

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	N,N-ジアルキルメタクリルアミド類の重合挙動に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	鈴木孝
Author(English)	Takashi Suzuki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第7157号, 授与年月日:2008年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石曾根 隆
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第7157号, Conferred date:2008/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成十九年度 学位論文

*N,N*ジアルキルメタクリルアミド類の重合挙動に関する研究

東京工業大学 理工学研究科 有機・高分子物質専攻

鈴木 孝

N,N-ジアルキルメタクリルアミド類の重合挙動に関する研究

目次

第1章 序論	1
第2章 <i>N</i> (メタ)アクリロイル-2-メチルアジリジンの重合	
2-1 はじめに	21
2-2 実験項	27
2-3 <i>N,N</i> -ジメチルメタクリルアミドの重合	43
2-4 <i>N</i> -メタクリロイル-2-メチルアジリジンの重合	47
2-4-1 Li ⁺ 系開始剤によるアニオン重合	47
2-4-2 K ⁺ 、Na ⁺ 系開始剤によるアニオン重合および、ラジカル重合	50
2-4-3 ポスト重合	52
2-4-4 アニオン重合における動力学的考察	53
2-5 <i>N</i> -アクリロイル-2-メチルアジリジンの重合	75
2-5-1 <i>N,N</i> -ジメチルアクリルアミド(DMA)のアニオン重合	75
2-5-2 Li ⁺ 系開始剤によるアニオン重合	76
2-5-3 K ⁺ 系開始剤によるアニオン重合、およびラジカル重合	77
第3章 <i>N</i> (メタ)アクリロイルアゼチジンおよび、種々の <i>N,N</i> -ジアルキルメタクリルアミド類の重合	
3-1 はじめに	87
3-2 実験	95
3-3 <i>N</i> -メタクリロイルアゼチジンの重合	124
3-3-1 Li ⁺ 系開始剤によるアニオン重合	124
3-3-2 K ⁺ 、Na ⁺ 系開始剤によるアニオン重合および、ラジカル重合	127
3-3-3 ブロック共重合	129
3-3-4 アニオン重合における重合速度の測定	132
3-3-5 立体規則性	133
3-4 <i>N</i> -アクリロイルアゼチジンの重合	157
3-4-1 K ⁺ 系開始剤によるアニオン重合	157
3-4-2 Li ⁺ 系、Na ⁺ 系開始剤によるアニオン重合およびラジカル重合	159
3-4-3 立体規則性	161
3-5 <i>N</i> -メタクリロイルピロリジンの重合	172

3-6	<i>N</i> -メタクリロイルピペリジンの重合	180
3-7	<i>N</i> -メタクリロイルピロールの重合	183
3-8	α -メチレン- <i>N</i> -メチルピロリドンの重合	192
3-8-1	K ⁺ 系開始剤によるアニオン重合	192
3-8-2	Li ⁺ 系開始剤によるアニオン重合	194
第4章	NMR、IR 測定および、計算機化学による <i>N,N</i> -ジアルキルメタクリルアミド類の重合性の考察	
4-1	はじめに	203
4-2	実験	207
4-3	NMR 測定から推測するモノマーの反応性	208
4-4	IR 測定から推測する C=C と C=O 間の共役、およびアミド共役の特性	216
4-5	計算機化学によるモノマーのコンフォメーション解析	219
第5章	種々のポリ (<i>N,N</i> -ジアルキル(メタ)アクリルアミド) の特性解析	
5-1	はじめに	237
5-2	実験	241
5-3	溶解性試験	243
5-4	DSC、TG/DTA による熱特性解析	246
5-4-1	各種ポリマーの熱特性解析	246
5-4-2	ポリ(<i>N</i> -(メタ)アクリロイル-2-メチルアジリジン)の熱特性	249
5-5	高分子反応	254
第6章	総括	263

第 1 章

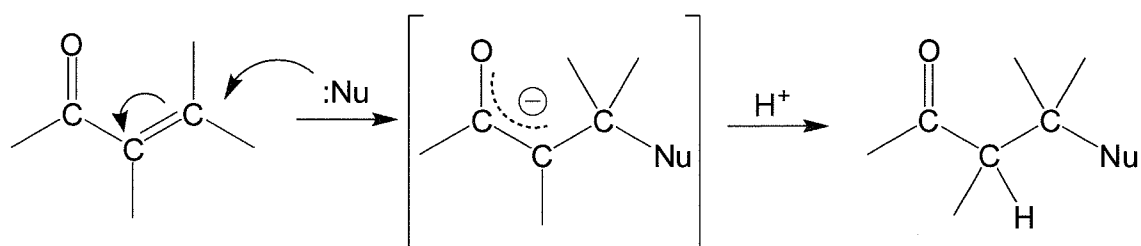
序論

第1章

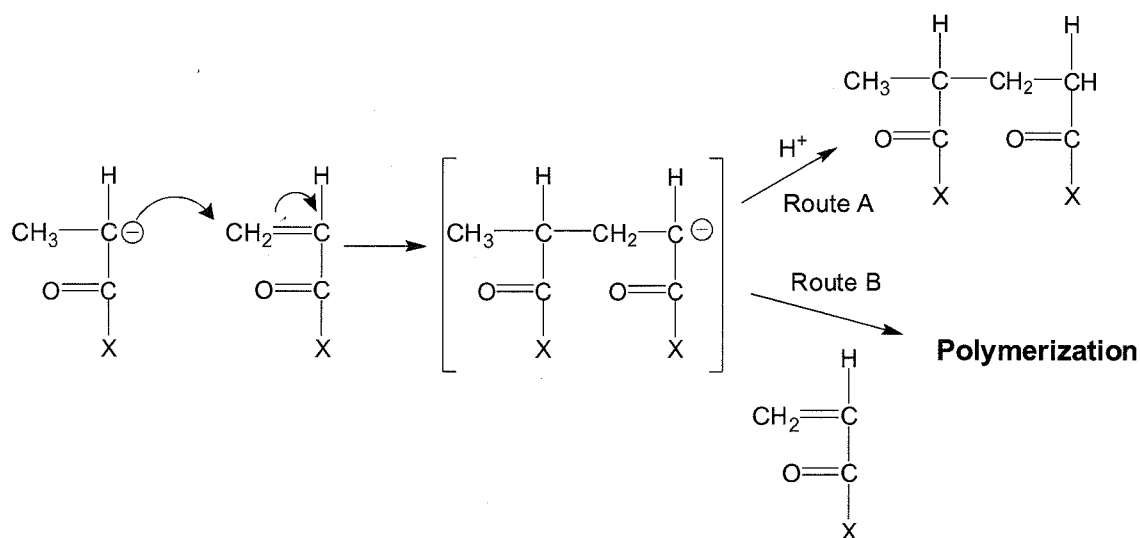
「序論」

1-1 共役付加反応

有機合成の中で重要な反応の一つとして、共役付加反応が挙げられる。共役付加反応とは、 α, β -不飽和カルボニル化合物に対し、求核試薬が $C=C$ 二重結合に付加する反応である。共役付加の最初の生成物は、共鳴安定化されたエノラートアニオンであり、通常は α 炭素上がプロトン化され、飽和カルボニル化合物を与える。



$C=C$ 二重結合上の電子がカルボニル基によって引き寄せられることで、 β 炭素上の電子密度が低下しており、通常のアルケン炭素と比べ、求核試薬に対して活性化されている。1 級および 2 級アミンや、Gilman 試薬は α, β -不飽和カルボニル化合物に共役付加反応をする代表的な求核試薬である。一方、 α, β -不飽和カルボニル化合物に対する求核試薬がエノラートアニオンの場合、この共役付加反応は、Michael 付加反応と呼ばれている。

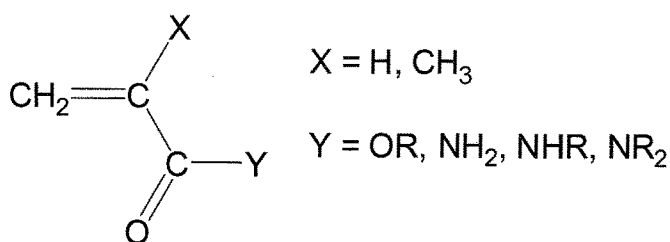


最初の求核付加反応の後、中間体として新たなエノラートアニオンが生成される。その後、 α 炭素がプロトン化された場合、反応はそこで停止する(上図: Route A)。一方、新たに生

成されたエノレートアニオンが、プロトン化されなかった場合、次の α, β -不飽和カルボニル化合物を攻撃ことができる。この反応が連続的に進行した場合(上図: Route B)、重合反応となり、生成物としてポリマーを与える。なお、このように連続的に進行する重合反応は一般に連鎖重合と呼ばれている。

1-2 極性モノマー

連鎖重合が適用できるモノマーは α, β -不飽和カルボニル化合物に限らず、スチレンやブタジエン等、C=C二重結合に電子吸引性基を持たない化合物も含まれている。しかし、重合の反応性の面で大きな差があり、ビニル基上に電子吸



Schematic Examples of Polar Monomers

引性基を有するモノマーはスチレン、ブタジエンといった炭化水素系のモノマーとは区別され、一般に極性モノマーと呼ばれている。先にも述べたが、ビニル基上の π 電子が電子吸引性基に引き寄せられるため、 β 炭素上の電子密度が低下し、求核種に対する反応性が高まる。そのため、極性モノマーはラジカル重合性に加え、非常に高いアニオン重合性を併せ持つ。数ある極性モノマー類の中でも、ビニル基上の電子吸引性基がエステルである、 α, β -不飽和エステル類は、膨大な研究例があり、 α -置換アルケン(上図: X = H)、 α, α' -二置換アルケン(上図: X = CH₃)に関らず、ラジカル重合、アニオン重合、グループ移動重合(GTP)、配位重合によって容易にポリマーを与えることが広く知られている¹⁾。同様に、 α, β -不飽和アミド類である(メタ)アクリルアミド、および*N*-アルキル(メタ)アクリルアミドはラジカル重合の条件下ではビニル重合が進行する²⁾。一方、アニオン重合条件下では、モノマーの窒素上に酸性のアミド水素が存在するため、ビニル重合と同時に、水素移動重合が併発する³⁾。

このように、これまでに挙げた極性モノマー類である α, β 不飽和エステル、および α, β 不飽和アミドは、ビニル型の骨格を持つ α -置換アルケン、ビニリデン型の骨格を持つ α, α' -二置換アルケンの違いによって、重合速度や重合の活性化エネルギーなどに差は見られるものの、容易にビニルポリマーが得られている。これに対し、3級アミドである*N,N*-ジアルキル型の α, β 不飽和アミド類では、状況が完全に異なる。

1-3 *N,N*-ジアルキルアクリルアミド

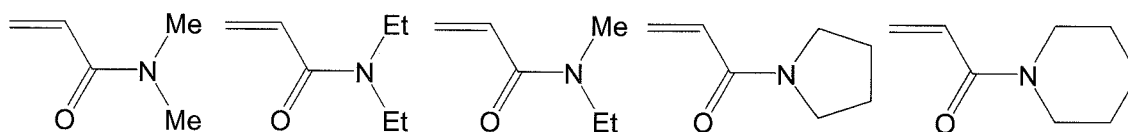
N,N-ジアルキルアクリルアミド類ではこれまでに挙げた極性モノマー類と同様にラジカル重合が進行し、さらに、酸性のアミド水素が存在しないためアニオン重合においてもビ

ニル重合体のみが得られる。水溶性を示す *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMA)⁴⁾や、*N,N*-ジエチルアクリルアミド(DEA)⁵⁾については、古くから基礎研究がなされているが、ポリマーのほとんどがラジカル重合によって合成されており、分子量や分子量分布、立体規則性などの一次構造が制御された例は極めて少なかった。しかし、近年では、重合活性種の連鎖移動や停止反応がほとんど起こらない重合系が発見されている。以下に数例紹介する。

・アニオン重合

1996年に、Hogen-Eschらは、THF中、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて開始剤にトリフェニルメチルセシウムを用いた *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMA)のアニオン重合によって、設計通りの分子量と狭い分子量分布を持つリビングポリマーが得られることを発見した⁶⁾。これは *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類の初のリビング重合例である。

また、本研究室の小林(元)らは、以下に示すような一連の *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類において、Lewis酸であるジアルキル亜鉛やトリアルキルホウ素を重合系に添加することで、成長末端アニオンを安定化させ、リビング重合を達成した。特に、*N,N*-ジエチルアクリルアミド(DEA)においては、分子量、分子量分布の制御のみならず、対カチオン、添加剤、重合温度を変化させることで、生成ポリマーの立体規則性の制御も可能であり、syndiotactic、heterotactic、isotacticに富むポリマーを得ている⁷⁾。

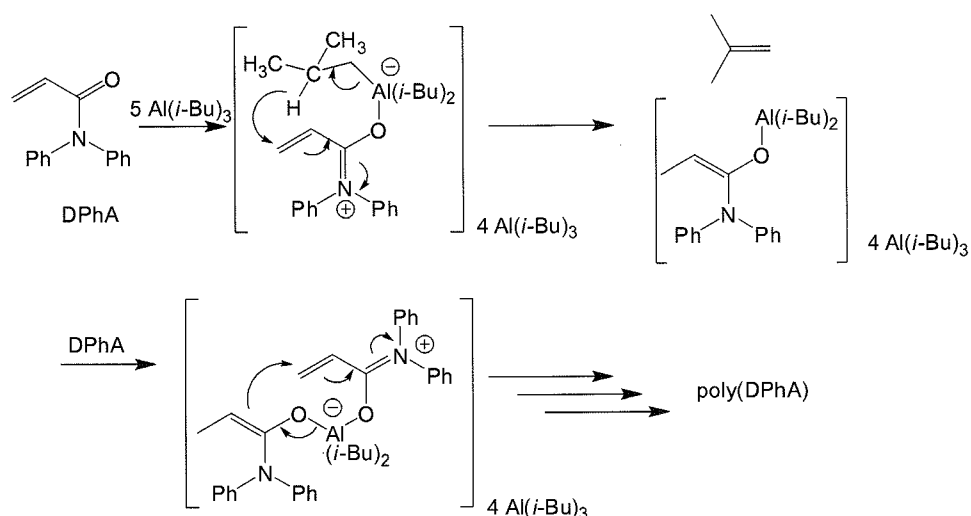


・ラジカル重合

澤本らは、アルキルハライド (R-X ; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) とルテニウム錯体 ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]/\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$) を組み合わせた開始剤を用いた DMA、DEA のラジカル重合がリビング的に進行することを見出した⁸⁾。しかし、得られたポリマーの分子量分布は $M_w/M_n \sim 1.6$ であり、十分な制御とはいえない。また、ほぼ同時期に Matyjaszewski らは、 $\text{CuCl}/\text{tris}[2\text{-(dimethylamino)ethyl}]\text{amine}$ を触媒に用いて DMA の Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) を試みており、分子量分布が $M_w/M_n \sim 1.1$ のポリマーを得ているが、モノマーの転化率は最大で 79% と定量的ではない⁹⁾。

・その他

最近では、Kim らが *N,N*-ジフェニルアクリルアミド(DPhA)の重合開始剤に triisobutylaluminum (TIBAL)を用いることで狭い分子量分布 ($M_w/M_n < 1.2$)を持つポリマーがほぼ定量的に得られることを報告している¹⁰⁾。この重合は TIBAL が DMA に配位、続くヒドリドの移動によりアルミニウムエノラートが形成され、その後、アルミニウムとモノマーの酸素原子間の結合が移動しつつ鎖成長が進む、特殊な重合様式をとる。



1-4 *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド

これまでに紹介したように、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類はラジカル重合、アニオン重合によってビニル重合体が得られている。これに対応する *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類においても、古くから研究対象とされてきた。しかし、構造上の違いはわずかにビニル基の α 位上のメチル基 1 つだけではあるが、ラジカル重合、アニオン重合をはじめ、あらゆる重合方法においても単独重合体が得られたという報告例はほとんど無い。以下に *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合の試みを紹介する。報告例を Table 1-1 にまとめた。

1970 年に横田らは、*N,N*-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)を AIBN と共にバルク、または DMF 溶液中で 0 °C(日光照射下)から 180 °Cで 1 週間という長時間にわたり加熱を続けたが、GC によってモノマーが定量的に回収されたことを確認している¹¹⁾。他にも、彼らは、*N,N*-ジフェニル、*N*-メチル-*N*-フェニル、*N*-エチル-*N*-フェニル、*N*-モルホルル、*N,N*-ジエチル、*N*-ピペリジニル置換体など一連のモノマーのラジカル重合を行っているが、全ての重合において重合物を回収することはできなかった。さらに、*n*-BuLi、PhMgBr といったアニオン重合開始剤を用いて重合を行ったが、上記のラジカル重合と同様にポリマーは得られていない。一方で、DMMA は単独重合こそしないものの、アクリル酸メチルと共重合が可能であると述べており、共重合の結果から $Q = 1.7$ 、 $e = +0.60$ という $Q \cdot e$ 値を算出した。この値は、十分な共鳴系と電子吸引性のアミドによって C=C 二重結合上の電子密度が低下していることを意味しており、重合可能なモノマーのようにさえ考えられる。1971 年には Butler が *N*-フェニル-*N*-イソブチルメタクリルアミドおよび *N*-メチル-*N*-*i*ブチルメタクリルアミドのラジカル重合を DMF 中、50 °C、24 時間の条件で AIBN または *t*butyl hydroperoxide を開始剤にラジカル重合を試みているが、NMR 測定や IR 測定からは重合反応が進行した証拠は得られなかったと述べている¹²⁾また、この報告を受けて小平らは、

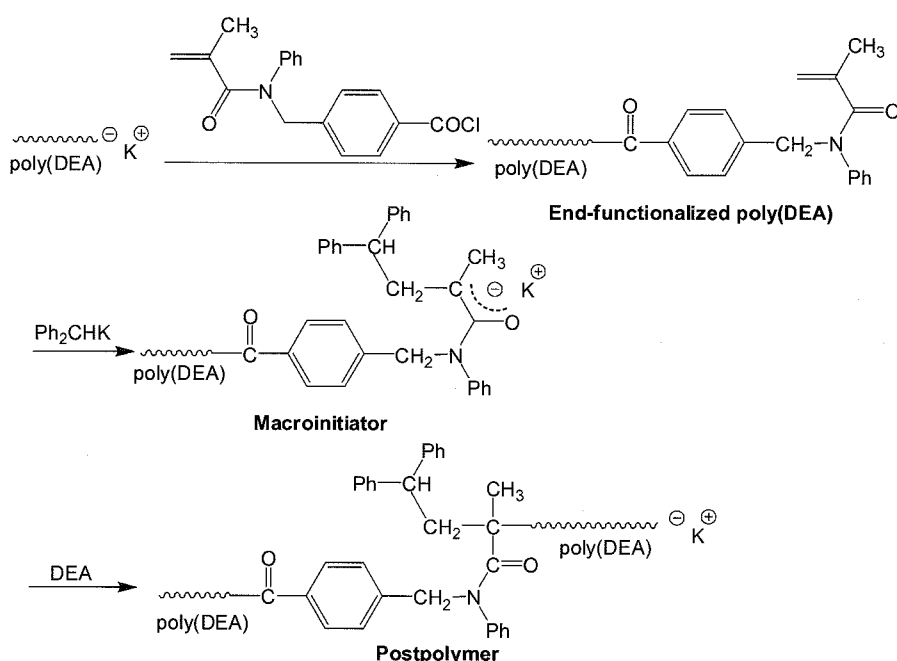
Table 1-1. Attempted Polymerization of *N,N*-Dialkylmethacrylamides

year	researcher	initiator	reference	monomers
1970	Yokota	AIBN thermal <i>n</i> -BuLi, PhMgBr	11	
1971	Butler	AIBN <i>t</i> -butyl hydroperoxide	12	
1974	Kodaira	AIBN	13	
1975, 1976	Otsu	AIBN	2a, 2b	
1985	Zabransky	AIBN	14	
1996	Hogen-Esch	Ph ₃ CCs	6	
1997	Yahsiki	Ph ₂ CHK	15	

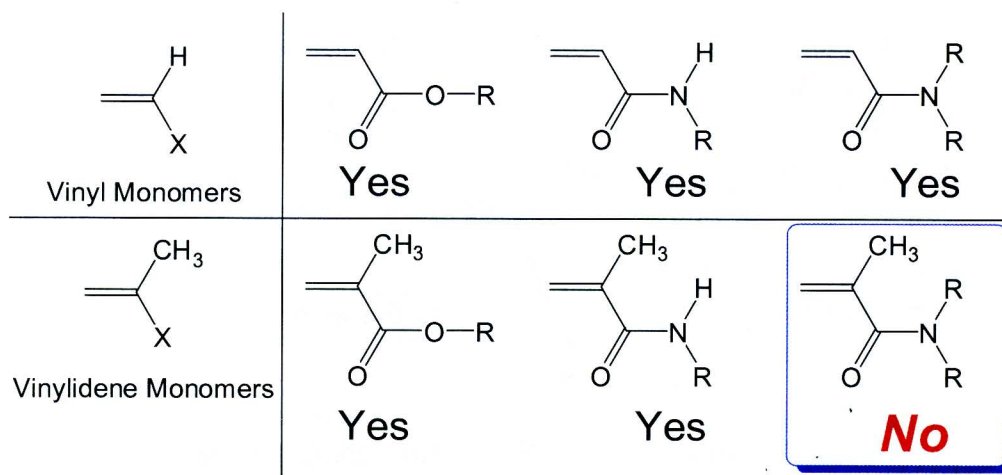
N-*i*ブチル-*N*-*rr*プロピルメタクリルアミドのバルク重合を AIBN 添加、60 °C にて 40 時間行ったが、Butler らの報告と同様に重合物を得ることはできていない¹³⁾。また、小津らは *N,N*-ジメチル、*N*-メチル-*N*-フェニル、*N,N*-ジフェニル、*N*-ピペリジニル置換のメタクリルアミド誘導体のラジカル重合を^{2ab)}、Zábranský らは *N*-(2,2-ジメトキシエチル)-*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-(2-ホルミル-2-メチルプロピル)-*N*-メチルメタクリルアミドのラジカル重合を¹⁴⁾、AIBN を開始剤にそれぞれ DMF 中、バルクで行ったが、いずれの場合においても重合物は得られていない。

一方、アニオン重合による試みは、Hogen-Esch らによってなされている⁶⁾。彼らは、*N*-メタクリロイル-*N*-メチルピペラジンと DMMA を THF 中、-78 °C でトリフェニルメチルセシウムを開始剤にアニオン重合を試みた。開始剤にモノマーを添加すると、トリフェニルメチルセシウムに特有の赤色が消色したことから開始反応は起きていることが示唆されてはいるものの、上記のラジカル重合の例と同様に、ポリマーは得られず、重合溶液の¹H NMR からはモノマーと同一のシグナルが得られている。重合時間を 100 時間延ばしても、重合温度を -15 °C に上昇させても結果は同様であった。本研究室の屋鋪らは K⁺を対カチオンに含む開始剤であるジフェニルメチルカリウム(Ph₂CHK)を用いて *N,N*-ジエチルメタクリルアミドのアニオン重合を試みている。対応するアクリルアミドである *N,N*-ジエチル

アクリルアミドは定量的にポリマーを与えるものの、*N,N*-ジエチルメタクリルアミドはポリマーを与えず、ほぼ純品のモノマーが定量的に回収されている¹⁵⁾。また、近年では、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類が単独重合性を持たないこと、アニオン種との1 : 1反応は可能であることを逆に利用して、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類によるポリ(*N,N*-ジエチルアクリルアミド) {poly(DEA)} の末端官能基化が小林(元)らによってなされている¹⁶⁾。彼らはアニオン重合により、リビング poly(DEA) を合成し、その活性末端に下記に示す *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド骨格を導入した。その鎖末端にアニオン重合開始剤を再び反応させ、生じさせたアニオンに、DEA を添加することでポストポリマーを得ている。開始効率は完全に定量的ではないものの、単独重合性を示さない *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド骨格から生じたアニオンから、DEA の重合が開始できる点は非常に興味深い。



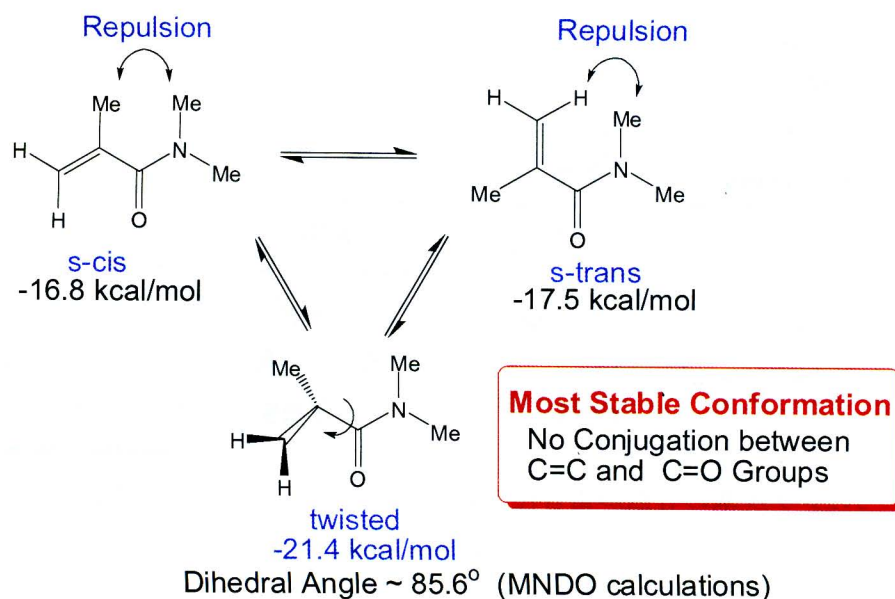
これまでに説明したように、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類が共鳴構造と電子吸引性基の効果により、比較的高いラジカル重合性、およびアニオン重合性を示すのに対し、対応する *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類では重合性が極めて低く、一般的に *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類からはポリマーが得られないと認識されている。先述したように、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド、*N*-アルキル(メタ)アクリルアミド類では、 α 位上のメチル基の存在が重合性を極度に低下させるようなことは無く、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド類における重合挙動の大きな違いは、驚くべきことである。(次頁図参照)



たった一つのメチル基の有無が重合性の有無を支配するという事実は高分子合成化学の根幹に関わると考えられるが、これまで積極的に議論されたことはなかった。そこで、本研究では、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類と *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の間に存在する極めて大きな重合性の違いの原因を解明すべく、種々にわたる *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドを合成し、重合を試みていく。それと共に、NMR や IR などの分光光学測定、および計算機化学による理論的な議論を試みる。

1-5 *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドの非重合性に関する研究

先にも述べたが、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類が重合性を示さないことは、様々な研究者によって報告されている。文献の中では 1970 年の横田らの報告が最も古いものである。彼らは、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類が重合性を示さない理由を窒素原子上の置換基の立体効果であると結論付けている¹¹⁾。しかし、立体障害がどのように非重合性を引き起こすのかまでは議論されていない。1990 年に、小平らは¹H および ¹³C NMR 解析から、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類はビニル基とカルボニル基がねじれており、極性モノマー類の要ともいえる共鳴効果が欠けていることを導き出した¹⁷⁾。また、Hogen-Esch らは、具体的なモノマーである *N,N*-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)の立体配座を半経験的な MNDO 法による計算から導き出した⁶⁾。一般の α - β 不飽和カルボニル化合物では *s-cis* や *s-trans* のコンフォメーションが最も安定であると考えられるが、DMMA では *s-cis* のときは、 α -メチル基と窒素上のメチル基が、*s-trans* のときはビニル基と窒素上のメチル基が分子内の立体反発を引き起こしており、ビニル基とカルボニル基の二面角が 85.6° とほぼ直交にねじれた構造が最安定であった。これは、ビニル基-カルボニル基間の共鳴効果を失ったほうが、立体反発を分子に内在しながら共鳴を保持するより有利であることを意味し、 α 位のメチル基 1 つが分子構造に与える影響の大きさを物語っている。これに対し、(メタ)アクリル酸エステル類の場合、同様の現象は起こらず、ビニル基-カルボニル基間がほぼ平面構造をとっているとされる。



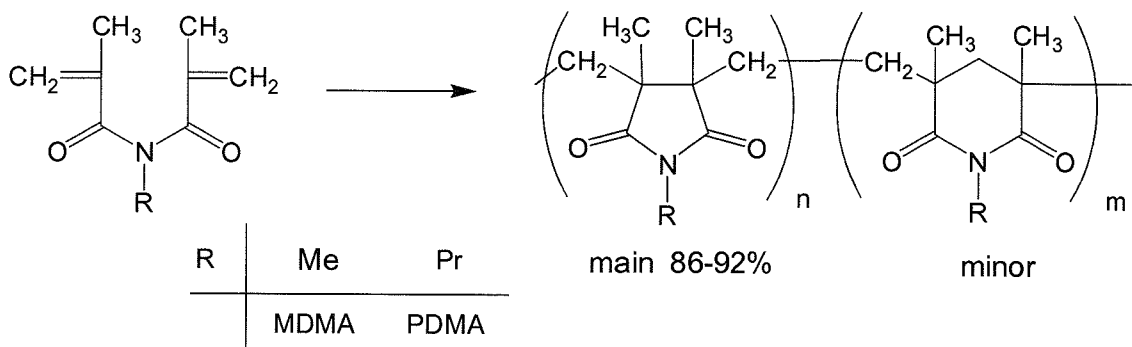
これまでに述べた横田ら、小平ら、Hogen-Esch らの報告を踏まえると、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類が重合性を示さない原因は、分子内の立体反発であり、それによって生じるビニル基とカルボニル基がねじれにより、効果的な共鳴系をとることができないためだと考えられる。逆に、ビニル基とカルボニル基間で効果的に共鳴構造をとることができる *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドが存在するならば、正の重合性を示すことが期待される。

1-6 *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド誘導体の重合例

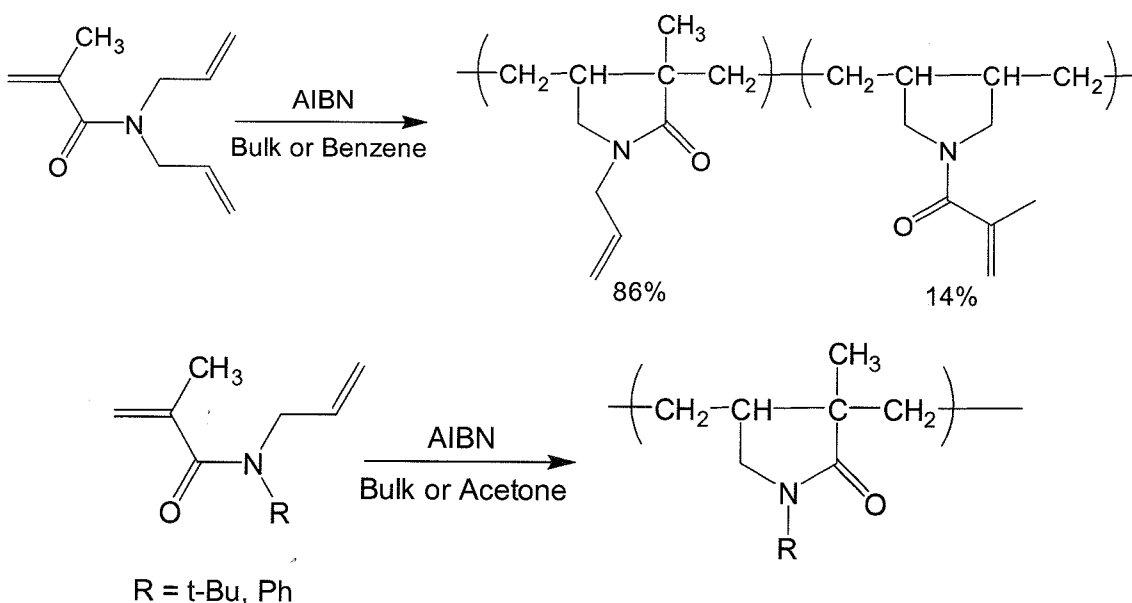
これまで、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類は重合性を示さないと述べてきたが、特殊な構造を持つ *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドに関してはいくつか重合例が報告されている。

- ・特殊な重合様式、または特殊な構造を持つ *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類似体

小平らは、広い意味で *N,N*-二置換メタクリルアミドと考えられる、*N*-メチルジメタクリルアミド(MDMA)、*N*-プロピルジメタクリルアミド(PDMA)に対し、 γ 線照射によるラジカル重合を行っており、ほぼ選択的に 5 員環の繰り返し単位を持つポリマーを得ている¹⁸⁾。環化率はほぼ定量的で、ポリマーの¹H NMRからはビニル基は検出されていない。共鳴安定化の観点からすると 5 員環より共鳴ラジカルを経由する 6 員環の生成の方が有利だと考えられるが、結果は異なっており重合機構は非常に興味深い。一方、*n*-BuLi や *t*-BuLi を開始剤に用いトルエン中で行ったアニオン重合では、全くポリマーが得られなかった。さらに *t*-BuLi と PDMA を等モルで反応させたが、ほぼ純品の PDMA を回収しており、開始

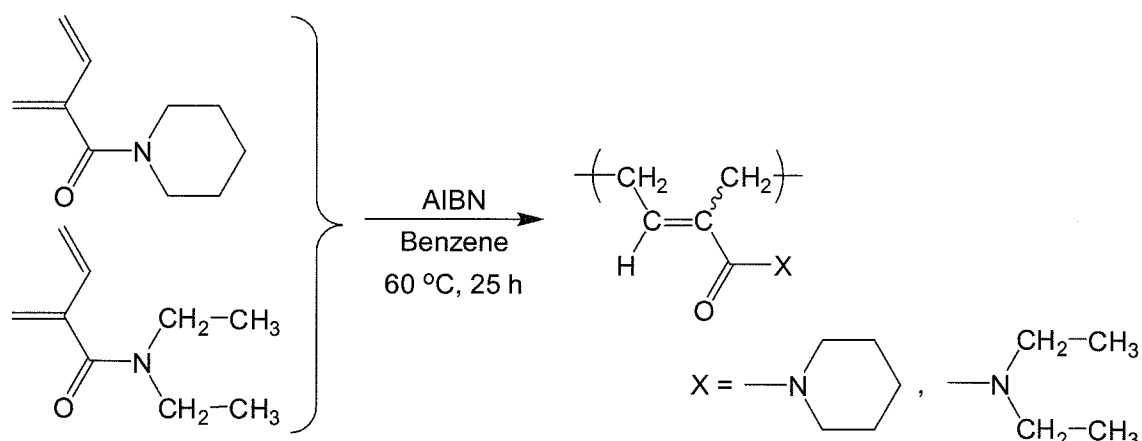


反応すら起きていないことが示唆される¹⁷⁾。また、彼らは、*N,N*-ジアリルメタクリルアミド¹⁹⁾や *N*-アルキル-*N*-アリルメタクリルアミド²⁰⁾のラジカル重合をそれぞれバルクおよびベンゼン中、バルクおよびアセトン中で AIBN を開始剤に行っている。重合は閉環反応を伴いながら進行し、繰り返し単位のほとんどが 5 員環であった。重合ははじめにアリル部位がラジカルにアタックされ、次に分子内環化が進む。これらについても、共鳴安定化の観点からはメタクリロイル基の反応性の方が高いと推測されるが、実際には逆の順序で重合が進行している。



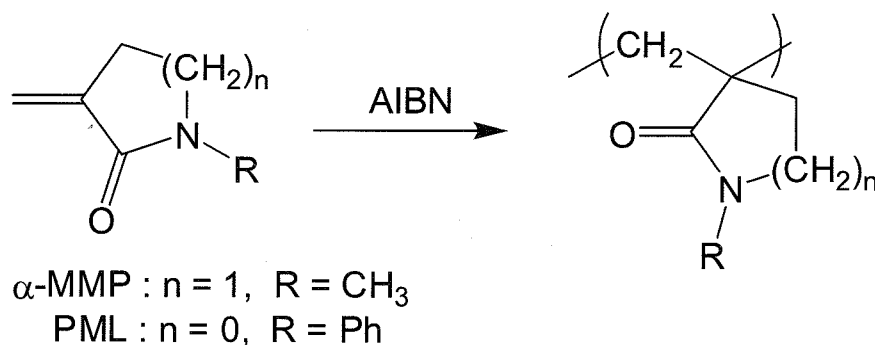
ここでは大きく 3 種類のモノマーを取り上げたが、すべてのモノマー、重合条件においてメタクリロイル基のみで重合が進行することはなく、非常に特殊な例となっている。

また、竹中らは、*N,N*-ジアルキルアミド基を有するブタジエン類の重合を報告している²¹⁾。この構造は、 α 位にビニル基を持つ *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類とも捉えられ、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミドの類似体である。彼らは以下に示すような *N*-(2-メチレン-3-ブテノイル)ピペリジンおよび、*N,N*-ジエチル-2-メチレン-3-ブテンアミドのラジカル重合をベンゼン中、AIBN 存在下で行ったところ、それぞれ 89%、60%の収率でポリマーが得られ、生成したポリマーのマイクロ構造の約 99-97%が 1,4-付加、残りの約 1-3%は 1,2-お



よび 3,4-構造であることを明らかにした。これらのモノマーの重合様式はブタジエンの重合様式に近いと思われるが、これらのモノマーをブタジエン誘導体ではなく、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミドの類似体として捉えると 1,2-構造は、通常の *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類のビニル重合体に相当し、非常に興味深い。しかし、1,2-構造の割合がごくわずかであることから、1,2-構造が連続しているとは考えにくく、断片的に導入されている可能性が高い。これに加えて、重合性を示さない DMMA ですらアクリル酸メチルとラジカル共重合可能であることから¹¹⁾、1,2-構造が断片的に導入されている結果は理解できる。

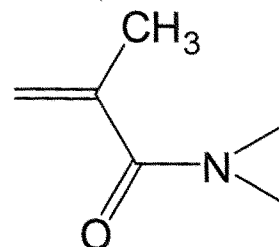
上田らは *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドの環状類縁体として α -メチレン-*N*-メチルピロリドン(α -MMP)²²⁾、および *N*-フェニル- α -メチレン- β -ラクタム(PML)²³⁾を合成し、重合を行った。AIBN を開始剤に、 α -MMP、PML をそれぞれアセトニトリルまたは、*N*-メチルピロリドン中でラジカル重合を行ったところ、それぞれ 30%、48%の収率でポリマーが得られたと報告している。Poly(α -MMP)については分子量や分子量分布は述べられていないが、アセトニトリル中、30 °Cで測定した固有粘度は $[\eta] = 32 \text{ mL/g}$ 、poly (PML) については GPC より $M_n = 7,000$ 、 $M_w/M_n = 2.0$ と記されている。



彼らは、重合性を示さない通常の *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類とは違い、 α -MMP や PML は平面構造をとっていると述べている。この平面構造のため、鎖成長の遷移状態において成長ラジカルとモノマー間の立体障害が軽減しており、これが α -MMP や PML が正の重合性を持つ理由だと説明している。

・ *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド誘導体～*N*-メタクリロイルアジリジン～

完全な *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド誘導体の重合例としては、*N*-メタクリロイルアジリジン(MAz)のラジカル重合が 1970 年に内野ら²⁴⁾によって、同じく MAz のラジカルおよびアニオン重合が 1981 年に岡本ら²⁵⁾によって報告されている。内野らは AIBN を用いて、ジオキサン中、70 °C にて重合を行った。得られたポリマーはベンゼン、アセトン、ジオキサン、に



N-methacryloylaziridine

可溶であり、さらに IR スペクトルでアジリジン環の伸縮振動による吸収が確認されていることから、アジリジン環を大部分保持したビニルポリマーであることが推定されている。また、岡本らは、トルエン中で AIBN を開始剤に用いラジカル重合を 60 °C で、またトルエン中で BuLi または PhMgCl を開始剤に 0 °C または -78 °C でアニオン重合を行い、ポリ(MAz)を 40～100% の収率で得ている。しかし、0 °C でアニオン重合を行ったサンプルはクロロホルムに部分可溶または不溶となっており、重合条件次第では、メタクリロイル基以外にアジリジン環の開環による架橋反応が併発していることが示唆されている。

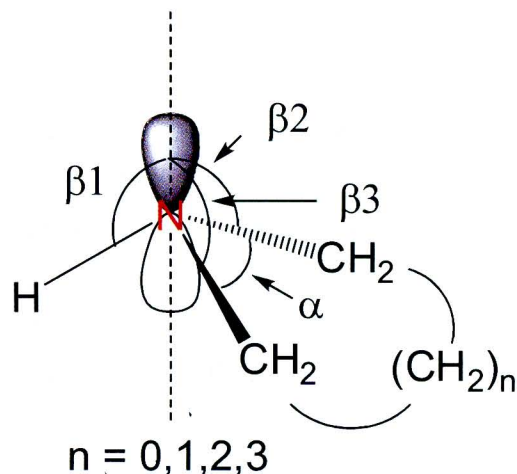
1-7 アジリジン環の性質

岡本、内野らの報告を踏まえると、大きくひずんだ環構造を持つアジリジン置換基が重合性に多大な影響を与えていることは間違いないと考えられ、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド全般の重合性を解明するにあたり、アジリジンは大きな鍵と為り得る。以下にアジリジンの性質について列記していく。

・ アジリジンの基本的性質

アジリジン(別名エチレンイミン)は窒素原子を含む 3 員環の化合物であり、塩基性条件下では極めて安定であり、通常、KOH や NaOH 存在下で保存されている。これに対し酸性条件下では容易に求核開環反応が起き、引き続き重合が進行し、いわゆるポリエチレンイミンを与える。また、アジリジンの塩基性は、非環式の 2 級アミンより弱いものの、アールアミンよりは強く、非環式の 2 級アミンと同様に、ヨウ化メチルやハロゲン化ベンジルなどのアルキル化剤と反応できる²⁶⁾。さらに、物理化学的な数値に注目すると、第一イオン化エネルギー²⁷⁾は、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジンでそれぞれ、9.85、9.04、8.77、8.64、溶液中の pK_{BH^+} ²⁸⁾ はそれぞれ 8.04、11.29、11.27、11.22(ジメチルアミン: 10.64; 比較のため)と報告されており、環状アミン類の中でも塩基性は弱く、特異的な数値を示していることがわかる。近年では、大和田は、反応性混成軌道 (Reactive

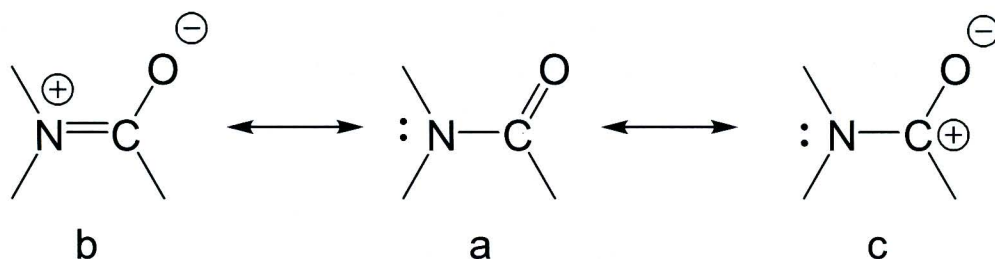
Hybrid Orbital, RHO)と呼ばれる手法によって、環状アミン類の塩基性度とコンフォメーションの関連性を研究した²⁹⁾。それによると、C-N-Cの結合角(α)、つまり環ひずみが塩基性度を与える影響はさほど大きくなく、ピラミッド角(β)に大きく依存していることが明らかとなり、塩基性度に関して実験値と優れた相関性を示した。他にも、アジリジンはひずみの高い3員環構造のため、アミン化合物に特有の窒素原子周囲の反転エネルギーが大きいこともよく知られている³⁰⁾。



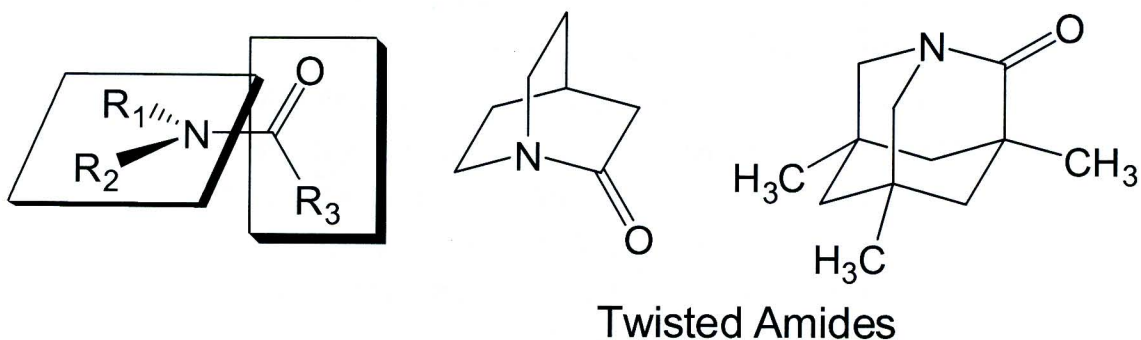
・N-アシルアジリジンの性質(アミド構造)

また、窒素原子上にアシル基を持つアミド方のN-アシルアジリジンは、通常のアミドとは異なる性質を示すことが報告されている^{31, 32, 33, 34)}。¹³C NMR測定では、通常のアミドと比べ、N-アシルアジリジンのカルボニル基が低磁場シフトしており³³⁾、またIR測定では、カルボニル基のC=O伸縮振動の高波数化が観察されている³⁴⁾。この現象はアミドの平面性で説明できる。

一般に、アミド結合は、N-C(=O)の部位が平面性を保持していることが知られている。この平面性の説明として、1つは、アミド窒素上の非共有電子対がカルボニル基と共役し、N=C二重結合性が生じていることが挙げられている(下図b)。2つめは、Wibergらの提唱によるもので、電荷密度解析の結果、アミドのN-C(=O)結合を回転させてもカルボニル酸素の電荷が変化しないことから、アミドの平面性は先に述べたようなπ電子の共役ではなく、アミド窒素とカルボニル炭素との静電的相互作用によるとされている(下図c)³⁵⁾。このように、理論的には未解決な部分はあるが、現象上のアミドの平面構造は確かなものである。

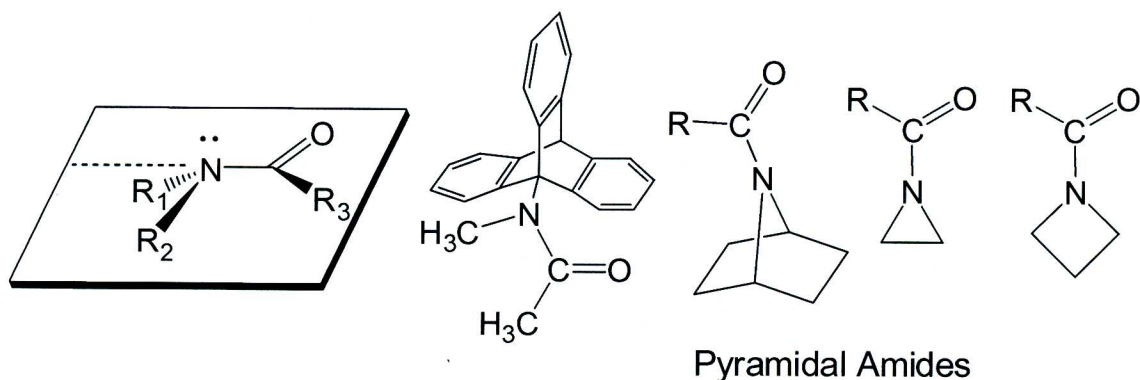


しかし、ある種の立体的に制約を受けているアミドにおいては、C-N結合がねじれているアミドや、窒素原子周囲で四面体構造を保ったピラミッド型アミドなど、非平面構造が安定に存在する例が報告されている。ねじれたアミドの例としては、二環式のラクタムである2-quinuclidonium³⁶⁾やアダマンタン骨格を持つアミド³⁷⁾が知られている。これらのア

