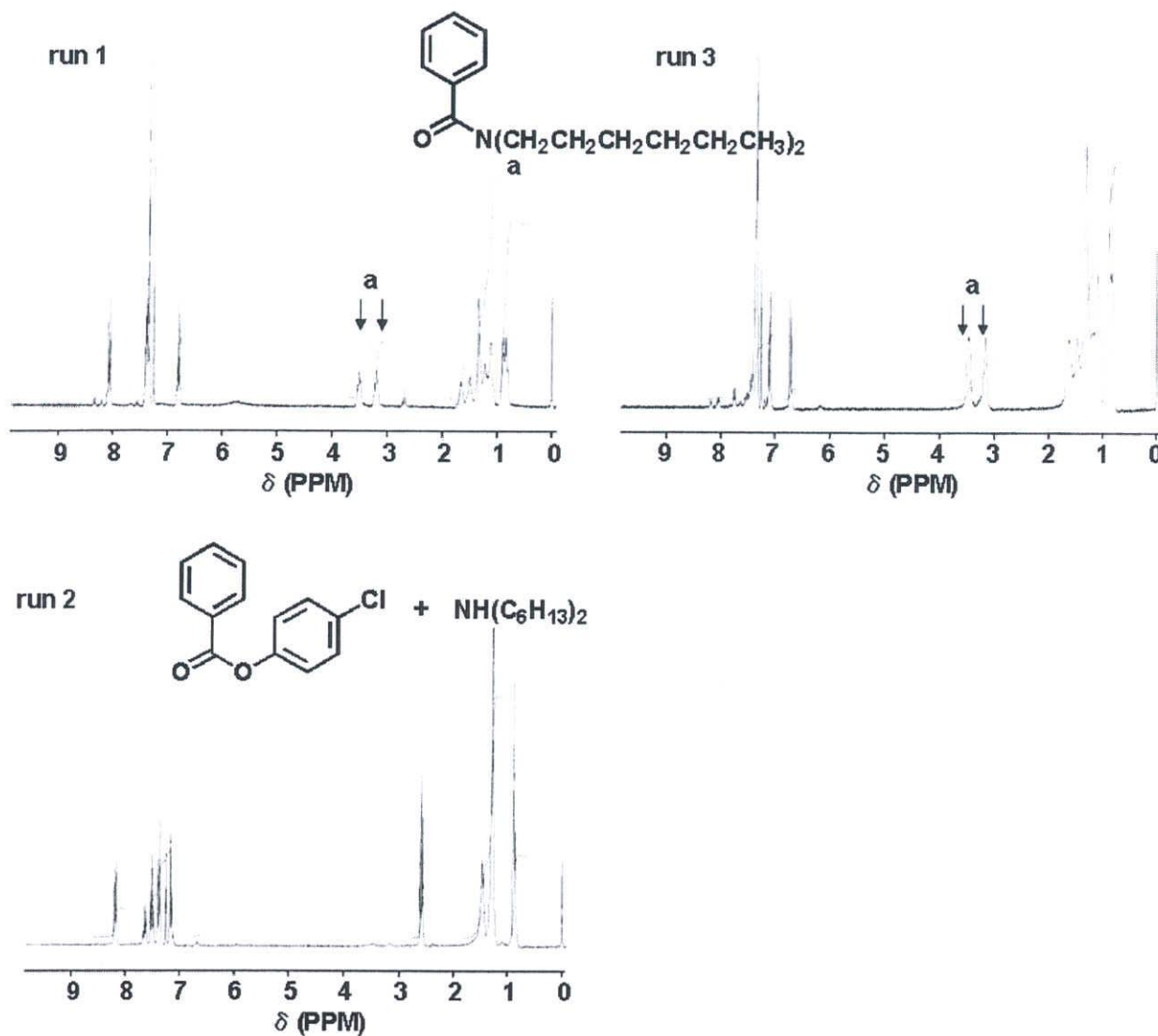
Table 4 : amidation reaction of substituted-phenylbenzoate and dihexylamine

run	benzoate, mmol	23 , mmol	solv, mL	temp., °C	time, h	amidation
1	22 , 0.500	0.500	benzene 5.0	reflux	12	yes
2	25 , 0.500	0.500	benzene 5.0	reflux	12	no
3	25 , 0.500	0.500	none	150, 180	12	yes

run 1 : ^1H NMR (Fig. 34) より 80°C で **23** のアミノ基隣接メチレンプロトン (2.60 ppm) のピークが消失し、新たにアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.19, 3.48 ppm) のピークが出現した。reflux 条件でアミド化反応が進行したことがわかる。

run 2 : ^1H NMR (Fig. 38) よりスペクトルは原料の混合物であることがわかり、反応の進行は見られなかった。

run 3 : 150, 180°C どちらの温度でも ^1H NMR (Fig. 39) より **23** のアミノ基隣接メチレンプロトン (2.60 ppm) のピークが消失し、新たにアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.19, 3.48 ppm) のピークが出現した。高転化率で反応が進行していることがわかる。



以上の結果から、より反応性の高い **22** を用いると 80°C においてもアミド化反応が進行してしまいが、**25** を活性エステルと用いることでラジカル重合条件化ではアミド化反応が進行せず、その後の熱処理でアミド化反応が進行することが確認できた。

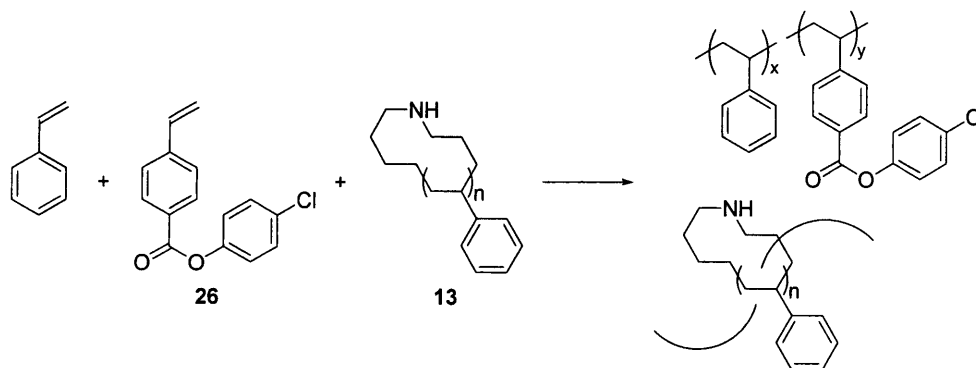
3-9 活性エステル部位を有する 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) の合成

モデル実験より 4-chlorophenylbenzoate (**25**) がアミド化反応することがわかったので、活性エステル部位を有するスチレン型モノマー4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) の合成を行った。構造は ^1H , ^{13}C NMR (Fig. 40, 41) より確認した。

3-10 擬ポリロタキサンを経由した styrene の機械的架橋反応によるトポロジカルゲルの合成

3-10-1 環状 PSt (**13**) 存在下での styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) のラジカル共重合および空气中 150°C でのアミド化反応

