

平成 27 年度 江野科学振興財団研究助成

「別紙：6. 研究内容及び成果の本文」

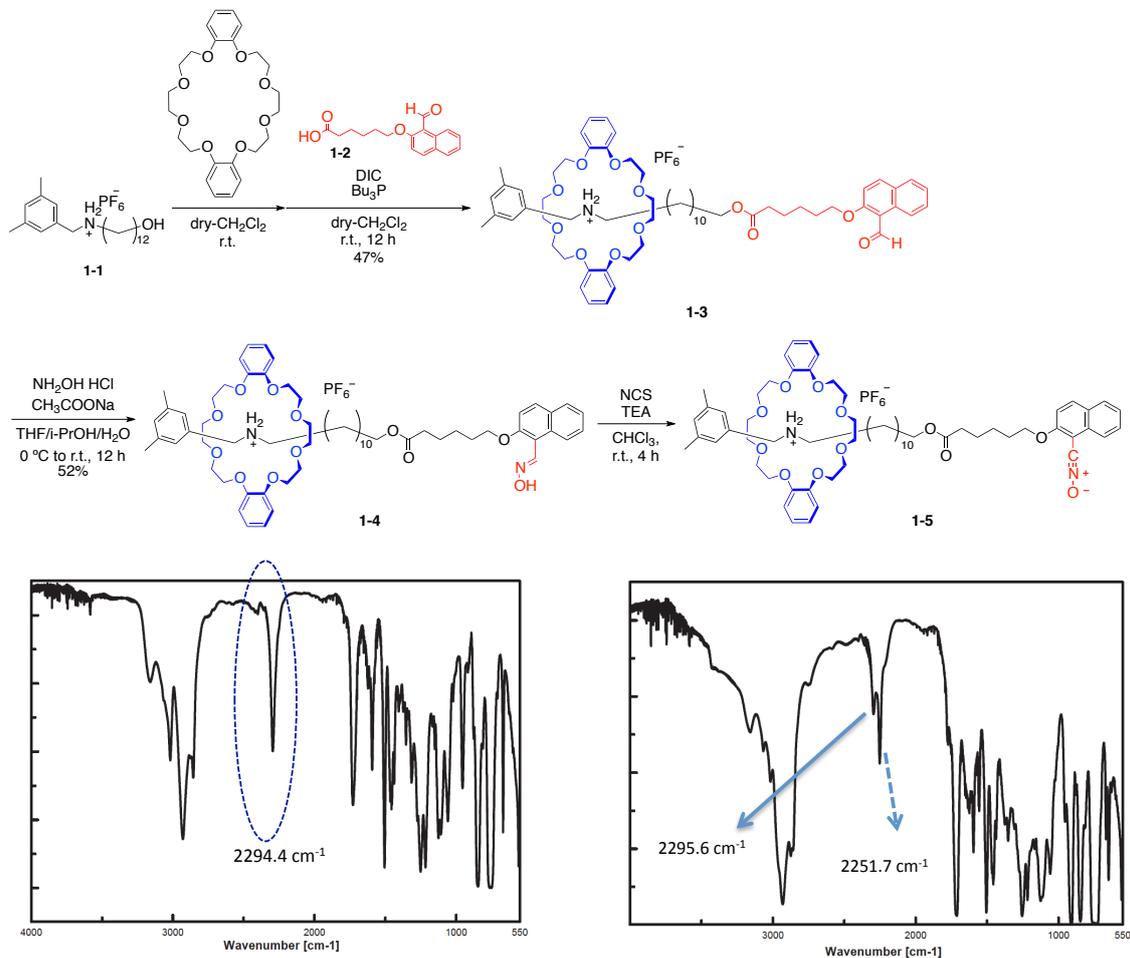
研究課題名「高反応性ニトリルオキシド含有ロタキサン架橋剤の合成と汎用エラストマーへの展開」