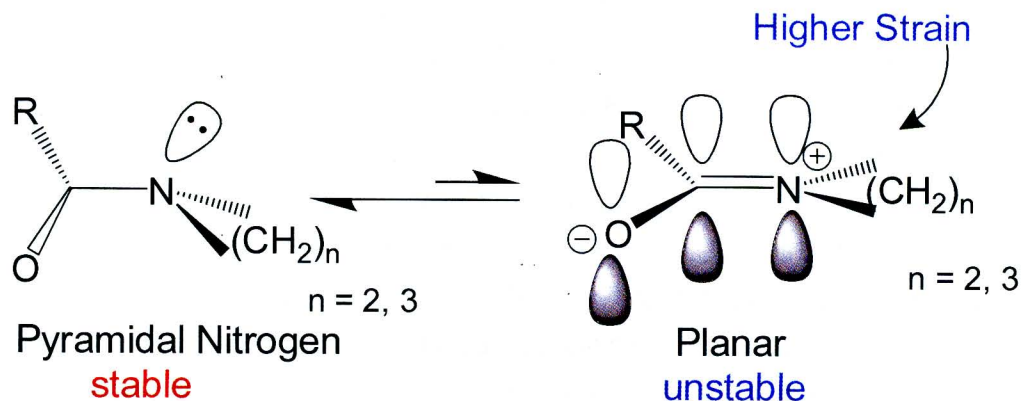


ミド化合物は通常のアミド結合とは性質が異なり、容易に加水分解を受ける、通常のアミドには不活性な Wolff-Kishner 還元を受ける等、反応性の面では単純なケトンに匹敵することが明らかとなっている。

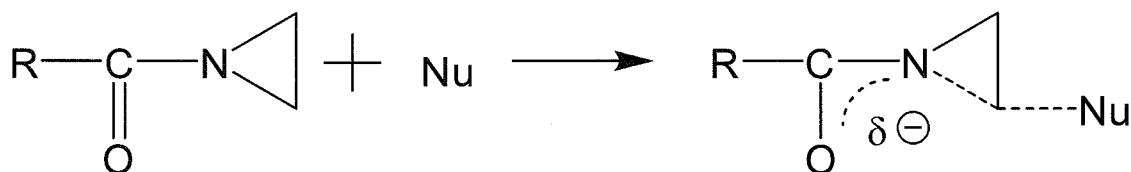
また、ピラミッド型のアミドとしては、*N*-メチル-*N*′-トリプチルアセトアミド誘導体³⁸⁾や、7-アザビシクロ[2.2.1]ヘプタン誘導体³²⁾、*N*-アシルアジリジン、*N*-アシルアゼチジン^{31, 32, 33, 34)}が知られている。



ピラミッド化を引き起こす原因として、現在のところ 2 つの可能性が考えられており、一つは窒素上のアルキル基とカルボニル置換基のアリル位型ひずみ³⁹⁾、もう一方は、結合角のひずみ(12 ページの図中の α が小さい)に起因する。*N*-アシルアジリジンや *N*-アシルアゼチジン類のピラミッド化はまぎれもなく結合角のひずみに起因し、平面化して sp^2 混成軌道を取りにくいためだと考えられる。



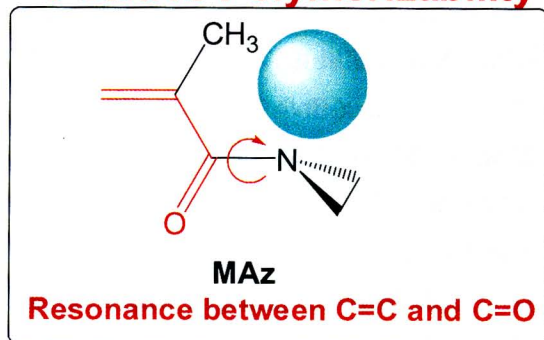
このピラミッド化に伴い、アミド共役は弱まり、N-C(=O)結合は単結合性を増し、C=O結合は二重結合性が増す。その結果、カルボニル炭素の電子密度は低下し、先述したように¹³C NMRでは低磁場シフトが観察され、IRではカルボニル基の伸縮振動の高波数化につながる。さらにN-C(=O)結合は回転障壁の低下が見られる^{31a)}。特に、*N*-アシルアジリジン類に着目すると、求核試薬に対する反応性にも変化が見られる。無置換のアジリジンおよび、*N*-アルキルアジリジンは塩基性条件下では安定に存在し、求核試薬に対して耐えられることは先に述べたが、*N*-アシルアジリジン類は、求核攻撃の遷移状態にて生じる負電荷をカルボニル基が安定化させるため、酸の触媒作用がなくても、アルコキシドやアミンといった比較的弱い求核試薬によって開環反応が引き起こされることが報告されている^{26, 40, 41, 42)}。実際にこうしたアシル基によって活性化されたアジリジン類を用いた有機合成反応についても多くの研究例がある。



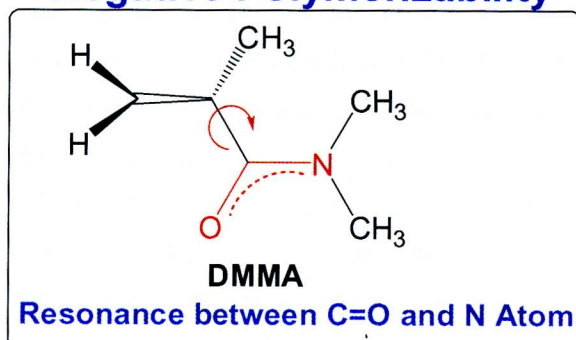
1-8 *N*-メタクリロイルアジリジン(MAz)の重合性の推測

これまでに述べたように、アジリジンは一般的なアミン類とは多くの面で一線を画している。特に窒素上にアシル基を持った *N*-アシルアジリジン類は、アミド結合を持つにもかかわらず、平面性を示さない極めて特異的なアミドである。通常、重合性を示さない *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の中でも、例外的に正の重合性をもつ MAz は、こうした *N*-アシルアジリジン類に属しており、そのアミド共役は弱く、窒素原子周囲で、ピラミッド型の非平面構造をとっていると予想される。以上のことから非平面構造をとるアミド結合が *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合性の発現における鍵を握っていると予想される。そこで、本研究をはじめめるにあたり、MAz が特異的に重合性を示す理由を推測した。先に述べたように、*N,N*-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)は、アミド窒素上のアルキル置換基と α -メチル基または、ビニル基間で分子内の立体反発が生じており、ビニル基とカルボニル基がねじれていることが Hogen-Esch⁶⁾、小平¹⁷⁾らによって推測されている(次頁図参照)。これに対し、*N*-メタクリロイルアジリジン(MAz)では、アミド共役が弱く、C(=O)-N結合の回転障壁が低いため、分子内の立体反発が軽減されるように C(=O)-N結合がねじれることができると予想される。その結果、ビニル基、カルボニル基は平面化でき、共鳴安定化の寄与を受け、正の重合性が発現しているのではないかと推測した。つまり *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドの重合性の発現には、C(=O)-N結合が容易にねじれることができる弱いアミド共役が重要な要因であると考えた。

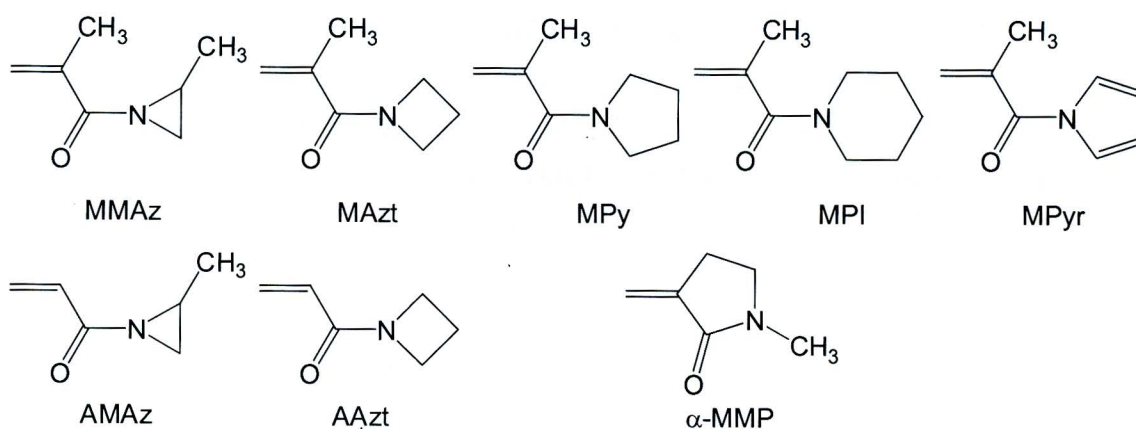
Positive Polymerizability



Negative Polymerizability



そこで本研究では、上記の推測の正誤を確かめるべく、アミド共役の強度が異なると考えられる一連のモノマーを合成し、アニオン重合、およびラジカル重合を試みた。さらに、NMR や IR などの分光測定や、計算機化学によってモノマーのコンフォメーションを推定し、*N,N*-ジアルキルアクリルアミドと *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドの間に存在する重合性の隔たりの原因を解明していく。具体的に下図に示すような一連のモノマーを合成した。



N-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)は、岡本ら²⁵⁾によって報告された MAz と同様に、*N*-アシルアジリジン類であり、ビニル重合が進行することが予想される。4員環構造をもつ *N*-メタクリロイルアゼチジン(MAzt)は *N*-アシルアゼチジン類に属し、*N*-アシルアジリジン類と同様に環ひずみのため、アミド共役が弱く、ピラミッド構造をとるとされており、正の重合性が期待できる。また、5員環構造を持つ *N*-メタクリロイルピロリジン(MPy)、6員環構造を持つ *N*-メタクリロイルピペリジン(MPI)のように環員数が増加すると、環ひずみが減少し、アミド共役の強度は一般的なアミド共役に近づくため、重合性が極端に低下、もしくは重合性を示さないと予想される。*N*-メタクリロイルピロール(MPyr)は芳香族性を示すピロール環を有しており、窒素上の不対電子対が芳香族 6 π 電子系に組み込まれているため、*N*-アシルアジリジン類と同様にアミド共役が弱められていることが報告されている⁴³⁾。そのため、上記の MMAz、MAzt と同様に正の重合性が期待されるモノ

マーである。 α -メチレン-*N*-メチルピロリドン(α -MMP)は、厳密には *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類とは呼べないが、構造上の制約で強制的にビニル基、カルボニル基、アミド結合まで含めほぼ平面構造をとるモノマーであり、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合性を解明する上で、大変興味深い。*N*-アクリロイル-2-メチルアジリジン(AMAz)、*N*-アクリロイルアゼチジン(AAz_t)は、それぞれ MMAz、MAz_t に対応するアクリルアミド誘導体である。*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類は非常に多くの誘導体でラジカル重合、およびアニオン重合がなされており、リビング重合すら可能ではあるが、アジリジン、アゼチジン構造を持つ *N,N*-ジアルキルアクリルアミドの重合例はわずかである。これら AMAz、AAz_t の重合を試みることで、*N*-アシルアジリジン、*N*-アシルアゼチジン類に特有の弱いアミド共役が重合に与える影響を推し量ることができると考えられる。さらに、MMAz、AMAz の重合によって得られたポリマーに含まれている高いひずみを有する *N*-アシルアジリジン環を反応性基として捉え、求核種との反応、熱による反応を試みる。

以上、本章では、本論文の背景と本研究の目的を紹介した。続く第 2 章では、上記モノマーの中でアジリジン環を有する MMAz、AMAz のアニオン重合およびラジカル重合を報告する。第 3 章では、*N*-アシルアゼチジン誘導体である MAz_t、AAz_t、および MPy、MPI、MPyr、 α -MMP の重合を試みた。第 4 章では、NMR 測定、IR 測定で得られるスペクトル、および計算機化学で得られるモノマーのコンフォメーションから、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミドの重合性を明らかにする。第 5 章では、この章までに得られたポリマーの熱特性、溶解性などの諸物性、および MMAz、AMAz の重合によって得られたポリマー中に含まれるアジリジン環の反応性を検討する。そして第 6 章では本論文を総括する。

参考文献

- (1) (a) Davis, T. P.; Haddleton, D. M.; Richards, S. N. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *C34(2)*, 243. (b) Collins, S.; Ward, D. G.; Suddaby, K. H. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7222. (c) Baskaran, D.; Muller, A. H. E.; Kolshorn, H.; Zagala, A. P.; Hogen-Esh, T. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6695. (d) Hatada, K.; Kitayama, T. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 11. (e) Webster, O. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2855.
- (2) (a) Otsu, T.; Inoue, M.; Yamada, B.; Mori, T. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1975**, *13*, 505. (b) Otsu, T.; Yamada, B.; Mori, T.; Inoue, M. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 283. (c) Sato, T.; Miyamoto, J.; Otsu, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 3921. (d) Guo, Y.; Feng, F.; Miyashita, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1115. (e) Zhang, J.; Liu, W.; Nakano, T.; Okamoto, Y. *Polym. J.* **2000**, *32*, 694.
- (3) (a) Breslow, D. S.; Hulse, G. E.; Matlack, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3760. (b) Kennedy, J. P.; Otsu, T. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1972**, *C6(2)*, 237. (c) Otsu, T.; Yamada, B.; Itahashi, M.; Mori, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 1347.
- (4) (a) North, A. M.; Scallan, A. M. *Polymer* **1964**, *5*, 447. (b) Saini, G.; Polla-Mattiot, G.; Meirone, M. *J. Polym. Sci.* **1961**, *5*, S12.
- (5) (a) Katayama, S.; Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2641. (b) Idziak, I.; Acove, D.; Lessard, D.; Gravel, D.; Zhu, X. X. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1260.
- (6) Xie, X.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1746.
- (7) (a) Kobayashi, M.; Okuyama, S.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6466. (b) Kobayashi, M.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4411. (c) Kobayashi, M.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4677.
- (8) Senoo, M.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8005.
- (9) (a) Teodorescu, M.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*, 190. (b) Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2598.
- (10) Kim, Y. C.; Jeon, M.; Kim, S. Y. *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26*, 1499.
- (11) Yokota, K.; Oda, J. *Kogyokagakuzaasshi* **1970**, *73*, 224.
- (12) Butler, G. B.; Myers, G. R. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1971**, *A5*, 135.
- (13) Kodaira, T.; Aoyama, F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 897.
- (14) Záborský, J.; Houska, M.; Kálal, J. *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 247.
- (15) 屋敷 大三郎 平成 9 年度修士論文(東京工業大学)
- (16) Kobayashi, M.; Hirata, M.; Takeishi, M. *Polym. J.* **2004**, *36*, 238.

- (17) Kodaira, T.; Tanahashi, H.; Hara, K. *Polym. J.* **1990**, *22*, 649.
- (18) Kodaira, T.; Niimoto, M.; Aoyama, F.; Yamaoka, H. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1791.
- (19) Kodaira, T.; Liu, Q. Q.; Urushisaki, M. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2681.
- (20) (a) Kodaira, T.; Okumura, M.; Urushisaki, M.; Isa, K. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 169. (b) Kodaira, T.; Sumiya, Y. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 933. (c) Kodaira, T.; Ishikawa, M.; Murata, O. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 1107. (d) Kodaira, T.; Mae, Y. *Polymer* **1992**, *33*, 3500. (e) Kodaira, T.; Murata, O. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 319.
- (21) (a) Yaegashi, T.; Takeshita, H.; Takenaka, K.; Shiomi, T. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1545. (b) Yaegashi, T.; Yodoya, S.; Nakamura, M.; Takeshita, H.; Takenaka, K.; Shiomi, T. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 999.
- (22) Ueda, M.; Takahashi, M.; Suzuki, T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *20*, 1139.
- (23) Ueda, M.; Mori, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *18*, 2597.
- (24) Watanabe, N.; Sakakibara, Y.; Uchino, N. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1969**, *72*, 1349.
- (25) Okamoto, O.; Yuki, H. *Journal J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 2647.
- (26) Sweeney, J. B. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 247.
- (27) Yoshikawa, K.; Hashimoto, M.; Morishima, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 288.
- (28) Rozeboom, M. D.; Houk, K. H.; Searles, S.; Seyedrezai, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3448.
- (29) Ohwada, T.; Hirao, H.; Ogawa, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7486.
- (30) (a) Rank, A.; Allen, L. C.; Mislou, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 400. (b) Bottine, A. T.; Roberts, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5203.
- (31) (a) Anet, F. A. L.; Osyany, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 352. (b) Boggs, G. R.; Gerig, J. T. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1484.
- (32) (a) Otani, Y.; Nagae, O.; Naruse, Y.; Inagaki, S.; Ohno, M.; Yamaguchi, K.; Yamamoto, G.; Uchiyama, M.; Ohwada, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15191. (b) Ohwada, T. *Yakugakuzasshi*, **2001**, *121*, 65.
- (33) Fong, C. W.; Grant, H. H. *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 2307.
- (34) (a) Spell, H. L. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 185. (b) Brown, H. C.; Tsukamoto, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4549.
- (35) (a) Wiberg, K. B.; Laidig, K. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5935. (b) Wiberg, K. B.; Breneman, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 831. (c) Laidig, K. E.; Cameron, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1737.

- (36) (a) Tani, K.; Stoltz, B. M. *Nature* **2006**, *441*, 731. (b) Ly, T.; Krout, M.; Pham, D, K.; Tani, K.; Stoltz, B. M.; Julian, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1864.
- (37) (a) Kirby, A. J.; Komanov, I. V.; Feeder, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7101. (b) Kirby, A. J.; Komanov, I. V.; Wothers, P. D.; Feeder, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 785. (c) Kirby, A. J.; Komarov, I. V.; Feeder, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 522. (d) Bashore, C.; Samardjiev, I. J.; Bordner, J.; Coe, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3268.
- (38) (a) Yamamoto, G.; Murakami, H.; Tsubai, N.; Mazaki, Y. *Chem. Lett.* **1997**, 605. (b) Yamamoto, G.; Tsubai, N.; Murakami, H.; Mazaki, Y. *Chem. Lett.* **1997**, 1295. (c) Yamamoto, G.; Nakajo, F.; Tsubai, N.; Murakami, H.; Mazaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2315. (d) Yamamoto, G.; Nakajo, F.; Mazaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1973.
- (39) (a) Johnson, R. A. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3627. (b) Johnson, F. *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 375.
- (40) Stamm, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 319.
- (41) (a) Iwakura, Y.; Nabeya, A. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1118. (b) Iwakura, Y.; Nabeya, A.; Nishiguchi, T. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **1968**, *26*, 101.
- (42) Ham, G. E. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3052.
- (43) Dahlqvist, K. I.; Forsen, S. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 4124.

第 2 章

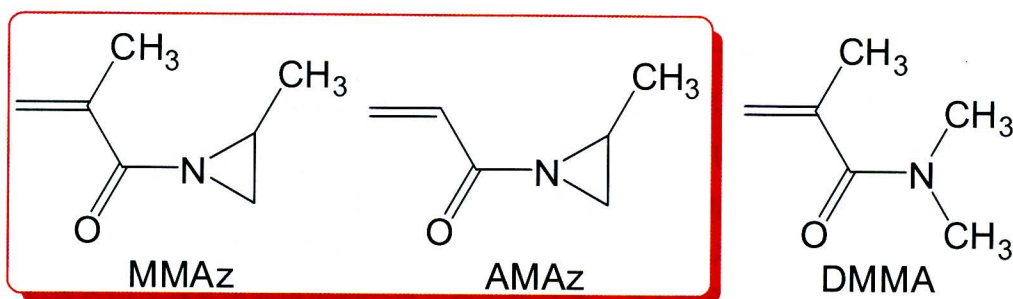
N-(メタ)アクリロイル-2-メチルアジリジンの重合

第 2 章

「*N*-(メタ)アクリロイル-2-メチルアジリジンの重合」

2-1 はじめに

本章では、以下に示す *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)、*N*-アクリロイル-2-メチルアジリジン(AMAz)のアニオン重合、およびラジカル重合を行い、その重合性を議論していく。なお、重合性の比較のため、従来多くの研究者によって重合性を示さないことが指摘されてきた *N,N*-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)の重合を MMAz や AMAz と同様の条件で行う。



まず、本研究で扱うモノマーは全て α, β -不飽和カルボニル化合物であり、極性モノマー類に属している。極性モノマー類は、ラジカル重合法やアニオン重合法を用いることが多い。ラジカル重合法は、簡便に行える重合法ではあるものの、分子量や分子量分布、立体規則性などの一次構造の厳密な制御を考えた場合、アニオン重合法のほうがより適していると考えられる。よって本研究では、主にアニオン重合法によって種々の *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合を試みていく。

序論で述べたように、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類はラジカル重合、アニオン重合においてもポリマーが得られていない。アニオン重合に関しては、横田ら¹⁾、岡本ら²⁾や、Hogen-Esch ら³⁾によって試みられている。横田や岡本らは DMMA をトルエンまたは THF 溶媒中で、ブチルリチウムを開始剤にアニオン重合を行っている。ここで注意すべき点は、彼らはカルボニル基を含有する DMMA の重合に対し、ブチルリチウムを直接用いていることである。ブチルリチウムがモノマーのビニル基ではなくカルボニル基に攻撃し、開始段階で副反応が発生している可能性がある。この副反応を防ぐために、Andrews ら⁴⁾や、Teyssié ら⁵⁾の報告にあるように 1,1'-ジフェニルアルキルリチウムのような長い π 電子系を持ち、かさ高い開始剤を用いる方が望ましいと考えられる。一方、Hogen-Esch らは DMMA や *N*-メタクリロイル-*N*-メチルピペラジンのアニオン重合にかさ高い開始剤であるトリフェニルメチルセシウムを用いているため、開始剤のモノマーへのカルボニル攻撃は起きて

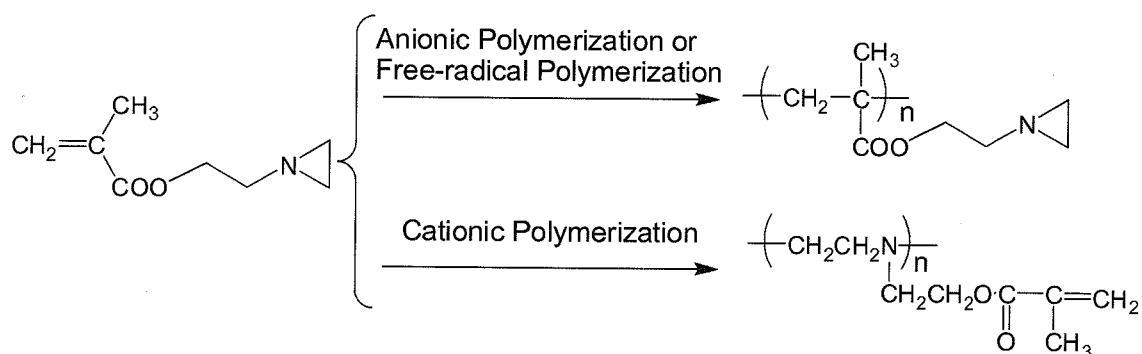
いないと考えられる。モノマーを添加すると開始剤の色が消えたことから開始反応の進行が示唆される。しかし色の変化は遅く、DMMA や *N*-メタクリロイル-*N*'-メチルピペラジンのアニオンに対する反応性の低さが伺える。本研究室でも屋鋪⁶⁾がジフェニルメチルカリウム(Ph₂CHK)を開始剤に *N,N*-ジエチルメタクリルアミドのアニオン重合を試みている。ポリマーこそ得られていないが、開始反応が進行することは確かめられている。また、0 °C、30 分間の重合において 1 量体、2 量体の生成に加え、数%程度ではあるが、オリゴマーの存在が GPC 測定から確認されている点は大変興味深い。

ラジカル重合に関しては、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の非重合性が多くの研究者によって提唱されているのに対し、一部では重合の報告例が存在する。Hogen-Esch³⁾らは DMMA や *N*-メタクリロイル-*N*'-メチルピペラジンのアニオン重合のほかに、ラジカル重合も行っており、ラジカル重合の場合は容易に重合したと報告している³⁾。しかし、この論文で、DMMA と *N*-メタクリロイル-*N*'-メチルピペラジンのラジカル重合のみ、重合結果や重合中の様子などの記載は全くなされておらず、実際に行ったのかどうか疑わしい点がある。また、Smets⁷⁾らは 1957 年に *N,N*-ジエチルメタクリルアミドのラジカル重合例を報告している⁷⁾。彼らは、*N,N*-ジエチルメタクリルアミドと Lewis 酸である Br₃Al との 1:1 の錯体を形成させると重合が可能となり、収率は示されていないが、BPO を開始剤としたバルク条件でラジカル重合を 100 °C で 12 時間行うことでポリマーが得られたと述べている。Lewis 酸との錯体の形成によって *N,N*-ジエチルメタクリルアミドのコンフォメーションが大きく変化していることが予想され、それによって重合性が引き出されている点は非常に興味深い。この Smets の報告は、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類が重合性を示さないとする従来の認識を覆すものであるにもかかわらず、この報告が他の論文の参考文献に挙げられていることは稀である。それに加え、この報告以降 *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合にほとんど発展が見られていないことから、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合に関しては不明確な部分が多く、これまでの多くの報告通りに通常は重合させるのが非常に難しいモノマーであると言える。

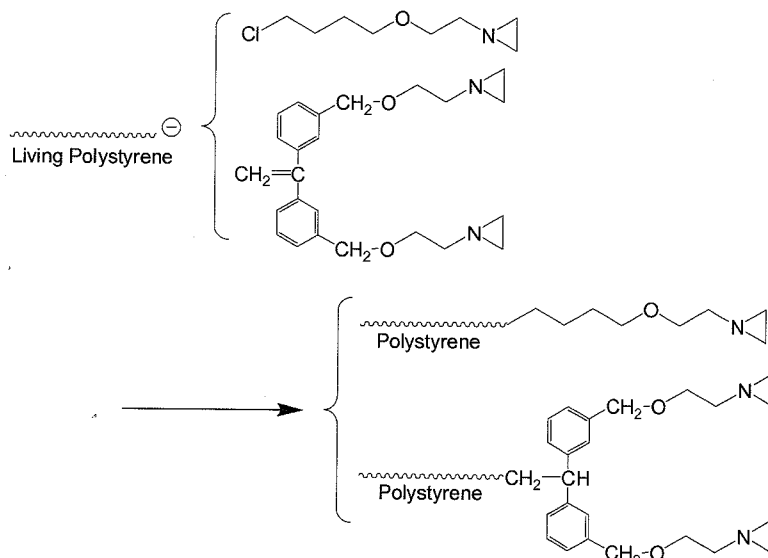
以上のことから *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合挙動の研究を行ううえで、内野や岡本らによって報告されている *N*-メタクリロイルアジリジン(MAz)がやはり出発点となる。本研究でアニオン重合、ラジカル重合を試みると共に、その重合挙動の議論を行う MMAz は、MAz の誘導体であり、アジリジン炭素上に 1 つメチル基を持つ。本来、もっともシンプルな構造を持つ MAz の重合を試みるべきだと思われるが、現在、MAz の合成の出発原料となるアジリジンが、その高い毒性や低い沸点のためか入手することが困難である。そのため、本研究ではアジリジンに代り、メチル基が 1 つ置換されたプロピレンイミンを出発原料として用いた。MAz と MMAz で構造上の違いはあるものの、導入されているメチル基は重合性基であるビニル基から、結合距離的に離れており、重合性にはほとんど差は生じないだろうと考えた。

実際に MMAz の重合を行う際、もっとも注意を払わなければいけない副反応の一つとし

アジリジンの開環反応が挙げられる。重合性の有無を正確に議論するためには、副反応の無い重合系が望まれ、それには成長鎖活性末端のアニオンとアジリジン環の共存が必要となる。本研究室の高田、小林(真)らはアジリジン環が含有されたモノマーであるメタクリル酸-2-(1-アジリジニル)エチルのアニオン重合およびカチオン重合を行った⁸⁾。THF中、 -78°C でアニオン重合を行ったところ、ビニル重合のみが選択的に進行し、モノマーの消費後も活性末端がアジリジンを攻撃することは無かった。一方、カチオン重合からはアジリジンのみが重合に関与し、各モノマーユニットにメタクリロイル基をもつポリエチレンイミンが得られた。



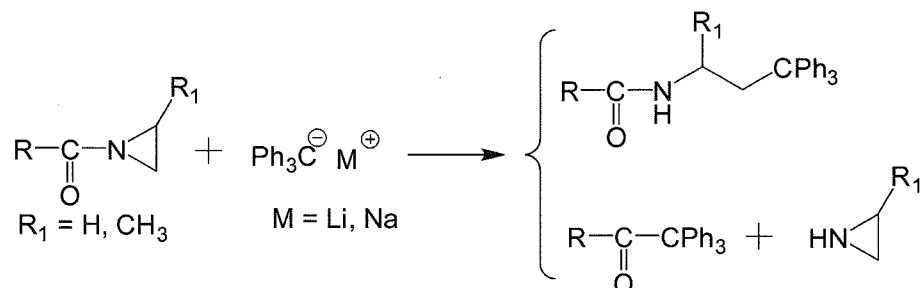
他にも本研究室の内野、小林(真)らはアニオン重合法を用いて鎖末端に定量的にアジリジニル基を含有するポリマーの合成に成功している⁹⁾。



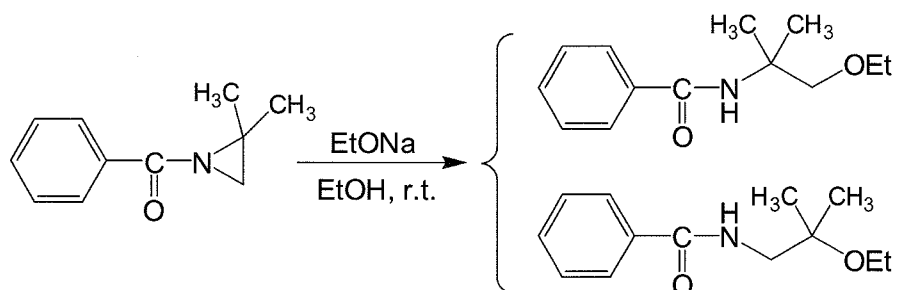
これらの報告から、*N*-アルキル置換アジリジンはTHF中、低温の条件では、安定でありアニオン種と共存できるといえる。

一方、MAzやMMAzのように*N*-アシル置換では状況が異なることが予想される。序論でも簡単に触れたが、*N*-アシルアジリジン類に関しては、*N*-アルキルアジリジン類とは異なり、求核攻撃の遷移状態にて生じる負電荷をカルボニル基が安定化させるため、酸の触媒作用がなくても、アルコキシドなど比較的弱い求核試薬によっても開環反応が引き起こさ

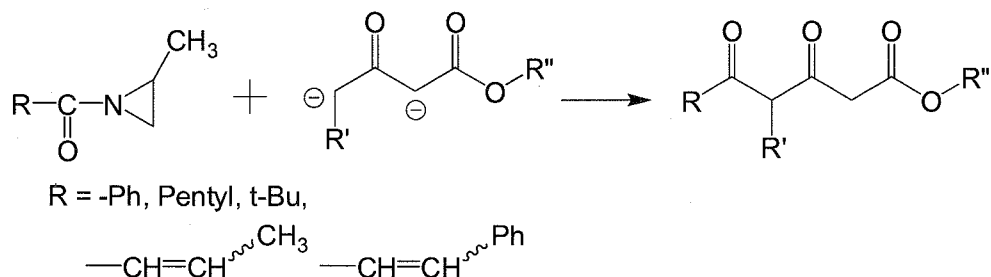
れる。Stammらは、種々の求核試薬による *N*-アシルアジリジンの求核開環反応に関して精力的に研究している。彼らは、アニオン重合の典型的な開始剤であるトリフェニルメチルリチウムまたは、ナトリウムと *N*-アシルアジリジンとの反応では、室温でアジリジン



の開環反応または、求核種のカルボニル攻撃を介したアジリジンの脱離反応が起こることを報告している¹⁰⁾。また、ナトリウムアルコキシド等の弱い求核種によってもアジリジン環は開環する^{10, 11)}。



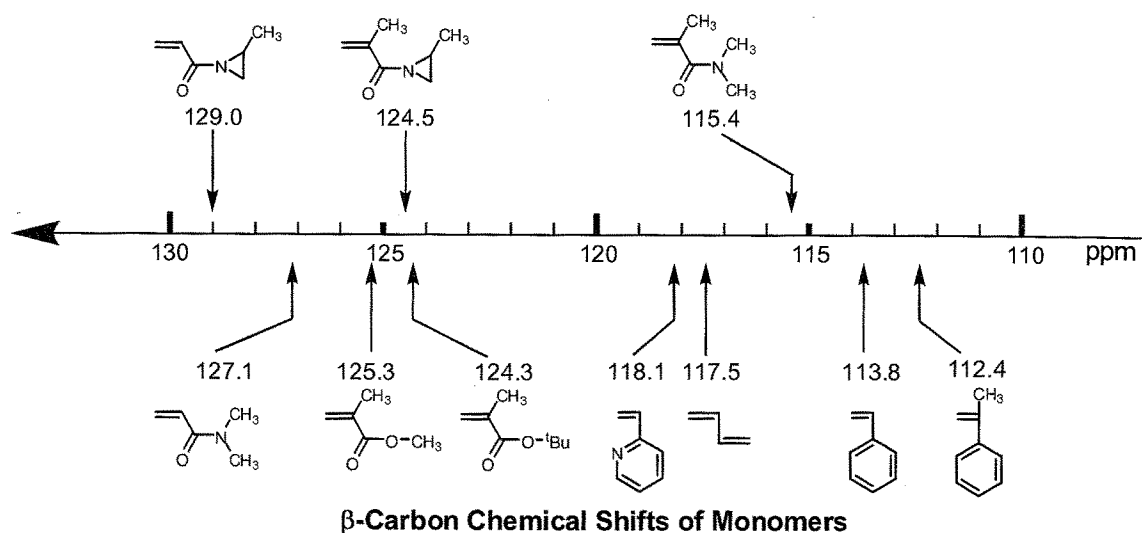
一方、*N*-アシルアジリジン類とエノラートのジアニオンとの反応では、アジリジンの開環反応は起こらず、脱離反応が選択に生じることが、Lygoらによって報告されている^{12, 13)}。



これら Stammらや Lygoらが報告している反応は、アニオン重合の開始反応や停止反応時の条件と類似しており、本研究を進めるうえで、重大な障害となりかねない。したがって、MMAzや AMAzのアニオン重合において、上記の反応に起因する副反応を常に考慮しておかねばならない。さらに系中にルイス酸が存在するとアジリジンがより活性化されるとも報告されており、添加剤の扱いにも注意が必要である。

最後に、本章で扱うモノマーのアニオン重合性について、それぞれのモノマーのβ炭素のケミカルシフトの値からアニオン重合性を推測しておく。中浜らは、パラ位に様々な置換基を有するスチレン誘導体のアニオン重合に関する報告の中で、¹³C NMR測定により得られたモノマーのビニル基のβ炭素のケミカルシフト値と、そのアニオン重合性には相関関係があることを報告している¹⁴⁾。さらに、本研究室ではビニルモノマーのアニオン重合

による重合制御を精力的に行ってきたことから、この相関性はスチレン系モノマー以外にも、MMA や *N,N*-ジアルキルアクリルアミド等の極性モノマー類においても適用できることが経験的に分っている。ビニル基のβ炭素のケミカルシフトは、β炭素上の電子密度に依存しており、電子密度が低いほどケミカルシフト値が低磁場へ移動することから、モノマーのβ炭素のケミカルシフト値を比較することで、活性種のアニオンに対する反応性をおおよそ推測することができる。メタクリル酸アルキル類と *N,N*-ジアルキルアクリルアミ



ド類がβ炭素のケミカルシフトをそれぞれ 125 ppm、126-128 ppm 付近に示すのに対し、DMMA は 115.4 ppm と極性モノマーとしては異常に高磁場シフトしているのが分る。スチレンの値が 113.8 ppm、1,3-ブタジエンが 117.5 ppm であることを踏まえると、DMMA は極性モノマーというよりは、炭化水素系モノマーに近く、DMMA が極性モノマーとしての特徴を失っていることを示唆する。一方、MMAz のβ炭素のケミカルシフトは 124.5 ppm とメタクリル酸アルキル類と同等の値を示しており、高いアニオン重合性が期待される。また、MMAz に対応するアクリルアミドである AMAz は 129.0 ppm を示し、一般的な *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類と同等、もしくはそれ以上のアニオン重合性を示すことが予想される。

以上を踏まえ、本章では、代表的な *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドである *N,N*-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)の重合挙動を我々の反応条件において実験的に検証するとともに、正の重合性が期待される *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)のアニオン重合、ラジカル重合を行う。また、アジリジン環は、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミドのみならず、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類の重合に関しても大きな影響力があると予想されるため、MMAz のアクリルアミド誘導體である *N*-アクリロイル-2-メチルアジリジン(AMAz)のアニオン重合、ラジカル重合も併せて行っていく。さらに、重合可能なモノマーに関しては、分子量、分子量分布が制御された、一次構造の明確なポリマーの合成を試みる。

参考文献

- (1) Yokota, K.; Oda, J. *Kogyokagakuza* **1970**, *73*, 224.
- (2) Okamoto, O.; Yuki, H. *Journal J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 2647.
- (3) Xie, X.; Hogen-Esch, T, E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1746.
- (4) Anderson, B. C.; Andrews, G. D.; Arthur, Jr, P.; Jacobson, H. W. Melby, L. R.; Playtis, A. J.; Sharkey, W. H. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1599.
- (5) (a) Fayt, R.; Forte, R.; Jacobs, C.; Jérôme, R.; Ouhadi, T. Tessié, Ph.; Varshney, S. K. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1442. (b) Varshney, S. K.; Hautekeer, J. P.; Fayt, R.; Jérôme, R.; Tessié, Ph. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2618.
- (6) 屋鋪 大三郎 平成 9 年度修士論文(東京工業大学)
- (7) Moens, J.; Smets, G. *J. Polym. Sci.* **1957**, *23*, 931.
- (8) Ishizone, T.; Takata, T.; Kobayashi, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1335.
- (9) (a) Kobayashi, M.; Uchino, K.; Ishizone, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4126. (b) Kobayashi, M.; Uchino, K.; Ishizone, T. *Koubunshi Ronbunshu* **2007**, *64*, 688.
- (10) (a) Stamm, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 319. (b) Lin, P. Y.; Bentz, B.; Stamm, H. *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 23.
- (11) Bucholz, B.; Stamm, H. *Isr. J. Chem.* **1986**, *27*, 17.
- (12) (a) Lygo, B.; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5073. (b) Lygo, B.; *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12859.
- (13) Sweeney, J. B. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 247.
- (14) Ishizone, T.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6964.

2-2 実験項

2-2-1 試薬および溶媒の調製

以下に記述の無い試薬は全て、市販品をそのまま用いた。

THF

市販品を窒素気流下、ナトリウムワイヤー存在下で一日還流した。続いて、 LiAlH_4 存在下で2~3時間還流した後、窒素気流下で蒸留し、シュレンク容器中に保存したものを使用した。

ヘプタン

濃硫酸で洗浄を行った後、五酸化二リン存在下で24時間攪拌した。デカンテーションにより五酸化二リンをろ別後、 $n\text{-BuLi}$ と 1,1-ジフェニルエチレン (DPE) を加えて数時間還流し、溶液が赤色を呈したことを確認した後、窒素気流下において蒸留してシュレンク容器中に保存したものを用いた。

エーテル

塩化カルシウムを用いて予備脱水を行った後、ナトリウムワイヤー存在下で保存したものを用いた。

トリオクチルアルミニウム

三井石油化学(株)より提供されたものを真空アンプルに封じ、ヘプタンで希釈して使用した。

1,1-ジフェニルエチレン(DPE)

市販品を CaH_2 存在下から減圧蒸留した後、高真空下で約 1 mol% の n -ブチルリチウムを加え、赤色を呈したことを確認してから蒸留したものを THF で希釈して使用した。

塩化リチウム(LiCl)

市販品を減圧下で1時間毎にブンゼンバーナーで加熱しながら1日間乾燥した。続いて真空ラインにて1時間毎に加熱しながら2日間減圧乾燥することにより精製し、THF で希釈して使用した。

ジエチル亜鉛・ジメチル亜鉛(Et_2Zn 、 Me_2Zn)

市販品を(東ソー・アクゾ)をアルゴン置換した装置にキャヌラーを用いて量り取り、

これを真空ラインにて THF で希釈して用いた。

トリエチルアミン(Et₃N)

市販品を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

2-メチルアジリジン

市販品 (東京化成) を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

イソプロパノール

市販品を Mg と I₂ 存在下、窒素雰囲気下で 2 時間還流した後、蒸留を行った。これを真空ラインにて THF に希釈して用いた。

トルエン

市販品を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

2-2-2 開始剤の調製

AIBN

市販品をメタノールから再結晶を行い精製した。

s-ブチルリチウム(*s*-BuLi)

市販品 (Aldrich) の *s*-BuLi (1 mol/L、シクロヘキサン溶液) を、ヘプタンで希釈して使用した。

ジフェニルメチルカリウム(Ph₂CHK)

アルゴン気流下、室温で金属カリウム 2.89 g (73.9 mmol) とナフタレン 11.9 g (93.0 mmol) を THF 150 mL 中で反応させてカリウムナフタレンを調整した。これとジフェニルメタン 12.7 g (76.4 mmol) を室温で 48 時間反応させて合成した。

ジフェニルメチルナトリウム(Ph₂CHNa)

真空ラインにて、金属ナトリウム 1.04 g (45.2 mmol) を蒸留し、その後、高真空下で封管した。蒸留されたナトリウムにナフタレン 8.40 g (65.6 mmol) の THF 溶液(93.9 mL) をアンプルにて加え、ナトリウムナフタレンを調整した。これとジフェニルメタン 9.42 g (56.0 mmol) を室温で 48 時間反応させて合成した。

アニオン重合の開始剤は、高真空下でアンプルに封入し、THF、ヘプタンで希釈して用いた。開始剤の濃度は、本研究室の常法に基づいて高真空下、*n*-オクタノールで比色滴定により決定した。

2-2-3 モノマー合成

モノマーは、高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、THF で希釈して用いた(0.84-0.67 M)。DMMA については、高真空下で CaH_2 存在下から蒸留した後、さらに Oct_3Al 存在下から蒸留し、THF で希釈して用いた。

N,N-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)

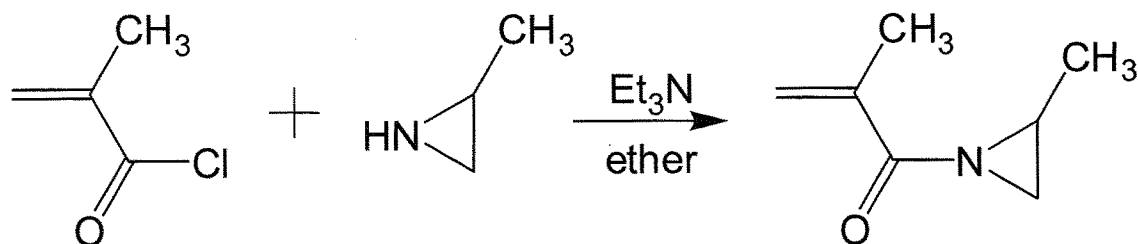
市販品(東京化成)を CaH_2 存在下で終夜攪拌した後、減圧蒸留(bp 52-53 °C / 5 mmHg)した。次に高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、さらに Oct_3Al 存在下から蒸留した後、THF で希釈して用いた。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3): δ = 1.96 (s, 3H, CH_3), 3.00-3.03 (br, 6H, CH_3 on nitrogen), 5.04 (s, 1H, cis $\text{CH}_2=$), 5.19 (s, 1H, trans $\text{CH}_2=$).

^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3): δ = 20.3 (CH_3), 34.6 and 38.6 (CH_3 on nitrogen), 115.4 ($\text{CH}_2=$), 140.8 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 172.5 (C=O).

IR (ATR): 2923, 1646 (C=C), 1618 (C=O), 1499, 1452, 1389, 1280, 1251, 1122, 912 cm^{-1} .

N-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)



窒素雰囲気下で 500 mL の二口ナスフラスコにプロピレンイミン(8.19 g, 143 mmol)の脱水エーテル溶液(20 mL)にトリエチルアミン(14.7 g, 145 mmol)を入れた。さらにエーテル(100 mL)を加え溶液を希釈した後、メタクリル酸クロリド(14.8 g, 142 mmol)の脱水エーテル溶液(20 mL)を氷浴中で約 20 分かけて滴下した。反応は白煙の発生を伴いながら進行し、反応系には白色の塩が多量に析出した。攪拌を円滑に行なうため、さらにエーテル(100 mL)を加えた。室温で約 3 時間攪拌の後、反応が完結していることを GC により確認した。吸引濾過で塩酸塩を取り除いた後、減圧蒸留を繰り返し行うことで(bp 51-52 °C / 9 mmHg)無色透明の液体である *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(10.71 g, 85.7 mmol, 60%)が得られた。

備考) 高真空下にて MMAz の Oct₃Al 存在下からの蒸留を試みたが、Oct₃Al と MMAz を混合すると直ちに全てのモノマーが重合してしまった。得られた粗生成物の ¹H NMR スペクトルからは、モノマーのビニル基に起因するシグナルは確認されなかった。さらに、アジリジン環に起因するシグナルはほぼシグナルの出現位置を変えずに残存していることが確認された。これらのことから、重合はビニル重合で進行したことが強く示唆され、モノマーの転化率は定量的であった。また、精製後のポリマーの ¹H NMR、¹³C NMR スペクトルは、後述する、構造の明確な poly(MMAz)の ¹H NMR、¹³C NMR スペクトルとほぼ完全に一致していた。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (d, 3H, *J* = 5.4 Hz, CH₃ on aziridine ring), 1.95 (s, 3H, CH₃), 2.00 (d, 1H, *J* = 3.6 Hz, CH₂ trans to CH₃), 2.42 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz, CH₂ cis to CH₃), 2.47 (m, 1H, CH₂), 5.63 (s, 1H, trans CH₂=), 6.09 (s, 1H, cis CH₂=).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 17.7 (CH₃ on aziridine ring), 18.6 (CH₃), 31.8 (CH₂), 34.3 (CH), 124.5 (CH₂=), 139.8 (CH₂=O), 180.6 (C=O).

IR (ATR): 2963, 2929, 1673 (C=O), 1628 (C=C), 1454, 1406, 1370, 1334, 1257, 1173, 1124, 932 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₇H₁₁NO (125.168): C, 67.17; H, 8.86; N, 11.19. Found: C, 66.90; H, 8.85; N, 11.04.