環状 PSt (**13**) 存在下での styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) のラジカル共重合を St と **26** に仕込み比、**13** の含有量を変化させて行い、擬ポリロタキサンプレポリマーを調製した。その結果を Table 5 にまとめた。

Table 5 : preparation of *pseudo*-Polyrotaxane prepolymer by St with **26** in the presence of **13**

prepolymer	St, mg (mmol)	26 , mg (mmol)	13 , mg (mmol)	[St + 26] / [13]	yield, mg (%)	$M_p(\text{GPC})^a$
f	937 (9.00)	259 (1.00)	240 (0.100), $M_n = 2400$	100 / 1	1397 (97)	154,000
g	937 (9.00)	259 (1.00)	120 (0.0500), $M_n = 2400$	200 / 1	1306 (99)	120,000
h	937 (9.00)	259 (1.00)	24.0 (0.0100), $M_n = 2400$	1000 / 1	1206 (99)	89,000
i	833 (8.00)	517 (2.00)	250 (0.0500), $M_n = 2500$	100 / 1	1638 (95)	222,000
j	833 (8.00)	517 (2.00)	125 (0.0200), $M_n = 2500$	200 / 1	1412 (95)	154,000
k	833 (8.00)	517 (2.00)	25.0 (0.0100), $M_n = 2500$	1000 / 1	1357 (98)	201,000

Conditions: BPO, 15.0 mg; Temp., 70°C; Time, 12h.

^a M_p (peak top)

反応終了後、プレポリマーはメタノールに 24 時間浸すだけにしている。それは、一度溶解してしまうと擬ロタキサン構造が崩れてしまい、その後の架橋反応によるゲルの生成を妨げてしまうためである。**f-k** のすべてのプレポリマーが高収率で得られた。

そして、この段階でゲルが生成していないことを確認するために、プレポリマーの一部を用いて THF に溶解するか調査した。その結果、**f-k** のすべてのプレポリマーは THF に溶解した。よって、プレポリマーではアミド化反応は起こっていないことがわかる。

次に、空气中 150°C、架橋時間を 6, 12, 24 時間と変化させて得られたプレポリマー **f-k** の熱処理によるアミド化反応を行った。その結果を Table 6 にまとめた。

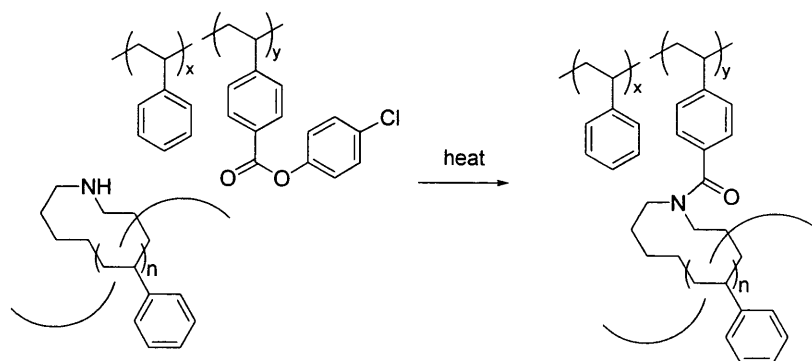


Table 6 : mechanical cross-linking reaction by thermal amidation of prepolymer **f-k**

run	prepolymer, (mg)	time, h	THF-soluble part		THF-insoluble part	
			mg (%)	M_p (GPC) ^a	mg (%)	% swelling
1	f (295)	6	62.0 (21)	74,000	248 (79)	1148
2	f (312)	12	46.8 (15)	74,000	265 (85)	1000
3	f (275)	24	57.7 (21)	74,000	218 (79)	996
4	g (212)	6	212 (100)	118,000	—	—
5	g (140)	12	140 (100)	118,000	—	—
6	g (145)	24	145 (100)	118,000	—	—
7	h (108)	6	108 (100)	69,000	—	—
8	h (114)	12	114 (100)	69,000	—	—
9	h (138)	24	138 (100)	69,000	—	—
10	i (132)	6	50 (38)	380,000	79 (60)	2799
11	i (115)	12	64 (57)	280,000	36 (31)	3811
12	i (138)	24	83 (60)	280,000	55 (40)	2263
13	j (136)	6	90 (66)	157,000	42 (31)	2530
14	j (103)	12	80 (78)	157,000	23 (22)	3178
15	j (102)	24	80 (78)	119,000	22 (22)	3282
16	k (89)	6	89 (100)	226,000	—	—
17	k (121)	12	121 (100)	130,500	—	—
18	k (100)	24	100 (100)	156,000	—	—

Conditions: Temp., 150°C.

^a M_p (peak top)

加熱後、THF に 24 時間浸すことでゲル化が進行しているかどうかを確認した。その結果、プレポリマー **f**, **i**, **j** でゲルの生成が確認できた。また、生成したゲルについては膨潤度を以下の式を用いて算出した。¹⁷⁾

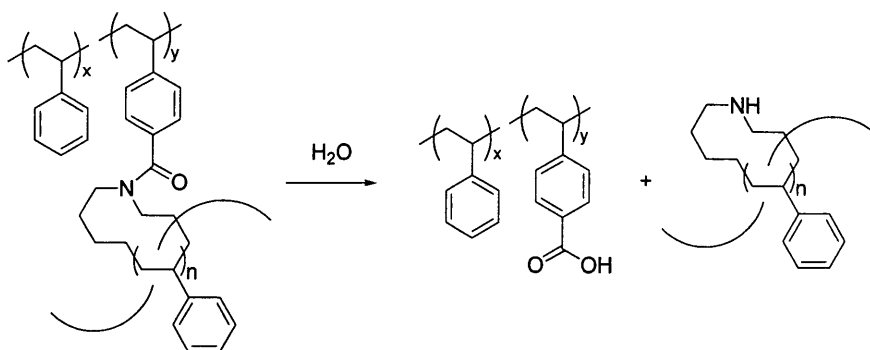
$$\% \text{ swelling} = \frac{w_s - w_d}{w_d} \times 100$$

w_s : 膨潤ゲルの重量 w_d : 乾燥ゲルの重量

[St]/[26] = 9/1 の場合、**f** だけがゲルを生成し、**g**, **h** はゲルを生成しなかった。これは、**13** の含有量の減少、すなわち、エステルと反応するアミンの減少により、アミド化反応が効率的に進行せず、ゲル化しなかったことを示す。**f** のゲル収率は run 2 でもっとも高く、run 1, 3 では同じであった。また、膨潤度は架橋時間の増加とともにわずかに減少した。本来ならば、架橋時間の増加とともにアミド化反応が進行すると考えられるので、架橋時間の増加とともにゲル収率は増加し、膨潤度は減少していくと思われる。しかし、この場合では、ゲル収率において一定の傾向は見られなかった。