東京工業大学

助教 曾川 洋光

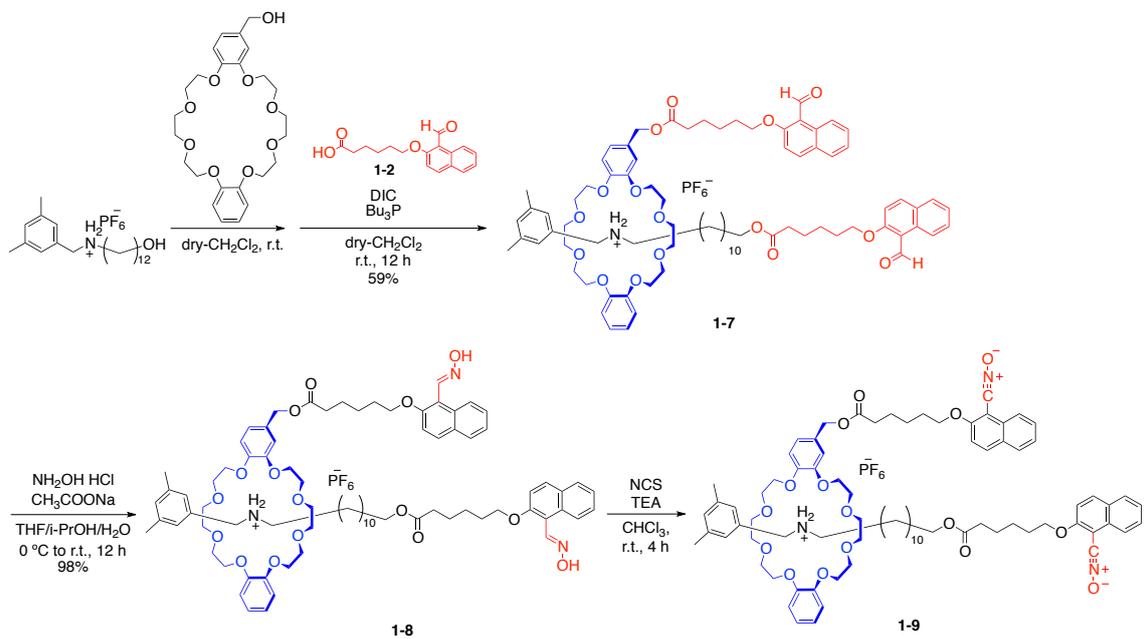
芳香族ニトリル-*N*-オキシドは、アルデヒド誘導体からオキシム化を經由することで合成できることが小山らによって報告されている。この合成方法を参考に、二級アンモニウム塩及びクラウンエーテルからなるロタキサンの各構成成分へのニトリル-*N*-オキシド基の導入を検討した。まず、ロタキサン合成の末端封鎖反応に良く用いられるエステル化反応に適用可能なカルボキシル基を有する末端封鎖剤 **1-2** を合成した。次いで、軸末端にのみニトリル-*N*-オキシド基を有するロタキサン反応剤 **1-5** を合成した(Scheme 1)。<sup>1</sup>H NMR にて、各ロタキサンのすべてのピークが明確に帰属でき、対応するピークの積分値が一致すること、また、MALDI-TOM MS より、各ロタキサンの分子量と一致するピークが検出されていることからその合成を確認した。得られた **1-5** の IR 測定を行った結果、合成後すぐにはニトリル-*N*-オキシド基に特徴的なピークが 2294 cm<sup>-1</sup> 付近に観測された(Figure 1)。一方で、類似の構造を有するニトリル-*N*-オキシドは室温でも安定にその構造を維持することが可能であることが報告されていたものの、**1-5** の IR の経時変化を測定したところ、0 °C で 2 週間静置した段階でニトリル *N*-オキシド基の一部がイソシアネートへと転位していることが分かった。この原因は今のところ定かではないが、これまで報告されている安定芳香族ニトリル-*N*-オキシドの構造を踏まえると、アンモニウム塩構造が異性を促進している可能性が示唆される。この結果を踏まえ、芳香族ニトリル-*N*-オキシド含有ロタキサン反応剤については、合成後すぐに次の反応に用いることとした。次に、上記と同様の条件で、輪成分と軸成分の両方にニトリル-*N*-オキシド基を導入した二官能性ロタキサン反応剤の合成を検討した(Scheme 2)。単官能の場合と同様に、各種測定より、各ロタキサンのすべてのピークが明確に帰属でき、対応するピークの積分値が一致すること、各ロタキサンの理論分子量と一致するピークが検出されていることからその合成を確認した。

**Scheme 1.** 単官能芳香族ニトリル-*N*-オキド含有ロタキサン反応剤 **1-5** の合成



**Figure 1.** **1-5** の IR スペクトル (左) 合成直後 (右) 14 日後 at r.t. (NaCl)

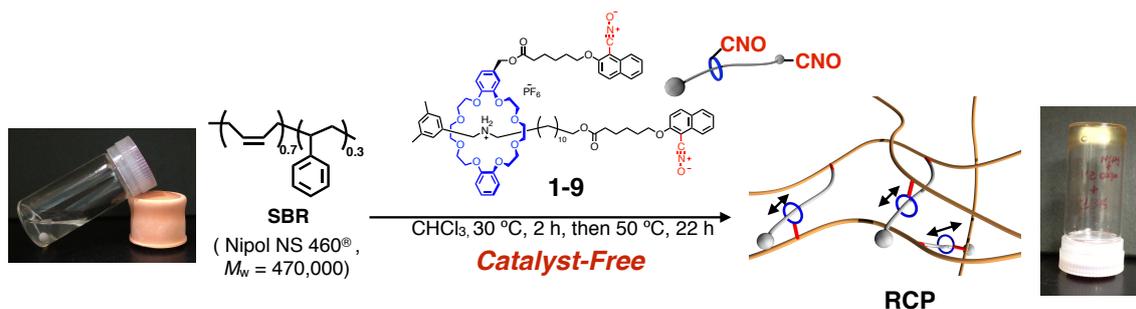
**Scheme 2.** 二官能性芳香族ニトリル-*N*-オキド含有ロタキサン反応剤 **1-9** の合成