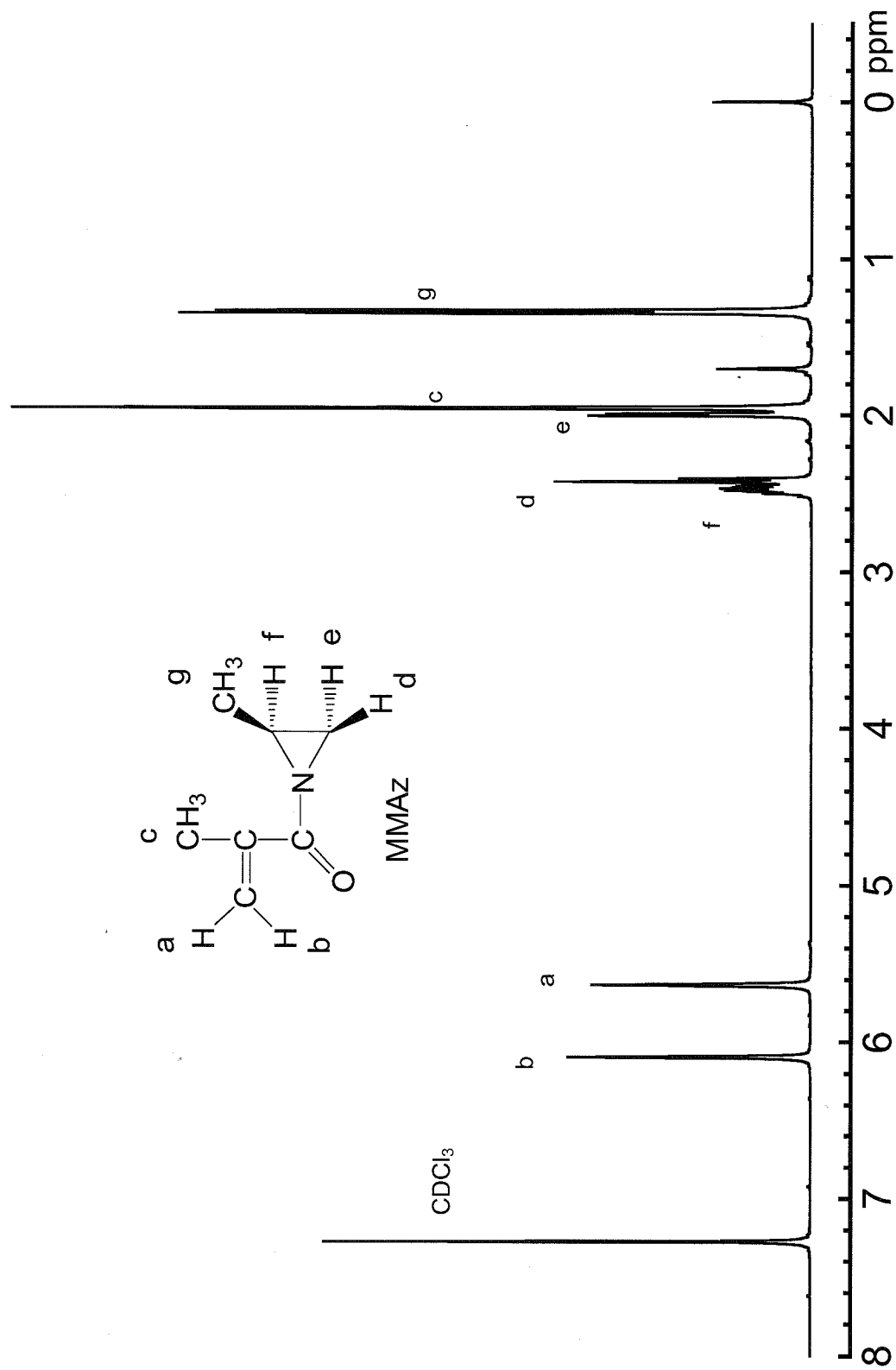


Figure 2-2-1. ^1H NMR Spectrum of MMAZ.

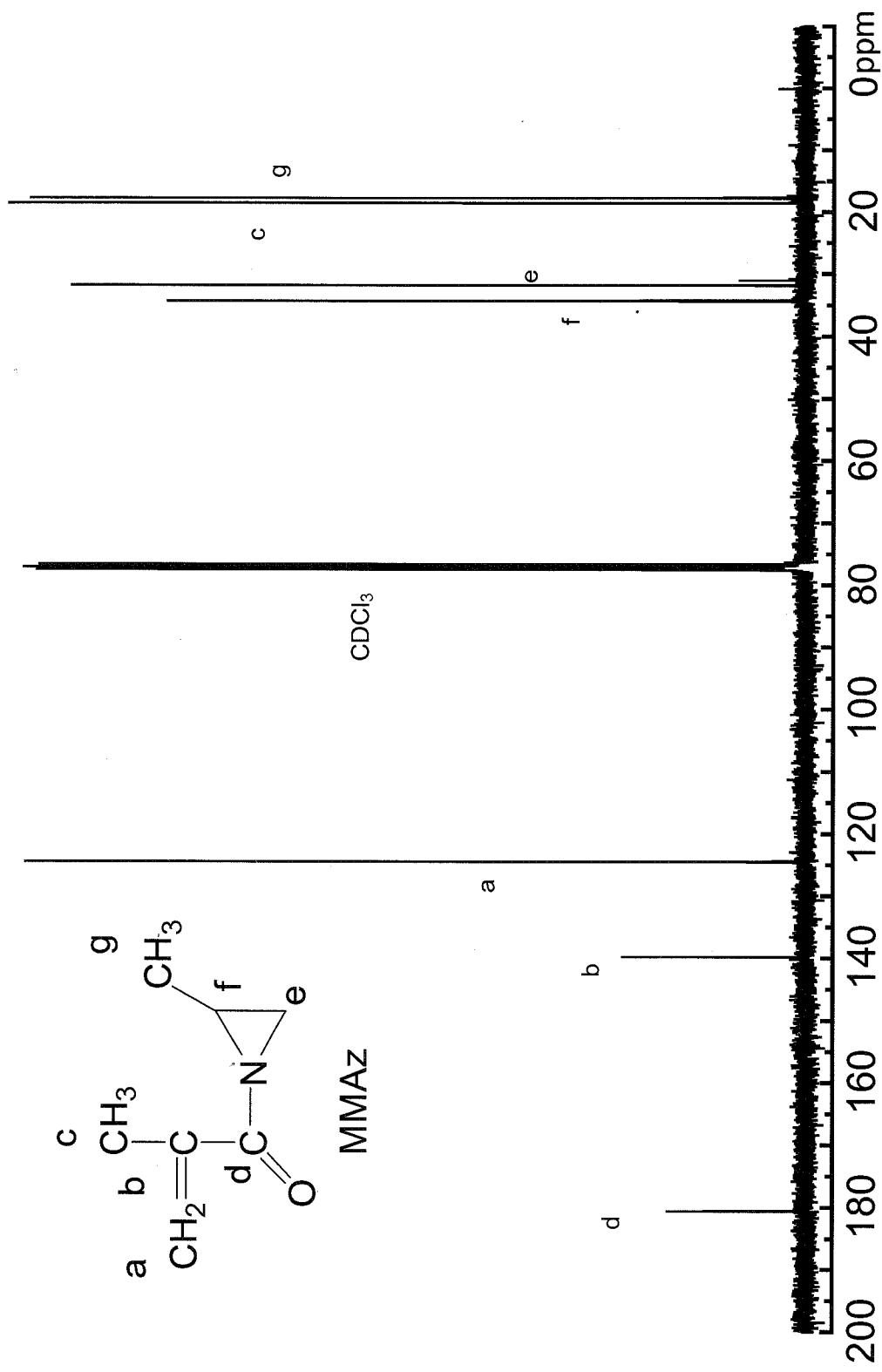


Figure 2-2-2. ^{13}C NMR Spectrum of MMAZ.

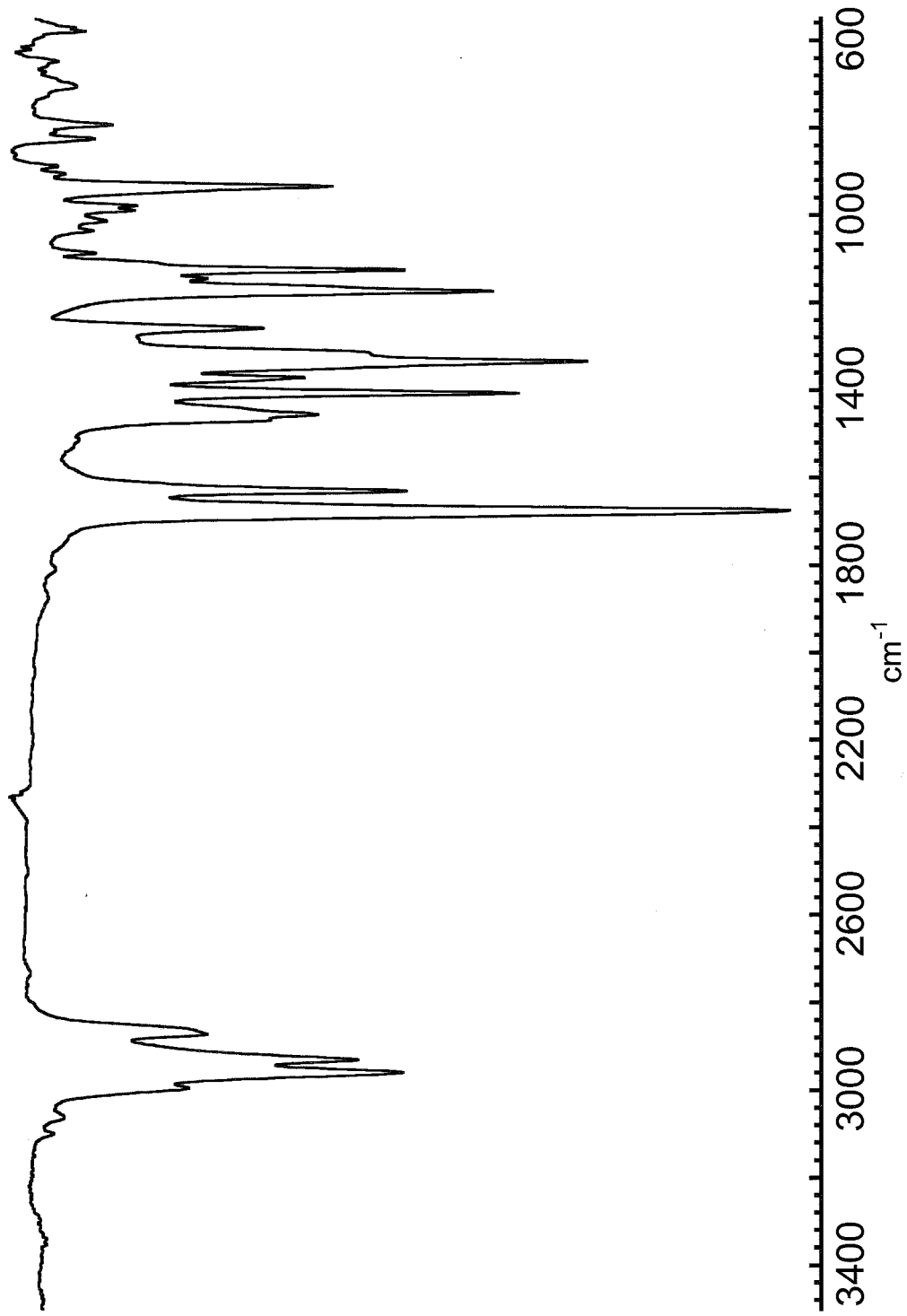
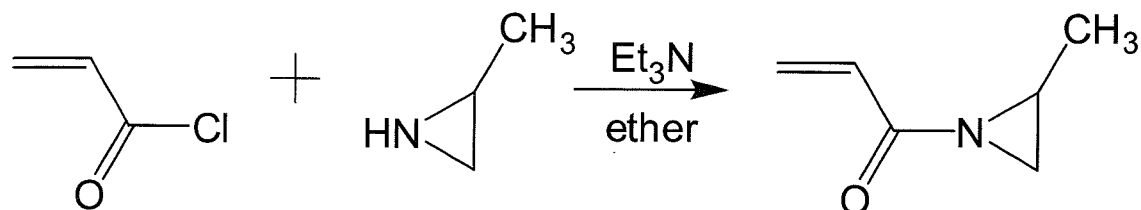


Figure 2-2-3. IR Spectrum of MMAZ.

N-アクリロイル-2-メチルアジリジン(AMAz)



窒素雰囲気下で 500 mL の二口ナスフラスコにプロピレンイミン(9.37 g, 164 mmol)の脱水エーテル溶液(150 mL)にトリエチルアミン(16.2 g, 160 mmol)を入れた。次に、アクリル酸クロリド(14.3g, 158mmol)の脱水エーテル溶液(30mL)を氷浴中で約 20 分かけて滴下した。滴下後、攪拌を円滑に行なうため、さらにエーテル(70mL)を加えた。反応は白煙の発生を伴いながら進行し、白色の塩が多量に析出した。室温で約 3 時間反応させた後、GC から反応が完結していることを確認した。吸引濾過で塩酸塩を取り除き、減圧蒸留 (43-44 °C / 5 mmHg)を繰り返し行うことで、無色透明の液体である *N*-アクリロイル-2-メチルアジリジン(8.12 g, 73.2 mmol, 46%)を得た。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (d, 3H, *J* = 5.46 Hz, CH₃), 2.03 (d, 1H, *J* = 3.45 Hz, CH₂ trans to CH₃), 2.41 (d, 1H, *J* = 5.8 Hz, CH₂ cis to CH₃), 2.54 (m, 1H, CH on aziridine ring), 5.80 (d, 1H, *J* = 9.4 Hz, trans CH₂=), 6.29 (dd, 1H, =CH, *J* = 9.4 and 17 Hz, =CH), 6.38 (d, 1H, *J* = 17 Hz, cis CH₂=).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 17.8 (CH₃ on aziridine ring), 31.7 (CH₂), 33.5 (CH), 129.0 (CH₂=), 131.6 (=CH-), 177.9 (C=O).

IR (ATR): 2996, 2970, 1677 (C=O), 1615 (C=C), 1469, 1406, 1371, 1310, 1272, 1184, 986, 963 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₆H₉NO (111.142): C, 64.84; H, 8.16; N, 12.60. Calcd for C₆H₉NO · 0.15H₂O (113.844): C, 63.30; H, 8.23; N, 12.31. Found (hygroscopic): C, 63.00; H, 8.05; N, 12.25.

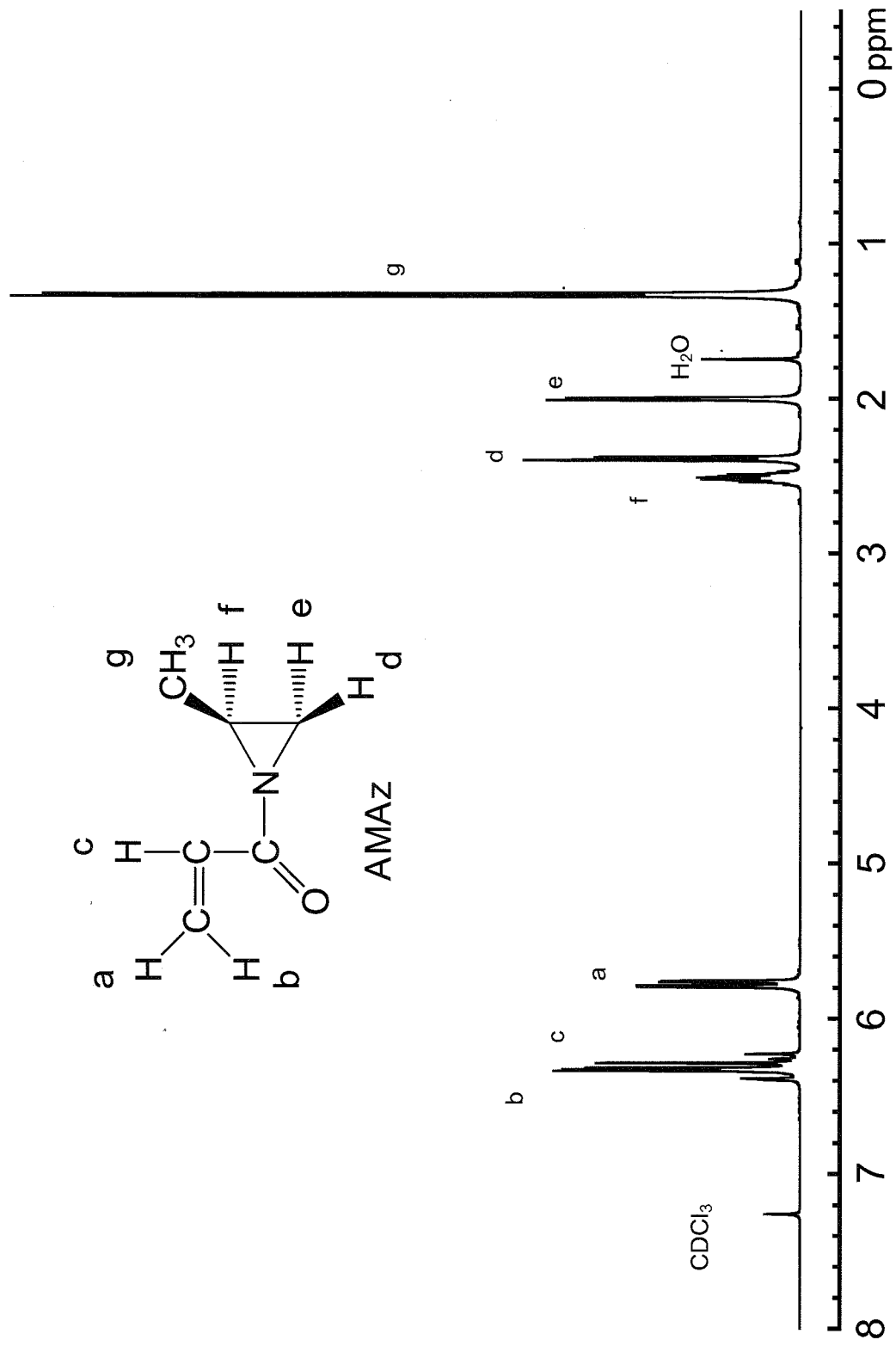


Figure 2-2-4. ¹H NMR Spectrum of MMAZ.

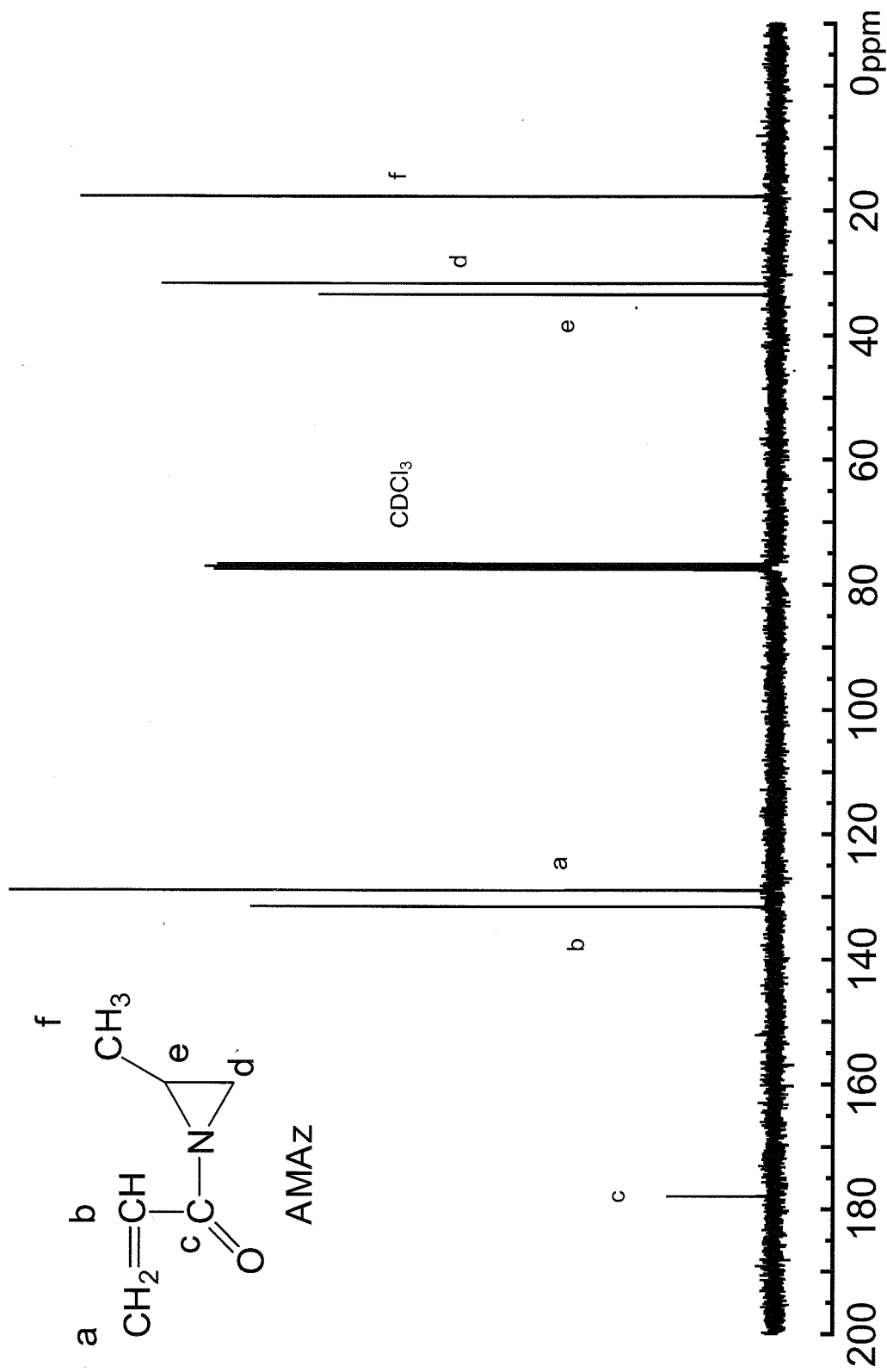


Figure 2-2-5. ^{13}C NMR Spectrum of AMAZ.

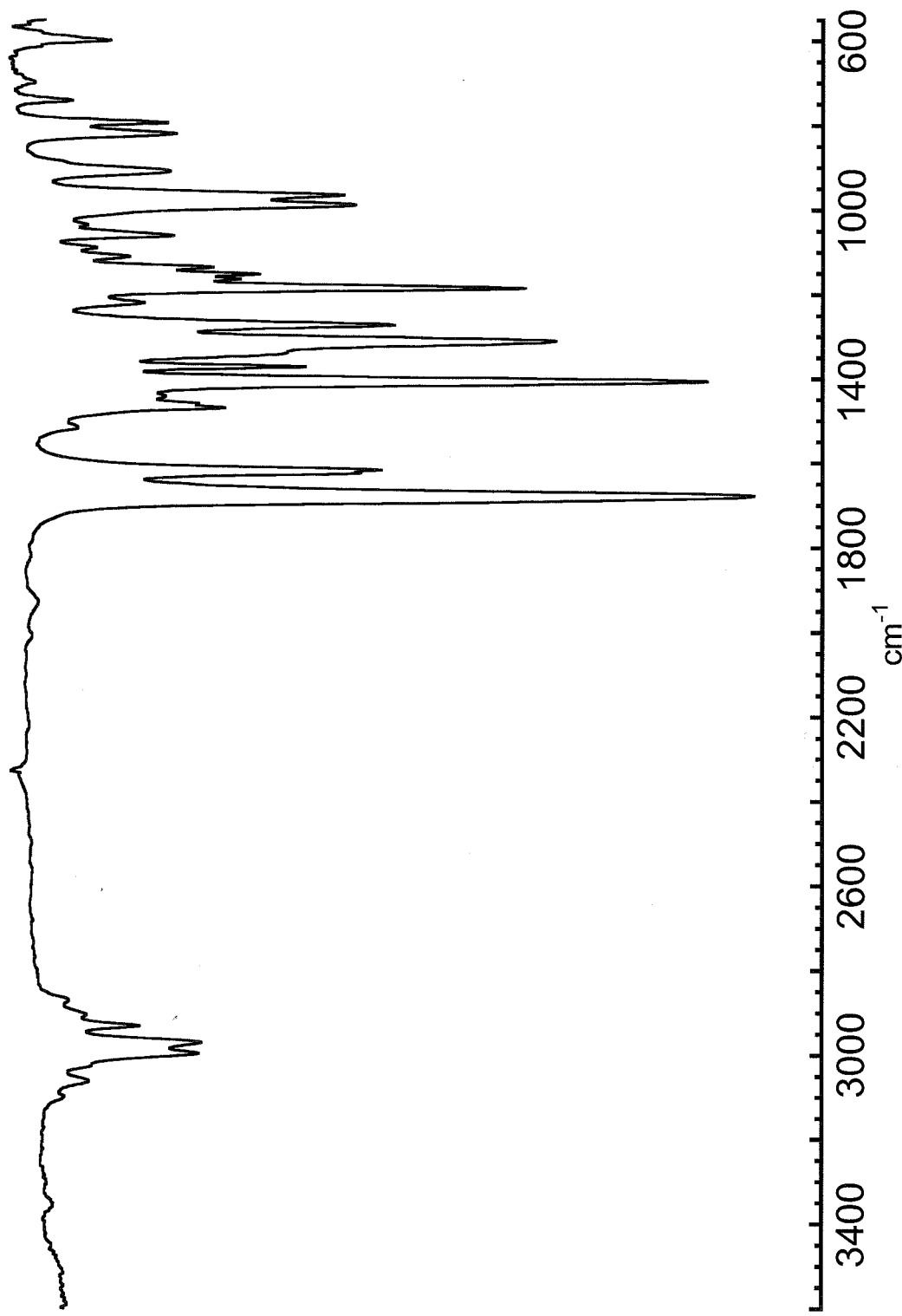


Figure 2-2-6. IR Spectrum of AMAZ.

2-2-4 アニオン重合

アニオン重合は全て高真空下、ブレークシール法を用いて行った。 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、開始剤に添加剤(LiCl、Et₂Zn)を加えて15分放置した後、同じく $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ にてモノマーを素早く攪拌しながらモノマーを添加すると、開始剤特有の色は瞬時に消色した。重合温度を高温に設定した場合は、5分間 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて重合を行って開始反応を完全に進行させた後に、重合装置を所定の温度のバスに移した。所定の時間重合を行った後、高真空下、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、アンプルにてイソプロパノールを注ぐことで重合を停止した。また、DMMAの重合の停止はメタノールを添加することで行った。

Poly(MMAz)

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): $\delta = 1.0\text{-}1.5$ (s, 6H, CH₃ on aziridine ring and α -CH₃), 1.6-2.3 (3H, CH₂ trans to CH₃ and main chain CH₂), 2.3-2.6 (1H, CH₂ cis to CH₃), 2.6-3.0 (br, 1H, CH on aziridine ring).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.7$ (CH₃ on aziridine ring), 19-24 (CH₃), 29-32 (CH₂ on aziridine ring), 32-36 (CH), 47-50 (main chain quaternary), 53.3 (main chain CH₂), 189.3 (C=O).

IR (KBr): 2989, 2930, 1668 (C=O), 1467, 1406, 1371, 1304, 1173, 1123 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₇H₁₁NO (125.168): C, 67.17; H, 8.86; N, 11.19. Found: C, 66.72; H, 8.51; N, 10.41.

Poly(AMAz)

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): $\delta = 1.27$ (d, 3H, CH₃ on aziridine ring), 1.5-1.9 (br, 2H, CH₂), 1.7-2.0 (br, 1H, CH₂ trans to CH₃), 2.2-2.5 (2H, main chain CH and CH₂ cis to CH₃), 2.5-2.7 (br, 1H, CH on aziridine ring).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.9$ (CH₃ on aziridine ring), 31.5 (CH₂ on aziridine ring), 32-33 (CH on aziridine ring), 36.0 (main chain CH₂), 43.0 (main chain CH), 186.9 (C=O).

IR (KBr): 2966, 2930, 1684 (C=O), 1442, 1409, 1376, 1299, 1175 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₆H₉NO (111.142): C, 64.84; H, 8.16; N, 12.60. Calcd for C₆H₉NO · 0.25H₂O (115.571): C, 62.31; H, 8.28; N, 12.11. Found (hygroscopic): C, 62.13; H, 8.07; N, 11.76.

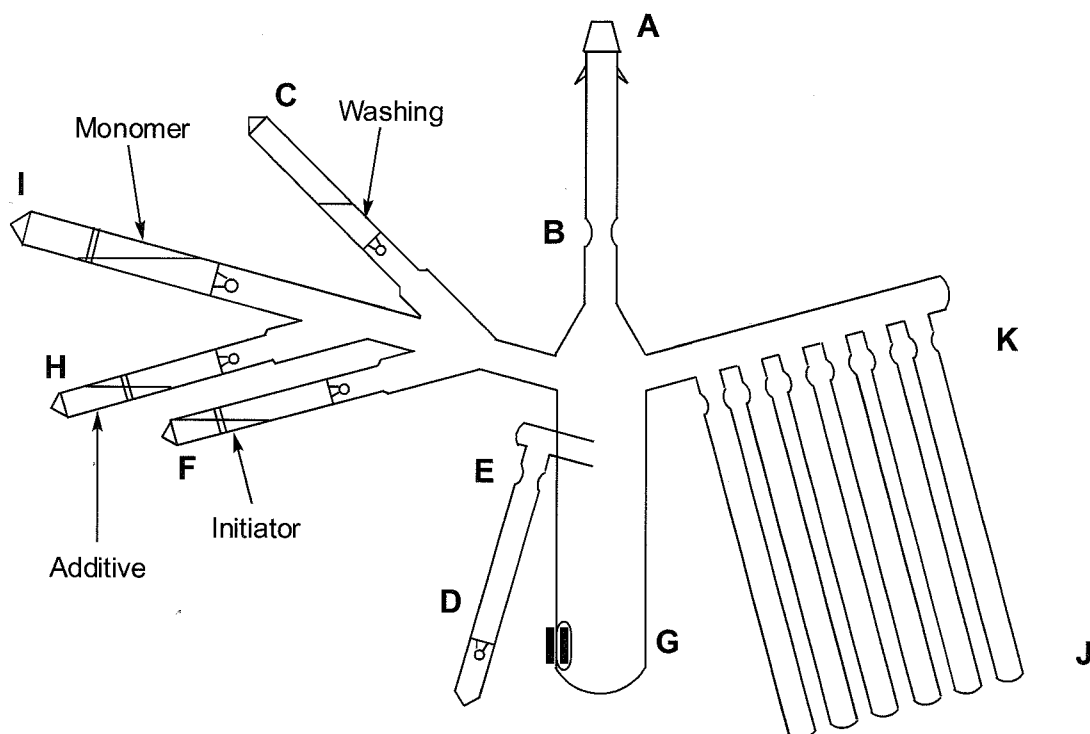
2-2-5 ラジカル重合

窒素置換したナスフラスコにモノマー、AIBN(モノマーの約 10-30 mol%)、 CaH_2 存在下から蒸留したトルエン 10 ml を仕込み、凍結と脱気を 2 回繰り返した後、oil-bath で 70°C に加熱することで重合を開始した。反応は窒素気流下で 7-9 時間行った。系を室温に戻すことで重合を停止し、 0°C に冷却したヘキサンにて再沈殿、次いでベンゼンから凍結乾燥をすることでポリマーを精製した。

2-2-6 動力学的考察

・アニオン重合

2-4-5 節で行う重合速度に関する実験は下図に示す装置を用いて行った。



まず、A を真空ラインに取り付けよく脱気し B で封じ切る。次に C の洗浄液を真空装置内に注ぎ、D に回収後、E で封じ切る。F の開始剤を G に流し込み、 -78°C において H の添加剤も G に流し込みよく攪拌する。その後、I のモノマーを -78°C に冷やしながらか G に割り入れ、激しく攪拌する。その後、迅速に右側の 6 本ある J も -78°C に冷やし、ほぼ均等になるように重合溶液を G から J に小分けする。その後、 -78°C において K で封じ切る。6 本全て切り終わったら一斉に所定の重合温度に調整した恒温槽に移す。所定の時間毎に

アンプル J を開封し、イソプロパノールを加え重合を停止していく。なお、各 J に分けられた重合溶液の体積比を求めるため、重合停止前までに 6 本の J に封管された重合溶液の高さを測っておく。重合停止後に、各 J に封管されていた重合溶液の体積をビュレットにて測定する。

・ GC によるモノマー転化率の決定

転化率は外部標準として *n*-ウンデカンを用いた GC 測定により決定した。あらかじめ一定の割合で混合した *n*-ウンデカンとモノマーの THF 溶液を GC 測定し、それぞれのクロマトグラムの強度比から残存モノマーのモル数の検量線を作成した。重合停止後、ある重量の *n*-ウンデカンを量りとした 10 mL メスフラスコに重合溶液を回収し、THF で希釈した。この溶液の GC 測定を行い、検量線から未反応の残存モノマーのモル数を見積もり、モノマーの転化率を決定した。また、GC 測定から判断して残存モノマーが極少量であるサンプルに関しては、¹H NMR を行い、モノマーのビニル基に起因するピークが観察されなかった場合は 100%の転化率だと判断した。

2-8-11 測定機器

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

BRUKER 製、GPX300(300 MHz)を用いた。ケミカルシフトは TMS (^1H : 0.0 ppm)、 CDCl_3 (^{13}C : 77.1 ppm) を基準にした。

Gas Chromatography (GC)

島津製作所製、GC-14B を用いた。

Infrared Spectra (IR)

日本分光(JASCO)製、FT/IR 4100typeA を用いた。

モノマー(液体)はすべて ATR 法(Attenuated Total Reflection)にて測定した。

ポリマー(固体)はすべて KBr 法により測定した。

Gel-Permeation Chromatography(GPC)

装置には TOSOH HLC-8020(THF 溶媒)または、TOSOH HLC-8120(DMF 溶媒)を用い、流量は 1.0ml/min でカラムオーブンを 40°C に設定して測定を行った。溶媒と分析カラムは以下の通りである。

THF 溶媒 : G4000H_{XL} + G3000H_{XL} + G2000H_{XL}

DMF 溶媒(0.01M LiBr 溶液) : TSK-GEL GMH_{XL} × 2 + G2000H_{XL}

Right Angle Laser Light Scattering GPC (RALLS-GPC)

RI、LS、粘度計を検出器として有する旭テクネイオン社製、Viscotek Model 302 Triple Detector Array (使用カラム : TOSOH TSKgel GMH_{HR}-H × 2 + TSKgel G2000H_{HR})を用いた。流出溶媒には THF を用い、30 °C、1.0 mL/min の条件で測定を行った。

2-3 *N,N*-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)の重合

・Li⁺系開始剤によるアニオン重合

対カチオンに Li⁺を含む開始剤として、*s*-BuLi と 1,1-ジフェニルエチレン(DPE)との付加体である 1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium (DMPLi)を用いた。添加剤には LiCl、または Et₂Zn を用いた。-78 °Cにおいて開始剤に添加剤を加えても特に色の変化は見られなかった。そのまま 15 分間放置した後に、モノマーである DMMA を加えると、DMPLi に特有の赤色は瞬時に消色した。重合温度を 0 °C に設定した場合は、10 分間-78 °C で反応させた後に、0 °C に調節した恒温層へ重合装置を移した。72 時間後、少量のメタノールを加えることで重合を停止した。重合結果を Table 2-1 に示す。

まず、添加剤無添加、-78 °C で重合(TS-87)を試みた。開始剤の色が消色したことから開始反応が生じたことが示唆される。しかし、回収した反応溶液をヘキサンに注いでも不溶物は得られず、¹H NMR 測定からは、モノマーシグナルと開始剤断片のフェニル基のシグナルの他には特徴的なシグナルは観察されなかった。また、GPC 測定からは、開始剤と DMMA の 2 量体または 3 量体と思われるピークのみが観察され、重合物を得ることはできなかった。重合温度を 0 °C (TS-31)としても同様に重合物の生成は確認できず、ほぼ純品の DMMA が定量的に回収された。次に、MMA のアニオン重合の制御に効果的な LiCl を DMMA の重合系に添加したが(TS-27、28)、-78 °C、0 °C のいずれの温度においてもポリマーを与えることはなかった。また、TS-30 ではルイス酸性を示す Et₂Zn が DMMA のカルボニル基に配位し、モノマーの活性を高めることを期待したが、この場合もやはりモノマーを回収するのみであった。

・K⁺系開始剤によるアニオン重合

次に、対カチオンに K⁺を有する開始剤として Ph₂CHK を、添加剤には Et₂Zn を用いて DMMA の重合を行った。-78 °Cにて DMMA を添加し、所定の温度で 72 時間反応させた後、メタノールにて重合を停止した。

-78 °Cにて赤色の Ph₂CHK に DMMA を加えてもすぐには系の色に変化は見られなかったが、30 分後には薄いオレンジ色になった。72 時間後にメタノールにて重合を停止するまでオレンジ色は呈したままであった(TS-89)。また、重合温度を 0 °C とした場合(TS-29)においても同様に、重合停止直前まで薄いオレンジ色を呈したままであった。前述した Li⁺系の重合では、開始剤の色は瞬時に消色しており、対カチオンによる違いが観察された。

Et₂Zn を重合系に添加すると(TS-88、37、63)、開始剤特有の赤色は瞬時に黄色へと変化した。しかし、その後モノマーである DMMA を加えても色の変化は無く、-78 °C、0 °C、40 °C のいずれの重合温度においても、重合停止まで黄色を呈していた。

全ての重合条件において Li⁺系の重合と同様に ¹H NMR 測定からは DMMA のシグナルと開始剤断片のフェニル基のみが確認された。GPC カーブは 2 量体、3 量体と思われるピー

クの他に、3量体以上と推定されるオリゴマー領域にもわずかにピークを示した。実際、重合溶液を十分に濃縮し、THFを除き、ヘキサンを注ぐとオリゴマーと思われる沈殿がわずかに現れた。しかし、重量は誤差を含めて全体の2%以下であり、沈殿物の詳しい分析は困難であった。

・ラジカル重合

窒素雰囲気下、約10-30 mol%のAIBNを開始剤にトルエン中でDMMAのラジカル重合を試みた。重合温度は、AIBNの開裂が十分に起こる70℃(TS-33)とHogen-EschらがDMMAのラジカル重合が進行したと報告している¹⁾重合条件の温度である50℃(TS-90)の2つの重合温度を設定した。得られた反応溶液のGPC測定を行うと、アニオン重合の結果と同様に、1-3量体と推定されるピークが観察されたが、ここでもやはり重合が進行した明確な証拠は得られなかった。

以上、DMMAのアニオン重合、ラジカル重合を試みたが、すべての場合において重合物を単離することはできなかった。K⁺系のアニオン重合からはわずかにオリゴマーの存在がGPC測定において確認されているが、それは72時間という長時間の反応後においても2%以下の重量であり、実質的に、これまでの報告の通り、DMMAは非重合性であると結論付けることができる。しかし、ごくわずかではあるがDMMAの付加反応が数量体程度までは進行していることは特筆すべき事実である。

1) Xie, X.; Hogen-Esch, T, E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1746.

Table 2-1. Anionic Polymerization of DMMA in THF for 72 h

Run	initiator	additive	DMMA	M/I	temp.	conversion
TS-	mmol	mmol	mmol		°C	%
87	DMPLI ^{a)} , 0.117	-	6.76	57.8	-78	0
31	DMPLI ^{a)} , 0.0611	-	7.57	124	0	0
27	DMPLI ^{a)} , 0.114	LiCl, 0.508	8.60	75.4	-78	0
28	DMPLI ^{a)} , 0.0756	LiCl, 0.407	8.69	115	0	0
30	DMPLI ^{a)} , 0.0762	Et ₂ Zn, 1.01	8.58	113	-78	0
89	Ph ₂ CHK, 0.133	-	7.34	55.2	-78	0
29	Ph ₂ CHK, 0.104	-	8.69	83.6	0	0
88	Ph ₂ CHK, 0.0986	Et ₂ Zn, 1.15	6.51	66.0	-78	0
37	Ph ₂ CHK, 0.0729	Et ₂ Zn, 0.669	8.00	110	0	0
63	Ph ₂ CHK, 0.105	Et ₂ Zn, 1.27	9.46	90.0	40	0
33 ^{b)c)}	AIBN, 0.590	-	5.84		70	0
90 ^{c)}	AIBN, 2.34	-	7.88		50	0

a) 1.4-2.1 fold 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

b) Polymerization time: 9 h.

c) Polymerization was carried out in toluene.

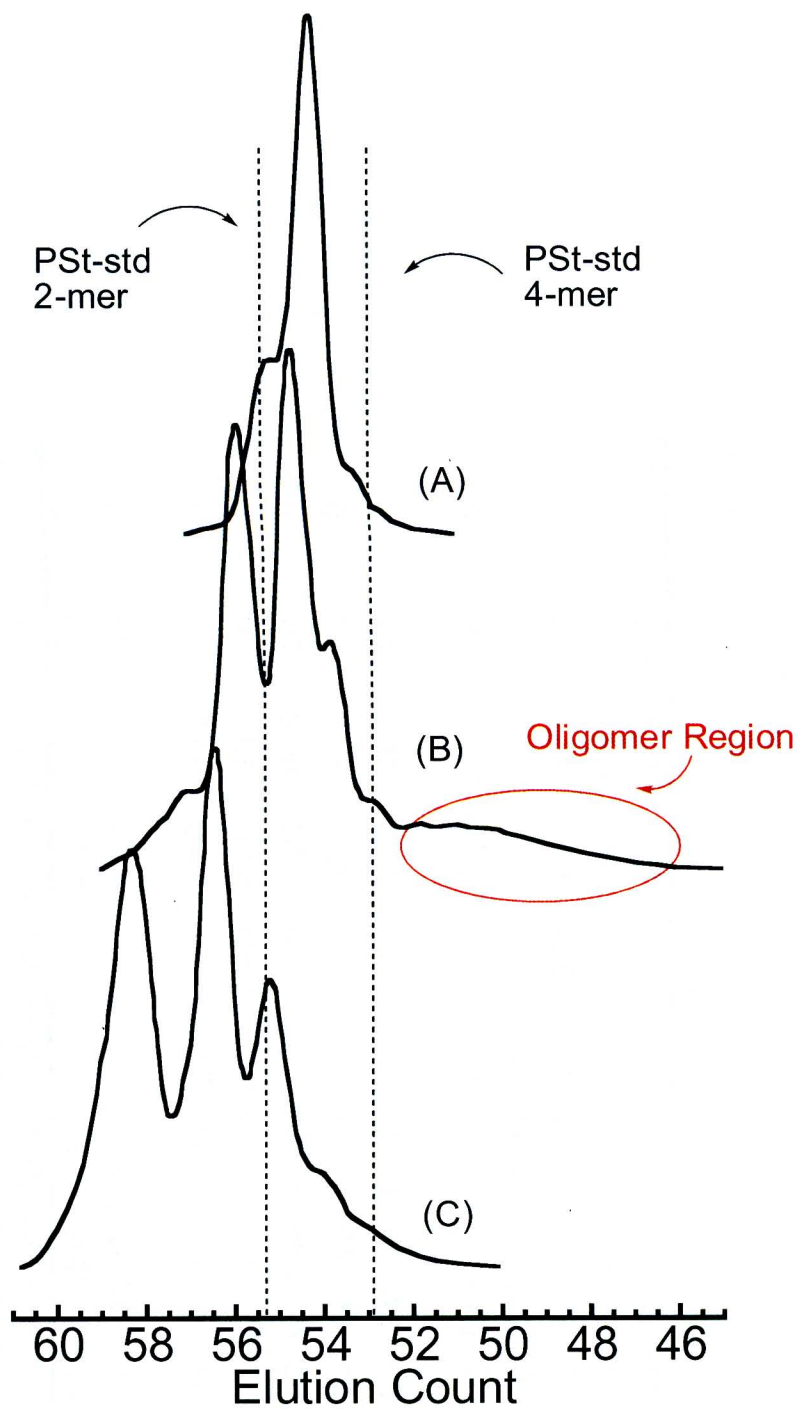


Figure 2-3-1. GPC Curves of TS-28, TS-37, TS-90.