[St]/[26] = 8/2 の場合、**i** と **j** がゲルを生成し、**k** はゲルを生成しなかった。これは、[St]/[26] = 9/1 の場合とは異なりエステル含有量が多いため、**13** の含有量が減少してもアミド化反応を進行し、[St + 26]/[13] = 200/1 でもゲルが生成したと考えられる。**i** と **j** のゲル収率は run 10, 13 でもっとも高く、架橋時間が増加すると減少した。また、膨潤度は **i** の場合、ゲル収率をもっとも低い run 11 で最大であり、**j** の場合もゲル収率が低い run 15 で最大である。ゲル収率が低い、すなわち、架橋密度が低いときに膨潤度が小さくなる点では理にかなっているが、架橋時間との関係を考えてみると、一定の傾向は見られなかった。

また、架橋時間の増加によりゲル収率が低下する傾向がみられた。これは、系内の水分もしくは **26** の加水分解によって生成したカルボキシル基によって、アミド結合が加水分解された可能性が考えられる。



これらの結果より、ゲルの生成はアミノ基を有する **13** とエステル基を有する **26** の含有量が多いときに起こることがわかった。しかし、 $[St]/[26] = 9/1$ と $8/2$ のゲルを比較すると、本来なら、**26** と **13** の含有量をもっとも多い **i** が最も高いゲル収率を示すはずであるが、今回は **f** がもっとも高かった。**f** は熱架橋に用いたプレポリマーの量が多く、THF に浸し膨潤させた際、24 時間ではゲル内部まで THF が浸透しきらずに可溶部が残っていたため、ゲル収率が高くなったという可能性が考えられる。

3-10-2 コントロール実験

ゲルの生成がアミド化反応による機械的架橋に基づくものかを調査するために、St と **26** の共重合およびアミノ基を含有しない環状 PSt (**12**) 存在下での St と **26** の共重合を行い、さらに空气中 150°C で熱処理を行った。その結果を Table 7 にまとめた。

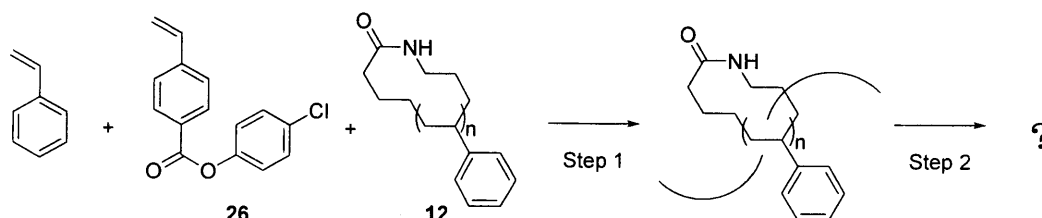


Table 7 : control experiment

run	St, mg (mmol)	26 , mg (mmol)	12 , mg (mmol)	[St + 26] / [12]	yield, mg (%)	$M_p(\text{GPC})^a$
1	417 (4.00)	259 (1.00)	—	—	653 (97)	110,000
2	469 (4.50)	129 (0.500)	120 (0.0500)	100 / 1	679 (95)	95,000

Conditions: BPO, 7.50 mg; molecular weight of **12**, $M_n = 2400$

Step 1 (70°C, 12h); Step 2 (150°C, 24h).

^a M_p (peak top)

反応終了後、3-10-1 の時と同条件にするためメタノールに 24 時間浸すだけにした。run 1, 2 ともにポリマーが高収率で得られた。そして、それぞれ少量のポリマーを用いて THF に溶解するか調査した。その結果、run 1, 2 ともにポリマーは THF に溶解した。フェニル基に置換基を導入することで St と **26** の共重合でのゲル化を抑制できたことがわかる。

次に、run 1, 2 のポリマーを空气中 150°C で熱処理を行った後に、THF に溶解するか調査した。その結果、run 1, 2 ともにポリマーは THF に溶解し、線状のポリマーが得られたことがわかった。

以上より、ゲルの生成はバルク条件下、高濃度で重合を行うことで糸通しによる擬ポリロタキサン構造が形成し、その後の熱処理でエステルとアミンによるアミド化反応の進行により機械的架橋が形成されたことを示唆している。

3-10-3 環状 PSt (**13**) 存在下での styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) のラジカル共重合および脱気下 180°C でのアミド化反応

これまでの架橋方法では架橋時間の増加によりゲル収率が低下するという結果になったため、Glass Tube Oven を用いて脱気下で架橋反応を行うことにした。また、より架橋温度を高温にすることで架橋時間の短縮を試みることにした。

まず、架橋温度を決定するために、Table 7 の **12** 含有コポリマーを脱気下、150, 180, 200°C で 12 時間熱処理を行った。その後、THF に 24 時間浸し溶解するかを調査した。その結果、150, 180°C では THF にすべて溶解した。しかし、200°C で加熱したコポリマーは不溶部が生成した。高温にしすぎるとアミド部位がエステルと反応しイミドを形成するか、もしくは、その他の副反応が起こり、ゲル化が進行してしまうと考えられる。ゆえに、180°C で熱架橋を行うことにした。

続いて、新たに環状 PSt (**13**) 存在下での styrene と 4'-chlorophenyl 4-vinylbenzoate (**26**) のラジカル共重合を **13** の含有量を変化させて行い、擬ポリロタキサンプレポリマーを調製した。その結果を Table 8 にまとめた。

table 8 : preparation of *pseudo*-Polyrotaxane prepolymer by St with **26** in the presence of **13**

prepolymer	St, mg (mmol)	26 , mg (mmol)	13 , mg (mmol)	[St + 26] / [13]	yield, mg (%)	M_p (GPC) ^a
l	833 (8.00)	517 (2.00)	300 (0.100)	100 / 1	1597 (97)	120,000
m	833 (8.00)	517 (2.00)	150 (0.0500)	200 / 1	1465 (97)	132,000

Conditions: BPO, 15.0 mg; molecular weight of **13**, $M_n = 3000$; Temp., 70°C; Time, 12h.

^a M_p (peak top)

3-10-1 と同様の処理を行った。プレポリマー **l**, **m** がともに高収率で得られ、この段階では THF に溶解した。よって、プレポリマーではアミド化反応は起こっていないことがわかる。

次に、脱気下 180°C、架橋時間を 4, 8, 24 時間と変化させて、得られたプレポリマー **l**, **m** の熱処理によるアミド化反応を行った。その結果を Table 9 にまとめた。

table 9 : mechanical cross-linking reaction by thermal amidation of prepolymer **l**, **m**

run	prepolymer, (mg)	time, h	THF-soluble part		THF-insoluble part	
			mg (%)	M_p (GPC) ^a	mg (%)	% swelling
1	l (52)	4	49 (94)	160,000	2.1 (4)	35500
2	l (42)	8	40 (95)	160,000	1.7 (4)	34300
3	l (36)	24	27 (75)	160,000	8.5 (24)	10400
4	m (48)	4	48 (100)	160,000	—	—
5	m (26)	8	26 (100)	160,000	—	—
6	m (48)	24	45 (94)	160,000	2.8 (6)	24500

Conditions: Temp., 180°C.