ニトリル-*N*-オキシド基の反応性と導入率については、**1-5**、**1-9** とモデル化合物としてアリルトリメチルシランと反応させることにより確認した。いずれの化合物も  $\text{CHCl}_3$  中、加熱還流することで、付加環化反応後の環形成によるピークが確認でき、定量的に高い反応性を維持したままニトリル-*N*-オキシド基が導入できていることを確認した。

Scheme 3 に従い、芳香族ニトリル-*N*-オキシド含有ロタキサン反応剤 **1-9** による SBR の架橋反応を行った。まず、クロロホルム中、 $30^\circ\text{C}$  で SBR と 2.0 mol% の **1-9** をよく攪拌させ、その後昇温し、 $50^\circ\text{C}$  で 22 時間加熱した結果、可動な架橋点構造を有する各種溶媒に不溶な架橋体(RCP)が得られた。反応の進行とともに溶液粘度が上昇し、反応途中で攪拌子が停止していることも確認した。また、昇温過程を上述のように二段階にて行った理由は、後述するフィルム作成にあたり、引張試験が実施可能な良好なフィルムを得るためである。架橋剤の仕込み比を Table 1 に示すように、不飽和結合に対して 0.5–3.5mol% となるようにして反応を行った結果、0.5 mol% の架橋剤を用いた場合の除き、 $\text{CHCl}_3$  に不要な架橋体が中程度の収率で得られることが分かった。また得られた RCP の  $\text{CHCl}_3$  に対する膨潤度を測定した結果、1.0–2.0 mol% の範囲においては、架橋剤の仕込み量の増大に伴い膨潤度が減少する傾向が見られ、より架橋密度の大きい RCP が得られていることが示唆された。次いで、架橋剤の仕込み比を 2 mol% とし NR との反応を同様にして行った結果、収率は低いもの RCP が得られた。NR は SBR よりも多置換の二重結合を有しており、ニトリル-*N*-オキシド部位との反応性が低かったため、SBR と同条件では収率が低くなったと考えられる。

### Scheme 3. **1-9** を用いた SBR 及び NR の無触媒クリック架橋



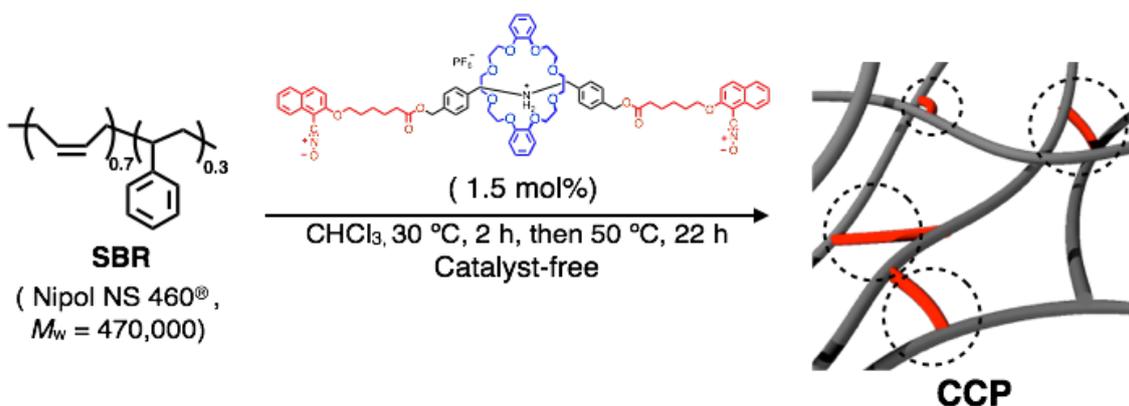
また、得られた RCP の特性を比較するため、モデルの共有結合型架橋剤を用い、同様の架橋反応を行った(Scheme 4)。この場合も、同程度の収率で各種溶媒に不要な架橋体(CCP)が得られた。尚、仕込み比は、SBR に対して 1.5 mol% とした。得られた CCP の  $\text{CHCl}_3$  に対する膨潤度を同条件で得られた RCP と比較したところ、RCP は CCP に対して非常に大きな膨潤度を示すことが分かった(Table 2)。これは架橋点に可動なロタキサン構造を導入したことにより、不動な共有結合型の架橋点を有するものと比べて、架橋体構造の均一化が起きやすくなり大きな膨潤度を示したと考えている。