- (A) TS-28 (DMPLi / LiCl)
- (B) TS-37 (Ph₂CHK / Et₂Zn)
- (C) TS-90 (AIBN)

2-4 *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)の重合

2-4-1 Li⁺系開始剤によるアニオン重合

まず、MMAの重合を対カチオンにLi⁺を含む開始剤を用いて行った。*s*-BuLiと1,1-ジフェニルエチレン(DPE)との付加体である1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium (DMPLi)を使用した。添加剤にはLiCl、またはEt₂Znを用いた。-78℃にて開始剤にいずれの添加剤を加えても特に色の変化は観察されなかった。そのまま15分放置したのちにMMAzを系に加えると、開始剤特有の赤色は瞬時に消色した。その後、所定の温度(-78、-40、0℃)のバスにて所定の時間、重合を行った。重合の停止は-78℃、高真空下にてアンプルでイソプロパノールを加えることで行い、そのまま-78℃で10分間放置した後に、重合装置を開封した。モノマーの転化率は、重合溶液の¹H NMRのポリマー由来のシグナルと残存しているモノマーのビニル基のシグナルの面積比から算出した。添加剤にEt₂Znを用いた場合は重合溶液を一晩静置することで亜鉛化合物を析出させ、これをろ別した。重合溶液を大量のヘキサンに注ぐことでポリマーの再沈殿を行い、引き続きベンゼン溶液から凍結乾燥をすることでポリマーを精製した。RALLS-GPC測定にて絶対分子量を測定するサンプルに関しては、再沈殿操作の後、ポリマーのベンゼン溶液を、ハイフろスーパーセルを充填させたカラムに通すことで、再沈殿操作で除去できない無機塩を取り除いた。その後、凍結乾燥を行ってRALLS-GPCの測定に用いた。設計分子量はモノマーと開始剤の仕込み比に、モノマーの転化率を掛けて見積もり、実測分子量は生成ポリマーの¹H NMRの開始剤断片のフェニル基のプロトンに起因するシグナルとポリマーのシグナルの面積比から決定した。

まず、DMPLi/LiClの開始剤系による重合反応前後の¹H NMR、¹³C NMRおよびIRスペクトルをFigure 2-4-1、2-4-2、2-4-3に示す。¹H NMR(Figure 2-4-1)からは、MMAzのビニル基のプロトンに起因する2本のシグナル(5.63 ppm、6.09 ppm)が重合後には完全に消失しており、主鎖のメチレン鎖に起因するブロードなシグナルが新たに1.8-2.3 ppm付近に現れたことがわかる。¹³C NMR(Figure 2-4-2)の場合も同様にモノマーのビニル基の炭素に起因するシグナル(124.5 ppm、139.8 ppm)が重合前後で消失しており、主鎖のメチレン鎖、および4級炭素のシグナルがそれぞれ53.3 ppm、47-50 ppmに新たに出現している。IRスペクトル(Figure 2-4)においても重合後は、モノマーのビニル基の伸縮振動に起因する吸収が完全に消失している。これらの結果および、¹H NMR、¹³C NMR、IRスペクトルにおいて、アジリジン環に起因するシグナルや吸収は重合後も明確に残存していたことから、MMAzは岡本らによって報告された*N*-メタクリロイルアジリジン(MAz)¹⁾のようにアニオン重合においてポリマーを与えること、また、その重合様式はビニル重合であることが示された。

また、得られた全てのpoly(MMAz)はpoly(MAz)とは異なり、クロロホルムやメタノール、

THF に可溶であった。この溶解性は、ポリマー間で架橋反応が生じていないことを示唆するとともに、架橋反応の原因となる活性末端アニオンのアジリジン環やカルボニル炭素への攻撃、引き続き起こるアジリジンの開環反応や脱離反応が起きていないことを示唆する。ルイス酸は、*N*-アシルアジリジンの求核開環反応を活性化させることが知られているが²⁾、**Et₂Zn** を添加した場合(**TS-23**)においてもアジリジンの開環、および脱離といった副反応は確認されておらず、**MMAz** に含まれているアジリジン環は今回の重合条件下では予想以上に安定であった。 α -メチル基やアジリジン環上のメチル基の立体障害により、懸念された副反応が抑制されているのかもしれない。

詳しい重合結果を **Table 2-2** に示す。また、代表的な GPC カーブを **Figure 2-4-4** に示す。**DPMLi** で直接 **MMAz** の重合を $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて 15 時間行った場合(**TS-17**)、モノマーの転化率は 90%にとどまった。定量的にモノマーを消費することはできなかったが、得られたポリマーの分子量分布は $M_w/M_n = 1.14$ と狭く、設計分子量と ¹H NMR から求めた実測分子量は良い一致を示した。一方、**LiCl** を重合系に添加すると(**TS-12, 13, 14**)、生成ポリマーの分子量分布はさらに狭くなった($M_w/M_n < 1.1$)。この **DMPLi/LiCl** 系では、モノマーの転化率は 2 時間の重合後では 52%程度であり、定量的な消費には 72 時間以上が必要であった。 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、**Li⁺**系開始剤に、**LiCl** を添加した条件で **MMA** のアニオン重合が数分以内に完結することを踏まえると³⁾、**MMAz** はアニオン重合によって一次構造の明確なポリマーを与えるが、その速度は非常に遅いと言える。また、多くの(メタ)アクリル酸アルキル類や、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類のアニオン重合の制御において、その添加効果が広く認められているルイス酸性の **Et₂Zn** を **LiCl** に代って添加剤として用いた場合(**TS-23**)、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、70 時間以内に重合は完結しており、**LiCl** を添加した場合と同様に、一次構造の規制されたポリマーが得られた。

次に、重合速度を上昇させるため、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて **LiCl** を添加剤に用いて重合を行った。結果、期待通りに重合速度は上がり、設計分子量が 14,000 程度の場合、2.5 時間で重合が完結した(**TS-74**)。さらに、この温度条件で得られたポリマーも $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ の時と同様に重合の制御が可能であり、設計分子量にして 47,000 程度(**TS-34**)まで非常に狭い分子量分布を持つポリマーが得られた。ここで、**poly(MMAz)** の絶対分子量を測定するために、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で得られたポリマーサンプルの **RALLS-GPC** 測定を行った。設計分子量 21,000 程度までは、設計値、¹H NMR から求めた実測値、**RALLS-GPC** で求めた絶対分子量はよい一致を示した。しかし、それ以上の分子量を持つポリマーでは、設計値と **RALLS** の値にずれが生じている。この原因として、モノマー中に含まれる極微量の不純物による開始剤の一部の失活、開始剤濃度の減少による開始効率の低下が考えられる。

最後に、重合温度をさらに高く、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定して重合を行った。重合は 15 分以内に完結しており、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合と同様に、一次構造の制御されたポリマーが生成した(**TS-25**)。しかし、重合時間を 2 時間に延長すると、GPC カーブの高分子量側に小さな肩が現れた(**Figure 2-4-5**)。これは、重合の完結後に、活性末端アニオンが他のポリマー分子鎖

のアジリジン環またはカルボニル基を攻撃し、ポリマー同士のカップリングが起きたためだと考えられる。

以上の結果より、**MMAz** は一般に重合性がないと認識されている *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の 1 つではあるが、岡本らによって報告された **MAz** と同様にアニオン重合性を持つことが明らかとなった。重合はアジリジン環に起因する副反応がなく進行し、添加剤に LiCl を用いることで生成ポリマーの一次構造の規制が可能であることを見出した。

2-4-2 K⁺、Na⁺系開始剤によるアニオン重合および、ラジカル重合

次に、対カチオンに K⁺および Na⁺を含む開始剤として、Ph₂CHK、Ph₂CHNa を用いて MMAz の重合を行った。−78 °Cにて Ph₂CHK に添加剤の Et₂Zn を加えると、開始剤に特有の赤色は瞬時に黄色へと変化した。これは、炭素アニオンへの Et₂Zn の配位を示唆する。モノマーを開始剤系に−78 °Cで添加すると、Ph₂CHK、Ph₂CHNa を直接用いた場合は、赤色から無色へ、Ph₂CHK / Et₂Zn を用いた場合は、黄色から無色へ瞬時に変化した。所定の時間、重合を行った後、高真空下にてアンプルでイソプロパノールを加えることで重合を停止した。ポリマーの精製および解析は前項 2-4-1 と同様に行った。重合結果を Table 2-3 に示す。代表的な GPC カーブを Figure 2-4-6 に示す。

−78 °C、Ph₂CHK を用いて重合を行った場合(TS-21)、15 時間以内に重合は完結しており、定量的にポリマーが得られた。ポリマーの GPC カーブは単峰性で分子量分布は $M_w/M_n = 1.20$ と比較的狭く、分子量は設計値と実測値がよく一致していた。次に、重合の制御を行う目的で Ph₂CHK に Et₂Zn を添加した。モノマーの転化率は 2 時間(TS-15)で 84%に達し、GPC カーブは単峰性であったが、分子量分布は若干広がりを見せ($M_w/M_n = 1.25$)、設計分子量と実測分子量の間には大きな隔たりがあった。同様の重合条件で重合時間を 72 時間に延長した場合も(TS-35) 分子量こそ TS-15 より大きかったが、重合は完結しておらず、K⁺/Et₂Zn 系での活性末端アニオンの安定性については疑問が持たれる。これら Et₂Zn を加えた系では、モノマーの転化率のわりに実測分子量が小さいことや、重合時間を延長しても、モノマーの転化率に変化が無く、重合は完結しないことなどから、副反応の存在が示唆される。現在のところ副反応のメカニズムは特定できていないが、DMPLi / Et₂Zn の系では MMAz の重合の制御が可能であった事を考慮すると、ルイス酸である Et₂Zn が単独で副反応を引き起こすのではなく、K⁺と Et₂Zn が組み合わさることで、重合系に悪影響を及ぼすものと考えられる。

一方、対カチオンを Na⁺とした場合、−78 °Cにて重合は 75 時間以内に完結し、添加剤無しで一次構造の明確なポリマーが定量的に得られている。前述した Li⁺系および K⁺系の重合結果を比較すると、MMAz のアニオン重合は対カチオンによる影響が非常に大きく、小さなイオン半径を持つカチオン種を用いた場合、重合の制御が可能であった。

また、MMAz に対してラジカル重合を試みた。重合は窒素雰囲気下、約 10mol%の AIBN を開始剤に、トルエン中で行った。ポリマーの精製、解析はアニオン重合の場合と同様の手法を用いて行った。なお、実測分子量は THF-GPC 測定で算出した値をもちい、標準サンプルとしてポリスチレンを用いた。

70 °Cで 9 時間ラジカル重合を行うと、モノマーの転化率は 77%に達し、MMAz は、岡本ら³⁾、内野ら⁴⁾によって MAz のラジカル重合が報告されているように、ポリマーが得られた(TS-32)。このポリマーの NMR や IR 測定を行ったところ、ビニル基に起因するシグ

ナルや吸収は完全に消失し、代わりに主鎖のシグナルが出現していた。さらにアジリジン環に起因するシグナルおよび吸収は、重合後も残存していることから、MMAz はラジカル重合においても、前述したアニオン重合と同様に、ビニル重合が選択的に進行することが示された。また、分子量はポリスチレン換算で 2,800 程度と小さく、GPC カーブは 2 峰性で分子量分布は広がった。

以上の結果より、MMAz は対カチオンが K^+ 、 Na^+ の場合もアニオン重合によってポリマーが得られ、特に Na^+ 系開始剤を用いた場合、生成ポリマーの一次構造の規制が可能であった。また、MMAz はラジカル重合によってもポリマーを与えることが分かった。

2-4-3 ポスト重合

前項までの結果から、MMAz のアニオン重合に DMPLi / LiCl の開始剤系を用いた場合、一次構造の制御されたポリマーが得られており、重合がリビング的に進行している可能性が示唆された。そこで、DMPLi を開始剤に用い、4.5 当量の LiCl 存在下、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ でポスト重合(モノマー再添加実験)により、活性末端の安定性の評価を行った。重合結果を Table 2-4 に、GPC カーブを Figure 2-4-7 に示した。開始剤である DPMLi に添加剤である LiCl を加えて MMAz の単独重合を 3.5 時間行った後、再度 MMAz を添加し、さらに 3.5 時間重合を行った。プレポリマー、ポストポリマーの収量は共に定量的であり、GPC カーブはいずれも単峰性で非常に狭かった。ポストポリマーの GPC カーブにプレポリマーの残存は見られず、GPC カーブは狭い分子量分布を保ったまま高分子量側にシフトしていることがわかる。今回のポスト重合とほぼ同じ設計分子量を持つ TS-74 が 2.5 時間で重合が完結していることから、この条件ではモノマーの完全な消費後、poly(MMAz)の活性末端アニオンは最低でも 1 時間は安定に存在することが確認された。得られたポリマーの実測分子量は、設計分子量とよく一致しており、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、DMPLi / LiCl という条件下で MMAz は安定なリビングポリマーを生成することが明らかとなった。

2-4-4 アニオン重合の動力的考察

これまでの実験結果より、MMAz は重合性を示さないとされる *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド誘導体ではあるものの、アニオン重合、ラジカル重合が進行した。特にアニオン重合においてはリビング重合が可能であることが示された。一方で、その重合速度は(メタ)アクリル酸アルキル類や *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類のアニオン重合と比べて、極めて遅いと推定される。本項では、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ における MMAz の重合が極めて遅く、5 分以内ではほとんど進行しないことを利用して、MMAz のアニオン重合の動力的考察を行った。具体的には、THF 中、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で MMAz の重合を開始し、重合溶液を 6 本に小分けし、その後所定の温度(-40 、 -50 、 -55 、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$)のバスに移し、所定の時間毎に次々と重合を停止した。そして、モノマーの転化率をガスクロマトグラフィー(GC)にて残存モノマーを観察することで決定し、NMR 測定や GPC 測定により分子量および分子量分布を見積もった。さらに、各温度での重合の速度定数を求め、Arrhenius Plot から活性化エネルギーを算出した。開始剤系には、リビング重合系となる DMPLi / LiCl を採用し、重合の停止には、これまでと同様にイソプロパノールを用いた。なお、各温度における実験において、活性末端濃度やモノマー濃度や LiCl の添加量の差から生じる実験誤差を防ぐため、活性末端濃度は $[\text{I}]_0 = 3.8 \times 10^{-3} - 4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$ に、モノマー濃度は $[\text{M}]_0 = 0.47 - 0.49\text{ M}$ に調整し、LiCl は開始剤に対し 4.4-4.9 倍当量と、できる限りほぼ一定にした。 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TS-74)、 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TS-92)、 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TS-105)、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TS-106)で行った重合結果をそれぞれ Table 2-5、Table 2-6、Table 2-7、Table 2-8 に示す。また MMAz の転化率の変化を Figure 2-4-8 に示す。

Figure 2-4-8 からは、どの温度の重合においても、時間の経過と共にモノマーの転化率が上昇していく様子が観察され、また重合温度に依存して重合速度が大きく異なる様子が伺える。 -40 、 -50 、 -55 、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で重合を行った TS-74、TS-92、TS-105、TS-106 から得られた一連の GPC カーブをそれぞれ Figure 2-4-9、Figure 2-4-10、Figure 2-4-11、Figure 2-4-12 に示す。GPC カーブは非常に狭い分子量分布を保ちつつ、重合時間の経過とともに、低分子量側から高分子量側へシフトしていく様子が明瞭に観察できる。さらに実測分子量は設計分子量とよく一致していた(Table 2-5、2-6、2-7、2-8 参照)。これらの結果と、前項 2-4-3 で行ったポスト重合の結果から、この条件下で MMAz は転移反応や停止反応なく重合が進行し、重合後においても、活性末端アニオンは安定であることが強く示された。

次に各温度における重合速度を見積もった。重合の一次プロットを Figure 2-4-12 にまとめた。それぞれの重合温度において、一次プロットはよい線形性を示した。これは、重合中において活性種の濃度が一定であることを示しており、MMAz から生じた活性末端アニオンが非常に安定に存在していることの証明となる。活性末端濃度の変化しないけいにおいて、速度定数 k_p は一般に、以下の式(1)に従う。

$$k_p[P^*]t = \ln([M]_0 / [M]_t) \quad \dots(1)$$

(t : 重合時間、 $[P^*]$: 活性種濃度、 $[M]_0$: 初期モノマー濃度、 $[M]_t$: 時間 t におけるモノマー濃度)

Figure 2-4-12 の傾きを式(1)に代入して求めた速度定数 k_p を Table 2-9 に示す。速度定数 k_p は、 -60 °Cから -40 °Cで $0.0169 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ から $0.165 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ と 20 °Cの温度変化で約 10 倍と大幅に変化し、重合速度の温度依存が大きいことが伺える。類似した条件(-65 °C、 $\text{Li}^+ : \text{LiCl} = 1 : 4.5$)で行われた MMA のアニオン重合による速度定数が $5^{13} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ と見積もられることを踏まえると、ここで得られた MMAz の速度定数は、予想通りに非常に小さい値であり、重合性はさほど高くは無いことが示唆される。なお、MMA の速度定数は Müller らによって算出されており、 α -リチオイソブチル酸メチル開始剤に LiCl を 5 倍添加し、 -65 °Cという条件でアニオン重合を行っている。Figure 2-4-13 には、Table 2-9 に示した速度定数を用いて Arrhenius Plot を作成した。この Arrhenius Plot より、速度定数 k_p と温度の関係は式(2)で表された。

$$\ln k_p = -5.85 \times 10^3/T + 23.3 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \dots(2)$$

活性化エネルギーは Arrhenius Plot の傾きと式(3)のような関係があることから、

$$\text{Slope} = -E_a/R \quad \dots(3) \quad (\text{R: 気体定数、} 8.29 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$$

活性化エネルギーは $E_a = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ と見積もられた。類似の条件の MMA の重合の活性化エネルギー⁶⁾を下の表にまとめた。対カチオン Li^+ を含む開始剤を直接用いた場合、 $E_a = 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。 LiClO_4 (活性種濃度の 15 当量)、 LiCl (未記載)を重合系に添加した場合、それぞれ $20 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 25.3 kJ mol^{-1} であり、MMAz の活性化エネルギーは MMA のそれと比べ、約 2 倍も大きいことが分る。よって、重合速度以外に、活性化エネルギーの観点からも MMAz の重合性の低さが確かめられた。

initiator	$E_a, \text{ kJ mol}^{-1}$
$[\text{Li}^+]$	24
$[\text{LiClO}_4]/[\text{Li}^+]$	20 ± 1.6
$[\text{LiCl}]/[\text{Li}^+]$	25.3

- (1) Okamoto, O.; Yuki, H. *Journal J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 2647.
- (2) Stamm, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 319.
- (3) Varshney, S. K.; Hautekeer, J. P.; Fayt, R.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2618.
- (4) Watanabe, N.; Sakakibara, Y.; Uchino, N. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1969**, *72*, 1349.
- (5) Kunkel, D.; Müller, A. H. E.; Janata, M.; Lochmann, L. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *60*, 315.
- (6) (a) Baskaran, D.; Müller, A. H. E.; Sivaram, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1356. (b) Jeuck, H.; Müller, A. H. E. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 121.

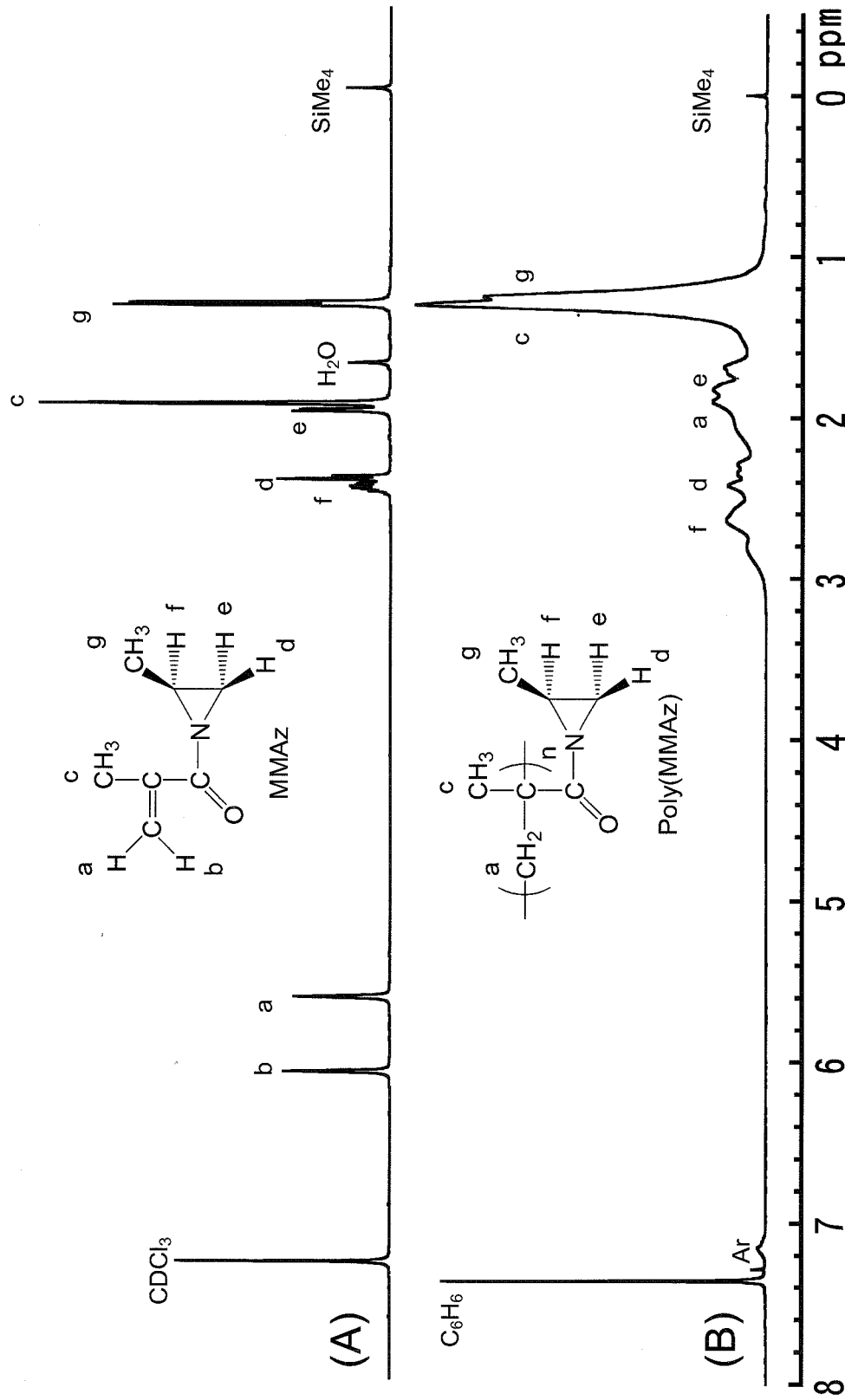


Figure 2-4-1. ^1H NMR Spectra of MMAz (A) and Poly(MMAz) (B).

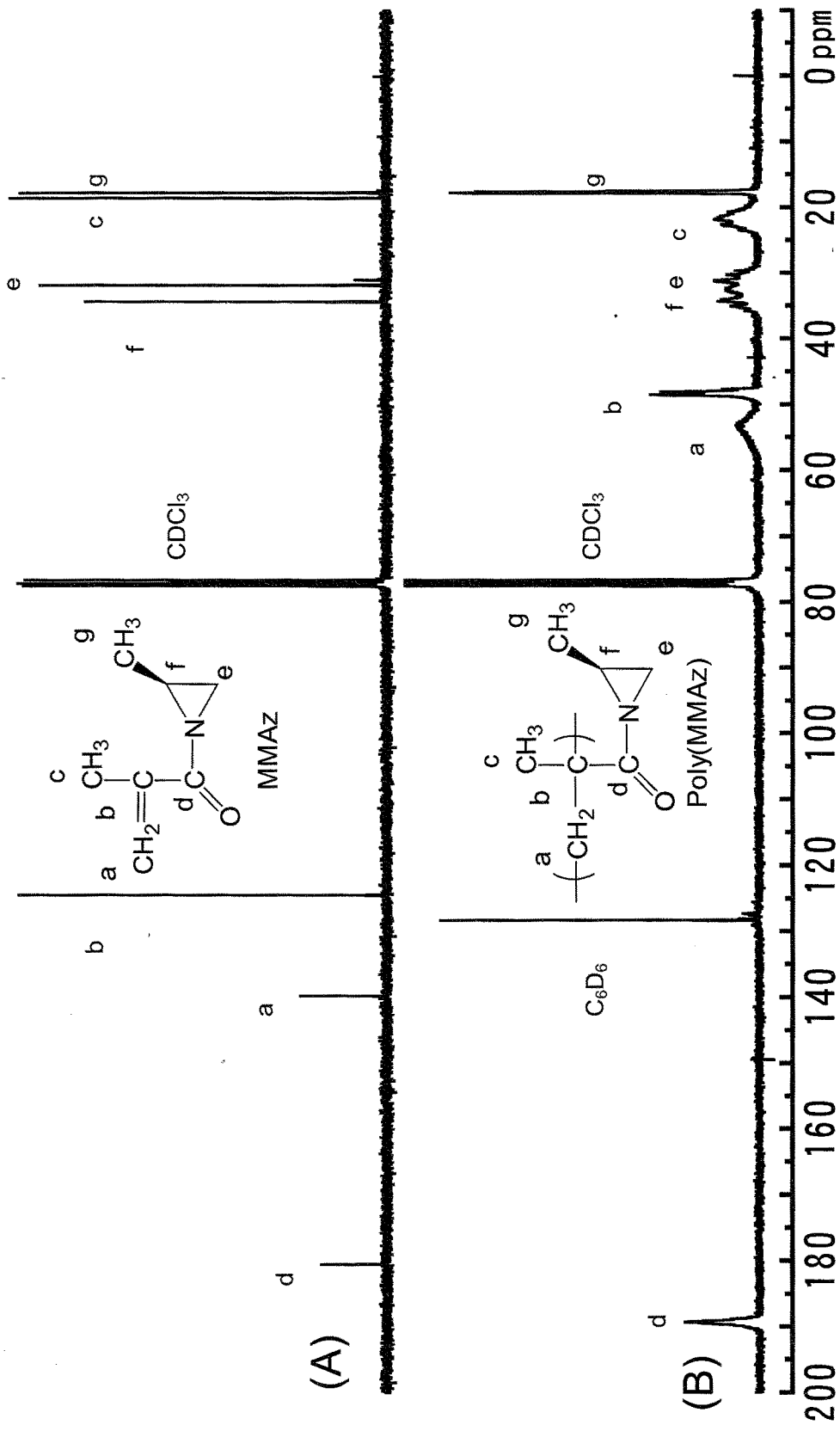


Figure 2-4-2. ^{13}C NMR Spectra of MMAZ (A) and Poly(MMAZ) (B).

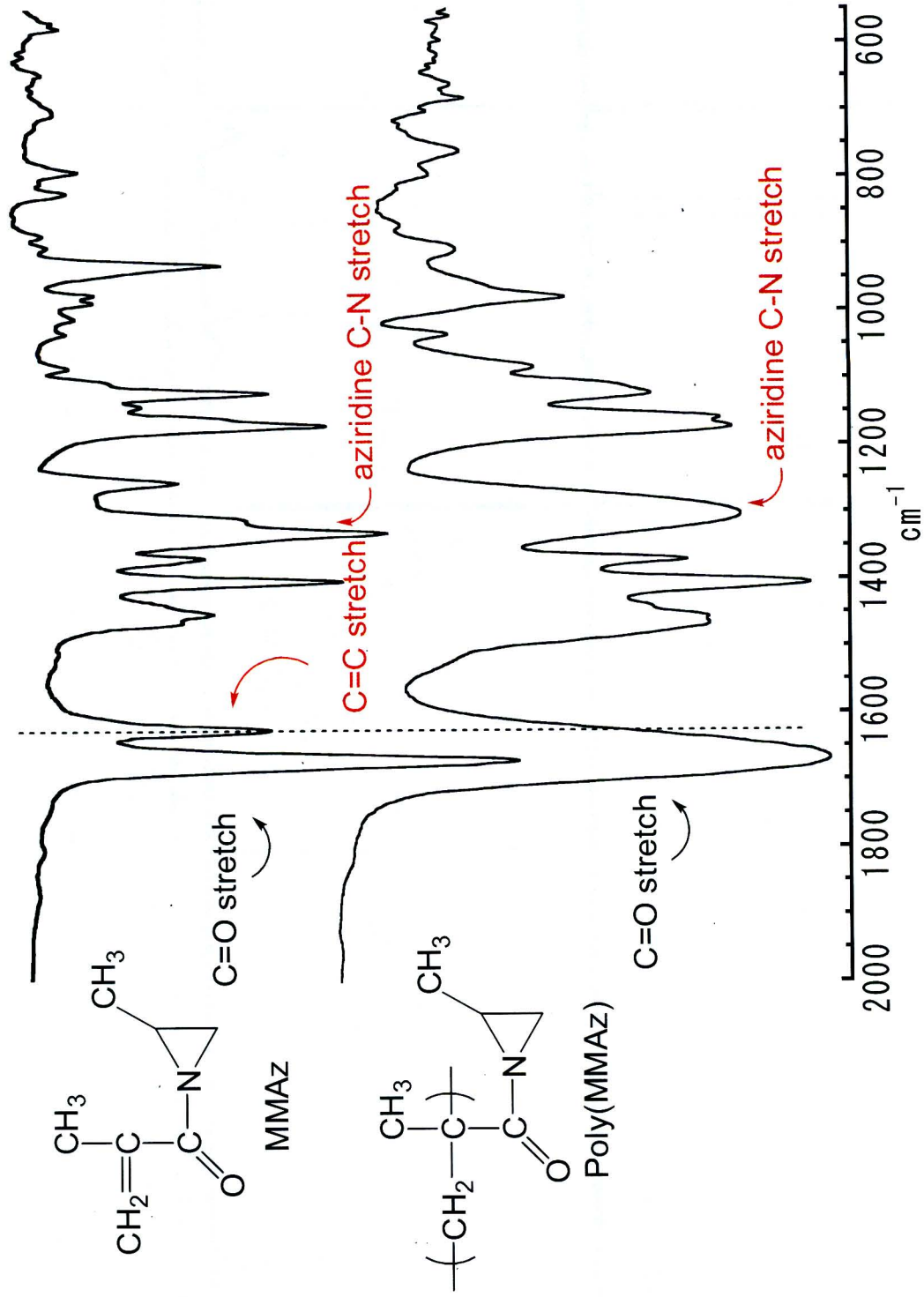


Figure 2-4-3. IR Spectra of MMAZ and Poly(MMAZ).

Table 2-2. Anionic Polymerization of MMAZ with DMPLI^{a)} in THF

Run	initiator mmol	additive mmol	MMAZ mmol	temp. °C	time h	conversion %	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{e)}
							calcd. ^{b)}	obsd. ^{c)}	
17	0.152	-	7.91	-78	15	90	6.1	7.0	1.14
12	0.138	LiCl, 0.588	6.50	-78	2	52	3.1	2.6	1.09
13	0.138	LiCl, 0.531	6.52	-78	72	100	6.1	7.2	1.05
14	0.0529	LiCl, 0.539	6.70	-78	72	90	14	10	1.04
23	0.0789	Et ₂ Zn, 0.907	7.39	-78	70	100	12	15	1.08
74	0.126	LiCl, 0.558	14.0	-40	2.5	100	14	15	1.03
69	0.152	LiCl, 0.635	6.91	-40	3.5	100	5.9	6.8	7.3
68	0.112	LiCl, 0.480	7.73	-40	4.5	100	8.9	10	9.6
72	0.0519	LiCl, 0.241	8.46	-40	17	100	21	25	25
22	0.0578	LiCl, 0.281	12.2	-40	15	100	27	31	35
34	0.0253	LiCl, 0.132	9.48	-40	24	100	47	50	60
25	0.0689	LiCl, 0.297	7.96	0	15 min	100	15	16	1.05
18	0.0605	LiCl, 0.326	7.68	0	2	100	16	17	1.10

a) 1.5-2.5 fold 1,1-diphenylethylene was added to *s*-BuLi.

b) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment

c) M_n (osbd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

d) M_n (RALLS) was obtained by RALLS-GPC using THF as an eluent at 30 °C.

e) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in THF solution.

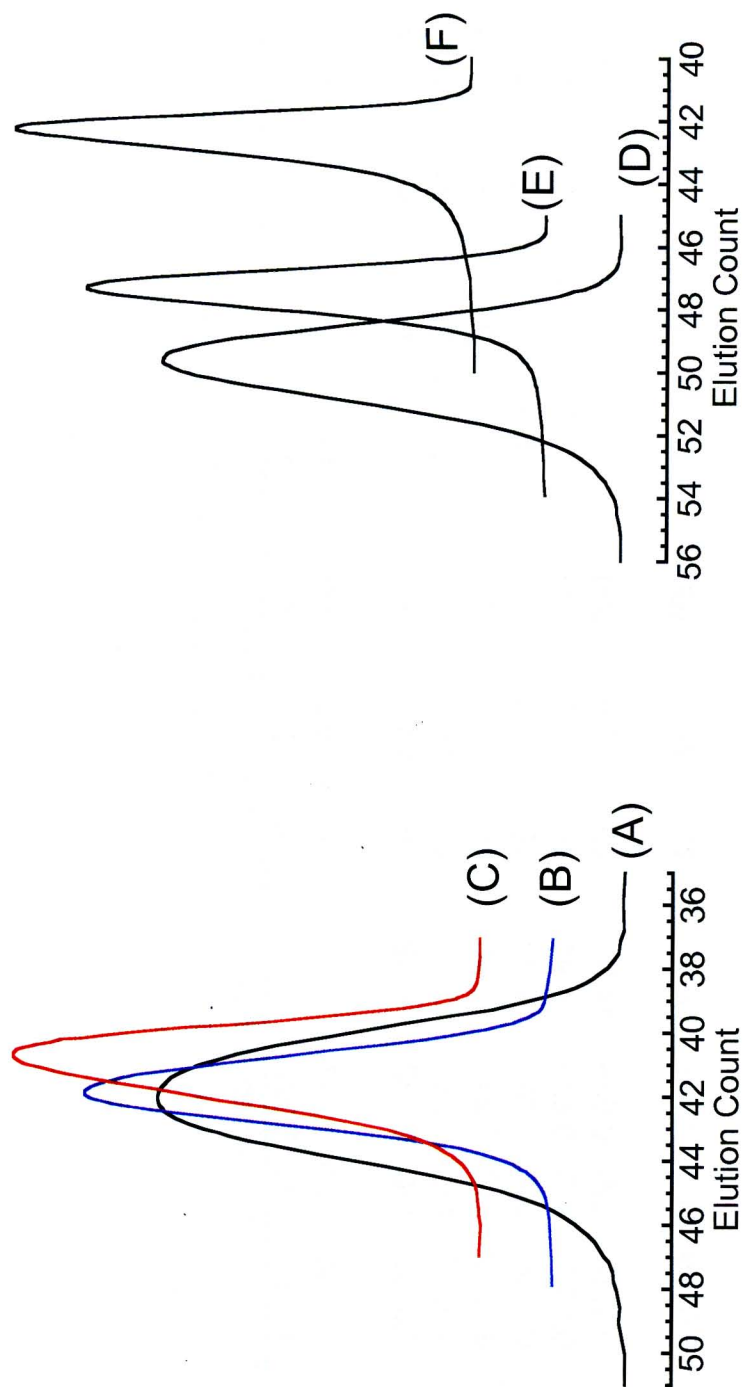


Figure 2-4-4. GPC Curves of Poly(MMAz).

- (A) TS-17 (DMPLi, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 7,000$, $M_w/M_n = 1.14$.
 (B) TS-69 (DMPLi/LiCl, -40 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 6,800$, $M_w/M_n = 1.05$.
 (C) TS-13 (DMPLi/LiCl, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 7,200$, $M_w/M_n = 1.05$.
 (D) TS-23 (DMPLi/Et₂Zn, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 15,000$, $M_w/M_n = 1.08$.
 (E) TS-72 (DMPLi/LiCl, -40 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 25,000$, $M_w/M_n = 1.03$.
 (F) TS-34 (DMPLi/LiCl, -40 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 50,000$, $M_w/M_n = 1.09$.

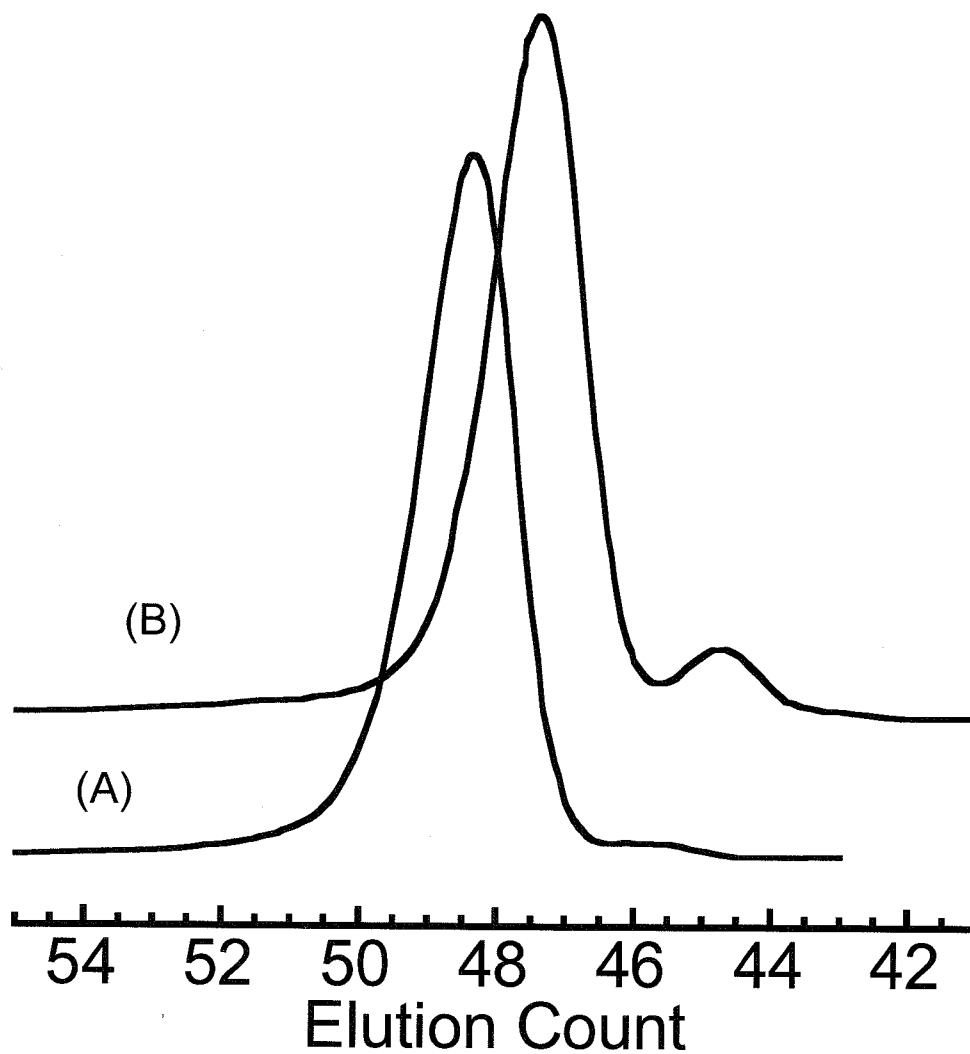


Figure 2-4-5. GPC Curves of Poly(MMAz) obtained with DMPLi/LiCl at 0 °C.

(A) Polymerization Time = 15 min., TS-25 $M_n(\text{obsd.}) = 16,000$, $M_w/M_n = 1.05$.

(B) Polymerization Time = 2 h, TS-18 $M_n(\text{obsd.}) = 17,000$, $M_w/M_n = 1.10$.

Table 2-3. Anionic Polymerization of MMAz in THF at -78 °C

Run	initiator	Et ₂ Zn	MMAz	time	conversion	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
TS-	mmol	mmol	mmol	h	%	calcd. ^{a)}	obsd. ^{b)}
21	Ph ₂ CHK, 0.0618	-	7.21	15	100	15	16
15	Ph ₂ CHK, 0.0612	0.816	6.81	2	84	12	1.5
35	Ph ₂ CHK, 0.0468	0.573	6.09	72	82	13	6.2
91	Ph ₂ CHNa, 0.0933	-	5.69	75	100	7.8	9.9
32 ^{d)}	AIBN, 0.479	-	4.80	9	77	-	2.8 ^{c)}

a) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

b) M_n (osbd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in THF solution.

d) Radical polymerization of MMAz was carried out in toluene at 70 °C.

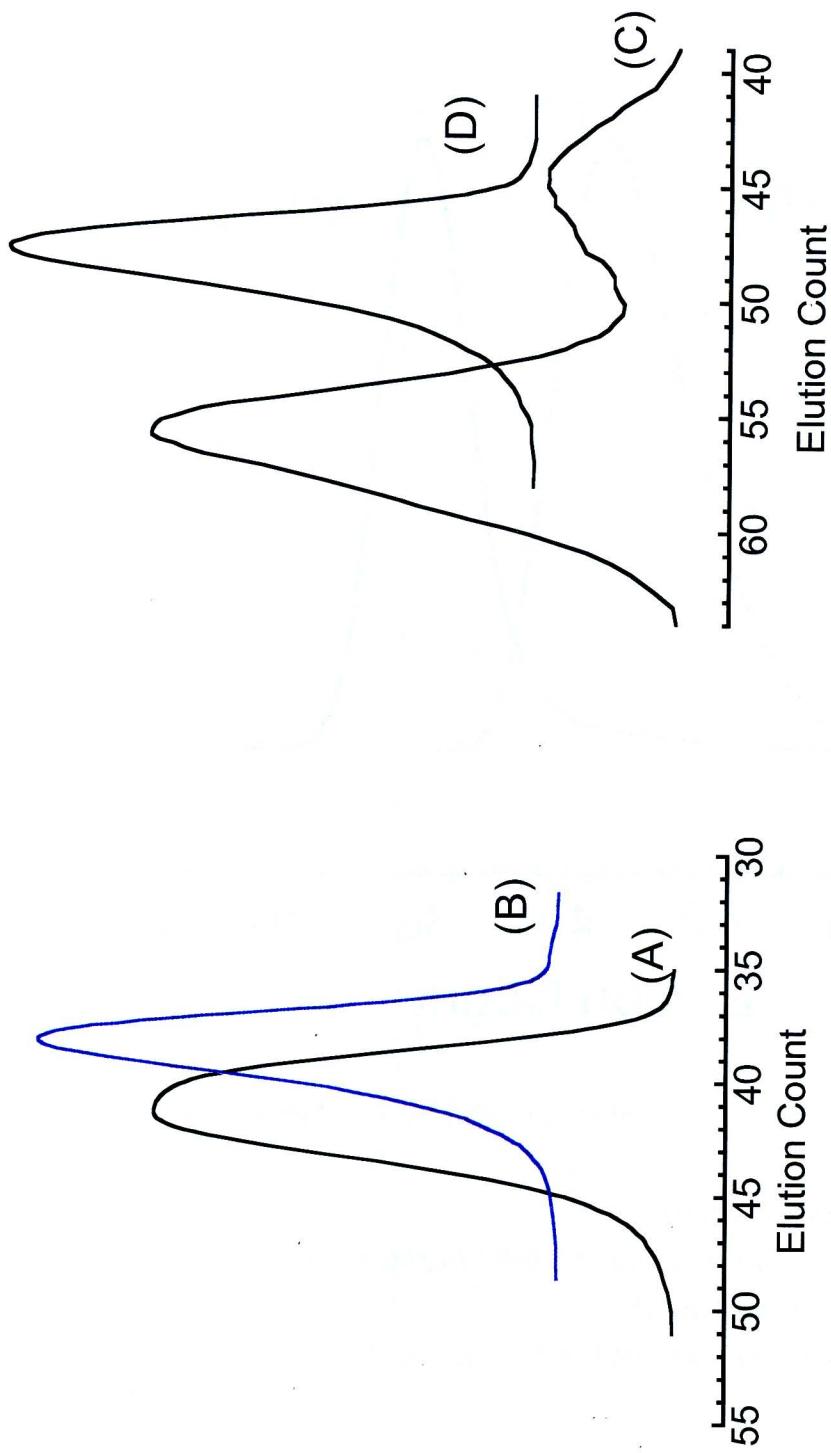


Figure 2-4-6. GPC Curves of Poly(MMAz).

- (A) TS-35 (Ph₂CHK/Et₂Zn) $M_n(\text{obsd.}) = 6,200$, $M_w/M_n = 1.29$.
- (B) TS-69 (Ph₂CHNa) $M_n(\text{obsd.}) = 9,900$, $M_w/M_n = 1.06$.
- (C) TS-32 (AIBN) $M_n(\text{GPC}) = 2,800$, $M_w/M_n = 3.98$.
- (D) TS-21 (Ph₂CHK) $M_n(\text{obsd.}) = 16,000$, $M_w/M_n = 1.20$.

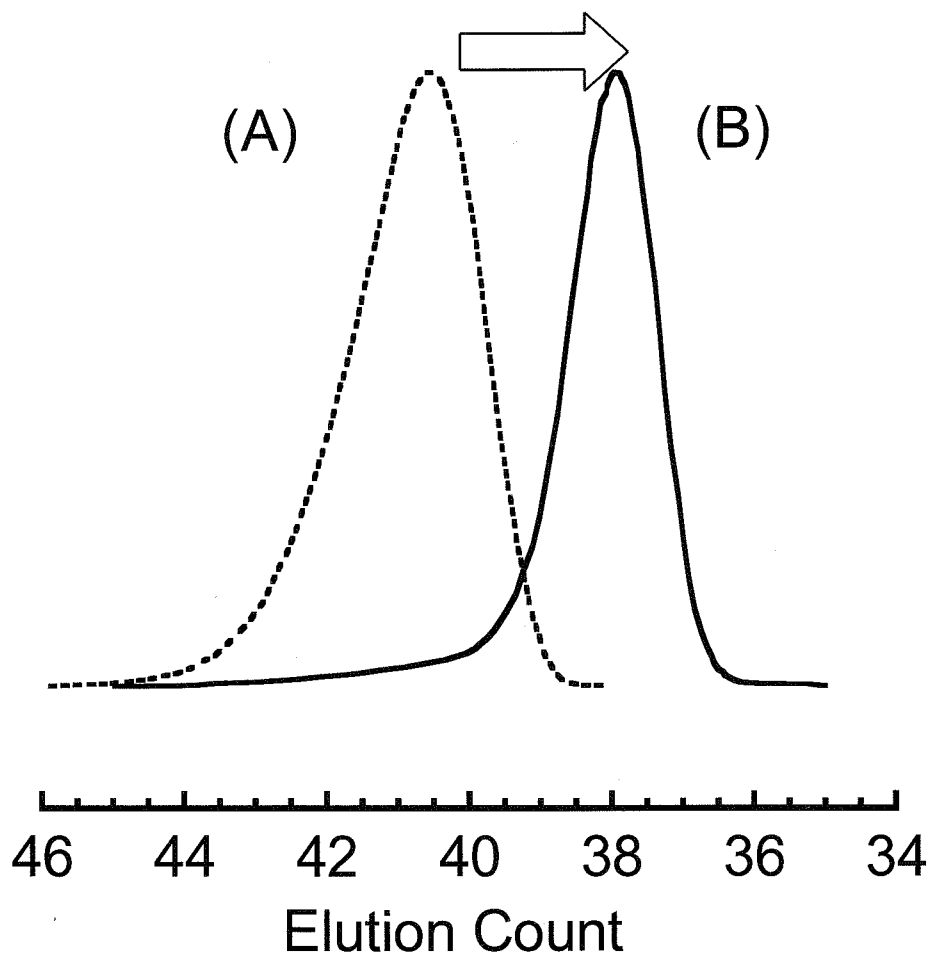


Figure 2-4-7. GPC Curves of Prepoly(MMAz) and Postpoly(MMAz).

(A) TS-73pre (prepolymer)

M_n calcd. = 7,300, M_n obsd. = 8,600, $M_w/M_n = 1.06$.

(B) TS-73post (postpolymer)

M_n calcd. = 14,000, M_n obsd. = 15,000, $M_w/M_n = 1.05$.

Table 2-4. Postpolymerization of MMAz in THF at -40 °C^{a)}

Run	initiator	LiCl	MMAz	time	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{e)}
					mmol	h	
73pre	DMPLi ^{b)}	0.419	5.24	3.5	7.3	8.6	1.06
73post	73pre, 0.0776	-	4.36	3.5	14	15	1.05

a) Polymer yields were quantitative in all cases.

b) 0.166 mmol of 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

c) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

d) M_n (osbd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

e) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in THF solution.

Table 2-5. Anionic Polymerization of MMAZ with DMPLI^{a)} at -40 °C in THF

Run	initiator	LiCl	MMAZ	time	conversion ^{b)}	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{e)}
TS-	mmol	mmol	mmol	min	%	calcd. ^{c)}	obsd. ^{d)}	
74	0.126	0.558	14.0			14		
74-1			2.42	6.5	47	6.5	6.6	1.07
74-2			2.00	20	65	9.0	9.5	1.06
74-3			2.32	50	88	12	13	1.03
74-4			2.36	90	98	14	14	1.03
74-5			2.50	150	100	14	15	1.02
74-6			2.38	210	100	14	15	1.03

a) 0.195 mmol of 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

b) Conversions were obtained from the GC analysis of residual monomer.

c) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

d) M_n (osbd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

e) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in THF solution.