^a M_p (peak top)

加熱後、THF に 24 時間浸すことでゲル化が進行しているかどうかを確認した。**l** は架橋時間を変化させてもすべての場合でゲルが観測された。架橋時間の増加とともにゲル収率は増加し、膨潤度は低下した。これは架橋時間の増加にともない架橋反応が進行することでゲル収率が増加し、膨潤度は架橋密度が増加するため減少することを示している。しかし、全体的にゲル収率は低いものであった。また、**m** は架橋時間が 24 時間のときのみゲルの生成が観測され、ゲル収率はとても低いものであった。

空气中 150°C で架橋させた場合と比較すると、架橋時間の増加とともにゲル収率の増加と膨潤度の減少を観測できた。脱気下で反応させることにより、架橋の分解反応を抑制できたためと考えられる。しかし、反応温度を高く設定したのに全体的にゲル収率が低いという結果となった。これは合成したプレポリマーの分子量や架橋反応に用いたプレポリマーの量が関係している可能性が考えられるが、詳細な原因は不明である。

また、アミド化反応によるゲル化を明確に確認するために、架橋前後の FT-IR 測定を行った。しかし、架橋前後の FT-IR スペクトル (Fig. 43, 44) を比較しても、架橋後にアミド基に由来するピークを確認することはできなかった。

以上より、脱気下で反応させることにより、架橋時間の増加によりゲル収率が向上し、膨潤度は架橋密度が増加するため減少することがわかった。

3-10-4 コントロール実験

3-10-2 と同様にゲルの生成がアミド化反応による機械的架橋に基づくものかを調査するために、アミノ基を含有しない環状 PSt (**12**) 存在下での St と **26** の共重合およびエステルを含有しない条件、(**13**) 存在下での St と重合を行い、さらに脱気下 180°C で熱処理を行った。その結果を Table 10 にまとめた。

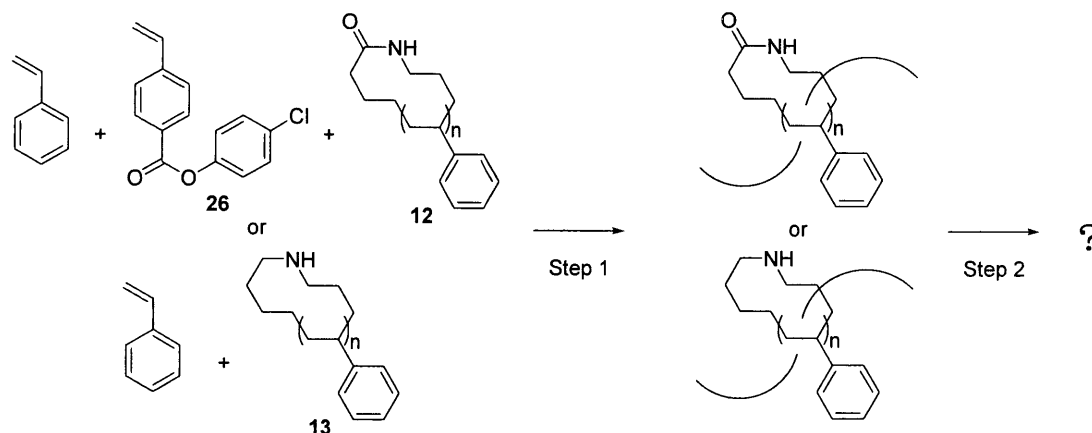


table 10 : control experiment

run	St, mg (mmol)	26 , mg (mmol)	cPSt, mg (mmol)	[St + 26] /[12]	[St] / [13]	yield, mg (%)	$M_p(\text{GPC})^a$
1	417 (4.00)	259 (1.00)	12 , 150 (0.0500)	100 / 1	—	686 (87)	159,000
2	520 (5.00)	—	13 , 150 (0.0500)	—	100 / 1	651 (97)	630,000

Conditions: BPO, 7.50 mg; molecular weight of **12** and **13**, $M_n = 3000$

Step 1 (70°C, 12h); Step 2 (180°C, 24h)

^a M_p (peak top)

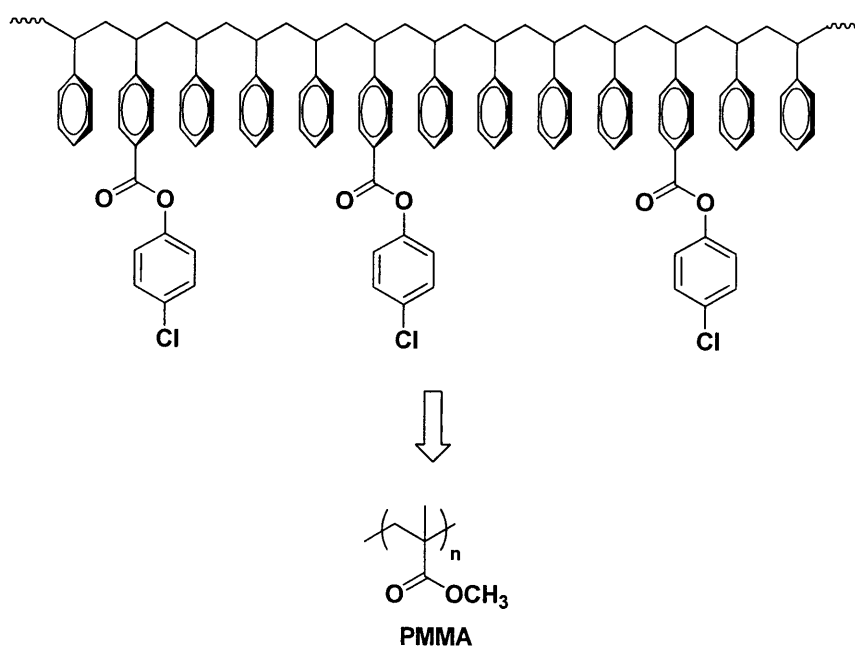
反応終了後、3-10-2 と同様の処理を行った。run 1, 2 ともにポリマーが高収率で得られた。そして、それぞれ少量のポリマーを用いて THF に溶解するか調査した。その結果、run 1, 2 ともにポリマーは THF に溶解した。

次に、run 1, 2 のポリマーを脱気下 180°C で熱処理を行い、THF に溶解するか調査した。その結果、run 1, 2 ともにポリマーは THF に溶解し、線状のポリマーだけが得られたことがわかった。

以上より、脱気下 180°C での架橋反応でも、エステルとアミンによるアミド化反応の進行により機械的架橋が形成されたことを示唆している。

これまでの結果より、ゲルの生成はアミノ基を有する **13** とエステル基を有する **26** の含有量が多いときに起こる。そして、空气中 150°C で架橋させた場合、ゲル収率は高いものの、加熱時間の増加によりゲル収率が低下する傾向がある。一方、脱気下 180°C で架橋させた場合、架橋時間の増加にともないゲル収率が増加し、膨潤度は架橋密度が増加するため減少するが、全体的にゲル収率が低いという結果であった。

ゲル収率が低くなる要因としては、バルク条件でアミド化反応を行うためポリマー鎖のセグメント運動が制限されプレポリマーに含まれる少量の活性エステル部位と環状ポリスチレンのアミノ基との反応が進行しにくいと考えられる。そこで、この問題を改善するためにポリスチレンより主鎖が柔軟で鎖のすべてにメチルエステルを持つポリメタクリル酸メチルに注目した。