**Table 1.** 1-9 を用いた SBR 及び NR の無触媒クリック架橋と得られた RCP の膨潤度

entry <sup>a</sup>	Polymer	Feed ratio (mol%)	Yield <sup>b</sup> (%)	Swelling ratio <sup>c</sup> (%)
1	SBR	0.5	53	— <sup>d</sup>
2	SBR	1.0	69	6600
3	SBR	1.5	69	5200
4	SBR	2.0	76	4600
5	NR	2.0	38	4000
6	SBR	2.5	95	5600
7	SBR	3.0	74	6000
8	SBR	3.5	84	5700

<sup>a</sup> Reaction condition: In CHCl<sub>3</sub>, 30 °C to 50 °C for 24 h. <sup>b</sup> <sup>c</sup> Swollen in CHCl<sub>3</sub>, calculated by  $(W_s - W_d)/W_d$ , where  $W_s$  is weight of swelling gel and  $W_d$  is weight of dry gel. <sup>d</sup> Not determined.

**Scheme 4.** モデル共有結合型架橋剤用いた SBR の無触媒クリック架橋



**Table 2.** SBR より得られた RCP と CCP の比較

entry <sup>a</sup>	Cross-linked polymer	Yield (%)	Swelling ratio <sup>b</sup> (%)
1	RCP	69	5200
2	CCP	75	2500

<sup>a</sup> Reaction condition: In CHCl<sub>3</sub>, 30 °C to 50 °C for 24 h, 1.5 mol% of cross-linker. <sup>b</sup> Insoluble part in CHCl<sub>3</sub>. <sup>c</sup> Swollen in CHCl<sub>3</sub>, calculated by  $(W_s - W_d)/W_d$ , where  $W_s$  is weight of swelling gel and  $W_d$  is weight of dry gel.

RCP の特性評価にあたり、その力学的特性の評価は非常に重要である。芳香族ニトリル-N-オキシド基を有する架橋剤 **1-9** に用い、溶液中と同様の条件でフィルム状 RCP を合成し、得られた RCP の引張試験を行った(Figure 2)。RCP は架橋前の SBR と比較して、その破断応力が大きく上昇していることが分かった。破断伸びに関しては 1 mol%の架橋剤を用いた場合と架橋前の SBR に関しては、測定可能な範囲において破断しなかったことから、正確な値を見積もることができなかった。しかしながら、**1-9** が架橋剤として良好に機能し、高強度のエラストマーが得られていることが示唆された。

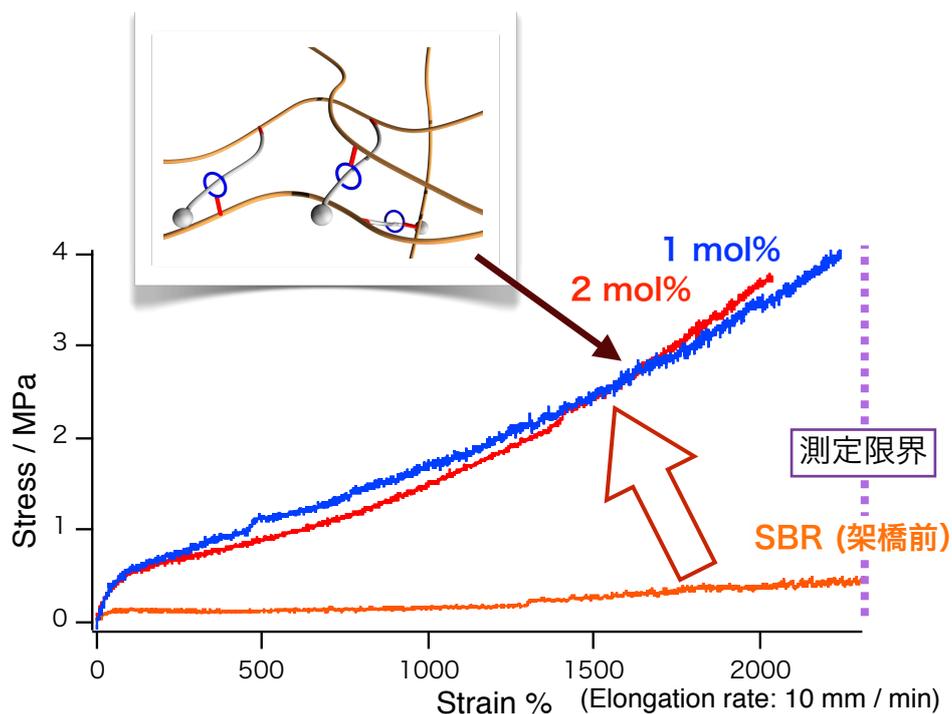


Figure 2. **1-9** を用いて得られた SBR 由来 RCP の引張試験