Table 2-6. Anionic Polymerization of MMAZ with DMPLI^{a)} at -50 °C in THF

Run	initiator	LiCl	MMAZ	time	conversion ^{b)}	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{e)}
TS-	mmol	mmol	mmol	min	%	calcd. ^{c)}	obsd. ^{d)}	
92	0.114	0.557	13.9			15		
92-1			2.34	6	21	3.4	5.3	1.10
92-2			2.02	29	41	6.5	7.5	1.07
92-3			2.10	62	62	9.7	10	1.06
92-4			2.24	125	80	12	12	1.05
92-5			2.56	210	91	14	14	1.03
92-6			2.61	300	96	15	15	1.03

a) 0.177 mmol of 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

Table 2-7. Anionic Polymerization of MMAZ with DMPLi^{a)} at -55 °C in THF

Run	initiator	LiCl	MMAZ	time	conversion. ^{b)}	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n ^{e)}
TS-	mmol	mmol	mmol	min	%	calcd. ^{c)} obsd. ^{d)}	
105	0.123	0.575	14.6			15	
105-1			2.77	10	19	2.8	1.5
105-2			1.81	60	42	6.5	7.4
105-3			2.34	120	59	8.9	10
105-4			2.70	300	88	13	14
105-5			2.76	600	99	15	16
105-6			2.22	1200	100	15	16

a) 0.189 mmol of 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

Table 2-8. Anionic Polymerization of MMAZ with DMPLi^{a)} at -60 °C in THF

Run	initiator	LiCl	MMAZ	time	conversion. ^{b)}	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n ^{e)}
TS-	mmol	mmol	mmol	min	%	calcd. ^{c)} obsd. ^{d)}	
106	0.118	0.531	14.0			15	
106-2			2.49	30	17	2.7	2.1
106-2			2.02	150	53	8.1	8.9
106-3			2.32	300	71	11	12
106-4			2.14	600	92	14	14
106-5			2.58	1200	100	15	15
106-6			2.46	1620	100	15	15

a) 0.171 mmol of 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

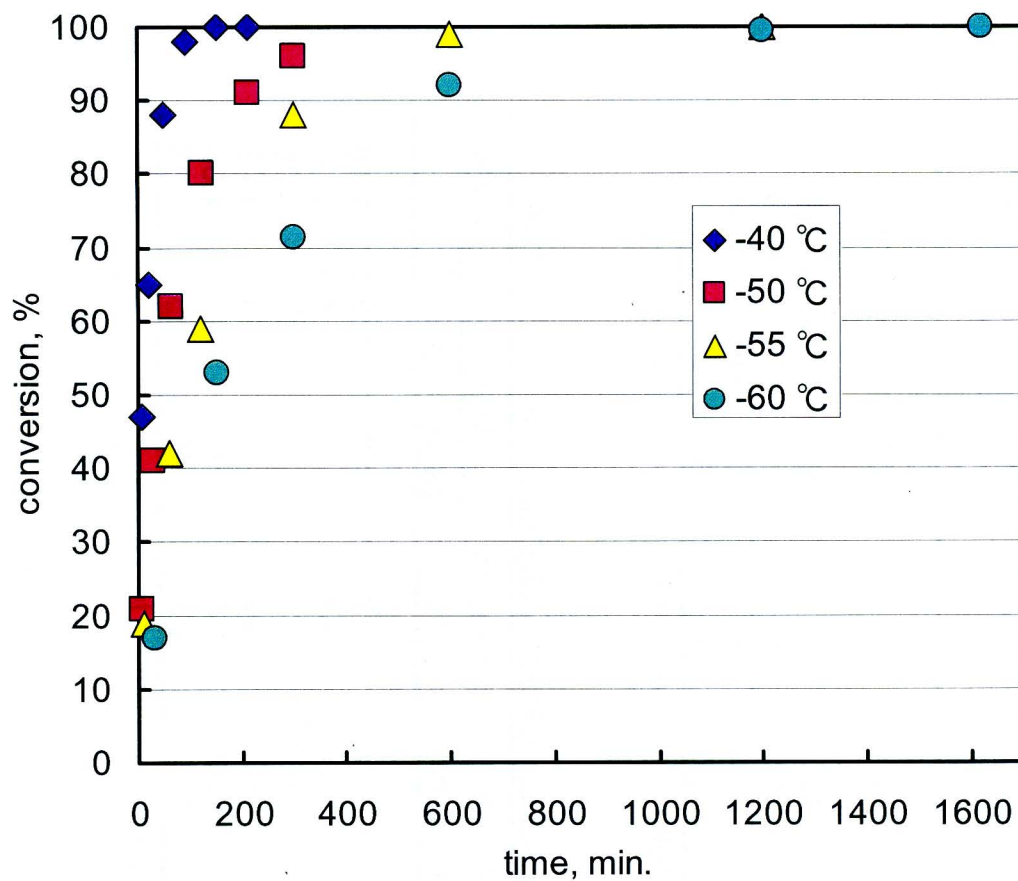


Figure 2-4-8. Conversion of Polymerization of MMAz with DMPLi / LiCl in THF at various temperature.

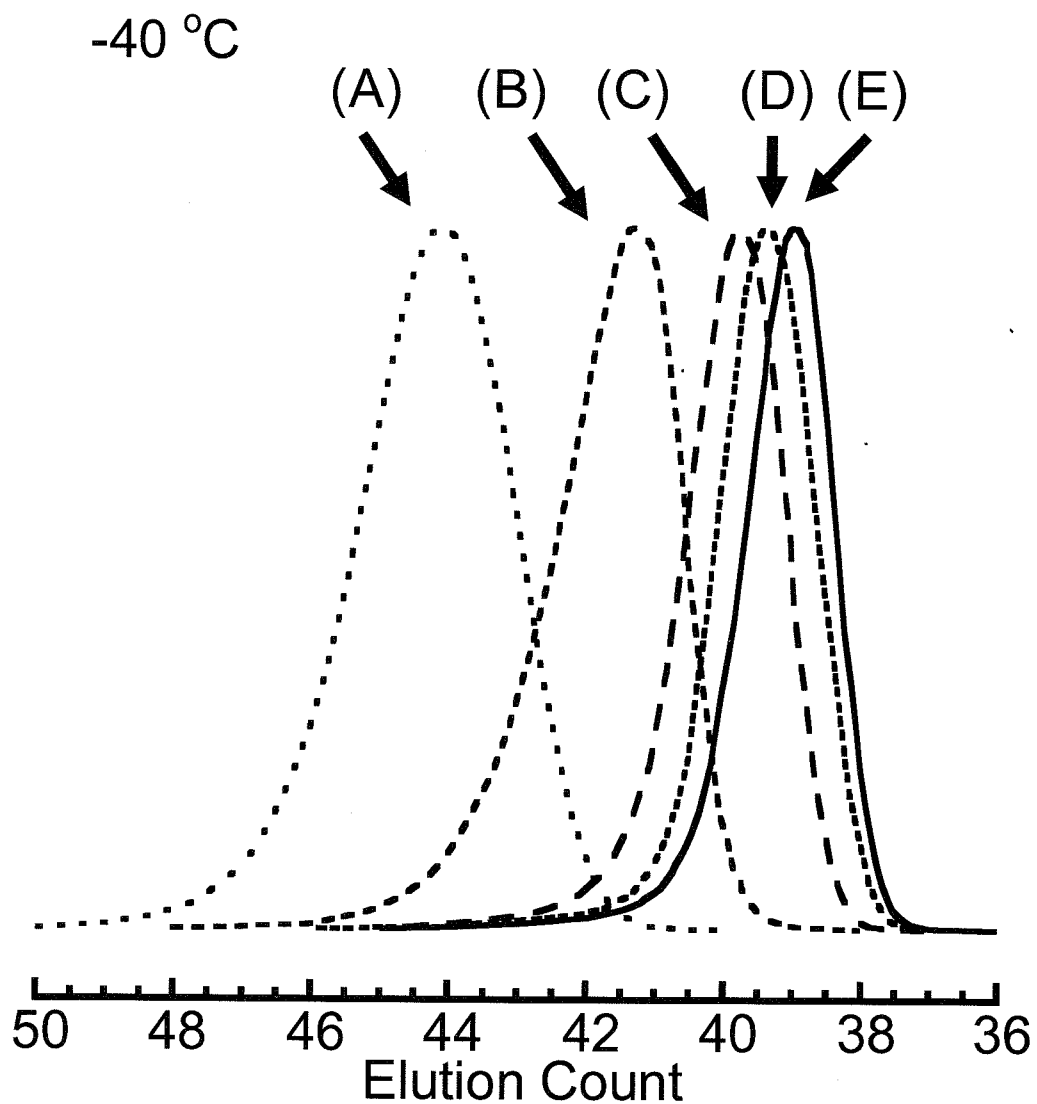


Figure 2-4-9. GPC curves of a series of poly(MMAz)s obtained with DMPLi and 4.4-fold LiCl in THF at -40 °C.

- (A) after 6.5 min, 47% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 6,600$, $M_w/M_n = 1.07$.
 (B) after 20 min, 65% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 9,500$, $M_w/M_n = 1.06$.
 (C) after 50 min, 88% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 13,000$, $M_w/M_n = 1.03$.
 (D) after 90 min, 98% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 14,000$, $M_w/M_n = 1.03$.
 (E) after 150 min, 100% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 15,000$, $M_w/M_n = 1.02$.

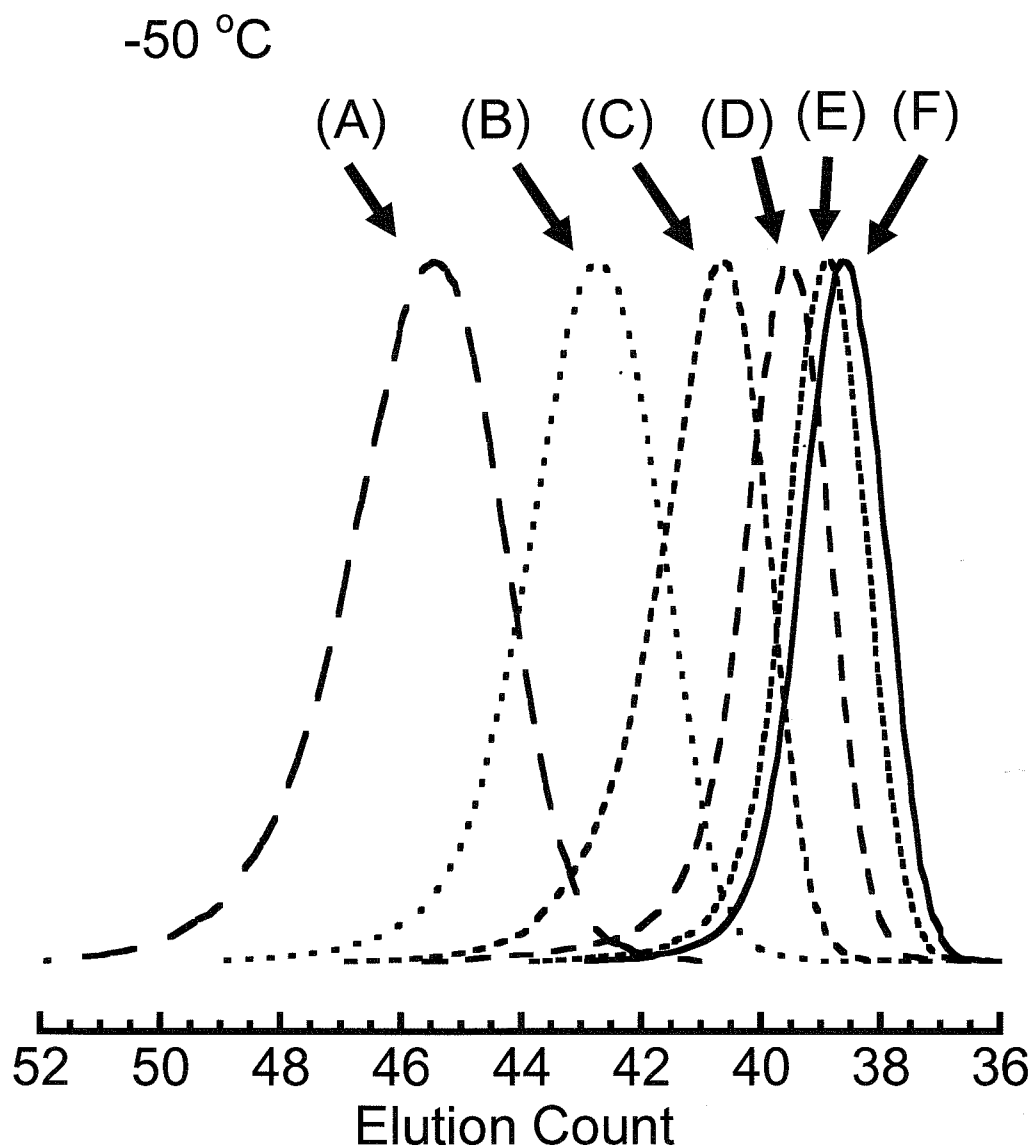


Figure 2-4-10. GPC curves of a series of poly(MMAz)s obtained with DMPLi and 4.9-fold LiCl in THF at -50 °C.

- (A) after 6 min, 21% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 5,300$, $M_w/M_n = 1.10$.
- (B) after 29 min, 41% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 7,500$, $M_w/M_n = 1.07$.
- (C) after 62 min, 62% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 10,000$, $M_w/M_n = 1.06$.
- (D) after 125 min, 80% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 12,000$, $M_w/M_n = 1.05$.
- (E) after 210 min, 91% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 14,000$, $M_w/M_n = 1.03$.
- (F) after 300 min, 96% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 15,000$, $M_w/M_n = 1.03$.

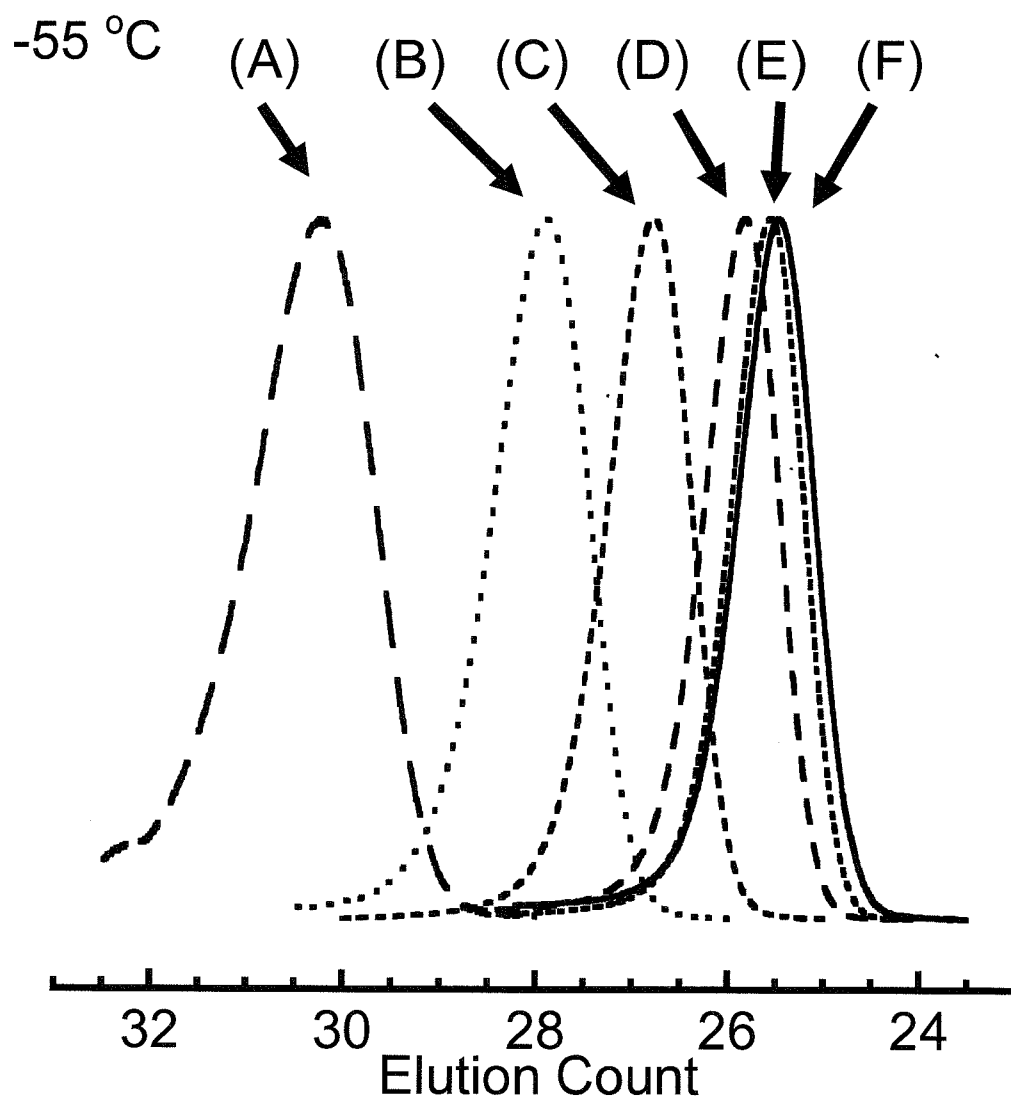


Figure 2-4-10. GPC curves of a series of poly(MMAz)s obtained with DMPLi and 4.7-fold LiCl in THF at -55 °C.

- (A) after 10 min, 19% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 1,500$, $M_w/M_n = 1.09$.
- (B) after 60 min, 42% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 7,400$, $M_w/M_n = 1.07$.
- (C) after 120 min, 59% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 10,000$, $M_w/M_n = 1.06$.
- (D) after 300 min, 88% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 14,000$, $M_w/M_n = 1.04$.
- (E) after 600 min, 99% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 16,000$, $M_w/M_n = 1.04$.
- (F) after 1200 min, 100% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 16,000$, $M_w/M_n = 1.05$.

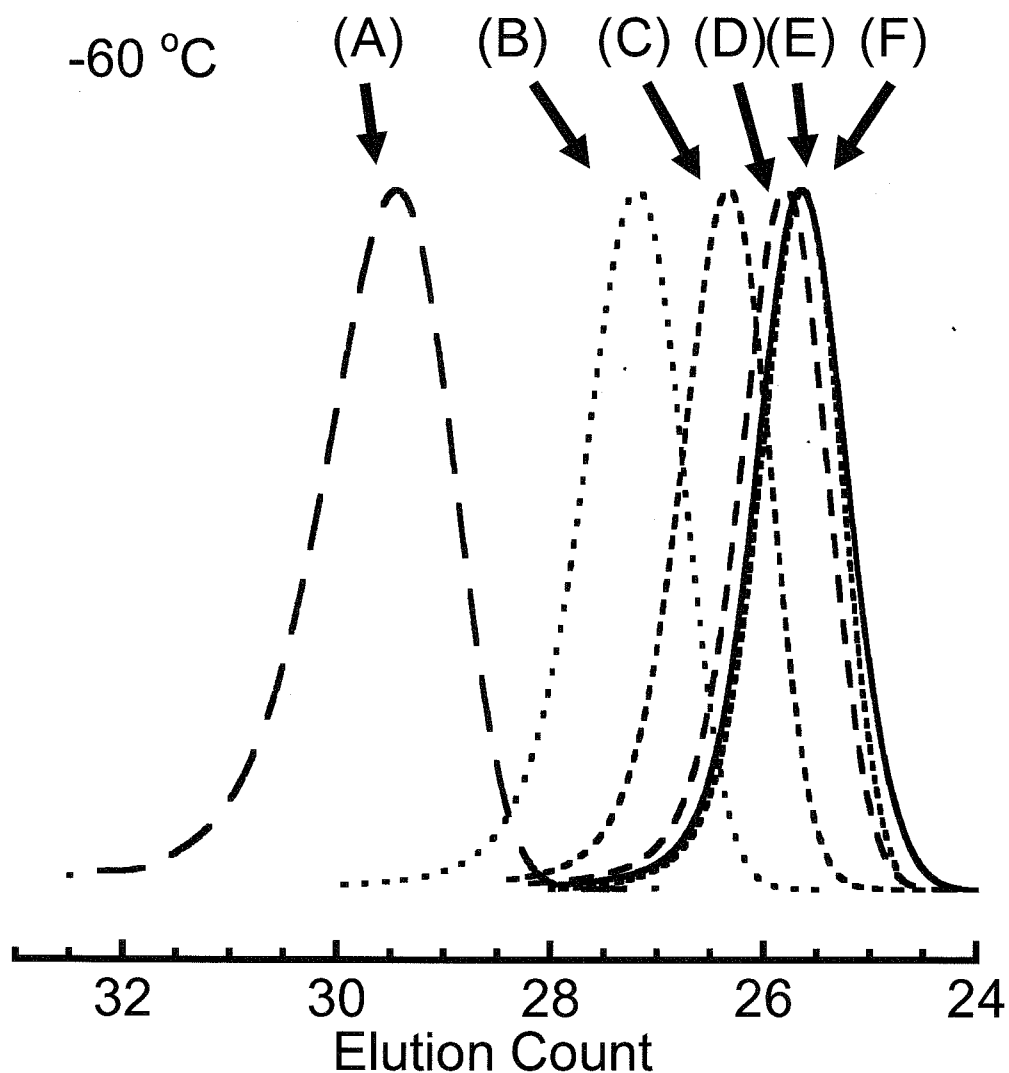


Figure 2-4-11. GPC curves of a series of poly(MMAz)s obtained with DMPLi and 4.5-fold LiCl in THF at -60 °C.

- (A) after 30 min, 17% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 2,100$, $M_w/M_n = 1.08$.
 (B) after 150 min, 53% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 8,900$, $M_w/M_n = 1.06$.
 (C) after 300 min, 71% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 12,000$, $M_w/M_n = 1.05$.
 (D) after 600 min, 92% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 14,000$, $M_w/M_n = 1.05$.
 (E) after 1200 min, 100% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 15,000$, $M_w/M_n = 1.04$.
 (F) after 1620 min, 100% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 15,000$, $M_w/M_n = 1.05$.

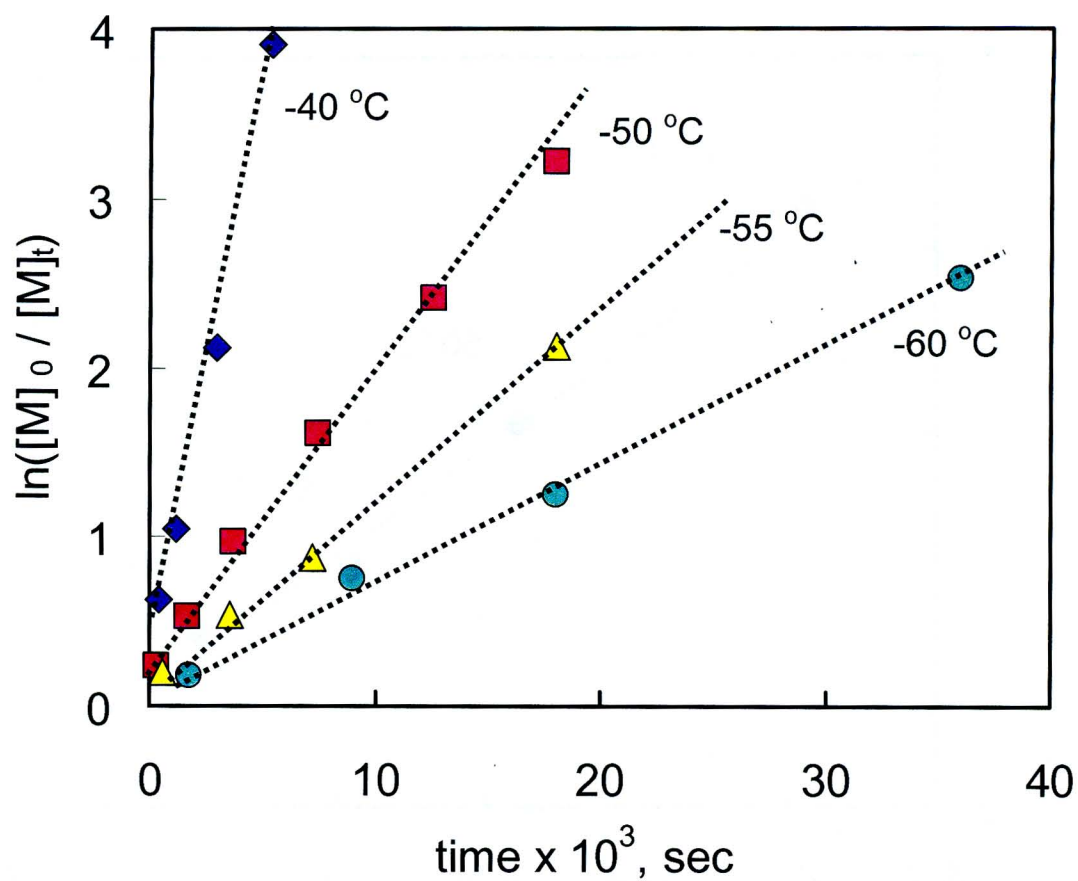


Figure 2-4-12. First-order polts for the polymerization of MMAz at $[M]_0 = 0.47\text{-}0.49\text{ M}$ and $[I]_0 = .3.8\text{-}4.2 \times 10^{-3}\text{ M}$.

Table 2-9. Rate Constants of Anionic Polymerization of MMAz ^{a)}	
temperature, °C	$k_p, \text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
-40	0.165
-50	0.0522
-55	0.0246
-60	0.0169

a) in THF in the presence of 4.4-4.9-fold of LiCl.

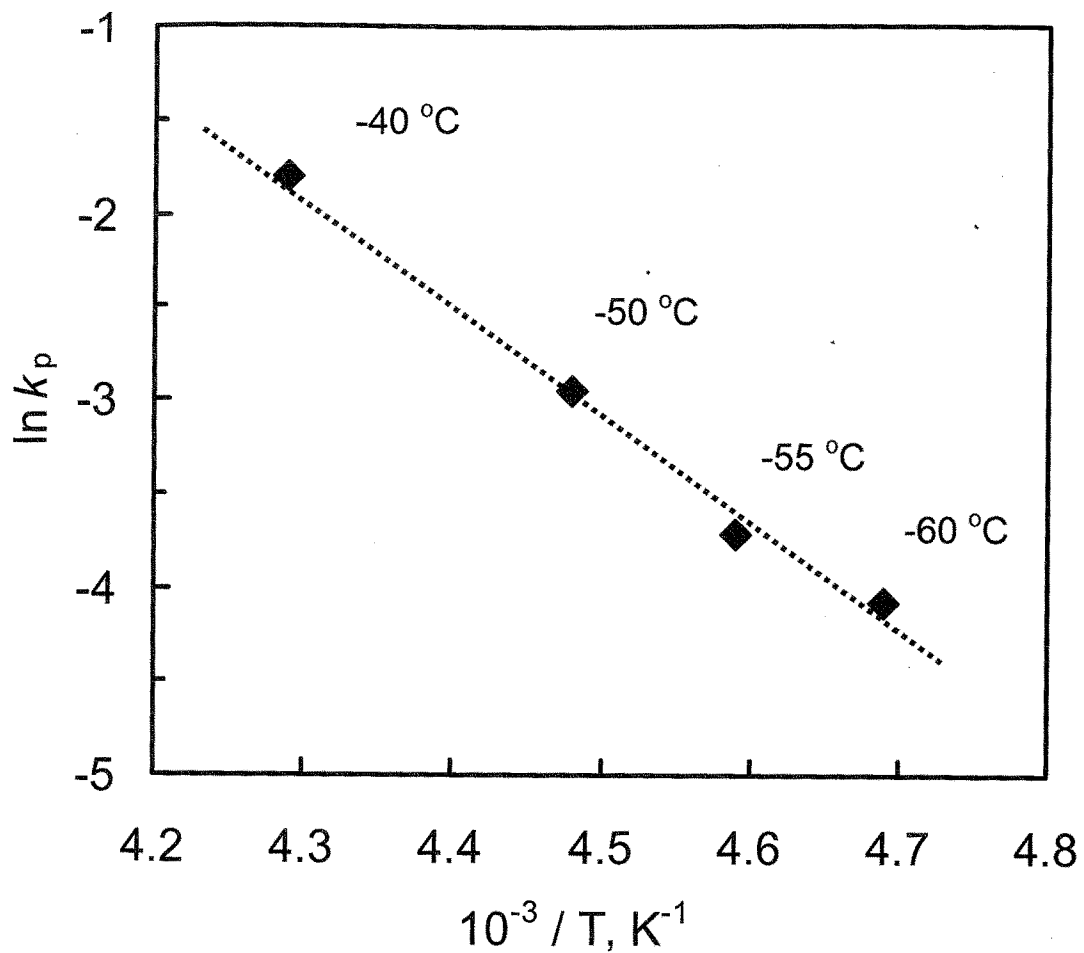


Figure 2-4-13. Arrhenius plots of k_p for the polymerization of MMAz with DMPLi and 4.4-4.9-fold LiCl on THF.

2-5 *N,N*-アクリロイル-2-メチルアジリジン(AMAz)の重合

本研究室ではこれまでに一連の *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類のアニオン重合を行っており、分子量、分子量分布の規制に加えて、立体規則性が制御されたポリマーが得られている。その *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類の中には5員環構造を持つ、*N*-アクリロイルピロリジン、6員環構造を持つ *N*-アクリロイルピペリジンも含まれているが、3員環、4員環構造を持つモノマーの重合は試みられておらず、その重合挙動には興味を持たれる。前節までに報告したように、ひずみの高い3員環のアジリジン環をアミド構造に持つ MMAz は *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類でありながら明確な正の重合性を示した。このようにアジリジン環はモノマーの重合性を著しく変化させる要因となることは明らかであるため、本節では、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の MMAz のみならず、対応するアクリルアミド誘導体である AMAz の重合性も検討した。なお、AMAz との重合性の比較のため、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類の代表として、*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMA)の過去の重合例を併せて報告する。

2-5-1 *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMA)のアニオン重合

まず、*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMA)のアニオン重合について、小林(真)および、小林(元)により報告されていた結果を Table 2-10 にまとめた。開始剤には、*s*-BuLi、または Ph₂CHK と、1,1-ビス[(4-トリメチルシリル)フェニル]エチレンとの付加体を用いているが、反応性の面では、本章で用いてきた DMPLi、Ph₂CHK とほぼ同じであると捉えてよい。添加剤には LiCl、Et₂Zn を用いている。重合はすべて THF 中で行っている。

Li⁺系開始剤を直接用いて -78 °C にて DMA の重合を行った場合(MO-25)、1 時間以内に重合が完結しており、設計分子量と実測分子量はよく一致しているが、得られたポリマーの分子量分布は非常に広がった ($M_w/M_n = 2.58$)。重合系に LiCl を添加すると分子量分布はさらに広がった ($M_w/M_n = 6.17$)。一方、添加剤に Et₂Zn を用いた場合、重合は1時間ではほぼ定量的に進行し、設計通りの分子量と非常に狭い分子量分布を持つポリマーが得られた。

K⁺系開始剤に添加剤を用いずに DMA の重合を行った場合(MAMO-44)、Li⁺系の重合と同様に生成ポリマーの分子量分布は広がったが ($M_w/M_n = 2.85$)、Et₂Zn を添加した系では分子量分布は劇的に狭くなった ($M_w/M_n = 1.07$, MO-18)。また、この開始剤系では 0 °C という温和な条件においても重合の制御が可能であった ($M_w/M_n = 1.07$, OS-21)。

2-5-2 Li⁺系開始剤によるアニオン重合

2-4-1 節と同様に開始剤に 1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium (DMPLi)を、添加剤には LiCl、Et₂Zn を用いて所定の温度にて AMAz のアニオン重合を行った。重合の停止も同様に -78 °C、高真空下にてアンプルでイソプロパノールを加えることで行った。ポリマーの精製は重合溶液を 0 °C に冷却した大量のヘキサンに注ぐことで行い、その後、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行った。

重合反応前後の ¹H NMR、¹³C NMR および IR スペクトルをそれぞれ Figure 2-5-1、2-5-2、2-5-3 に示す。重合反応後の ¹H NMR を見ると、モノマーのビニル基に起因する 5.80、6.29、6.38 ppm のシグナルが完全に消失していることが確認できる。一方で、アジリジン環に起因するシグナルはブロードなシグナルとなって残存しているのがわかる。また、ポリマー主鎖のメチレンおよびメチンのシグナルが、それぞれ 1.5-1.9 ppm、2.2-2.5 ppm に新たに出現した。¹³C NMR から同様にモノマーのビニル基炭素に起因するシグナルの消失 (129.0 ppm、131.6 ppm)、アジリジン環のシグナルの残存、主鎖のメチレン炭素、メチン炭素に起因する新たなシグナルの出現 (それぞれ 36.0 ppm、43.0 ppm) が確認された。さらに、IR スペクトルでも、ビニル基の C=C 伸縮振動の吸収の消失 (1615 cm⁻¹)、アジリジン環の C-N 伸縮振動の残存が確認されており、AMAz のアニオン重合では、選択的なビニル重合が進行し、poly(AMAz) が得られていることが確かめられた。

重合結果を Table 2-11 に示す。GPC カーブを Figure 2-5-4 に示す。DMPLi を直接 AMAz の重合に用いた場合 (TS-39)、重合は -78 °C にて 5 分以内に完結し、定量的にポリマーが得られた。しかし、生成ポリマーの GPC カーブは 2 峰性となり、重合中の副反応が示唆された。添加剤として LiCl を開始剤の 4.3-22 倍当量重合系に加えた場合、重合は 2 時間以内には完結し、生成ポリマーの GPC カーブは単峰性となった。さらに、分子量分布はいずれの場合も $M_w/M_n < 1.2$ となり、非常に狭くなった。また、設計分子量と ¹H NMR から求めた実測分子量は良い一致を示した。ただし、同様の重合条件で MMAz は生成ポリマーの分子量分布が $M_w/M_n < 1.1$ となるのに対し、AMAz では M_w/M_n が 1.1 を下回る分子量分布を持つポリマーは得られなかった。これは重合速度が予想以上に速いことが原因と推測し、より狭い分子量分布を持つ poly(AMAz) を得ることを目的に、重合温度を -95 °C とより低温に設定した (TS-59)。重合は 3 時間以内に完結しており、実測分子量はこれまでと同様に設計分子量とよく一致していたが、分子量分布は $M_w/M_n = 1.14$ と特に変化は無かった。次に、添加剤に Et₂Zn を用いて重合を行った。Et₂Zn を開始剤の 11.4 倍当量用いて行った重合 (TS-11) では、生成ポリマーの GPC カーブは二峰性で広がった。詳しくは第 3 章の 3-5 節で述べるが、*N*-アクリロイルアジリジンのアニオン重合では、Et₂Zn の添加量をモノマーの約 0.3 倍 (実質、開始剤に対して 10~15 倍という通常の添加量よりさらに過剰) 添加すると、得られるポリマーの分子量分布が極端に狭くなるという結果が得られている。そこで、AMAz のアニオン重合に対しても同様に Et₂Zn の添加量をモノマーの 0.33 倍として

重合を行った(TS-130)。しかし、Et₂Zn を過剰に用いた効果は認められず、TS-11 と類似して GPC カーブは二峰性で広がった。

2-5-3 K⁺系開始剤によるアニオン重合、およびラジカル重合

2-4-2 節と同様に、開始剤には Ph₂CHK、添加剤に Et₂Zn を用いて AMAz のアニオン重合を所定の温度(-78 °C、-95 °C、0 °C)で行った。重合結果を Table 2-12 に GPC カーブを Figure 2-5-5 に示す。

Ph₂CHK を用いて、添加剤無し、-78 °C で AMAz の重合を行ったところ(TS-10)、1 時間以内に重合は完結しており、定量的にポリマーが得られた。生成ポリマーの GPC カーブは単峰性であり、分子量分布($M_w/M_n = 1.40$)は比較的狭かった。次に Et₂Zn を重合系に添加したところ、生成ポリマーの分子量分布はより狭くなり、分子量分布(M_w/M_n)は 1.2 前後の値を示した。一方、重合の定量的な完結には 24 時間を要し、重合速度の低下が認められた。-78 °C、Et₂Zn を添加した重合系において AMAz は分子量分布の狭い($M_w/M_n \approx 1.2$)ポリマーを与えることが明らかとなったが、同じ *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類である DMA が同様の条件下で分子量分布が $M_w/M_n < 1.1$ であるポリマーを与えるのと比べると、分子量分布は若干広いといえる。そこで、前 2-5-2 節でも述べたように、Et₂Zn の添加量をモノマーの約 0.3 倍当量と過剰に用いて重合を行った(TS-133)。3 時間の重合後、モノマーの転化率は 77%にとどまり、TS-08 や TS-55 と比べ重合速度の低下が確認された。生成ポリマーの分子量は設計値と実測値でよい一致を示したものの、分子量分布は $M_w/M_n = 1.17$ であり、Et₂Zn を過剰に用いたことによる目立った効果は認められなかった。次に、-78 °C より低温の -95 °C にて重合を行ったが(TS-57)、生成ポリマーの分子量分布は $M_w/M_n = 1.26$ であり、特に変化は見られなかった。また、DMA が同様の開始剤系で、0 °C においても重合の制御が可能であったことから、AMAz においても、0 °C で重合を行った(TS-140)。得られたポリマーの GPC カーブは単峰性ではあったものの、分子量分布は $M_w/M_n = 1.64$ と広がりを見せた。

次に AMAz のラジカル重合を試みた。重合は窒素雰囲気下、10 mol% の AIBN を開始剤にトルエン中で行った。ポリマーの精製、解析はアニオン重合の場合と同様の手法を用いて行った。なお、実測分子量は THF-GPC 測定で算出した値をもちい、標準サンプルとしてポリスチレンを用いた。70 °C で 6.5 時間の重合後、AMAz は定量的に消費されていた。NMR や IR 測定からは、AMAz のビニル基に起因するシグナル、吸収の消失が確認され、NMR 測定では、主鎖のシグナルが出現していた。アジリジン環はアニオン重合と同様に、

重合後も保持されており、AMAz はラジカル重合においても選択的にビニル重合が進行することが確かめられた。なお、GPC カーブは 2 峰性を示しており、分子量分布は $M_w/M_n = 1.51$ と広がった。

ここで 2-5-2 節および、2-5-3 節における AMAz の重合結果をまとめる。Li⁺系開始剤を用いた AMAz のアニオン重合は、添加剤に LiCl を用いた場合のみ、重合の制御が可能であり、Et₂Zn には添加効果は認められなかった。これらの重合結果は、2-5-1 で述べた DMA の重合結果とは大きく異なっている。DMA の場合、Et₂Zn を添加すると生成ポリマーの分子量分布は劇的に狭くなるが、一方、LiCl を添加した場合、分子量分布はより広がってしまっている。AMAz と DMA の間のこのような重合結果の違いが生じる原因は、現在のところ正確にはわからないが、AMAz に含まれるアジリジン部位が影響を及ぼしていると推測される。一方、K⁺系開始剤を用いた AMAz のアニオン重合では、DMA の重合と類似した傾向を示し、Et₂Zn を添加すると、重合速度の低下が見られ、分子量分布の狭いポリマーが得られた。しかし、細かい点ではあるが、生成ポリマーの分子量分布は、poly(DMA)が $M_w/M_n \sim 1.1$ であるのに対し、poly(AMAz)は $M_w/M_n \sim 1.2$ であり、poly(DMA)と比べると分子量分布はやや広がった。

- (1) (a) Kobayashi, M.; Okuyama, S.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6466. (b) Kobayashi, M.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4411. (c) Kobayashi, M.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4677.

Table 2-10. Anionic Polymerization of DMA in THF^{a)}

Run	initiator / additive (ratio mmol)	temp. °C	time min	conversion %	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n
					calcd. ^{c)}	obsd. ^{d)}	
MO24	R-Li	-78	60	100	9.4	11	2.58 ^{e)}
MAMO50	R-Li / LiCl (1 / 4.4)	-78	60	100	11	13	6.17 ^{e)}
MO25	R-Li / Et ₂ Zn (1 / 12.0)	-78	60	96	9.2	9.3	1.08 ^{f)}
MAMO44	R-K	-78	60	98	11	14	2.85 ^{g)}
MO18	R-K / Et ₂ Zn (1 / 14.8)	-78	60	60	8.5	5.6	1.07 ^{g)}
OS21	R-K / Et ₂ Zn (1 / 18.1)	0	30	100	11	9.8	1.07 ^{h)}

a) Nakahama, S. et al *Macromolecules* **1999**, 32, 6466.

c) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator

d) M_n (osbd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

e) Obtained by GPC calibration using PMMA standards in chloroform.

f) Obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

g) Obtained by GPC calibration using PMMA standards in THF.

h) Obtained by GPC calibration using PMMA standards in DMF containing 0.01M LiBr.

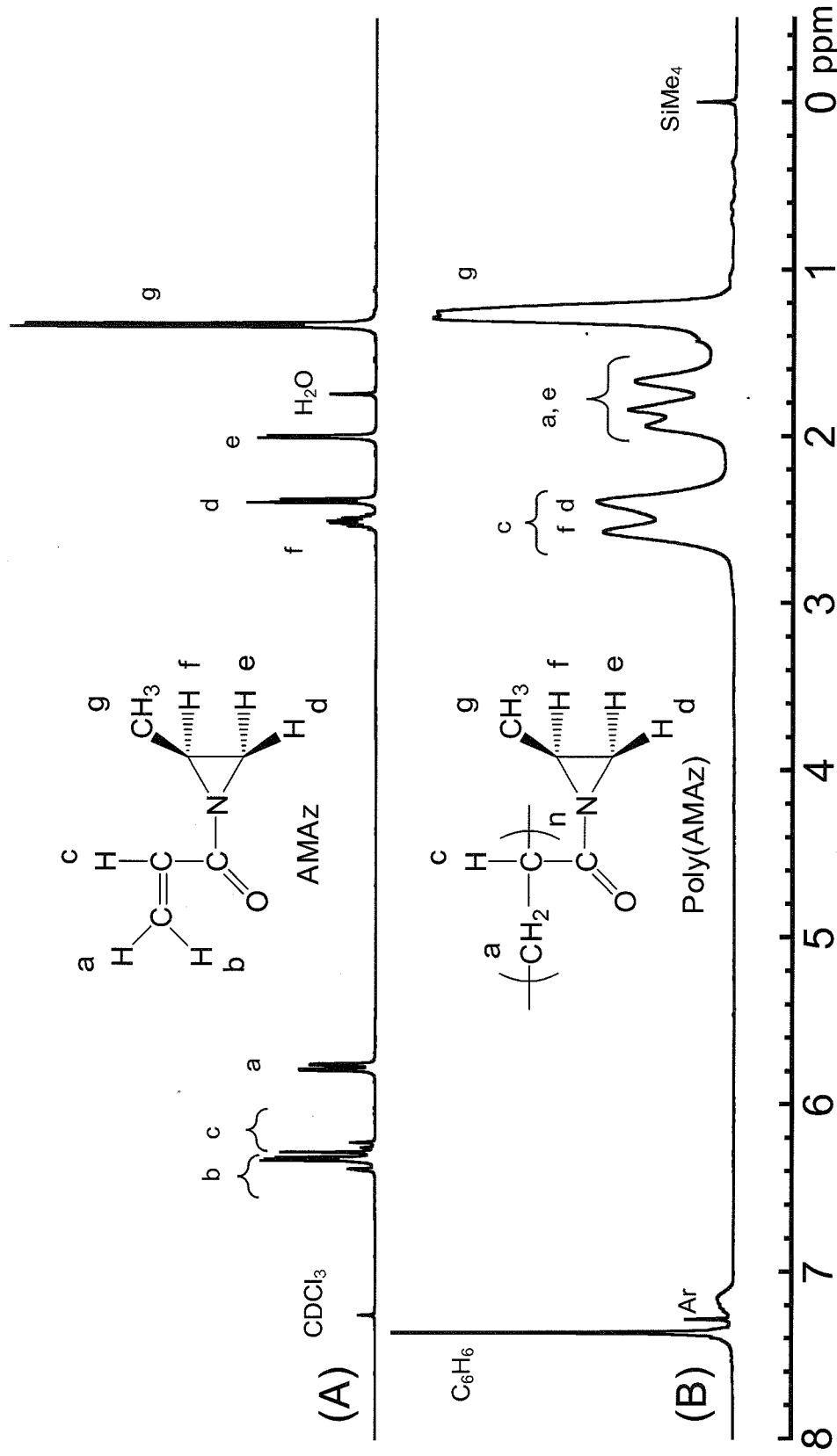


Figure 2-5-1. ^1H NMR Spectra of AMAZ (A) and Poly(AMAZ) (B).

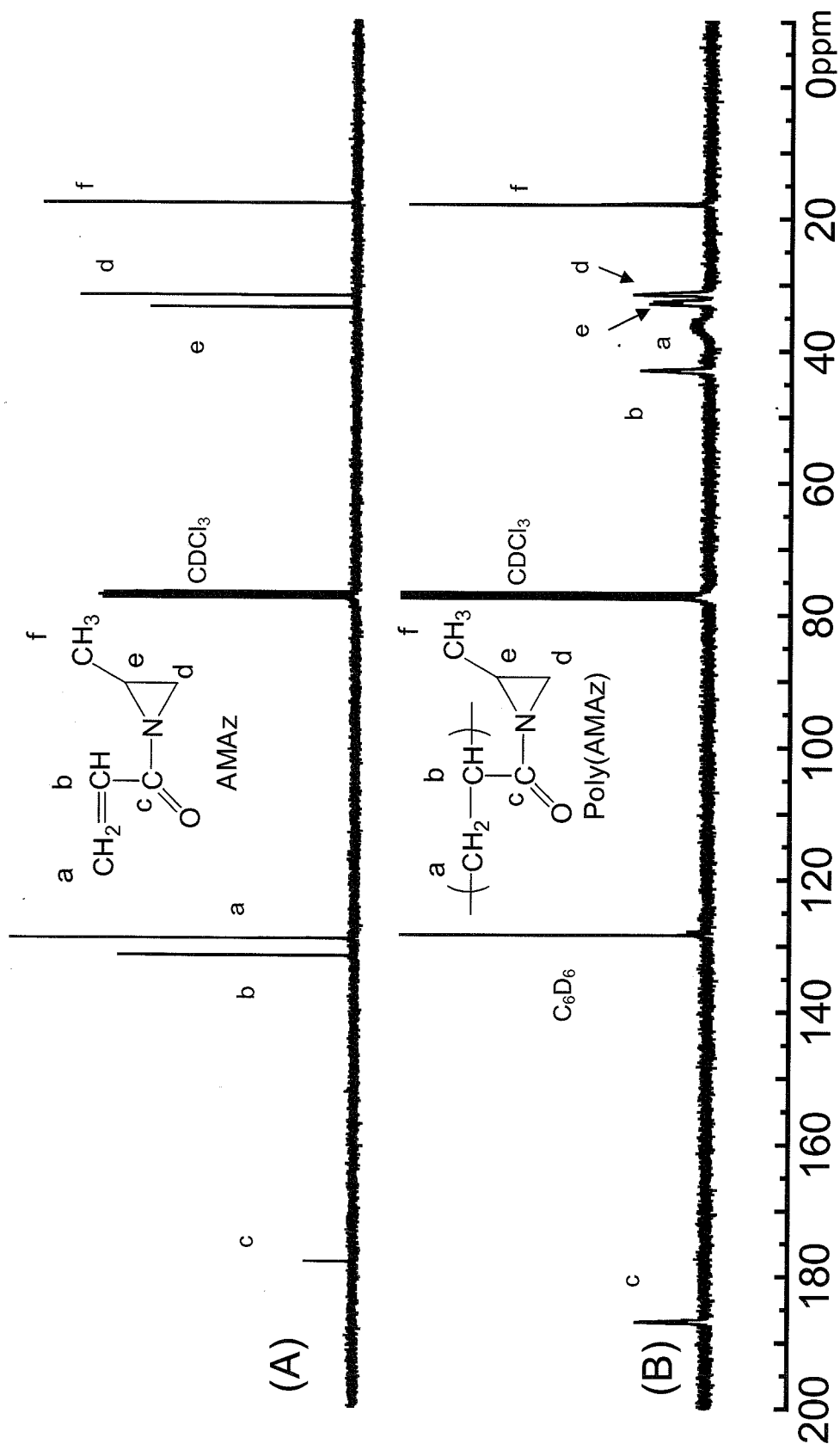


Figure 2-5-2. ^{13}C NMR Spectra of AMAZ (A) and Poly(AMAZ) (B).