3-11 methyl stearate (27) を用いたアミド化反応モデル実験

MMA メチルエステルのアミド化反応の反応性を調査するため、ラジカル重合条件および高温条件下、methyl stearate (27) と dihexylamine (23) のアミド化反応のモデル実験を行った。

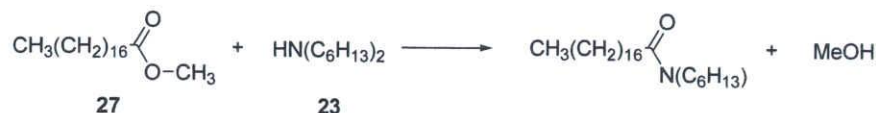


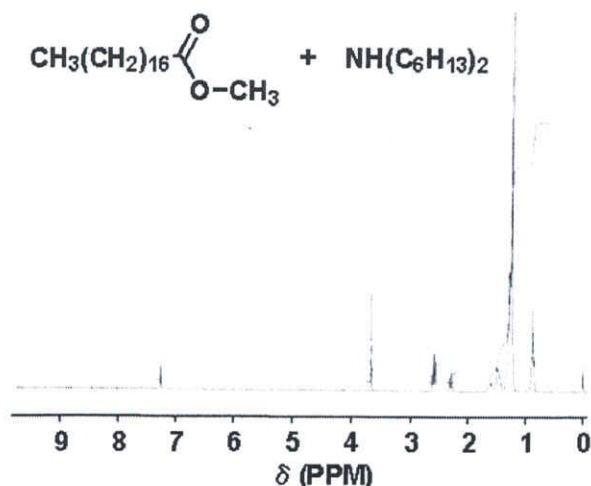
table 11 : amidation reaction of methyl stearate and dihexylamine

run	27, mmol	23, mmol	solv, mL	temp., °C	time, h	amidation
1	0.500	0.500	benzene 5.0	reflux	12	no
2	0.500	0.500	none	180	12	yes

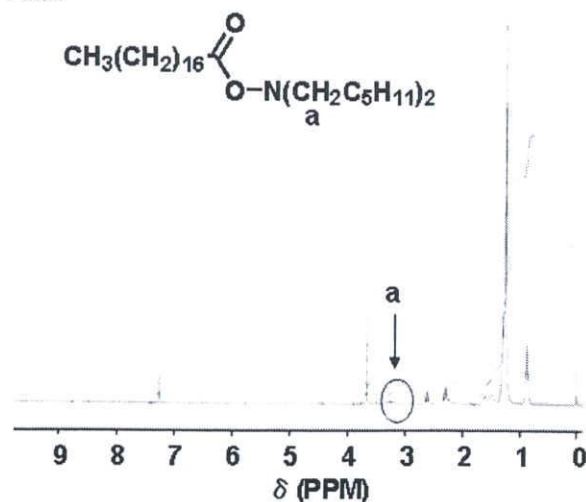
run 1 : ^1H NMR (Fig. 48) よりスペクトルは原料の混合物であることがわかり、反応の進行は見られなかった。

run 2 : ^1H NMR (Fig. 49) より (27) のメトキシ基のメチルプロトン (3.67 ppm) と (23) のアミノ基隣接メチレンプロトン (2.60 ppm) のピークが減少し、新たにアミド結合に由来する窒素隣接メチレンプロトン (3.19-3.48 ppm) のピークが出現し、積分比より 5 割程度の反応の進行を確認した。ゆえに、メチルエステルだけでもアミド化反応が進行することがわかった。

run 1



run2



以上の結果から、反応性はあまり良くないが、MMA を活性エステルと用いることでラジカル重合条件化ではアミド化反応が進行せず、その後の熱処理でアミド化反応が進行する可能性があることが確認できた。

3-12 擬ポリロタキサンを経由した methyl methacrylate の機械的架橋反応によるトポロジカルゲルの合成

3-12-1 環状 PSt (**13**) 存在下での methyl methacrylate のラジカル重合およびアミド化反応

環状 PSt (**13**) 存在下での methyl methacrylate のラジカル重合を **13** の含有量を変化させて行い、擬ポリロタキサンプレポリマーを調製した。その結果を Table 12 にまとめた。

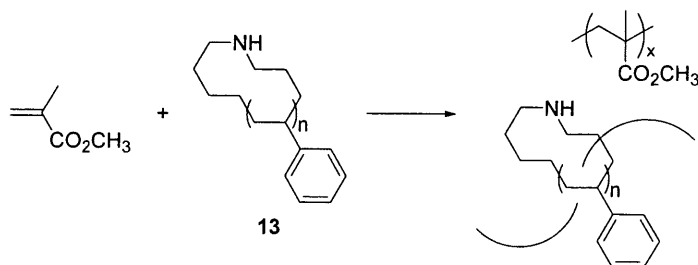


table 12 : preparation of *pseudo*-Polyrotaxane by MMA in the presence of **13**

prepolymer	MMA, mg (mmol)	13 , mg (mmol)	[MMA] / [13]	yield, (%)	M_p (GPC) ^a
n	500 (8.00)	230 (0.100)	50 / 1	710 (97)	488,000
o	500 (8.00)	115 (0.0500)	100 / 1	585 (95)	488,000
p	500 (8.00)	57.5 (0.0250)	200 / 1	523 (94)	488,000

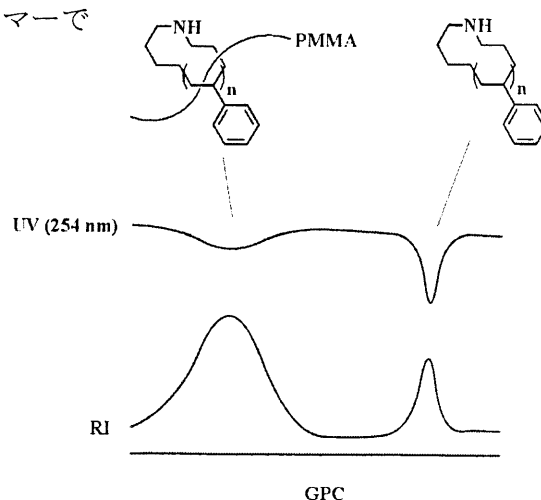
Conditions: BPO, 7.50 mg; Temp., 70°C; Time, 12h.

^a M_p (peak top)

反応終了後、3-10-1 と同様の処理を行った。**n-p** のすべてのポリマーが高分子量、高収率で得られた。

そして、この段階でゲルが生成していないことを確認するために、プレポリマーの一部を用いて THF に溶解するか調査した。その結果、**n-p** のすべてのプレポリマーは THF に溶解した。よって、プレポリマーではアミド化反応は起こっていないことがわかる。

また、GPC 測定より高分子量体に UV の弱い吸収ピークが観測された。PMMA は本来 UV 吸収が見られないので、これは環状 PSt に PMMA 鎖の糸通しによる擬ポリロタキサン構造が形成されていることを示唆している。



次に、脱気下 180°C、架橋時間を 4, 8, 24 時間と変化させて得られたプレポリマー **n-p** の熱処理によるアミド化反応を行った。その結果を Table 13 にまとめた。

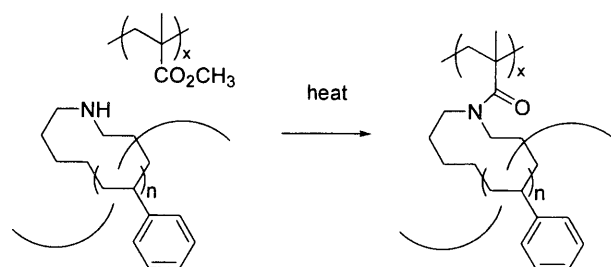


table 13 : mechanical cross-linking reaction by thermal amidation of prepolymer **n-p**

run	prepolymer, (mg)	time, h	THF-soluble part		THF-insoluble part	
			mg (%)	M_p (GPC) ^a	mg (%)	% swelling
1	n (16)	4	3.0 (19)	—	13 (81)	1510
2	n (24)	8	1.0 (4)	—	23 (96)	816
3	n (20)	24	—	—	20 (100)	800
4	o (22)	4	1.1 (5)	—	21 (95)	1223
5	o (20)	8	0.8 (4)	—	19 (96)	577
6	o (68)	24	4.0 (6)	—	64 (94)	558
7	p (28)	4	28 (100)	488,000	—	—
8	p (40)	8	32 (80)	488,000	6.7 (17)	4067
9	p (54)	24	24 (45)	488,000	30 (55)	2433

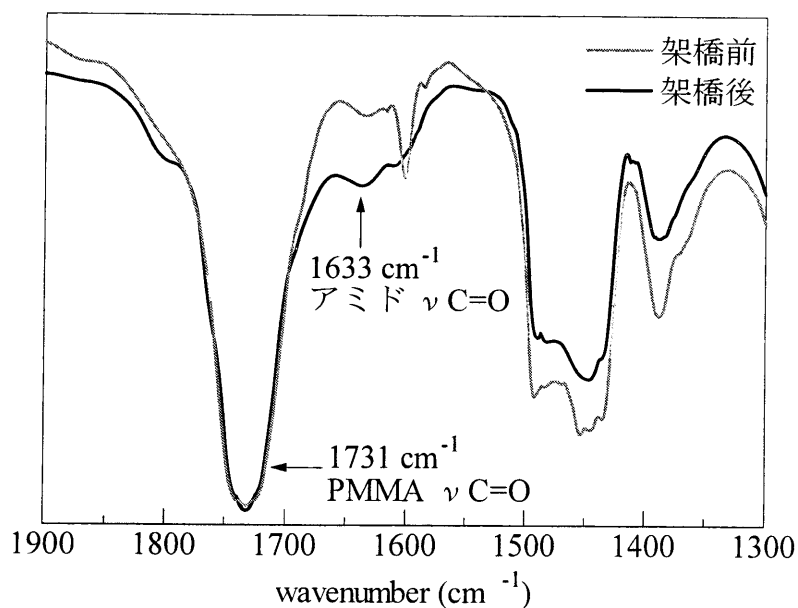
Conditions: Temp., 180°C.

^a M_p (peak top)

加熱後、THF に 24 時間浸すことでゲル化が進行しているかどうかを確認した。その結果、**n-p** すべてのプレポリマーでゲルの生成が確認できた。**n, o** では **13** の含有量が多いため架橋時間 4 時間でも高収率でゲルを生成し、膨潤度は架橋時間 8 時間でほぼ一定に達した。可溶部の GPC 測定では高分子量体は観測されず、低分子量体にショルダーと **13** の分子量に相当するピークが観測された。ゆえに、架橋時間 8 時間でプレポリマーは可能な限りのアミド化反応が進行したと考えられ、高分子量の PMMA は架橋反応によりゲルに完全にに取り込まれていることがわかる。膨潤度が **13** の含有量がより多い **n** より **o** の方が低くなった原因は不明であるが、 $[MMA] / [13] = 100 / 1$ の比率で十分なゲルを得られることがわかった。

また、**p** では run 7 で若干の不溶部が生成したが回収することはできなかった。run 8, 9 と架橋時間の増加によりゲル収率は増加し、膨潤度は減少した。**13** の含有量が少ないため **n, o** と比較すると、ゲル収率は低い結果となった。架橋時間をさらに増加させれば、ゲル収率の増加が可能であると思われる。

次に、アミド化反応によるゲル化を明確に確認するために、架橋前後の FT-IR 測定を行った。架橋前後の FT-IR スペクトル (Fig. 50, 51) を比較すると、架橋後には 1633 cm^{-1} にはアミド基に由来する吸収が増加している。すなわち、PMMA のエステルと **13** のアミンのアミド化反応によってゲル化が進行していることがわかる。



以上より、 $[\text{MMA}]/[\mathbf{13}] = 100/1$ の比率でプレポリマーを調製することで架橋時間が短時間で効率的にゲルが生成することが分かった。また、ゲルの生成はエステルとアミンのアミド化反応によってゲル化が進行していることがわかった。

3-12-2 コントロール実験

ゲルの生成がアミド化反応による機械的架橋に基づくものかを調査するために、環状 PSt (12) 存在下での methyl methacrylate ラジカル重合を行い、さらに脱気下 180°C で熱処理を行った。その結果を Table 14 にまとめた。

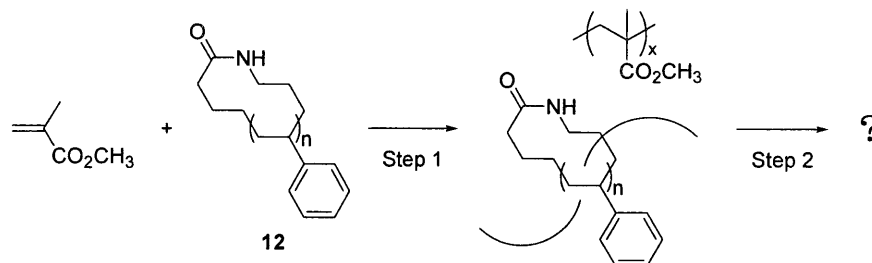


table 14 : control experiment

run	MMA, mg (mmol)	12 , mg (mmol)	[MMA] / [12]	yield, (%)	M_p (GPC) ^a
1	320 (3.20)	74.0 (0.0320)	100 / 1	374 (95)	696,000

Conditions: BPO, 5.0 mg; Step 1 (70°C, 12h); Step 2 (180°C, 24h)

^a M_p (peak top)

反応終了後、3-10-2 と同様の処理を行った。そして、少量のポリマーを用いて THF に溶解するか調査した。その結果、ポリマーは THF に溶解した。

次に、得られたポリマーを脱気下 180°C で熱処理を行い、THF に溶解するか調査した。その結果、ポリマーは THF に溶解し、線状のポリマーだけが得られたことがわかった。