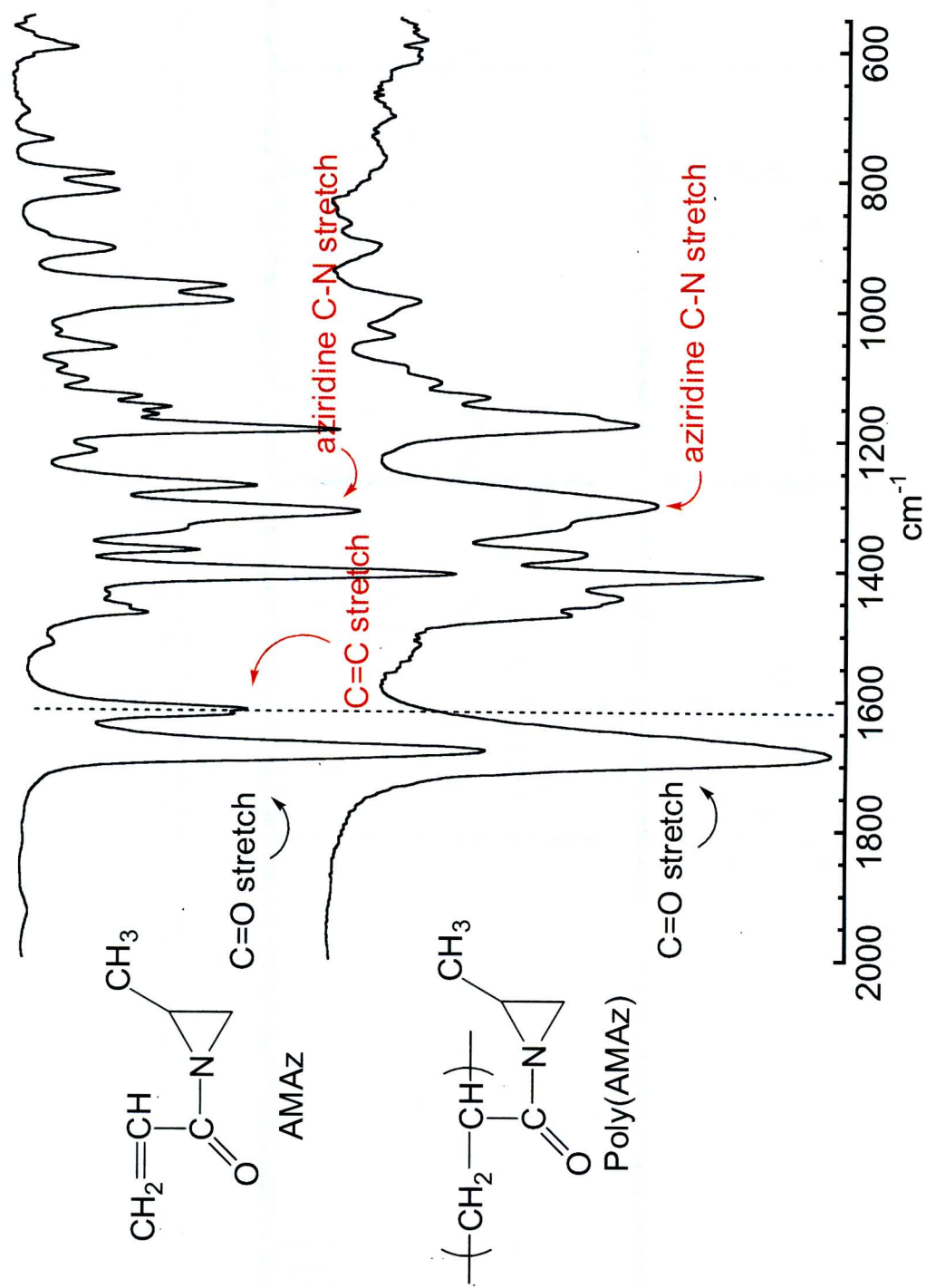


Figure 2-5-3. IR Spectra of AMAZ and Poly(AMAZ).

Table 2-11. Anionic Polymerization of AMAz with DMPLi^{a)} in THF^{b)}

Run	initiator	additive	AMAZ	Et ₂ Zn/DMPLi	Et ₂ Zn/AMAZ	temp.	time	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{e)}
TS-	mmol	mmol	mmol			°C	h	calcd. ^{c)}	obsd. ^{d)}	
39	0.0662	-	8.38	-	-	-78	5 min	14	21	2.30 ^{f)}
06	0.132	LiCl, 0.574	7.19	-	-	-78	1	6.1	7.3	1.19
136	0.0690	LiCl, 0.467	7.56	-	-	-78	2	12	15	1.12
36	0.0589	LiCl, 1.29	8.37	-	-	-78	2	16	19	1.14
59	0.0891	LiCl, 0.536	8.14	-	-	-95	3	10	12	1.14
11	0.129	Et ₂ Zn, 1.47	7.82	11.4	0.19	-78	1	7.0	9.3	2.03 ^{f)}
130	0.128	Et ₂ Zn, 2.37	7.24	18.5	0.33	-78	2	6.5	8.2	2.06 ^{f)}

a) 1.3-2.9 fold 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

b) Conversion = 100%.

c) $M_n(\text{calcd.}) = (\text{MW of monomer}) \times \text{conversion}/100 \times [\text{monomer}]/[\text{initiator}] + (\text{MW of initiator fragment})$.

d) $M_n(\text{obsd.})$ was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

e) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

f) Bimodal GPC curves were obtained.

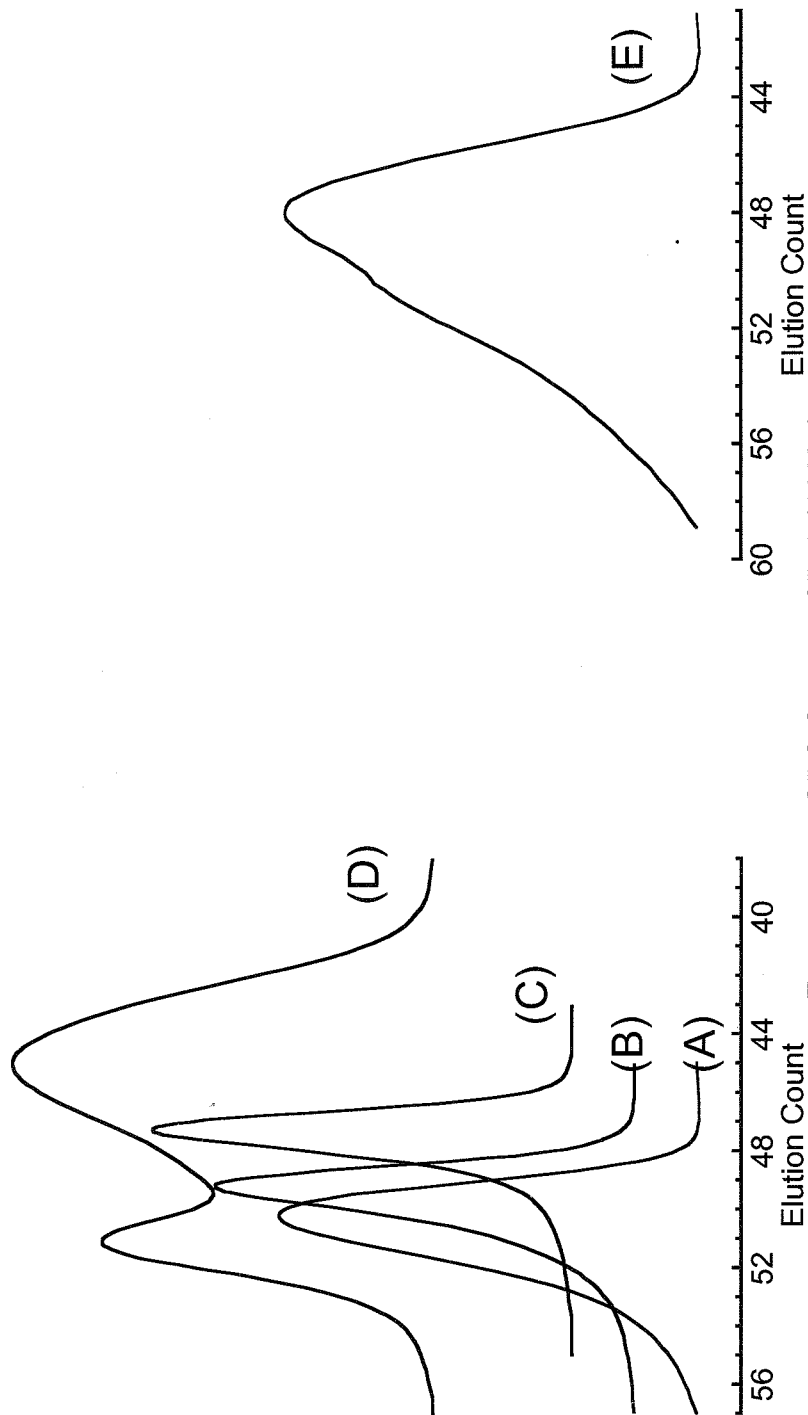


Figure 2-5-4. GPC Curves of Poly(AMAZ).

- (A) TS-06 (DMPLi/LiCl, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 7,300$, $M_w/M_n = 1.19$.
- (B) TS-59 (DMPLi/LiCl, -95 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 12,000$, $M_w/M_n = 1.14$.
- (C) TS-36 (DMPLi/LiCl, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 19,000$, $M_w/M_n = 1.14$.
- (D) TS-39 (DMPLi, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 21,000$, $M_w/M_n = 2.30$.
- (E) TS-130 (DMPLi/Ét₂Zn, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 8,200$, $M_w/M_n = 2.06$.

Table 2-12. Anionic Polymerization of AMAZ with Ph₂CHK in THF

Run	initiator	Et ₂ Zn	AMAZ	Et ₂ Zn/DMPli	Et ₂ Zn/AMAZ	temp. °C	time h	conversion %	M _n × 10 ⁻³	M _w /M _n ^{c)}	
TS-	mmol	mmol	mmol						calcd. ^{a)}	obsd. ^{b)}	
10	0.134	-	7.84	-	-	-78	1	100	6.7	8.2	1.40
08	0.113	1.22	7.62	10.8	0.16	-78	1	85	6.0	6.9	1.18
55	0.0463	0.698	7.90	15.1	0.088	-78	2	93	18	14	1.21
60	0.112	1.14	8.35	10.2	0.14	-78	24	100	8.4	8.4	1.25
133	0.118	2.49	7.63	21.1	0.33	-78	3	77	5.7	5.0	1.17
57	0.0934	1.19	8.38	11.8	0.14	-95	3	97	10	13	1.26
140	0.0992	1.60	7.71	16.1	0.21	0	2	100	8.8	8.8	1.64
07 ^{d)}	AIBN, 0.40	-	4.00	-	-	70	6.5	100	-	11 ^{c)}	1.51

a) $M_n(\text{calcd.}) = (\text{MW of monomer}) \times \text{conversion} / 100 \times [\text{monomer}] / [\text{initiator}] + (\text{MW of initiator fragment})$.

b) $M_n(\text{obsd.})$ was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

d) Radical polymerization of AMAZ was carried out in toluene.

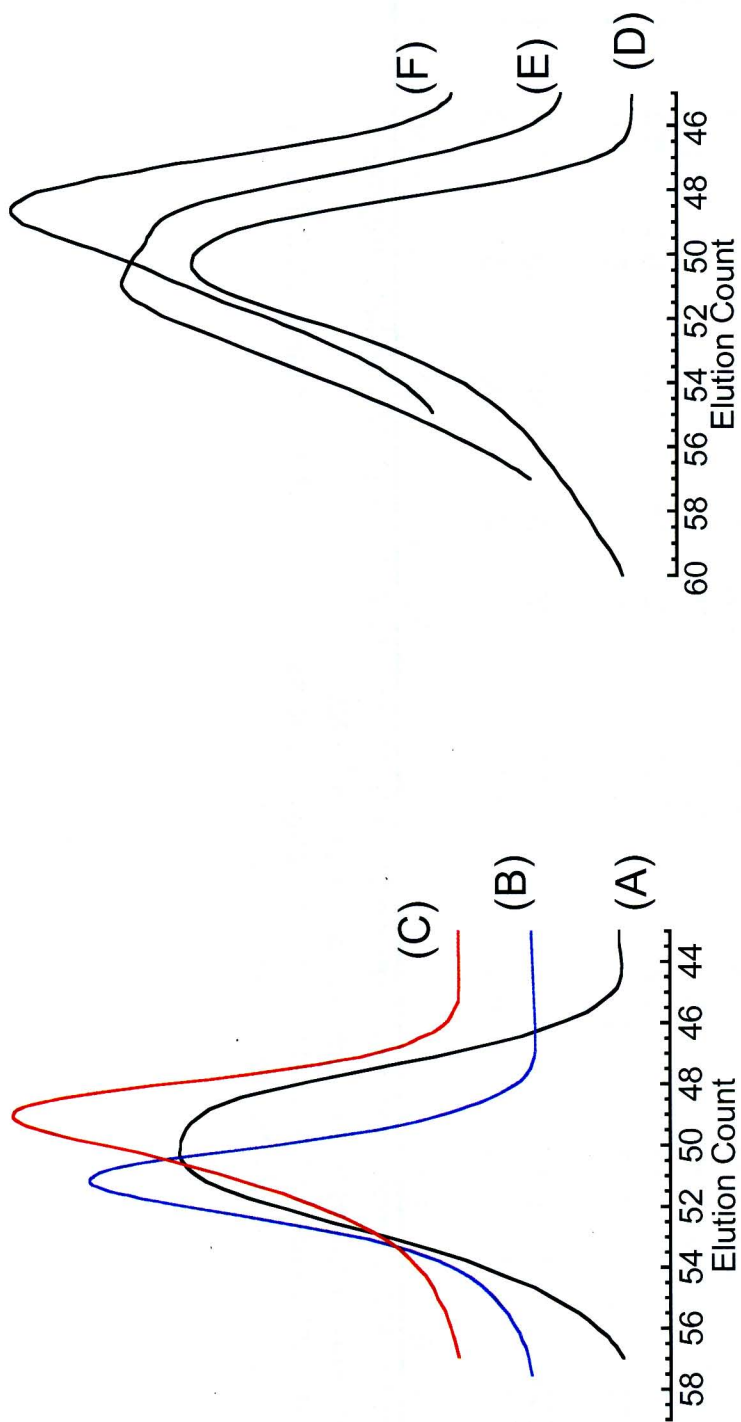


Figure 2-5-5. GPC Curves of Poly(AMAZ).

- (A) TS-10 (Ph₂CHK, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 8,200$, $M_w/M_n = 1.40$.
 (B) TS-08 (Ph₂CHK/Et₂Zn, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 6,900$, $M_w/M_n = 1.18$.
 (C) TS-55 (Ph₂CHK/Et₂Zn, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 14,000$, $M_w/M_n = 1.21$.
 (D) TS-140 (Ph₂CHK/Et₂Zn, 0 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 8,800$, $M_w/M_n = 1.64$.
 (E) TS-07 (AIBN, -78 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 11,000$, $M_w/M_n = 1.51$.
 (E) TS-57 (DMPLI/Et₂Zn, -95 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 13,000$, $M_w/M_n = 1.26$.

第 3 章

N-(メタ)アクリロイルアゼチジンおよび、種々の
N,N-ジアルキルメタクリルアミド類の重合

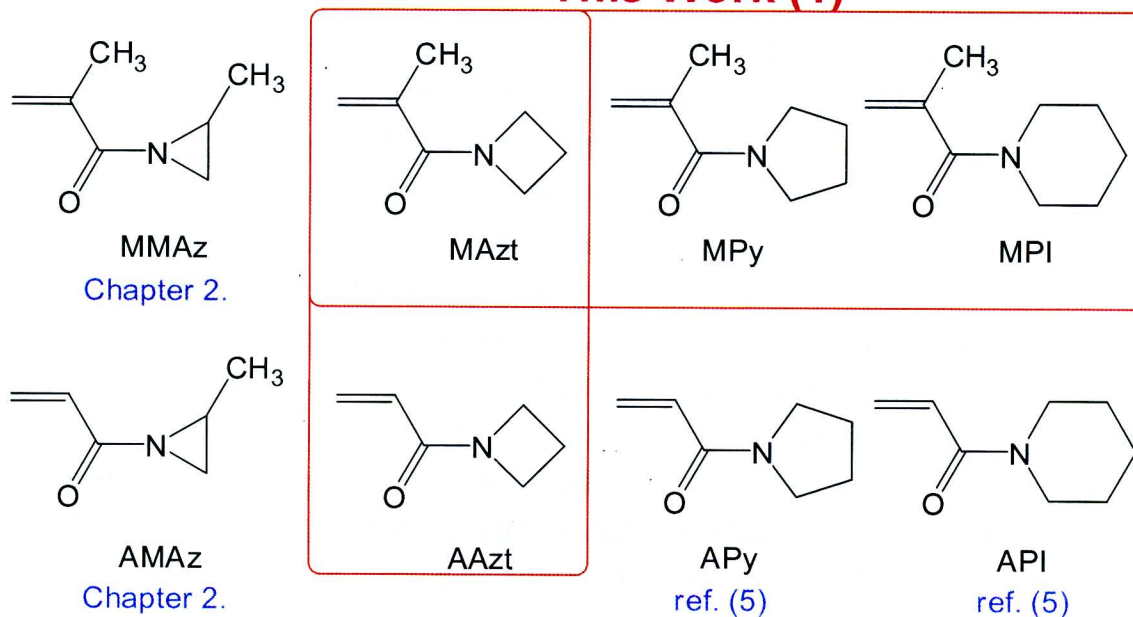
第3章

「*N*-(メタ)アクリロイルアゼチジンおよび、種々の *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合」

3-1 はじめに

第2章では、内野¹⁾や岡本²⁾らによる重合例がある *N*-メタクリロイルアジリジン(MAz)の誘導体である *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)のアニオン重合、ラジカル重合を報告した。MMAzはMAzと同様にアニオン重合性、ラジカル重合性を示し、特にアニオン重合においてはリビング重合が可能であった。*N,N*-ジアルキルメタクリルアミドでありながら正の重合性を有するMAzやMMAzは、*N*-アシルアジリジン類に分類され、アミド構造を持つにもかかわらず、窒素原子周囲でピラミッド型の非平面構造をとっているモノマーと位置づけられる。本研究では、この非平面構造をとるアミド結合が *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の鍵を握っていると推測しており、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の正の重合性とアミドの非平面性の度合いとの関係に興味を持たれる。そこで本章ではまず、*N*-アシルアジリジン類と同様にピラミッド型の非平面構造をとっているとされる *N*-アシルアゼチジン類^{3,4)}である4員環構造を持つ *N*-メタクリロイルアゼチジン(MAzt)に着目し、アニオン重合およびラジカル重合を行っていく。また、以下に示す5員環、6員環構造を持つ *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドである *N*-メタクリロイルピロリジン(MPy)、

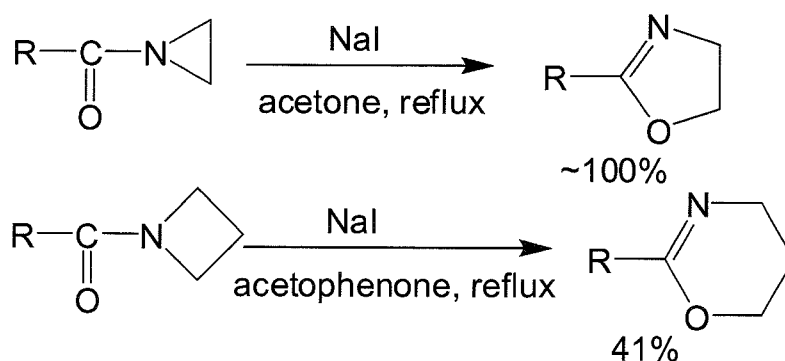
This Work (1)



N-メタクリロイルピペリジン(MPI)のアニオン重合も同時に試みていく。環構造の拡大にもなって重合性がどのように変化するか興味もたれる。さらに、対応する *N,N*-ジアルキルアクリルアミド誘導体である *N*-アクリロイルアゼチジン(AAzt)の重合も併せて行うとともに、過去に報告例のある *N*-アクリロイルピロリジン(APy)、*N*-アクリロイルピペリジン(API)の重合例と比較していく。

アゼチジンはアジリジンの次に環員数の少ない 4 員環のアミンである。アジリジンよりは低いものの、ひずみの高いアミンであるため、アゼチジンはアジリジンと同様に酸性条件下やカチオン重合開始剤存在下で開環反応を起こし、引き続き起こる重合反応によってポリ(トリメチレンイミン)を与える⁶⁾。また、この高い環ひずみのため、*N*-アシルアゼチジン類は、*N*-アシルアジリジン類と同じく、アミド結合を持つが窒素原子の周囲がピラミッド構造を保持しており、特殊なアミドに分類される。しかし、*N*-アシルアジリジン類と *N*-アシルアゼチジン類とでは、そのピラミッド化の度合いに差があり、X線回折や、NMR から算出した N-C(=O)結合の回転エネルギーや、計算機化学によるコンフォメーション解析の結果によると、*N*-アシルアジリジン類のピラミッド化の度合いは *N*-アシルアゼチジン類のそれよりはずっと軽度であることが大和田らの報告から伺える³⁾。一方、Fong、Grant ら⁴⁾は ¹³C NMR のケミカルシフトや ¹³C-¹H のカップリング定数(J_{C-H})から *N*-アシルアジリジンと *N*-アシルアゼチジンがピラミッド構造を持つことを見出している。彼らの報告では、*N*-アシルアジリジンと *N*-アシルアゼチジンにおけるピラミッド化の度合いの差は特に述べられていないが、アゼチジン自身の方がアジリジン自身よりひずみが小さいことを踏まえると、*N*-アシルアゼチジンの方がピラミッド化度は弱いと考えるのが妥当である。したがって、本章で扱う 4 員環構造を有する *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドである MAzt は、そのピラミッド化の度合いが 3 員環構造を持つ MMAz と比べ弱く、結果としてビニル基とカルボニル基の平面性が低下することにより、アニオン重合およびラジカル重合のいずれにおいても重合性が低下していることが予想される。

また、*N*-アシルアジリジン類と *N*-アシルアゼチジン類では、ピラミッド化の度合いの他に、化学的な反応性の面でも差が認められている。3 員環である *N*-アシルアジリジン類は、加熱によりアジリジン環の開環反応、引き続く、オキサゾリンへの異性化反応または、重合反応が起こることが知られている⁷⁾。一方、対応する *N*-アシルアゼチジン類では、熱に対し安定であるため、異性化や自己重合が起こりにくい⁸⁾。また、求核試薬である NaI との反応では、*N*-アシルアジリジン類の場合、アセトン中で還流することで異性化が起こり、ほぼ定量的に 2-置換-2-オキサゾリンを与える⁹⁾。これに対し、*N*-アシルアゼチジン類と NaI との反応^{8b)}では、アセトン(bp = 56.5 °C)より沸点の高いシクロヘキサノン(bp = 156.5 °C)中で還流してもほとんど異性化物が得られていない。さらに、アセトフェノン(bp = 202 °C)を溶媒に用いてより高温で反応させても異性化物の収率は 41%に止まっている。これらのことから、第 2 章で紹介した MMAz や AMAz の重合とは異なり、*N*-アシルアゼチジン類である MAzt や AAzt は、重合の開始段階、重合中、停止段階においてアゼチジン環の開環



反応および、そこから派生する異性化などの副反応の可能性は極めて低いと考えられる。

一方、5員環構造のピロリジン類や6員環構造のピペリジン類では、環ひずみが極めて小さいため、quinuclidine や triethylenamine 等、二環式の特殊な構造を持つアミン¹⁰⁾を除いて、開環重合例はほとんど無い。

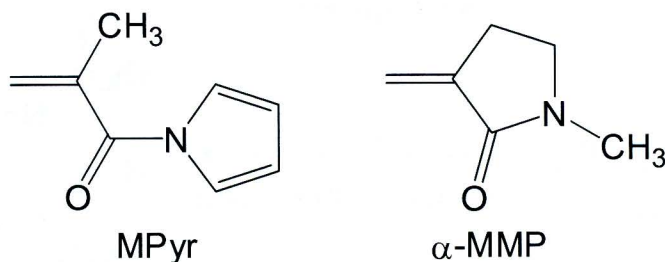


quinuclidine triethylenediamine

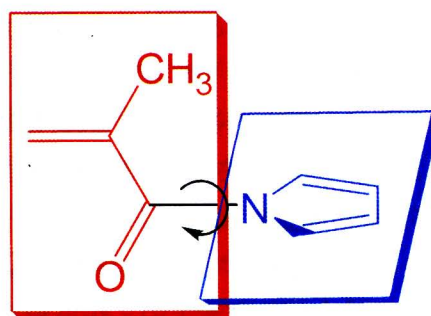
これに対して、*N*-アシル置換体である *N*-アシルピロリジン類や *N*-アシルピペリジン類は、ピロリジンやピペリジンは環ひずみをほとんど持たず、一般的なアミドと同じく $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{R}$ の二面角がほぼ平面構造をとるアミドである^{3,4)}。アミドのピラミッド化の度合いは、3員環から6員環へと環員数が増えるほど減少すると考えられ、MPy や MPI の重合性も環員数の増加とともに低下していくと推測される。さらに、5員環、6員環構造を持つ MPy や MPI は3員環構造を持つ MMAz と比べ、重合に関して不利な点が予想される。それは、環員数が増えるにつれ、立体的なかさ高さが増す点である。序論でも述べたが、一般的な *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の非重合性は窒素上のアルキル基と α 位のメチル基またはビニル基の間の立体反発に由来するとされている。そのため、窒素上のアミド置換基がかさ高い場合、たとえ非平面構造をとるアミドであったとしても、分子内の立体反発を引き起こし、重合が阻害される可能性がある。したがって、MPy や MPI は平面構造をとるアミドであるだけでなく、さらにかさ高さの面で MMAz より不利であることから、重合性が極度に低下、もしくは重合性を示さないことが予想される。

また、本章では以下に示す *N*-メタクリロイルピロール(MPyr)および、 α -メチレン-*N*-メチルピロリドン(α -MMP)のアニオン重合を行う。MPyr はモノマー内に芳香族性を示すピロール環を含んでおり、長く広がった π 電子共役系を持つことが特徴である。また、 α -MMP は $\text{C}=\text{C}$ と $\text{C}=\text{O}$ を環構造上に持つ極めて特殊な構造を持つ。 α -メチル基と窒素上のメチル基とで閉環しており、*N,N*-ジメチルメタクリルアミドの環状類似体とも言えるモノマーである。

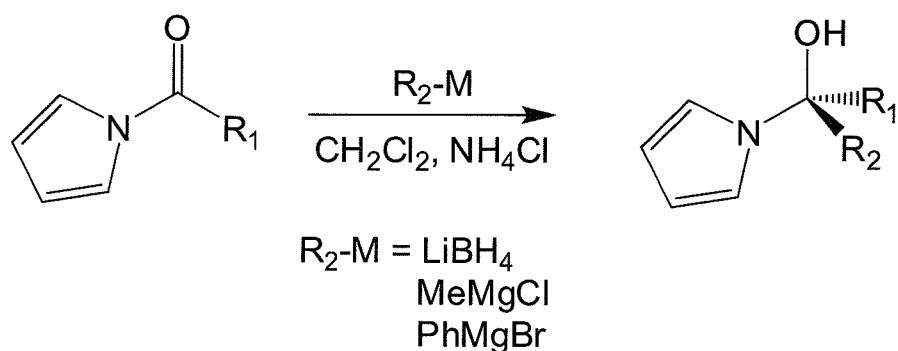
This Work (2)



MPyrのような*N*-アシルピロール類は、ピロール環の窒素上の不対電子対が芳香族 6π 電子系の一部となっているため、アミド共役が弱く、 $N-C(=O)$ 結合の回転障壁のエネルギーは、*N,N*-ジメチルアセトアミドが $19.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ であるのに対し、*N*-アセチルピロールは $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ と約 7 kcal mol^{-1} ほど低いことが報告されている¹¹⁾。また、*N*-アシルピロール類は、一般的な3級アミンとは反応しにくいことが知られている LiBH_4 によっても容易に還元され、ピロールカルビノールを与える。こうした結果より、カルボニル炭素の求電子性が向上していることは明らかであり、このようなケトン類に匹敵する高い反応性は *N*-アシルピロール類の弱いアミド共役に起因すると考えられている¹²⁾。したがって、MPyr は、 $N-C(=O)$ 結合の回転障壁が弱いため、容易にねじれ、ビニル基とカルボニル基の共鳴を阻害しないことが予想され、正の重合性が期待されるモノマーである。

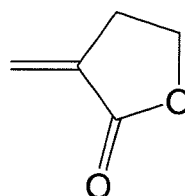
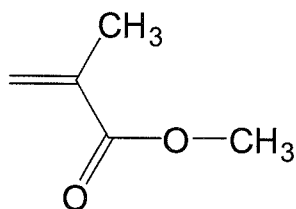


実際に、このMPyrについてはHallenslebenらによってラジカル重合が試みられている¹³⁾。彼らはMPyrの重合を、AIBNを開始剤にバルク重合および、THF中、またはトルエン中の溶液重合を行ったものの、ポリマー収率は2.6-8.7%と非常に低かった。得られた重合物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルやIRスペクトルからは、ビニル重合の進行が示唆されているが、ラジカル種のピロール環への連鎖移動に起因する副反応が確認されており、ポリマーの低収率の一因だと推定される。したがって重合性に関しては未知な部分が多い。アニオン重合の報告例は無いが、*N*-アシルピロール類は前述した LiBH_4 との反応や種々のGrignard試薬との反応によりピロールカルビノールを与える。なお、この反応は、ピロール環の脱離が起こりにくいいため、四面体構造のピロールカルビノールが安定に存在し、単離できるといった特徴のある反応である。したがって、MPyrは、アニオン重合中にカルボニル基が攻撃される副反応の可能性が十分に考えられ、重合温度、対カチオンや添加剤に常に注意



を払う必要がある。MPyr と MPy に含有されているピロール環やピロリジン環は芳香族、脂肪族の違いはあるが、同じ 5 員環であり、ほぼ同程度の立体的なかさ高さを持つため、MPyr と MPy の違いはアミド共役の強弱である。したがって、MPyr と MPy の重合結果を比較することで、アミドの非平面性と正の重合性との関連が明瞭にできると期待される。

一方、 α -MMP をはじめ、様々な *exo*-メチレン化合物のラジカル重合が上田らによって精力的に研究されてきた^{14,15)}。彼らは、メタクリル酸メチル(MMA)の環状類似体として α -メチレン- γ -ブチロラクトン(MBL)のラジカル単独重合およびスチレンとのラジカル共重合を行うことで、重合の速度式や活性化エネルギー、 Q - e 値といった値を算出している。中でも注目したいのは、活性化エネルギーと Q - e 値であり、ラジカル重合における活性化エネルギーは、MMA が 83.2 kJ mol^{-1} であるのに対し、MBL は 79.5 kJ mol^{-1} と低い値を示している。



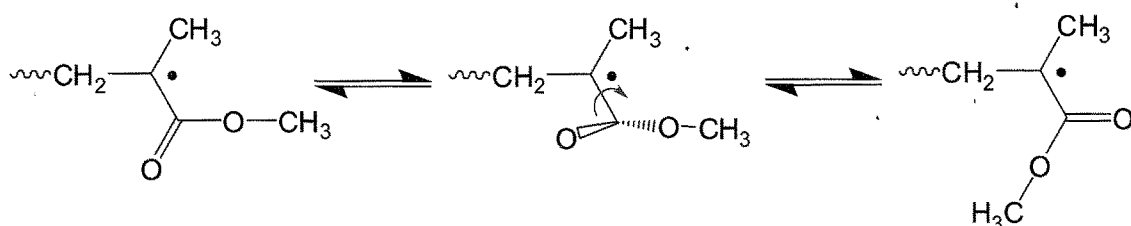
methyl methacrylate (MMA) α -methylene- γ -butyrolactone (MBL)

さらに、 Q - e 値に関しては、 Q 値、 e 値ともに MMA のものより高い値を示した。これは、共鳴安定化が、MMA より効果的であること、および β 炭素上の電子密度が MMA より低下していることを意味する。

Copolymerization Parameters ^{a)}					
M_1	M_2	r_1	r_2	Q_2	e_2
Styrene	MBL	0.14	0.87	2.2	0.65
Styrene	MMA	0.52	0.46	0.72	0.40
MMA	α -MMP	0.59	0.26	2.18	1.77
Acrylonitrile	DMA	1.2	0.75	0.34	0.88

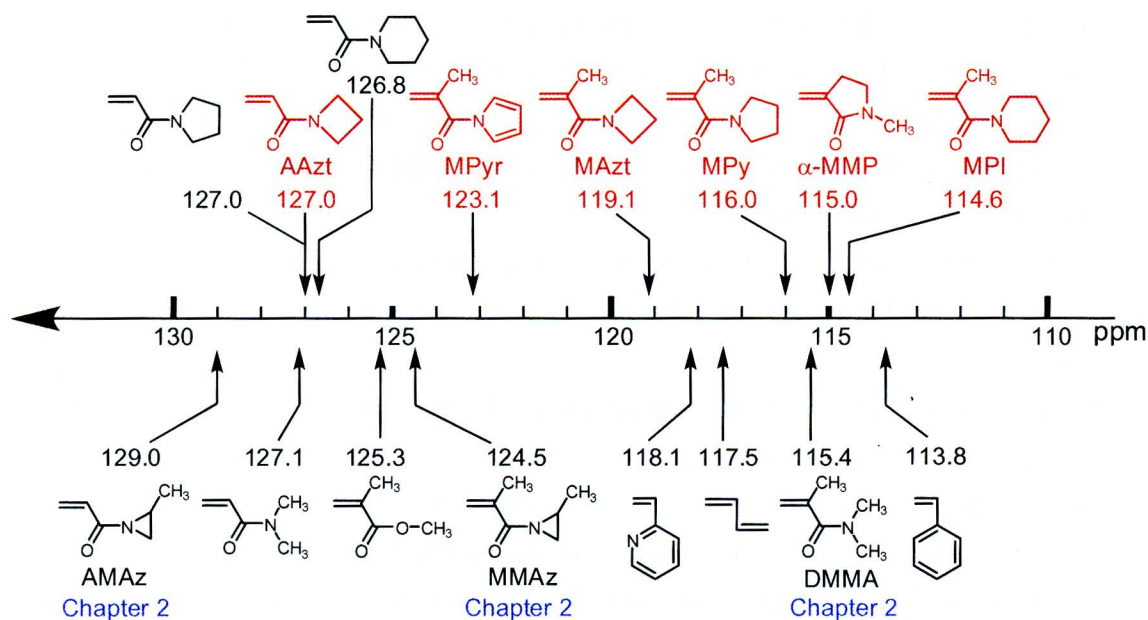
a) Styrene: $Q_1 = 1.00$, $e_1 = -0.80$; MMA: $Q_1 = 0.74$, $e_1 = 0.40$.

このような MBL と MMA における活性化エネルギーや $Q \cdot e$ 値の差は MBL がほぼ平面構造をとっていることで説明されている。MBL はラクトン環の平面性ゆえに、成長ラジカルは自由にカルボニル基と共鳴し、非局在化することができる。これに対し、MMA など通常のエステル類では、効果的な共鳴安定化を得るためには、ラジカル中心の炭素(モノマーでいうところのビニル基の α 炭素)とカルボニル基の間の結合の回転を止め、構造を平面状に留める必要があり、エントロピー的に不利である。また、重合の遷移状態において成長ラジカルとモノマー間で大きな立体障害が存在しないことも MBL が有利である要因に挙げている。



この MBL のように、モノマーの時点でコンフォメーションの自由度を制限することで、より高い重合性が引き出されることは、非常に興味深い。また、ラクタム環である α -MMP もほぼ平面構造をとっていると述べられている。 α -MMP に対応する N,N -ジメチルメタクリルアミドが重合性を持たないため、数値の直接の比較は難しい面があるが、MMA との共重合の結果、 α -MMP の $Q \cdot e$ 値は、 $Q = 2.18$ 、 $e = 1.77$ となり、 N,N -ジメチルアクリルアミド(DMA)と比べても、共鳴安定化の度合いが高く、 β 炭素上の電子密度は低いことが推定できる。このことから、ラクタムに関しても、ラクトンと同様に、平面構造がより効果的な共鳴安定化を引き出していることが示唆されている。この α -MMP は、バルクまたはアセトニトリル中でのラジカル重合が行われており、それぞれ、80%、30%の収率でポリマーが得られているが、分子量、分子量分布といった詳細は記載されていない。そこで、本章では α -MMP に対してもアニオン重合法を適用し、アニオン重合性の有無の確認をするとともに、一次構造の制御を同時に行っていく。 α -MMP の e 値は高く、アニオン重合によっても重合が進行する可能性は非常に大きい。

最後に、2・1 節と同様に、各モノマーの β 炭素のケミカルシフト値からアニオン重合性を推測する。4 員環構造を持つ N,N -ジアルキルメタクリルアミド類である MAzt の β 炭素のケミカルシフトは 119.1 ppm を示し、重合性を持つ MMAz と重合性を示さない DMMA の中間付近に位置している。この数値のみでは重合性の推測は難しいが、5 員環構造を持つ MPy や 6 員環構造を持つ MPI がそれぞれ 116.0 ppm、114.6 ppm と DMMA の 115.4 ppm に非常に近いことを踏まえると、MAzt の β 炭素のケミカルシフトは比較的低磁場領域に位置していると言え、正の重合性が期待できる。一方、MPy、MPI の β 炭素のケミカルシフトは 1,3-ブタジエンのそれよりも高磁場に位置し、重合性を示さないことが予想される。ピロール環をモノマー構造内に持つ MPyr は、 N,N -ジアルキルメタクリルアミド類としては極めて低磁場にケミカルシフトを示し、アニオン重合におけるビニル重合が大いに期待で



β -Carbon Chemical Shifts of Monomers

きる。ラジカル重合性がすでに確かめられている α -MMP の β 炭素のケミカルシフトは 115.0 ppm であり、前述した $Q-e$ 値を踏まえると、予想以上に高磁場に位置しており、アニオン重合性は低いと予想される。また、MAzt に対応するアクリルアミドである AAzt は 127.0 ppm に β 炭素のシグナルが位置しており、一般的な N,N -ジアルキルアクリルアミドと同等のアニオン重合性を示すことが推定される。

以上を踏まえ、本章では 4 員環構造を持つ N -メタクリロイルアゼチジン(MAzt)および、 N -アクリロイルアゼチジン(AAzt)のアニオン重合、ラジカル重合を行い、重合可能なモノマーに関しては分子量、分子量分布の制御を試みる。また、5 員環、6 員環構造を持つ N -メタクリロイルピロリジン(MPy)、 N -メタクリロイルピペリジン(MPI)、および N -メタクリロイルピロール(MPyr)のアニオン重合を試み、アミドの非平面化の度合いと重合性の関連性を探っていくとともに、 α -MMP のアニオン重合を行い、実験的に N,N -ジアルキルメタクリルアミド類の重合性を解明していく。

- (1) Watanabe, N.; Sakakibara, Y.; Uchino, N. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1969**, *72*, 1349.
- (2) Okamoto, O.; Yuki, H. *Journal J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 2647.
- (3) (a) Otani, Y.; Nagae, O.; Naruse, Y.; Inagaki, S.; Ohno, M.; Yamaguchi, K.; Yamamoto, G.; Uchiyama, M.; Ohwada, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15191. (b) Ohwada, T. *Yakugakuzasshi*, **2001**, *121*, 65.
- (4) Fong, C. W.; Grant, H. H. *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 2307.
- (5) Kobayashi, M.; Okuyama, S.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6466.
- (6) Goethals, E. J.; Schacht, E. H.; Bogaert, Y. E.; Ali, S. I.; Tezuka, Y. *Polym. J.* **1980**, *12*, 571.
- (7) (a) Iwakura, Y.; Nabeya, A. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1118. (b) Iwakura, Y.; Nabeya, A.; Nishiguchi, T. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1968**, *26*, 101.
- (8) (a) Iwakura, Y.; Nabeya, A.; Nishiguchi, T.; Ohkawa, K. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3352. (b) Iwakura, Y.; Nabeya, A.; Nishiguchi, T.; Ichikawa, Y. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3410.
- (9) (a) Heine, H. W.; Fetter, M. E.; Nicholson, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2202. (b) Heine, H. W.; Kenyon, W. G.; Johnson, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2202.
- (10) Rasvodovskii, E. F.; Nekrasov, A. V.; Pushchaeva, L. M.; Morozova, I. S.; Markevich, M. A.; Berlin, Al. Al.; Ponomarenko, A. T.; Enikolopyan, N. S. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1974**, *A8*, 241. (b) Nall, N. K. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1963**, *A8*, 241.
- (11) (a) Dahlqvist, K. I.; Forsen, S. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 4124. (b) Brown, H. C.; Tsukamoto, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4549.
- (12) Evans, D. A.; Borg, G.; Scheidt, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3188.
- (13) Hallensleben, M.; Stanke, D. *Polym. Bull.* **1991**, *27*, 155.
- (14) (a) Ueda, M.; Takahashi, M.; Suzuki, T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *20*, 1139. (b) Ueda, M.; Mori, H. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1990**, *28*, 2597. (c) Ueda, M.; Honda, M.; Sugiyama, J.; Ito, H. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 949.
- (15) (a) Ueda, M.; Takahashi, M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 2819. (b) Ueda, M.; Takahasi, M. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1300. (c) Ueda, M.; Suzuki, T.; Takahashi, M.; Zao, B. L.; Koyama, Kiyohito. *Macromolecules* **1986**, *19*, 558.

3-2 実験項

3-2-1 試薬および溶媒の調整

塩化メチレン(CH₂Cl₂)

市販品を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

トルエン

市販品を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

アゼチジン塩酸塩

室温で減圧乾燥を 2~3 時間行って用いた。

ピロリジン

市販品 (東京化成) を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

ピペリジン

市販品 (東京化成) を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

ピロール

市販品 (東京化成) を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

ピロリドン

市販品を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

シュウ酸ジエチル

市販品を CaH₂ 存在下で終夜攪拌した後、蒸留して用いた。

Ph₄BNa

市販品を真空ラインにて 100 °C に加熱しながら 3 日間減圧乾燥することにより精製し、THF で希釈して使用した。

3-2-2 開始剤の調整

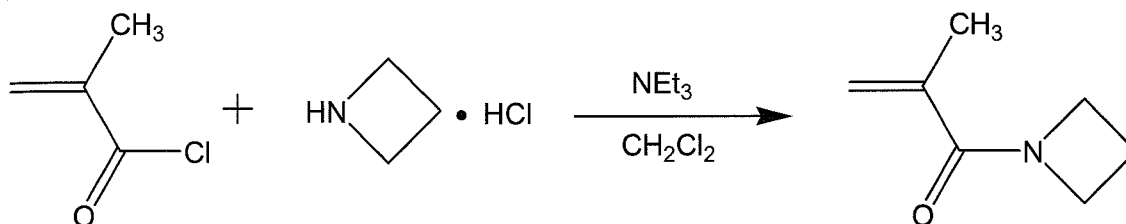
ジフェニルメチルリチウム(Ph₂CHLi)

アルゴン気流下、室温で金属リチウム 0.470 g (67.7 mmol) とナフタレン 9.60 g (75.0

mmol)を THF150 mL 中で反応させてリチウムナフタレンを調整した。これとジフェニルメタン 11.4 g (67.9 mmol)を室温で 48 時間反応させて合成した。

3-2-3 モノマー合成

N-メタクリロイルアゼチジン(MAzt)



窒素雰囲気下で 500 mL の二口フラスコに薄黄色の粉体であるアゼチジン塩酸塩(9.06 g, 96.8 mmol)に CH₂Cl₂(50 mL)とトリエチルアミン(20.17 g, 199 mmol)を加えた。アゼチジン塩酸塩は完全には CH₂Cl₂に溶解しなかった。そのまま 1 時間攪拌するとアゼチジンの塩酸塩は白くなった。次にメタクリル酸クロリド(10.28 g, 98.3 mmol)の CH₂Cl₂溶液(30 mL)を氷浴中で約 15 分かけて滴下し、後に CH₂Cl₂をさらに 70 mL 加えて室温で反応させた。反応の進行と共に白色の塩が析出し、反応溶液は徐々にオレンジ色を呈した。4 時間後 GC で反応の完結を確認し、吸引ろ過で塩を取り除いた。反応溶液は 2N 塩酸、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、MgSO₄で乾燥した。その後、減圧蒸留(bp 80-81 °C / 4 mmHg)を繰り返すことで、無色透明の液体である MAzt(9.82 g, 78.6 mmol, 81%)を得た。これを真空ラインで CaH₂ 存在下から蒸留し、THF で希釈して用いた。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.92 (s, 3H, CH₃), 2.28 (m, 2H, CH₂), 4.08 and 4.23 (br, 4H, NCH₂), 5.29 (s, 1H, cis CH₂=), 5.36 (s, 1H, trans CH₂=).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.8 (CH₂), 19.4 (CH₃), 48.3 and 52.7 (N-CH₂), 119.0 (CH₂=), 138.3 (=C-), 170.9 (C=O).

IR (ATR): 2956, 2885, 1649 (C=C), 1612 (C=O), 1459, 1434, 925 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₇H₁₁NO (125.168): C, 67.17, H, 8.86, N, 11.19. Calcd for C₇H₁₁NO · 0.07H₂O (126.249): C, 66.50, H, 8.88, N, 11.08. Found: C, 66.54, H, 8.95, N, 10.87.

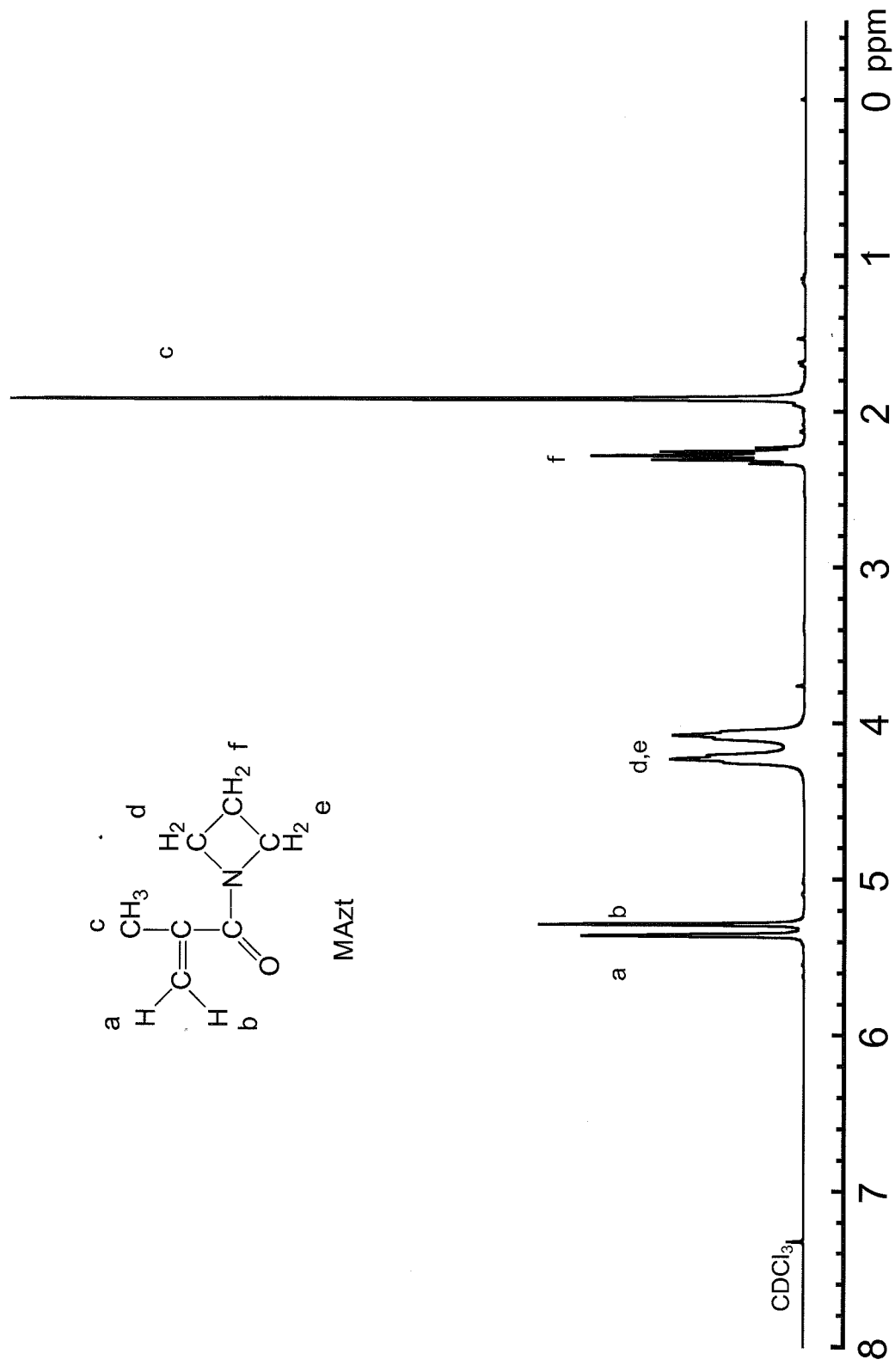


Figure 3-2-1. ¹H NMR Spectrum of MAZt.

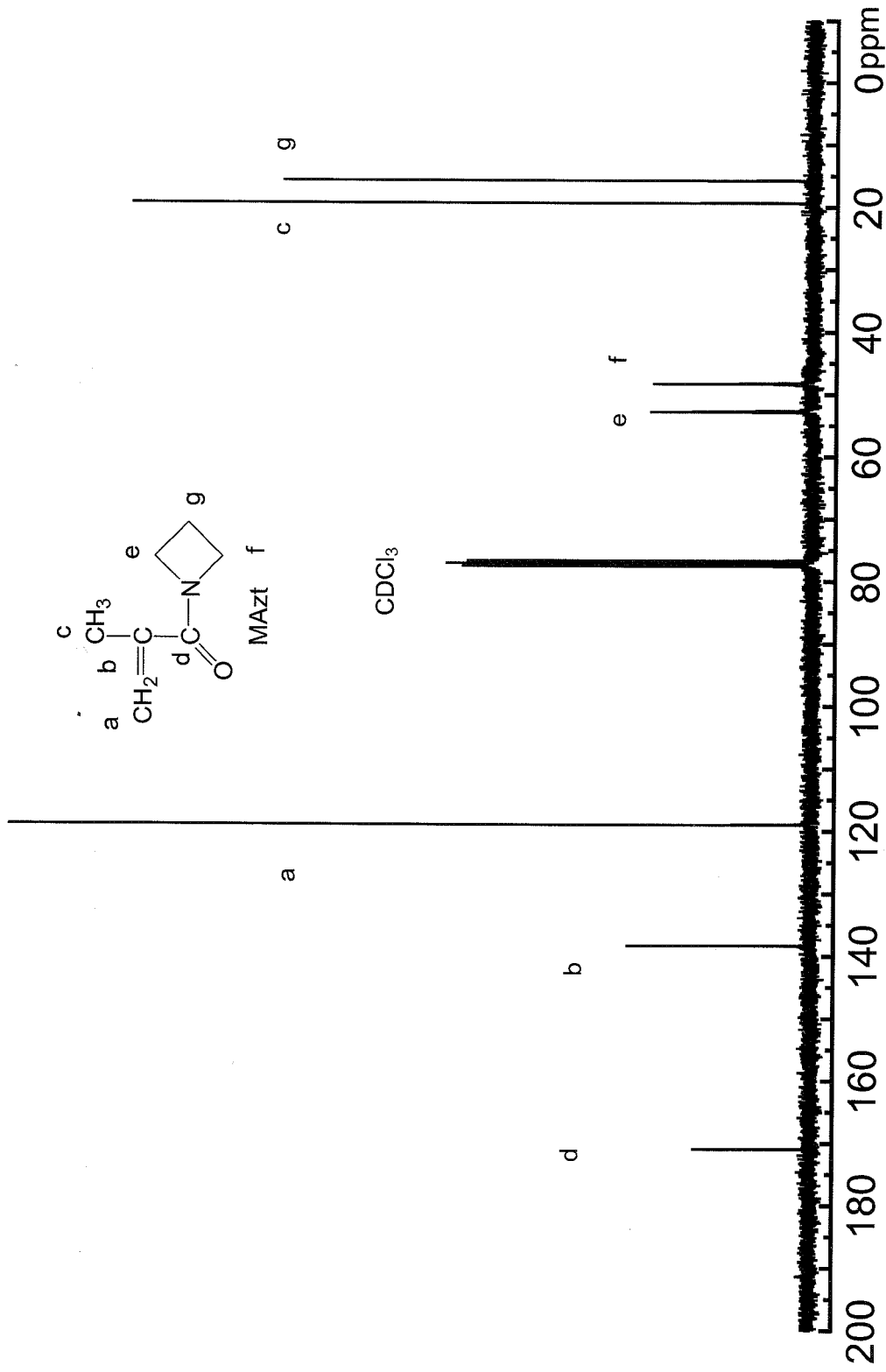


Figure 3-2-2. ^{13}C NMR Spectrum of MAZt.

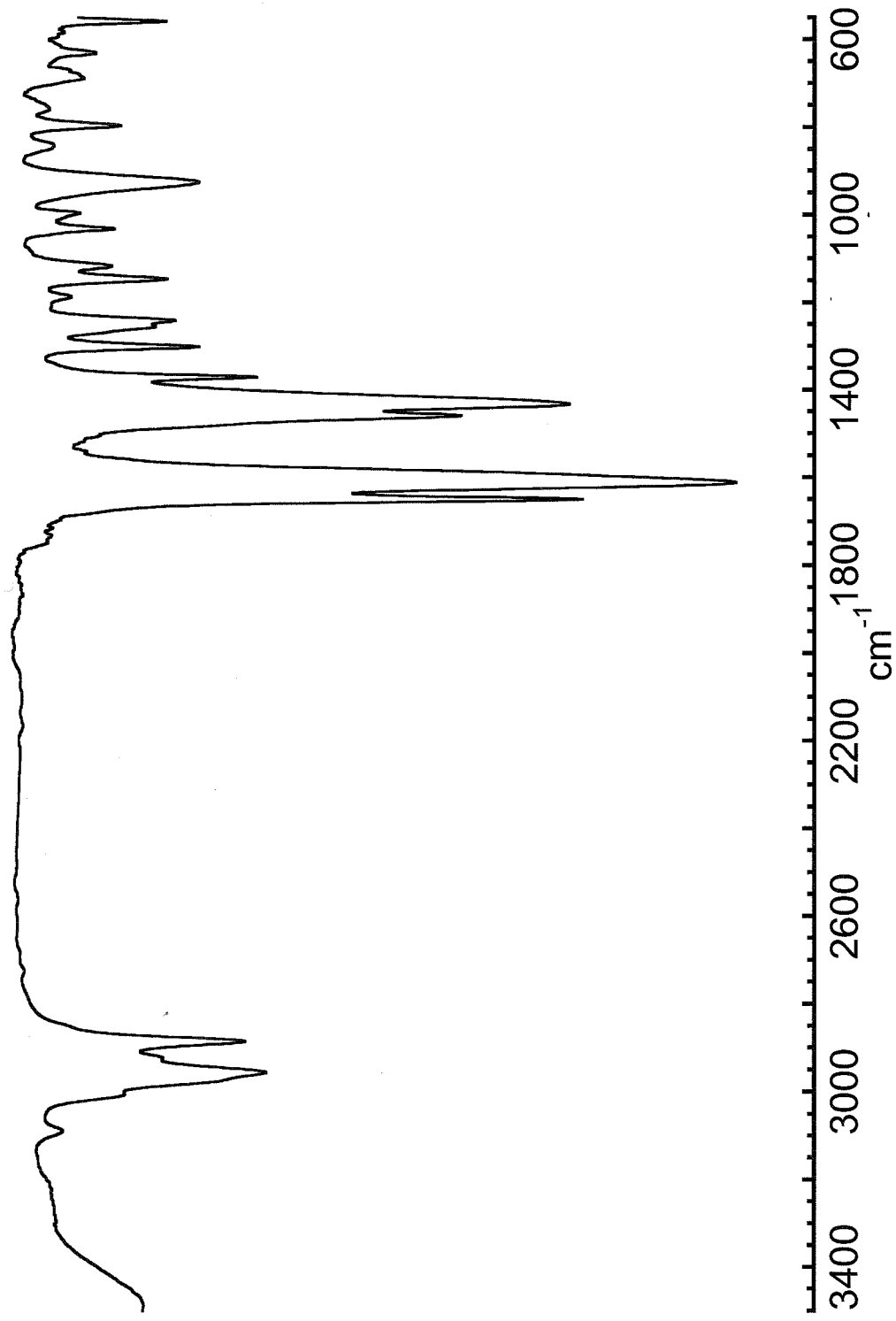
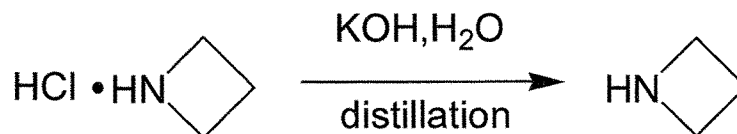


Figure 3-2-3. IR Spectrum of MAzt.

N-アクリロイルアゼチジン(AAzt)

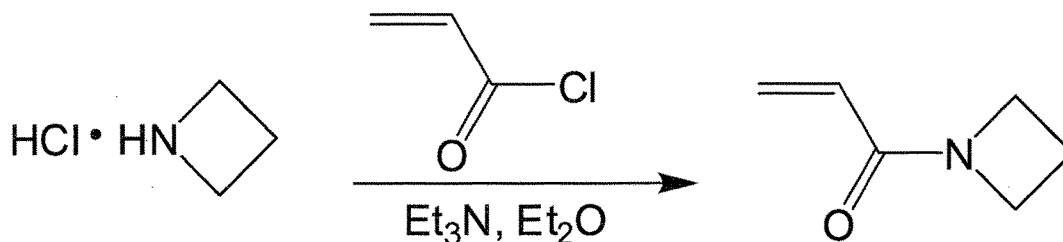
a) アゼチジンの単離



蒸留装置中でアゼチジン塩酸塩(9.75 g, 104 mmol)に飽和 KOH 水溶液(11.98 g, 214 mmol / 約 8 mL)を加えた。その後受け器を氷浴で冷やししながら、温度を 100℃以下に保ちながら蒸留することで、無色透明のアゼチジン(5.06 g, 88.6 mmol, 85 %)を得た。

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) $\delta = 1.19$ (d, 1H, $J = 6.1$ Hz, NH), 2.33 (m, 2H, CH_2), 3.62 (t, 4H, $J = 7.4$ Hz, NCH_2)

b) N-アクリロイルアゼチジン(AAzt)の合成



窒素雰囲気下で 500 mL の二口フラスコにアクリル酸クロリド(10.67 g, 117 mmol)を入れ、脱水エーテル(100 mL)で希釈した。その後、単離したアゼチジン(5.06 g, 88.6 mmol)、トリエチルアミン(11.43 g, 113 mmol)、脱水エーテル(50 mL)の混合溶液を氷浴中で約 20 分かけて滴下した。滴下終了後、脱水エーテル(50 mL)を加え希釈した。反応は白煙を伴いながら進行し、白色の塩が析出した。滴下後、室温で 2 時間反応させ、吸引ろ過により塩を取り除いた。エーテルを減圧留去し、粗生成物を塩化メチレン溶液にした後、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、塩化メチレン層を回収した。次に、この塩化メチレン溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧蒸留(bp 51-53 °C / 3 mmHg)を繰り返すことで無色透明の液体である N-アクリロイルアゼチジン(4.72 g, 42.5 mmol, 48 %)を得た。アニオン重合には、さらに CaH_2 存在下から減圧蒸留(bp 47-48 °C / 3 mmHg)し、続いて真空ラインで CaH_2 存在下から蒸留し、THF で希釈して用いた。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.31$ (p, 2H, CH_2), 4.08 (t, 2H, NCH_2), 4.23 (t, 2H, NCH_2), 5.62 (d, 1H, $J = 9.8$ Hz, trans $\text{CH}_2=$), 6.18 (dd, 1H, $J = 17$ and 9.8 Hz, =CH), 6.28 (d, 1H, $J = 17$ Hz, cis $\text{CH}_2=$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.4$ (CH_2), 47.9 and 50.1 (NCH_2), 125.8 (=CH-), 127.0 ($\text{CH}_2=$), 165.5 (C=O).

IR (ATR): 2949, 2879, 1793, 1728, 1649 (C=O), 1613 (C=C), 1434, 1287, 1049, 978, 796 cm^{-1} .

Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ (111.142): C, 64.84, H, 8.16, N, 12.60. Found: C, 64.18, H, 8.17, N, 12.28.

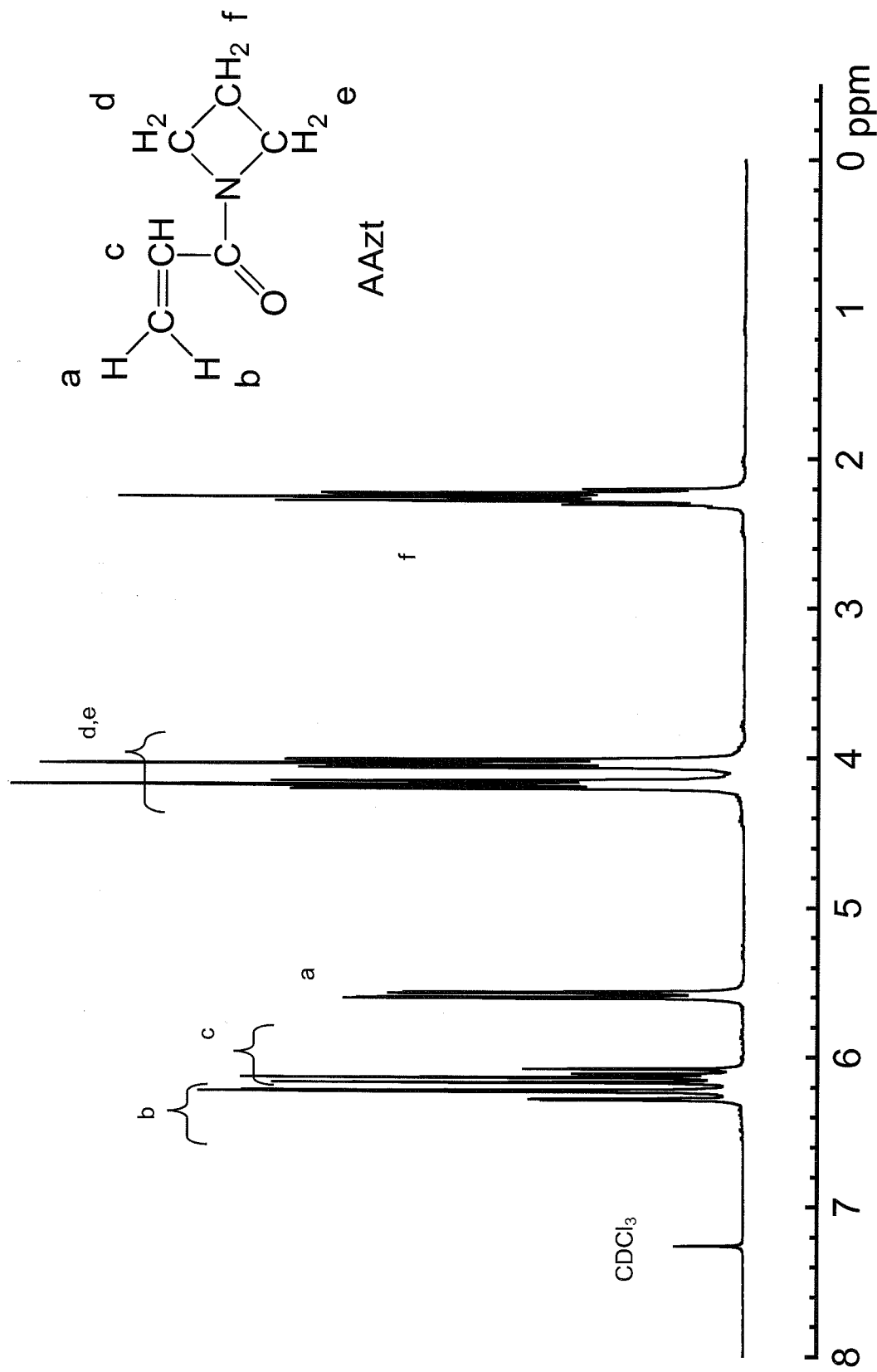


Figure 3-2-4. ¹H NMR Spectrum of AAzt.

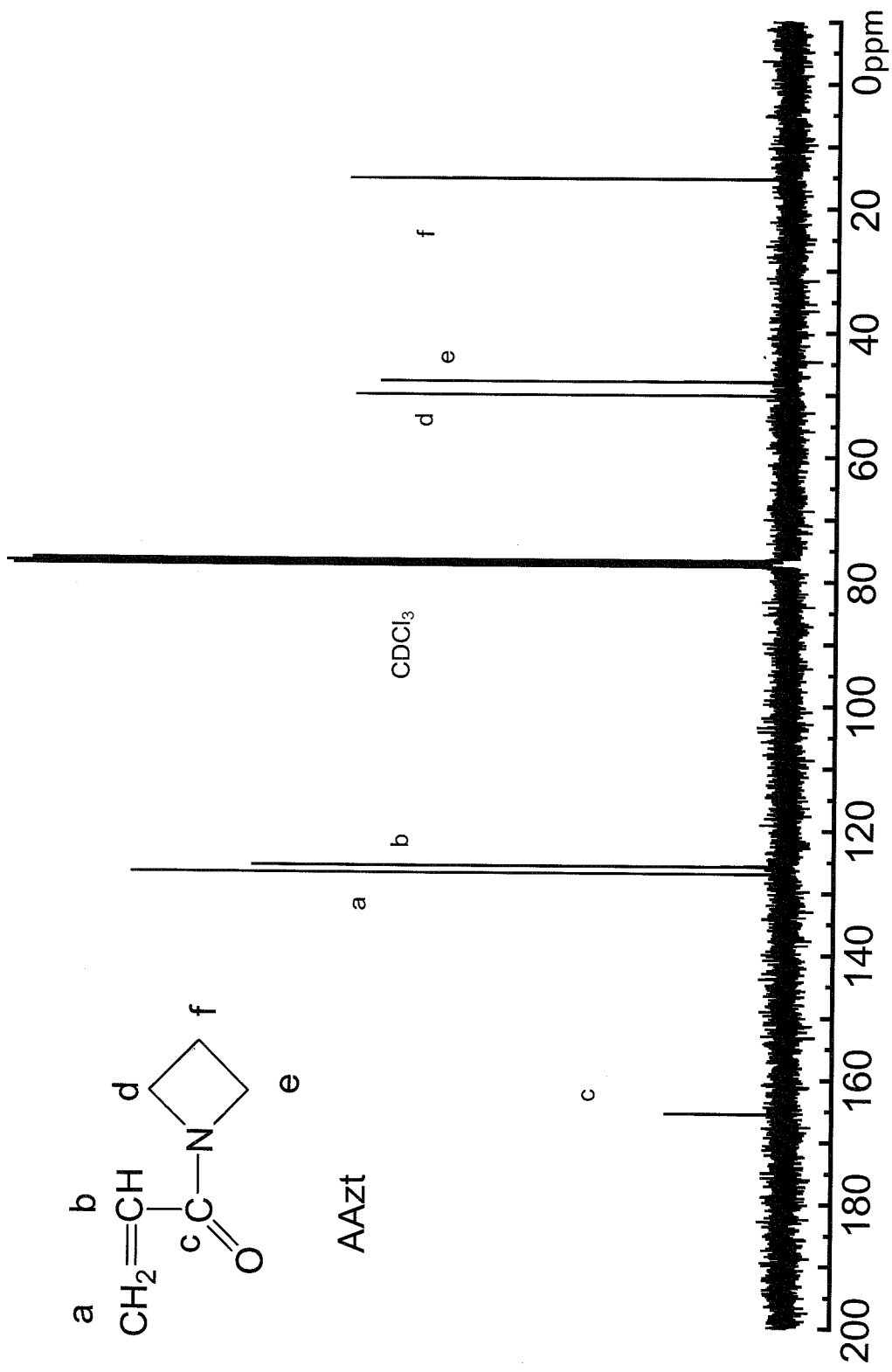


Figure 3-2-5. ¹³C NMR Spectrum of AAzt.

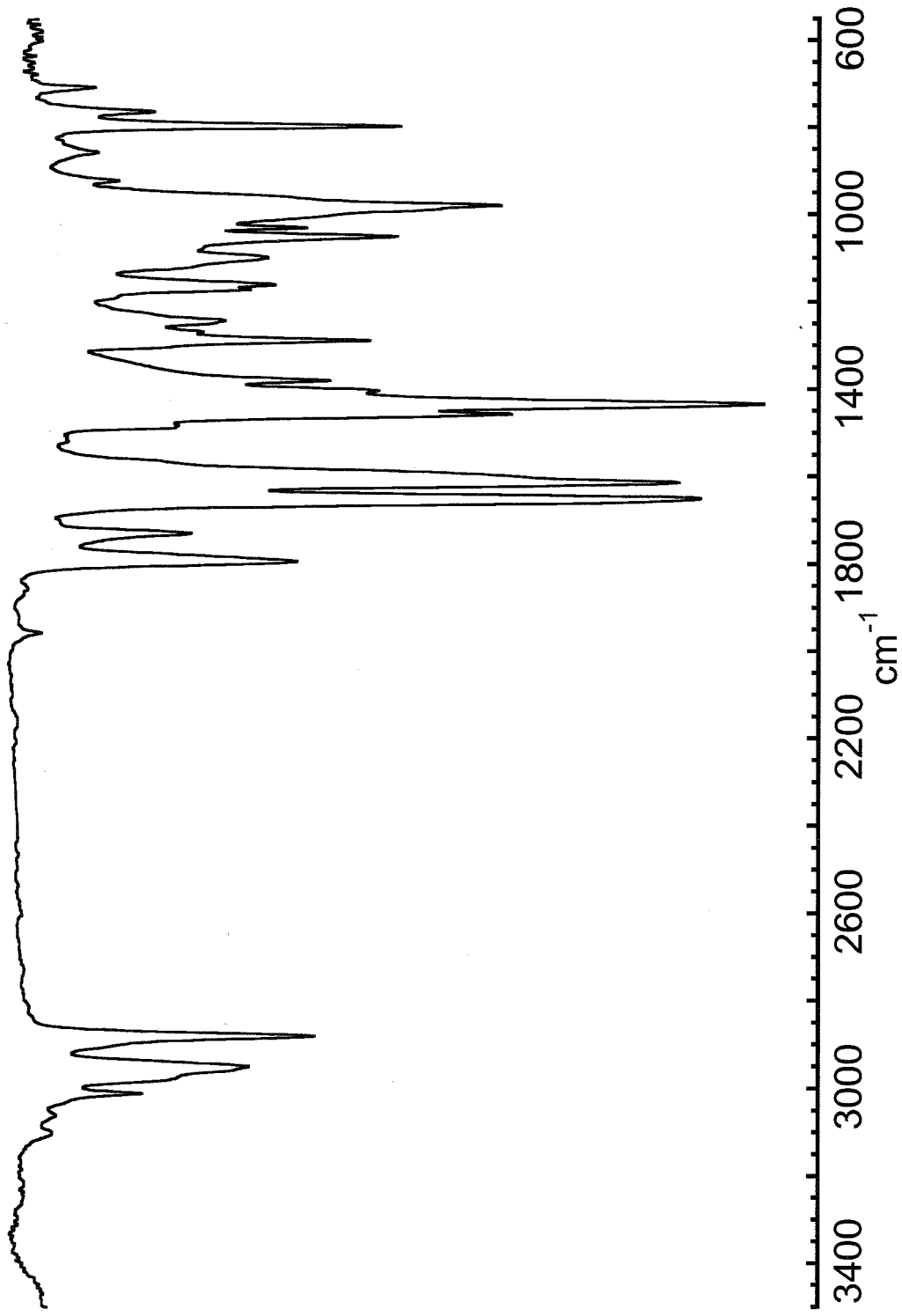
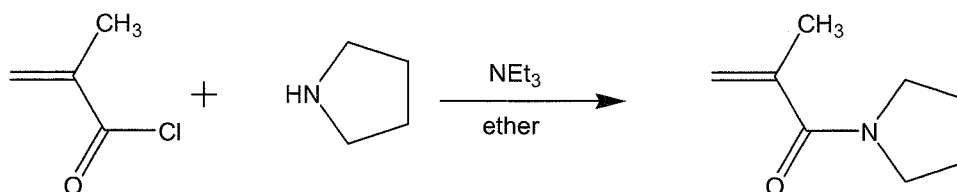


Figure 3-2-6. IR Spectrum of AAzt.

Nメタクリロイルピロリジン(MPy)



窒素雰囲気下で 500 mL の二口フラスコに無色の液体のピロリジン(10.66 g, 150 mmol)に乾燥 Et₂O(180 mL)とトリエチルアミン(16.0 g, 158 mmol)を加えた。次にメタクリル酸クロリド(15.67 g, 150 mmol)の Et₂O 溶液(45 mL)を氷浴中で約 15 分かけて滴下し、その後室温で反応させた。反応の進行と共に白色の塩が析出した。2 時間後 GC で反応の完結を確認し、吸引ろ過で塩を取り除いた。エーテルを減圧留去し、粗生成物を塩化メチレン溶液にした後、2N 塩酸、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、MgSO₄ で乾燥した。その後、減圧蒸留(bp 92-93 °C / 4 mmHg)を繰り返すことで、無色透明の液体である MPy(14.5 g, 104 mmol, 69%)を得た。これを真空ラインで CaH₂ 存在下から蒸留し、THF で希釈して用いた。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (m, 4H, -CH₂-CH₂-), 1.96 (s, 1H, CH₃), 3.48 (m, 4H, N-CH₂-), 5.14 (s, 1H, cis CH₂=), 5.23 (s, 1H, trans CH₂=).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 20.0 (CH₃), 24.4 and 26.2 (-CH₂-CH₂-), 45.5 and 48.7 (N-CH₂-), 116.0 (CH₂=), 141.9 (=C-), 170.7 (C=O).

IR (ATR): 2975, 2952, 1647 (C=C), 1609 (C=O), 1451, 1428, 1368, 1340, 1224, 1186, 1168, 913 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₈H₁₃NO (139.195): C, 69.03, H, 9.41, N, 10.06. Calcd for C₈H₁₃NO · 0.1H₂O (140.996): C, 68.15, H, 9.44, N, 9.93. Found: C, 68.18, H, 9.51, N, 9.96.

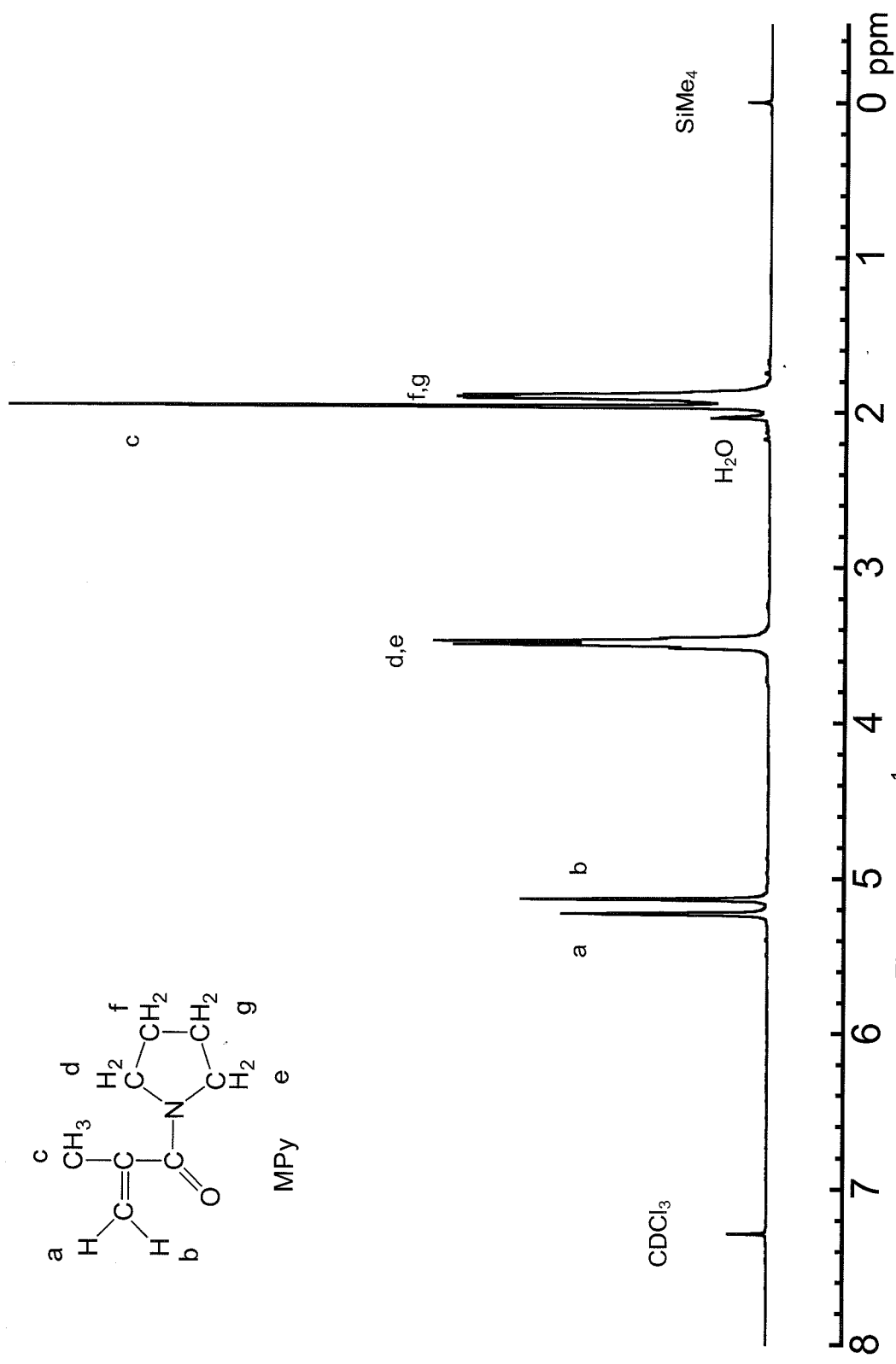


Figure 3-2-7. ¹H NMR Spectrum of MPy.

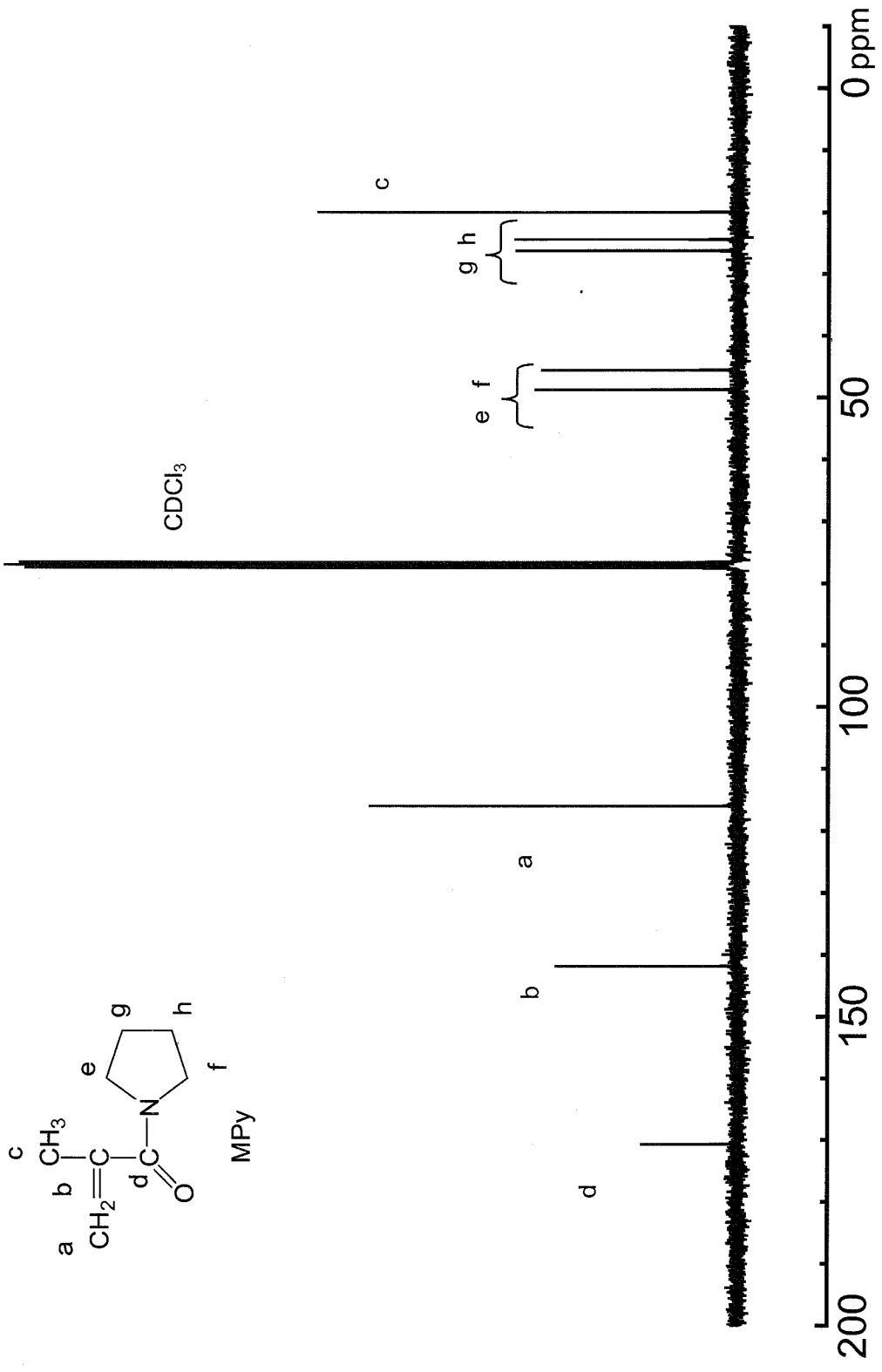


Figure 3-2-8. ^{13}C NMR Spectrum of MPy.

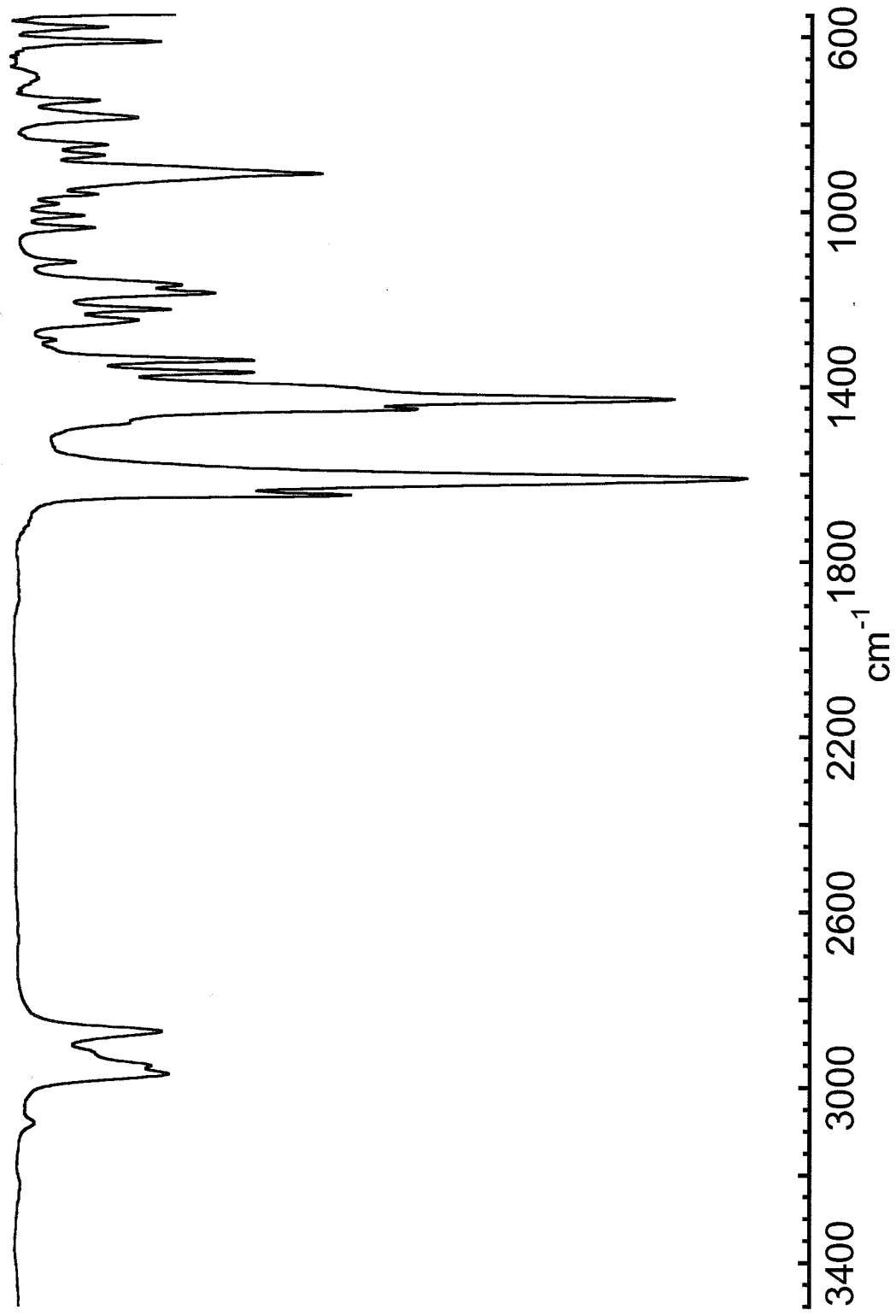
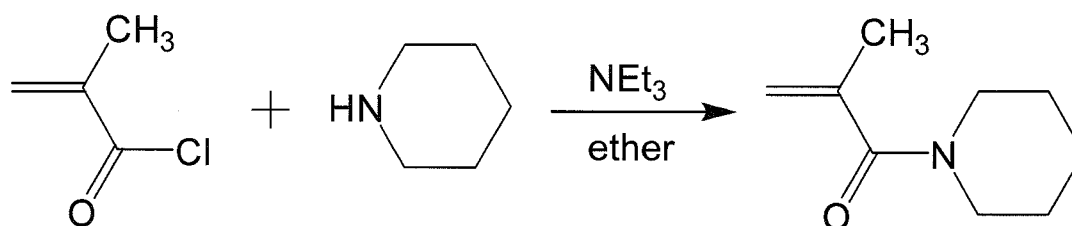


Figure 3-2-9. IR Spectrum of MPy.

Nメタクリロイルピペリジン(MPI)



窒素雰囲気下で 500 mL の二口フラスコに無色の液体のピペリジン(13.08 g, 154 mmol)に乾燥 Et₂O(50 mL)とトリエチルアミン(15.34 g, 146 mmol)を加えた。次にメタクリル酸クロリド(15.31 g, 146 mmol)の Et₂O 溶液(30 mL)を氷浴中で約 15 分かけて滴下し、その後室温で反応させた。反応の進行と共に白色の塩が析出した。2 時間後 GC で反応の完結を確認し、吸引ろ過で塩を取り除いた。エーテルを減圧留去し、粗生成物を塩化メチレン溶液にした後、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、MgSO₄ で乾燥した。その後、減圧蒸留(bp 61-63 °C / 0.7 mmHg)を繰り返すことで、無色透明の液体である MPI(14.8 g, 96.7 mmol, 66%)を得た。これを真空ラインで CaH₂ 存在下から蒸留し、THF で希釈して用いた。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.56 (br, 4H, N-CH₂-CH₂-), 1.65 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.95 (s, 3H, CH₃), 3.47 and 3.56 (br, 4H, N-CH₂), 5.01 (s, 1H, cis CH₂=), 5.13 (s, 1H, trans CH₂=).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 (CH₃), 24.7 (N-CH₂-CH₂-CH₂-), 25.6 and 26.8 (N-CH₂-CH₂-), 42.3 and 47.9 (N-CH₂), 114.6 (CH₂=), 141.1 (=C-), 171.1 (C=O).

IR (ATR): 2935, 2854, 1644 (C=C), 1618 (C=O), 1469, 1432, 1371, 1294, 1245, 1204, 1134, 1016, 908, 853 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₉H₁₅NO (153.222): C, 70.55, H, 9.87, N, 9.14. Calcd for C₉H₁₅NO · 0.2H₂O (156.825): C, 68.93, H, 9.90, N, 8.93. Found: C, 68.83, H, 10.02, N, 9.01.

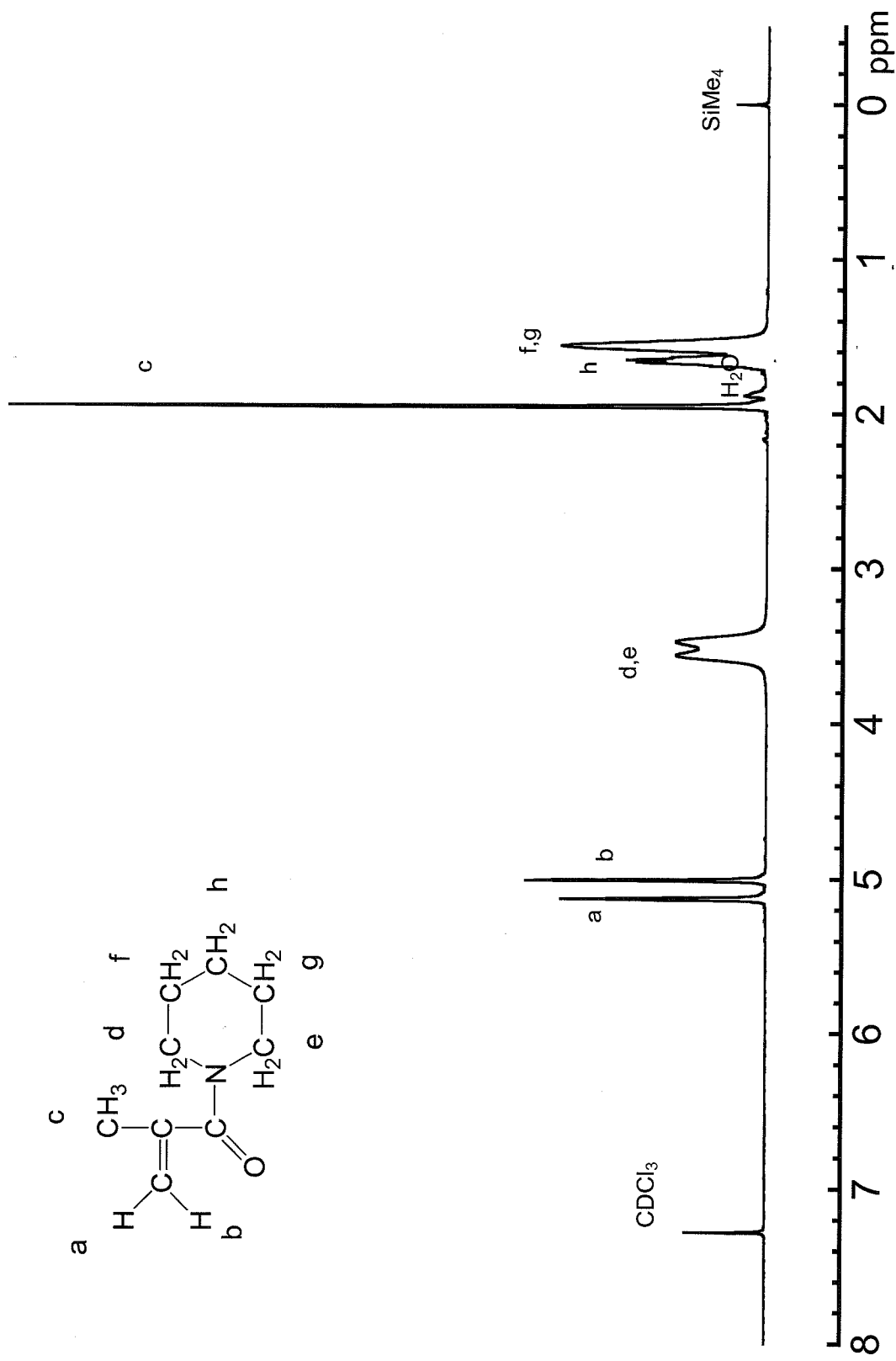


Figure 3-2-10. ¹H NMR Spectrum of MPI.

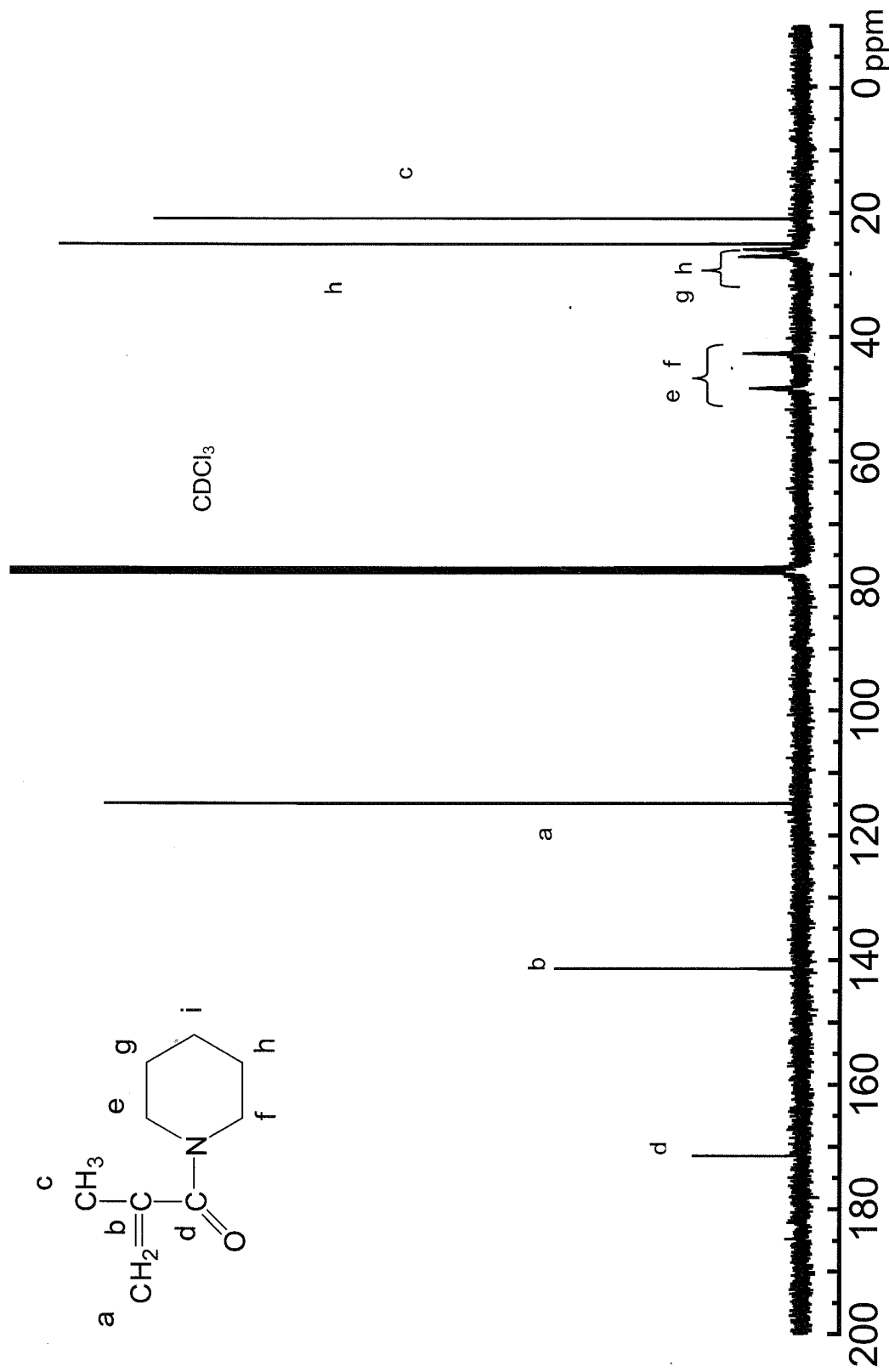


Figure 3-2-11. ^{13}C NMR Spectrum of MPI.