以上より、MMA においてもアミド化反応の進行により機械的架橋が形成されたことを示唆している。

これまでの結果、MMA と **13** を高濃度で重合し、その後の架橋反応により高収率でトポロジカルゲルの生成に成功した。次に、スチレンの系で **3-8** のモデル反応より高転化率でアミド化反応を起こした 4-クロロフェニル基を MMA の系で MMA 型ビニルモノマーとして利用することで、もっと少量の **13** で架橋反応が効率的に起こるのではないかと考えた。

3-12-3 活性エステル部位を有する 4-chlorophenyl methacrylate (**28**) の合成

3-8 の結果から、クロロフェニル基はアミド化反応により高温加熱時に脱離すると考えられるので、活性エステル部位を有する MMA 型モノマーとして 4-chlorophenyl methacrylate (**28**) を合成した。構造は ^1H , ^{13}C NMR (Fig. 50, 51) より確認した。

3-12-4 環状 PSt (**13**) 存在下での methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (**28**) のラジカル共重合およびアミド化反応

環状 PSt (**13**) 存在下での methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (**28**) のラジカル共重合を **13** の含有量を変化させて行い、擬ポリロタキサンプレポリマーを調製した。その結果を Table 15 にまとめた。

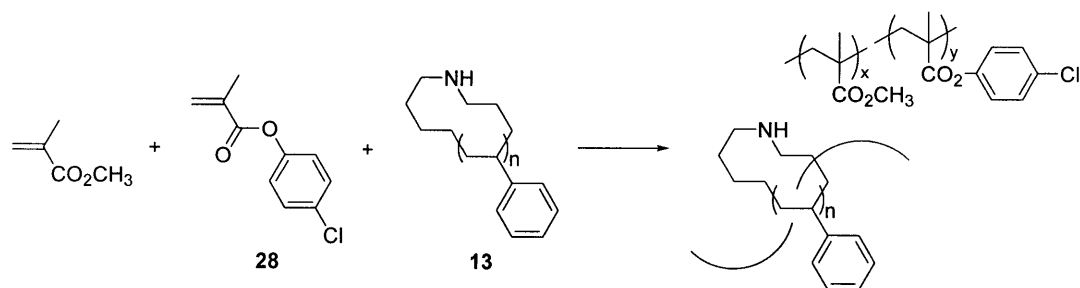


table 15 : preparation of *pseudo*-Polyrotaxane by styrene with **28** in the presence of **13**

prepolymer	MMA, mg (mmol)	28 , mg (mmol)	13 , mg (mmol)	[St + 28] / [13]	BPO, mg	yield, mg (%)	$M_p(\text{GPC})^a$
q	801 (8.00)	393 (2.00)	230 (0.100)	100 / 1	15.0	1363 (96)	650,000
r	400 (4.00)	197 (1.00)	57.5 (0.0250)	200 / 1	7.50	622 (95)	488,000

Conditions: Temp., 70°C; Time, 12h

^a M_p (peak top)

反応終了後、3-10-1 と同様の処理を行った。プレポリマー **q**, **r** が高分子量、高収率で得られた。

そして、この段階でゲルが生成していないことを確認するために、プレポリマーの一部を用いて THF に溶解するか調査した。その結果、**q**, **r** のすべてのプレポリマーは THF に溶解した。よって、プレポリマーではアミド化反応は起こっていないことがわかる。

次に、脱気下 180°C、反応時間を 4, 8, 24 時間と変化させて得られたプレポリマー **q**, **r** の熱処理によるアミド化反応を行った。その結果を Table 16 にまとめた。

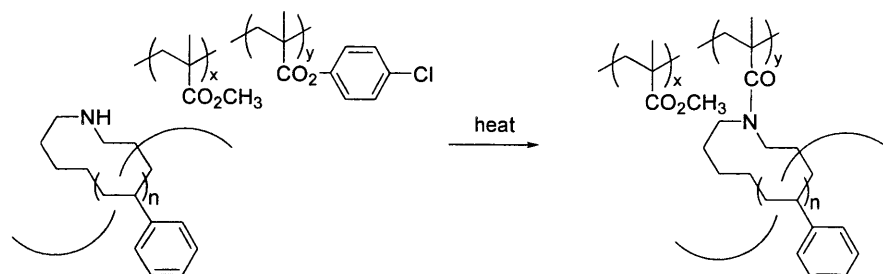


table 16 : mechanical cross-linking reaction by thermal amidation of prepolymer **q**, **r**

run	prepolymer, (mg)	time, h	THF-soluble part		THF-insoluble part	
			mg (%)	M_p (GPC) ^a	mg (%)	% swelling
1	q (32)	4	26 (81)	488,000	5.3 (17)	10541
2	q (30)	8	2.0 (7)	—	28 (92)	1185
3	q (108)	24	9.2 (8)	—	99 (92)	790
4	r (34)	4	34 (100)	488,000	—	—
5	r (16)	8	16 (100)	488,000	—	—
6	r (51)	24	48 (94)	488,000	—	—

Conditions: Temp., 180°C.

^a M_p (peak top)

加熱後、THF に 24 時間浸すことでゲル化が進行しているかどうかを確認した。その結果、**q** でのみゲルの生成が確認できた。**q** は架橋時間 4 時間でゲル収率は 17%と低いですが、8 時間、24 時間と架橋時間の増加によりゲル収率は増加した。そして、それにもない膨潤度は徐々に減少した。ゲル収率の高い run 2, 3 では 3-12-1 と同様に可溶部の GPC 測定で高分子量体は観測されず、低分子量体にショルダーと **13** の分子量に相当するピークが観測され、高分子量の PMMA は架橋反応によりゲルに完全に取り込まれていることがわかる。

また、**r** ではすべての架橋時間で若干の不溶物が生成したが、量が少なすぎて回収することはできなかった。

以上より、**28** を導入することによりアミド化反応が効率的に進行すると考えたが、逆に高い置換基の導入によりアミド化反応を抑制するという結果となった。今後、置換基の大きさを変化させて検討を行えば、この結果を評価できると思われる。

3-12-5 コントロール実験

ゲルの生成がアミド化反応による機械的架橋に基づくものかを調査するために、methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (**28**) のラジカル重合および環状 PSt (**12**) 存在下での methyl methacrylate と 4-chlorophenyl methacrylate (**28**) のラジカル重合を行い、さらに脱気下 180°C で熱処理を行った。その結果を Table 17 にまとめた。

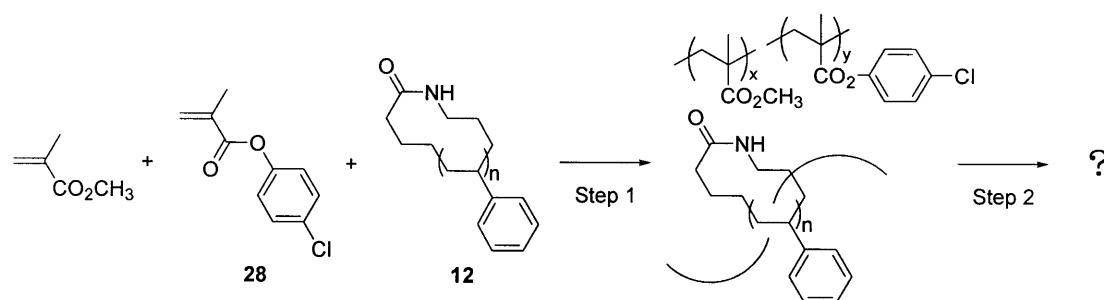


table 17 : control experiment

run	MMA, mg (mmol)	27 , mg (mmol)	12 , mg (mmol)	[St + 27] / [12]	yield, mg (%)	M_p (GPC) ^a
1	400 (4.00)	197 (1.00)	—	—	582 (97)	603,000
2	400 (4.00)	197 (1.00)	115 (0.0500)	100 / 1	686 (96)	488,000

Conditions: BPO, 7.50 mg; Step 1 (70°C, 12h); Step 2 (180°C, 24h)

^a M_p (peak top)

反応終了後、3-10-2 と同様の処理を行った。そして、少量のポリマーを用いて THF に溶解するか調査した。その結果、run 1, 2 ともにポリマーは THF に溶解した。

次に、run 1, 2 のポリマーを脱気下 180°C で熱処理を行い、THF に溶解するか調査した。その結果、run 1, 2 ともにポリマーは THF に溶解し、線状のポリマーだけが得られたことがわかった。

以上より、**28** を導入してもエステルとアミンによるアミド化反応の進行により機械的架橋が形成されたことを示唆している。

第 4 章

総 括

総括

1. アミノ基を含有する環状ポリスチレンとクロロフェニルエステル部位を有するポリスチレン誘導体およびポリメタクリル酸メチルの系における擬ポリロタキサンの形成とその熱架橋による機械的架橋化反応に関する検討を行った。
2. 活性エステルとして、4-ビニル安息香酸フェニルを用いて、環状ポリスチレン存在下でスチレンとの共重合を行った。しかし、プレポリマー調製の段階で活性エステルのフェニル基による架橋反応によりゲル化が観測された。
3. 架橋反応を抑制するためフェニル基の4位に置換基を導入した4-ビニル安息香酸4'-クロロフェニルを合成し、環状ポリスチレン存在下でスチレンとの共重合を行った。プレポリマーはTHFに溶解し、線状ポリマーのみが得られることがわかった。次に、空气中、150°Cで架橋時間を変化させてアミド化反応を行ったところ、ゲルの生成が観測された。ゲルの生成は環状ポリスチレンと4-ビニル安息香酸4'-クロロフェニルの含有量が多いときに起こることがわかった。しかし、空气中の水分によるアミド結合の加水分解反応のために、三次元構造が解消し、結果として、熱処理時間の増加に伴うゲル収率の低下が観測された。
4. 一方、脱気下180°Cで熱処理を行ったところ、熱処理時間の増加に伴うゲル収率の増加と膨潤度の減少を観測した。しかし、全体的にゲル収率は高くなかった。その理由として、アミノ基とエステルカルボニルの出会う機会という点で、自由度の低い固相反応で進行するために、不利であることが考えられる。また、クロロフェニルエステルという比較的高い置換基を有しているため、糸通しそのものが少なく、ロタキサン形成が起こりにくいことも一因と考えられる。
5. そこで、鎖のすべての繰り返し単位にメチルエステル部位を有するポリメタクリル酸メチルに注目し、環状ポリスチレン存在下でメタクリル酸メチルのバルク重合を行った。プレポリマーはTHFに溶解し、線状ポリマーであることを示した。また、GPC測定からポリメタクリル酸メチルでは観測されないUV吸収が高分子量体で観測されたことにより、擬ポリロタキサン構造の形成が示唆された。次に、脱気下180°Cでのアミド化反応を行うことにより、すべてのプレポリマーでゲルの生成が観測された。環状ポリスチレンを高濃度にしてプレポリマーを調製することで、架橋時間が短時間でも高収率のゲルを生成した。また、架橋前後のFT-IR測定より、架橋後にアミド基に由来する吸収が増加し、ゲルの生成がアミド化反応による機械的架橋の形成のため起こることが確認できた。
6. メタクリル酸4-クロロフェニルを用いて、環状ポリスチレン存在下でメタクリル酸メチルとの共重合を行い、脱気下180°Cでのアミド化反応を行った。アミン含有量の多い場合の

みゲルの生成が観測された。嵩高い置換基の導入によりアミド化反応が抑制されたことがわかった。

7. 対照実験として、アミノ官能基を持たない環状ポリスチレンの存在下でメタクリル酸メチルのバルク重合を行った。この場合は、得られた重合体を脱気下 180°C で加熱してもゲル化が起らず、可溶性ポリマーのままであった。このことから、ゲル化の原因が、環状部位と主鎖部位との間の共有結合の生成による三次元構造の形成であることが裏付けられた。

参考文献

- 1) H. W. Gibson, D. S. Nagrekar, N. Yamaguchi, S. Bhattacharjee, H. Wang, M. J. Vergne, and D. M. Hercules, *Macrolorecules*, **37**, 7515 (2004)
- 2) Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001)
- 3) A. Zada, Y. Avny, and A. Zilkha, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1159 (1999)
- 4) A. Zada, Y. Avny, and A. Zilkha, *Eur. Polym. J.*, **36**, 351 (2000)
- 5) A. Zada, Y. Avny, and A. Zilkha, *Eur. Polym. J.*, **36**, 359 (2000)
- 6) H. Oike, T. Mouri, and Y. Tezuka, *Macromolecules*, **34**, 6229 (2001)
- 7) M. Kubo, T. Hayashi, H. Kobayashi, T. Itoh, *Macromolecules*, **30**, 2805 (1997)
- 8) M. Kubo, H. Takeuchi, T. Ohara, T. Itoh, and R. Nagahata, *J. Polym. Sci. Part A*, **37**, 2027 (1999)
- 9) M. Kubo, T. Hibino, M. Tamura, T. Uno, and T. Itoh, *Macromolecules*, **35**, 5816 (2002)
- 10) 日々野 知美 平成 13 年度 卒業論文
- 11) M. Kubo, N. Kato, T. Uno, and T. Itoh, *Macromolecules*, **37**, 2762 (2004)
- 12) 加藤 直樹 平成 15 年度 修士論文
- 13) 稲本 靖也 平成 17 年度 修士論文
- 14) 及川 顕 平成 16 年度 卒業論文
- 15) E. J. Corey and N. Raju, *Tetrahedron, Letters*, **24**, 5571 (1983)
- 16) K. Ueda, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **23**, 939 (1990)
- 17) P. R. Chatterjee, *J. App. Poly. Sci.*, **37**, 2203 (1989)

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、久保雅敬助教授、宇野貴浩助手、田村雅史技官に心から感謝いたします。特に直接ご指導いただいた久保先生、本当にありがとうございました。

最後になりましたが、ここまで精神的、経済的に支えてくれた両親に深く感謝します。

野崎 孝英