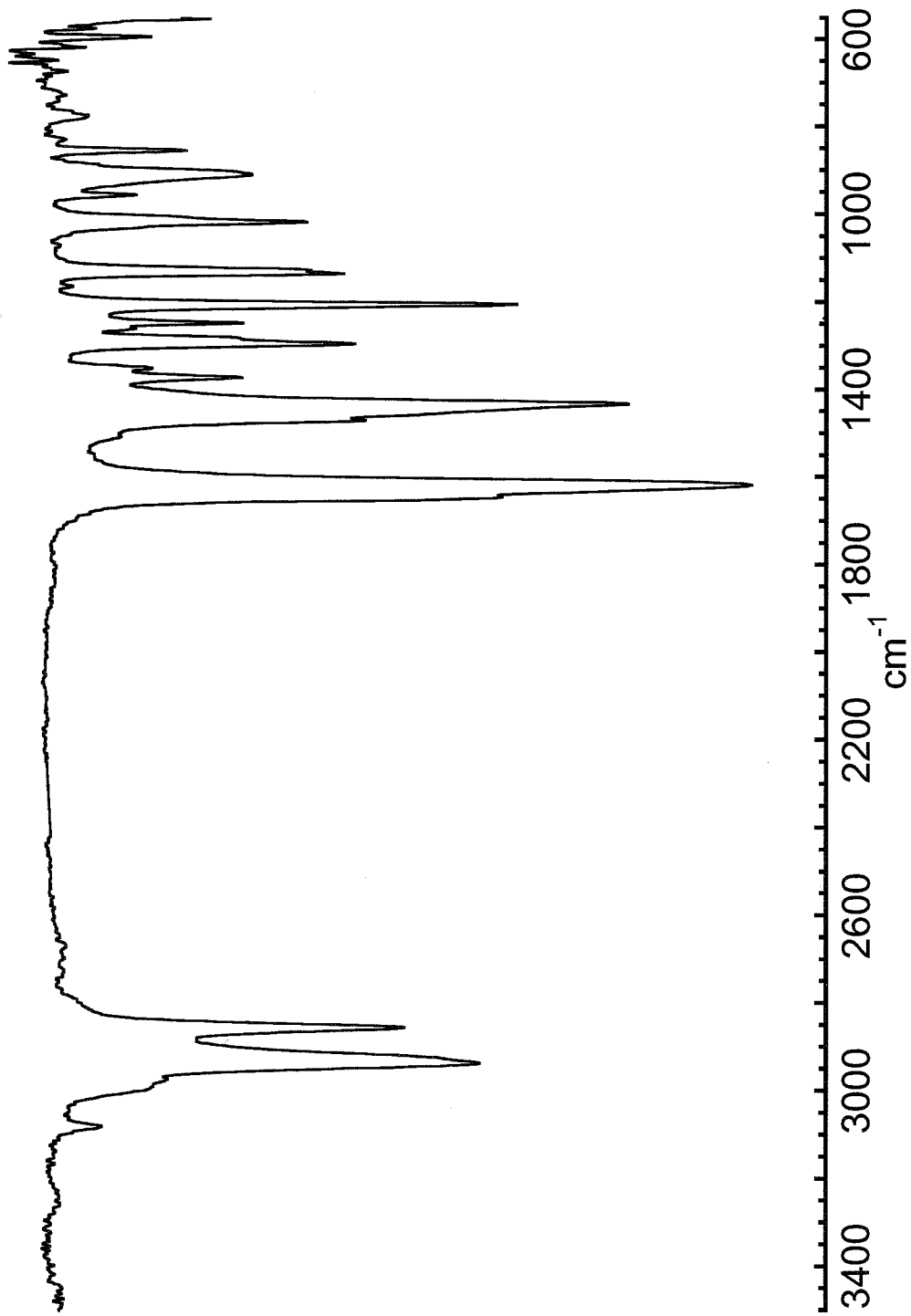
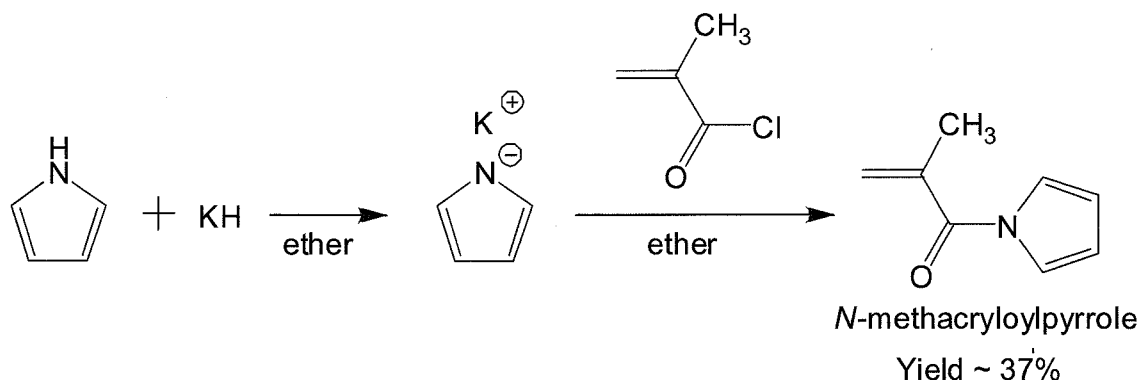


Figure 3-2-12. IR Spectrum of MPI.

N-メタクリロイルピロール(MPyr)



反応は、窒素雰囲気下 300 mL の二口フラスコにて行った。ヘキサンで洗浄し、減圧乾燥させた KH 2.40 g (59.8 mmol) の乾燥エーテル溶液 (15 mL) に、ピロール 4.56 g (68.0 mmol) / エーテル溶液 (20 mL) を 0 °C にて 15 分かけて滴下した。滴下後、2 時間還流を行うと KH の灰色が薄い黄色へと変化した。次にこの懸濁溶液にメタクリル酸クロリド 6.06 g (58.0 mmol) のエーテル溶液 (20 mL) を 0 °C にて 15 分かけて滴下した。滴下中には発泡が見られた。攪拌しながら還流を 2 時間行うと、系の色は徐々に黄色が濃くなり、最終的に黄緑色に変化した。反応の完結を GC にて確認した後、塩をろ別し、飽和 NaHCO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、MgSO₄ で完走させた。その後、さらに減圧蒸留 (bp = 65 °C / 10 mmHg) を繰り返すことで無色透明の液体である *N*-メタクリロイルピロールを 2.92 g (21.6 mmol, 37%) を得た。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.11 (s, 3H, CH₃), 5.52 (s, 1H, cis CH₂=), 5.70 (s, 1H, trans CH₂=), 6.31 (t, 2H, =CH-), 7.30 (t, 2H, N-CH=).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 19.9 (CH₃), 113.2 (=CH-), 120.6 (N-CH=), 123.1 (CH₂=), 138.7 (=C-), 168.6 (C=O).

IR (ATR): 3149, 1694 (C=O), 1632 (C=C), 1466, 1402, 1334, 1306, 1243, 1100, 1074, 1052, 1017, 937, 879, 792, 741, 632, 596 cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₈H₉NO (135.163): C, 71.09, H, 6.71, N, 10.36. Found: C, 70.79, H, 6.91, N, 10.18.

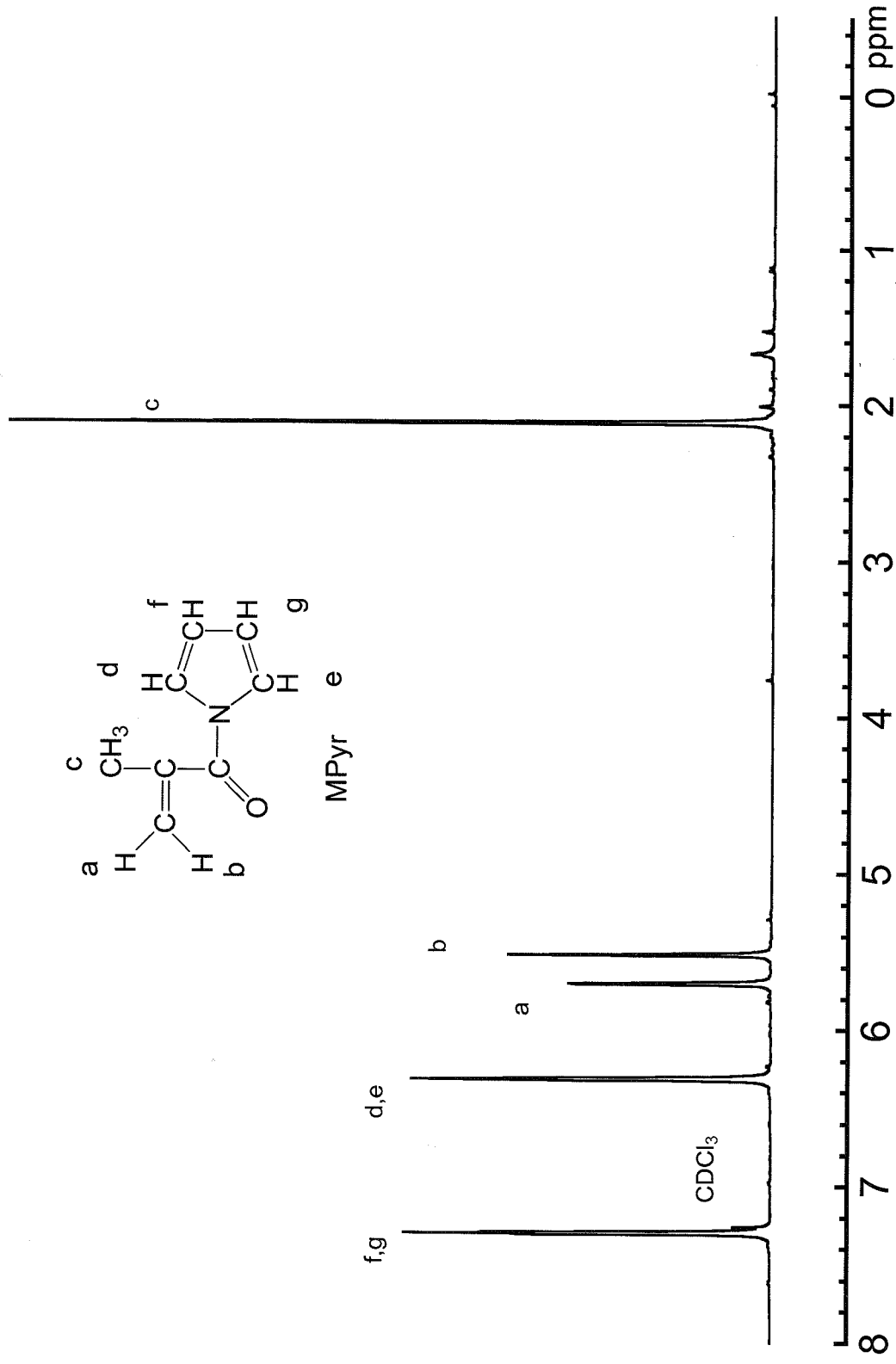


Figure 3-2-13. ¹H NMR Spectrum of MPyr.

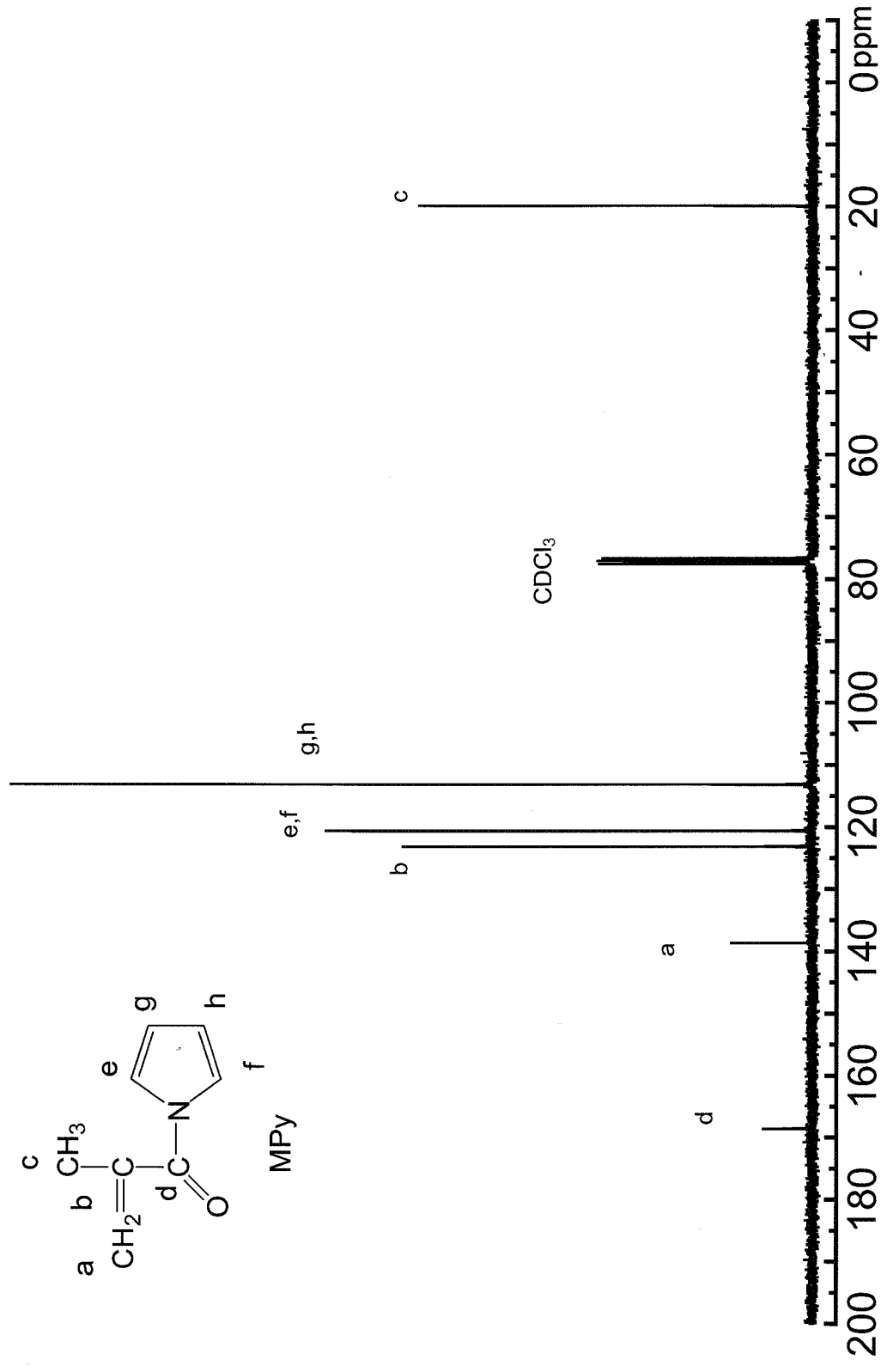


Figure 3-2-14. ¹³C NMR Spectrum of MPy.

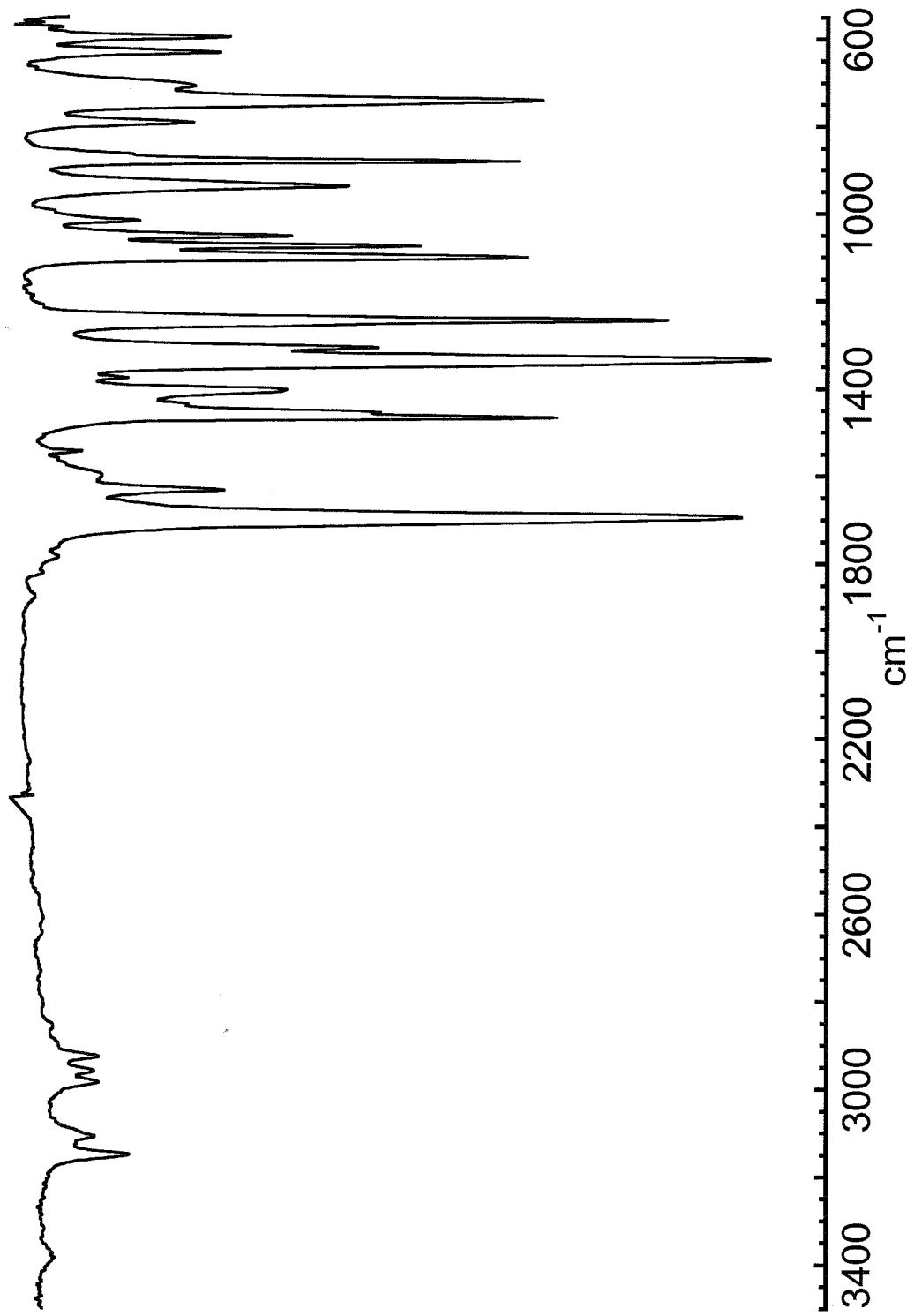
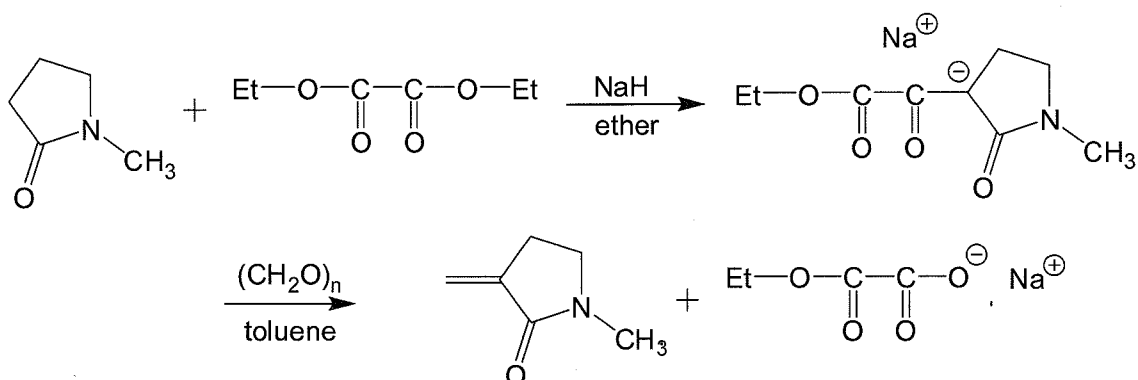


Figure 3-2-15. IR Spectrum of MPyr.

α -メチレン-*N*-メチルピロリドン(α -MMP)



窒素置換した 500 ml 二口フラスコ二つにヘキサンで洗浄後、減圧乾燥させた NaH 18.1 g(752 mmol)入れ、あらかじめ蒸留したシュウ酸ジエチル 92.5 g(634 mmol)と乾燥エーテル 100 ml を加えた。そこに *N*-メチルピロリドンを 51.4g(519 mmol)滴下し、50 °Cで還流させながら約 2 日間攪拌した。反応は GC と NMR で追跡し、溶液は反応の進行と共に黄土色〜クリーム色に変色し、ペースト状に変化した。塩をろ別し、エーテルで未反応のシュウ酸ジエチルを洗い流した後、減圧下で 2 時間乾燥させて淡黄色である α -ethoxalyl-*N*-methylpyrrolidone のナトリウム塩を得た。それを 500 ml のフラスコに入れ、パラホルムアルデヒドを 26.0 g(867 mmol)とトルエン 200 ml を加え、100 °Cで 1 時間還流した。GC と NMR で反応のほぼ完結したのを確認した後、わずかに残存している未反応の α -ethoxalyl-*N*-methylpyrrolidone のナトリウム塩と新たに生成したシュウ酸ジエチルのナトリウム塩をろ別した。ろ液のトルエンを減圧留去し、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル = 1 : 1)にて精製した。さらに減圧蒸留(bp 72-70 °C / 3 mmHg)を行うことで無色透明の液体である α -MMP を 10.29 g(92.6 mmol, 25%)得た。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.77 (m, 2H, =C-CH₂-), 2.95 (s, 3H, CH₃), 3.39 (t, 2H, N-CH₂), 5.31 (t, 1H, trans CH₂=), 5.96 (t, 1H, cis CH₂=).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 24.0 (=C-CH₂-), 30.2 (CH₃), 46.3 (N-CH₂), 115.0 (CH₂=), 139.5 (=C-), 168.1 (C=O).

IR (ATR): 2929, 2882, 1684, (C=O), 1659 (C=C), 1500, 1432, 1401, 1308, 1248, 1087, 917, 805 cm^{-1} .

Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ (111.142): C, 64.84, H, 8.16, N, 12.60. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (114.745): C, 62.80, H, 8.26, N, 12.21. Found: C, 62.89, H, 8.25, N, 12.19.

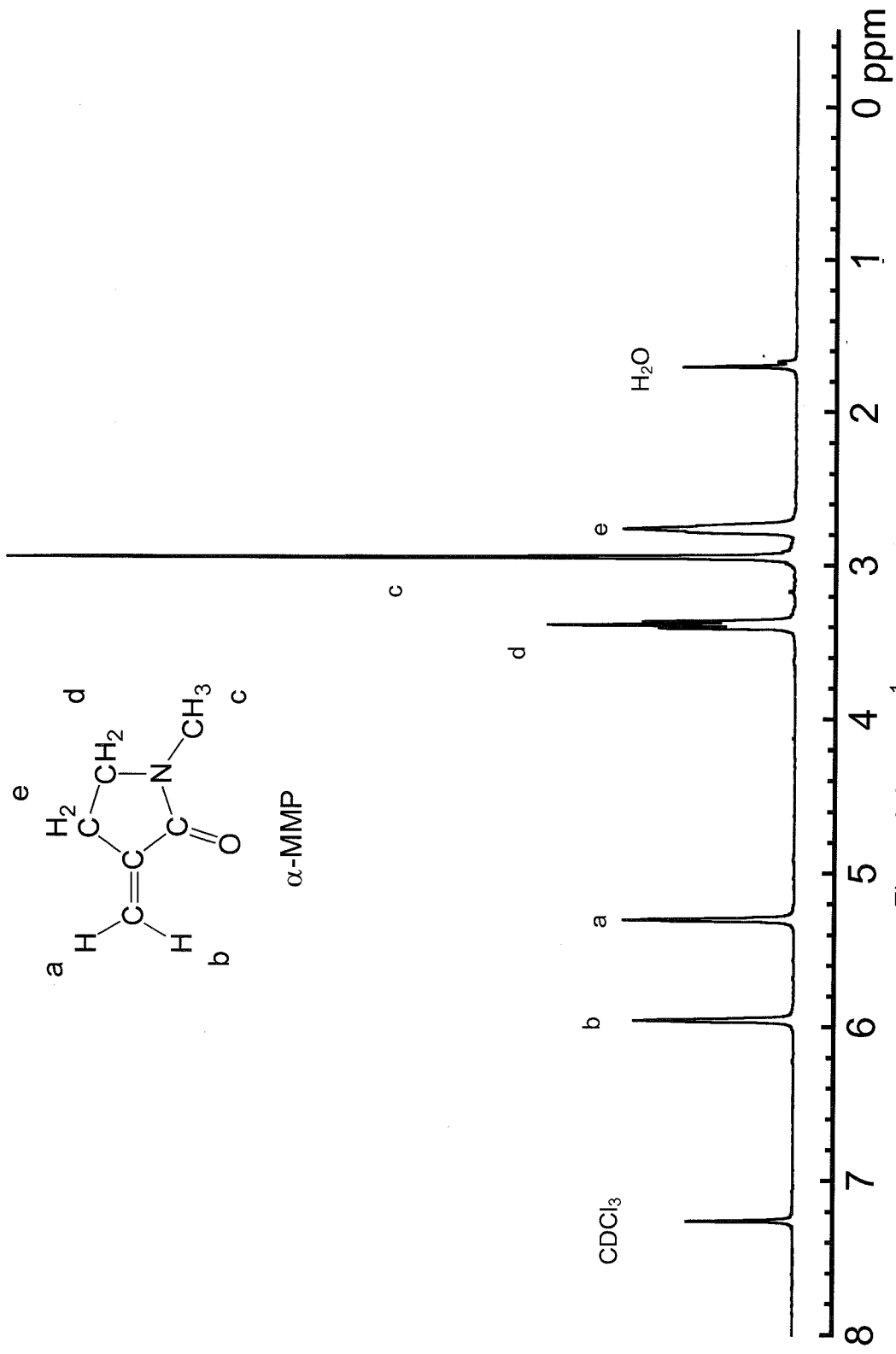


Figure 3-2-16. ^1H NMR Spectrum of α -MMP.

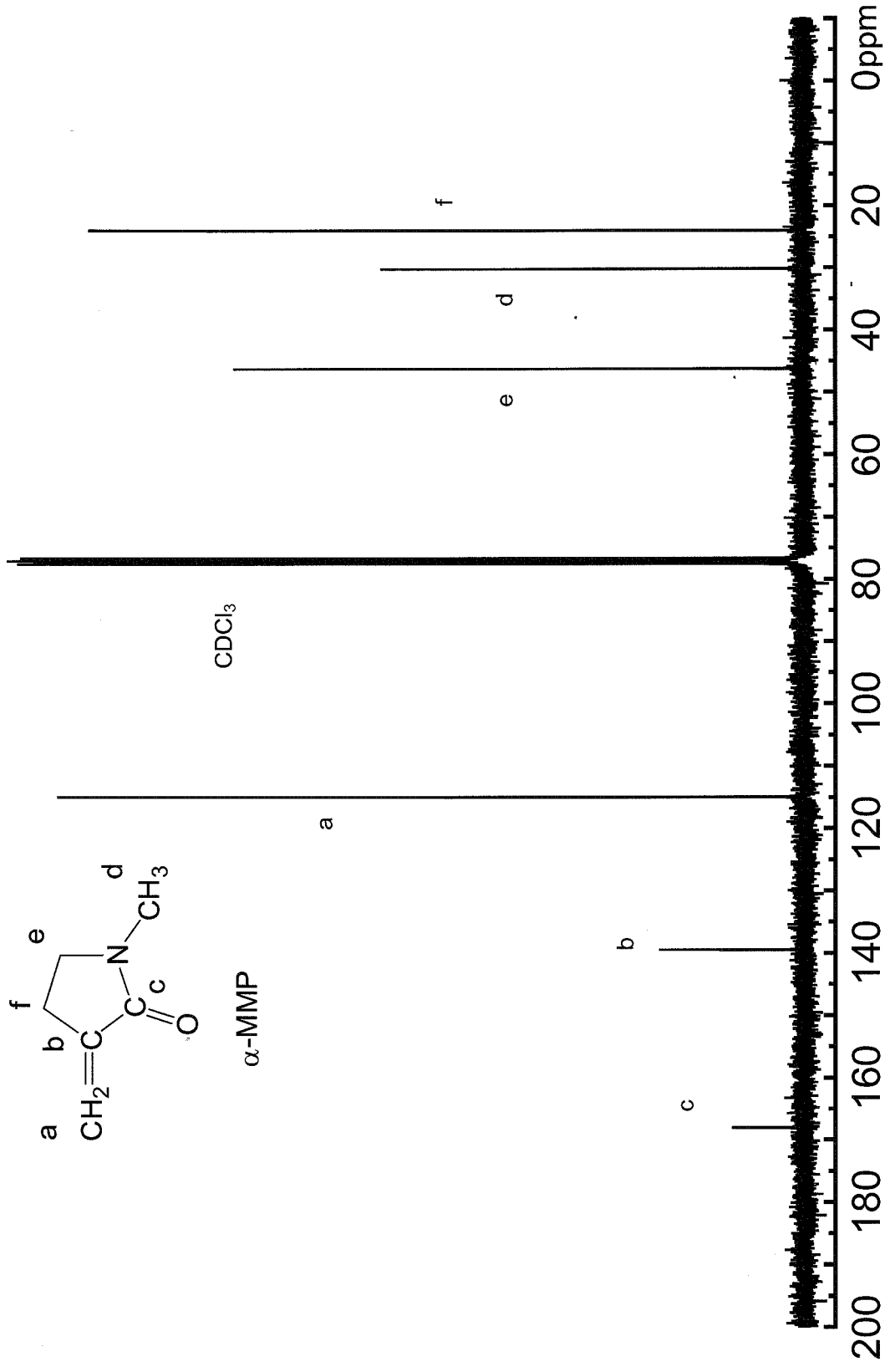


Figure 3-2-17. ^{13}C NMR Spectrum of α -MMP.

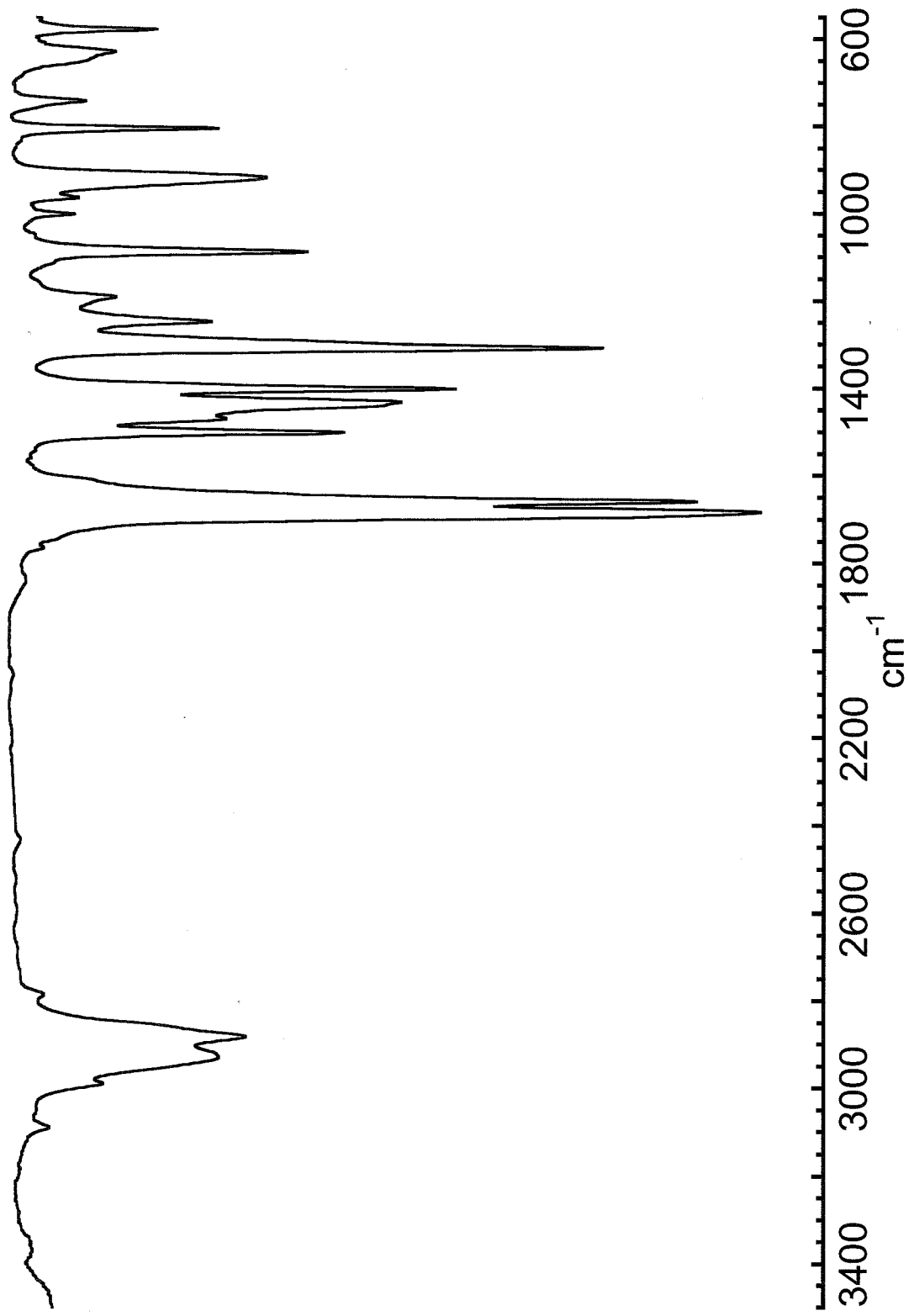


Figure 3-2-18. IR Spectrum of α -MMP.

3-2-4 ポリマーのスペクトル

Poly(MAzt).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.0\text{-}1.6$ (CH_3 and main chain CH_2), $1.7\text{-}2.5$ (CH_2 and main chain CH_2), $3.7\text{-}4.7$ (4H, N- CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.8$ (CH_2), $18\text{-}22$ (CH_3), $45.5\text{-}47$ (main chain quarternary), 49.3 (N- CH_2 , cis to carbonyl), 52.0 (main chain CH_2), 54.1 (N- CH_2 , trans to carbonyl), $173\text{-}177.5$ (C=O).

IR (KBr): 2946, 2882, 1594(C=O), 1417, 1300, 1212, 1039 cm^{-1} .

Anal. Calcd for $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ (125.168): C, 67.17, H, 8.86, N, 11.19. Found: C, 65.80, H, 8.89, N, 10.10.

Poly(AAzt).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.1\text{-}1.8$ (2H, main chain CH_2), $1.9\text{-}2.1$ (1H, main chain CH), 2.11 (2H, CH_2), $3.8\text{-}4.6$ (4H, N- CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.2$ (CH_2), $32\text{-}35$ (main chain CH_2), $35\text{-}38$ (main chain CH), 47.9 and 50.5 (N- CH_2), $173.5\text{-}174.5$ (C=O).

IR (KBr): 2956, 2886, 1623(C=O), 1476, 1448, 1364, 1153, 1016 cm^{-1} .

Poly(MPy).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.5\text{-}1.4$ (3H, CH_3), $1.4\text{-}2.4$ (4H, $-\text{CH}_2-$), $3.0\text{-}4.0$ (4H, N- CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 17\text{-}22$ (CH_3), 22.8 and 27.5 (CH_2), 46.9 (main chain quarternary), 48.1 and 49.2 (N- CH_2), $51\text{-}56$ (main chain CH_2), $173\text{-}177$ (C=O).

IR (KBr): 2968, 2873, 1601 (C=O), 1456, 1409, 1342, 1182, 1161 cm^{-1} .

Poly(MPyr).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.6\text{-}1.2$ (3H, CH_3), $1.6\text{-}2.7$ (2H, main chain CH_2), 6.21 (2H, =CH-), $7.0\text{-}7.4$ (2H, N-CH=).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ (CH_3), 48.7 (main chain quarternary), $52\text{-}58$ (main chain CH_2), 113.4 (=CH-), 120.7 (N-CH=), $173.5\text{-}175.5$ (C=O).

IR (KBr): 3155, 2998, 1699 (C=O), 1464, 1407, 1389, 1287, 1204, 1106, 1079, 882, 737, 596 cm^{-1} .

Poly(α -MMP).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2\text{-}2.2$ (C- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ - and main chain CH_2), 2.77 (3H,

CH₃), 3.0-3.5 (2H, N-CH₂-).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ =27.1 (C-CH₂-CH₂-), 30.1 (CH₃), 40-44 (main chain CH₂), 46.2 (N-CH₂-), 46.4-47.4 (main chain quaternary).

IR (KBr): 2924, 1677 (C=O), 1503, 1441, 1404, 1303, 1269, 1097 cm⁻¹.

3-3 *N*-メタクリロイルアゼチジン(MAzt)の重合

3-3-1 Li⁺系開始剤によるアニオン重合

まず、対カチオンに Li⁺を含む開始剤として Ph₂CHLi を主に用いて MAzt のアニオン重合を THF 中で行った。TS-43 に限り、*s*-BuLi と 1,1-ジフェニルエチレン(DPE)との付加体である 1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium (DMPLi)を使用した。添加剤には LiCl、または Et₂Zn を用いた。−78 °Cにて開始剤に LiCl を加えても特に色の変化は観察されなかったが、Ph₂CHLi に Et₂Zn を添加した場合、開始剤特有の赤色は瞬時に黄色に変化した。そのまま 15 分放置したのちに MAzt を系に加えると、開始剤系の赤色、または黄色は瞬時に消色した。その後、所定の温度(−78、−40、0 °C)のバスにて所定の時間、重合を行った。重合の停止は系にメタノールを加えることで行った。モノマーの転化率は、重合溶液の ¹H NMR のポリマー由来のシグナルと残存しているモノマーのビニル基のシグナルの面積比から算出した。添加剤に Et₂Zn を用いた場合は重合溶液を一晩静置することで亜鉛化合物を析出させ、これをろ別した。重合溶液を大量のジエチルエーテルに注ぐことでポリマーの再沈殿を行い、引き続きベンゼン溶液から凍結乾燥をすることでポリマーを精製した。設計分子量はモノマーと開始剤の仕込み比に、モノマーの転化率を掛けて見積もり、実測分子量は生成ポリマーの ¹H NMR の開始剤断片のフェニル基のプロトンに起因するシグナルとポリマー中のシグナルの面積比から決定した。

始めに Ph₂CHLi / LiCl の開始剤系による重合反応前後の ¹H NMR、¹³C NMR および IR スペクトルを Figure 3-3-1、3-3-2、3-3-3 に示す。¹H NMR(Figure 3-3-1)からは、MAzt のビニル基のプロトンに起因する 2 本のシグナル(5.36 ppm、5.29 ppm)が重合後には完全に消失した。主鎖のメチレン鎖に起因するシグナルを Figure 3-3-1 から見て取ることは難しいが、¹H-¹³C の 2 次元 NMR より、1.2-1.4 ppm 付近と 2.0-2.2 ppm 付近にブロードに存在していることが確認されている。¹³C NMR(Figure 3-3-2)の場合も同様にモノマーのビニル基の炭素に起因するシグナル(119.1 ppm、138.5 ppm)が重合後には消失しており、主鎖のメチレン鎖、および 4 級炭素のシグナルがそれぞれ 45.5-47.0 ppm、18.5-22.5 ppm 付近に新たに出現している。ポリマーの ¹³C NMR(Figure 3-3-2)において、いくつかのシグナルでは数本に分裂が見られるが、これは立体規則性に起因するものである。アゼチジン環の ¹H NMR、¹³C NMR については、重合後、若干ブロード化し、位置をほとんど変えずに残存していることが確認された。また、IR スペクトル(Figure 3-3-3)においても重合後は、モノマーのビニル基の伸縮振動に起因する吸収が完全に消失している。これらの結果から、MAzt は、一般に重合性を示さない *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類ではあるが、岡本らによって報告された MAz や第 2 章で紹介した MMAz のようにアニオン重合においてポリマーを与えること、さらに選択的にビニル重合が進行することが示された。

重合結果の詳細を Table 3-1. に示す。代表的な GPC カーブを Figure 3-3-4 に示す。

Ph₂CHLi に LiCl を 4.0 当量添加し、-78 °C にて重合を行った TS-43 では、72 時間後、モノマーの転化率は 84% であり、重合は遅いもののポリマーが得られた。¹H NMR から算出した実測分子量は設計分子量とよく一致しており、分子量分布は非常に狭かった ($M_w/M_n = 1.09$)。しかし、TS-43 は重合中に重合溶液が白濁しており、第 2 章で紹介した MMAz の重合速度との厳密な比較はできない。白濁の原因としては、開始剤に DMPLi を用いた場合、*s*-BuLi の溶媒である非極性溶媒のヘプタンが 2 mL 前後混入するためだと考えられる。後に述べるが、poly(MAzt) は極性の高いポリマーであり、水やメタノールによく溶解するのに対し、ヘプタンは非常に強力な負溶媒として働く。このため、TS-43 の重合反応の進行を阻害し、その結果モノマーの転化率が抑制された可能性がある。したがって、-78 °C における重合は追試が必要であると考えられる。なお、この結果を受けて、TS-43 以降の重合では、重合系を完全に THF 溶媒にするため、非極性溶媒を含まない Ph₂CHLi (THF 溶媒) を開始剤に用いた。さらに、重合速度やポリマーの溶解性を上げるため、重合温度を -40 °C に設定した。Ph₂CHLi で直接 MAzt の重合を -40 °C にて行った場合 (TS-77)、16 時間以内に定量的に poly(MAzt) が得られた。得られたポリマーの設計分子量と ¹H NMR から算出した実測分子量には若干、差はみられるものの、非常に狭い分子量分布 $M_w/M_n = 1.08$ を有していた。より高い設計分子量 (M_n calcd. = 31,000) をもつ poly(MAzt) の合成を試みたところ (TS-79)、GPC カーブはテーリングが目立つようになり、分子量分布は $M_w/M_n = 1.32$ と広がった。次に LiCl を重合系に添加して重合を試みた (TS-48、51、81、86、144)。Ph₂CHLi / LiCl を開始剤系に用いて -40 °C で重合を行った TS-48 では、15 時間以内に重合が完結し、分子量、分子量分布といった一次構造の制御されたポリマーが定量的に得られた。この重合系では、設計分子量にして 29,000 程度 (TS-86) まで非常に狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.10$) を持つポリマーが得られている。LiCl 無添加の系で、TS-86 に近い設計分子量を持つ TS-79 では、得られたポリマーの分子量分布は $M_w/M_n = 1.32$ と広がっていることを考慮すると、LiCl は Li⁺系開始剤における MAzt のアニオン重合に対して効果的な添加剤だと言える。なお、モノマーと開始剤の比が $M/I = 239$ と設計分子量が高い TS-86 では、設計分子量と実測分子量にずれが生じているが、これはモノマー中に含まれる極微量の不純物による開始剤の一部の失活、開始剤濃度の減少による開始効率の低下のためだと考えられる。重合温度を 0 °C に設計して重合を行った TS-144 では、重合は 2 時間以内に完結し、生成ポリマーの分子量分布は ($M_w/M_n = 1.05$) 非常に狭く、設計分子量と実測分子量はよく一致していた。同様の条件でアジリジン環を持つ MMAz の重合を 2 時間行った場合 (TS-18)、GPC カーブの高分子量側に肩が現れ、モノマーの消費後にポリマー同士のカップリング反応が生じていることが示唆されているのに対し、今回の TS-144 の GPC カーブ (Figure 3-3-4, (B)) からは、そのような副反応は確認されなかった。3-1 節でも述べたが、*N*-アシルアジリジン類と *N*-アシルアゼチジン類の反応性の差が反映された結果だと考えている。

最後に、添加剤に Et₂Zn を使用して -40 °C にて重合を行った (TS-132、135)。いずれの重合においてもモノマーの転化率は 85% と定量的ではなく、24 時間以内に重合が完結する

$\text{Ph}_2\text{CHLi} / \text{LiCl}$ の重合系と比べ、重合速度が低下していることが伺える。しかし、生成ポリマーの分子量分布は非常に狭く ($M_w/M_n < 1.07$)、 Et_2Zn が MAzt のアニオン重合に対して添加剤として効果的に働くことが示された。

以上の結果より、 MAzt は、一般に重合性を示さない N,N -ジアルキルメタクリルアミド類ではあるが、 MAz や MMAz と同様に特異的に正の重合性を示すことが明らかとなった。アゼチジン環を N,N -ジアルキルメタクリルアミドに導入したことで重合性が発現されたと考えられ、序論や 3-1 節で推測した N,N -ジアルキルメタクリルアミド類に重合性を付与する要因と矛盾しない重合結果が得られた。さらに、重合系に LiCl または、 Et_2Zn を添加することで、生成ポリマーの一次構造の規制が可能であることを見出した。

3-3-2 K⁺、Na⁺系開始剤によるアニオン重合および、ラジカル重合

次に、対カチオンに K⁺および、Na⁺を含む開始剤として、Ph₂CHK、Ph₂CHNa を用いて MAzt の重合を行った。−78 °Cにて Ph₂CHK に添加剤の Et₂Zn を加えると、開始剤に特有の赤色は瞬時に黄色へと変化した。モノマーを開始剤系に−78 °Cで添加すると、Ph₂CHK、Ph₂CHNa を直接用いた場合は、赤色から無色へ、Ph₂CHK/Et₂Zn を用いた場合は、黄色から無色へ瞬時に変化した。所定の温度(−78、−45、−40、0 °C)にて所定の時間、重合を行った後、メタノールを系に加えることで重合を停止した。ポリマーの精製および解析は前項 3-3-1 と同様に行った。重合結果を Table 3-2.に示す。代表的な GPC カーブを Figure 3-3-5、3-3-6 に示す。

0 °C、Ph₂CHK を用いて MAzt の重合を行った場合(TS-78)、16 時間以内に重合は完結しており、定量的にポリマーが得られた。分子量は計算値と実測値で若干ずれが生じているものの、生成ポリマーの GPC カーブは単峰性で分子量分布は $M_w/M_n = 1.17$ と比較的狭かった。次に、系に Et₂Zn を添加して重合を試みた。−78 °Cで重合を行った TS-46 は、72 時間反応させたものの、ほとんど重合は進行せずほぼ純品の MAzt を定量的に回収した。−40 °Cで 15 時間重合した場合(TS-49)、モノマーの転化率は 20%、0 °Cで 5 時間重合した場合(TS-83)は 91%であり、定量的なモノマーの消費には 0 °C、24 時間という条件が必要であった。同じ開始剤系を用いて−78 °Cにて MMAz の重合を行った TS-35(Table 2-3.)では、72 時間でモノマーの転化率が 82%となりポリマーが得られていることを踏まえると、4 員環構造の MAzt は 3 員環構造の MMAz と比べ、重合性が大きく低下していることがわかる。0 °Cで 24 時間 MAzt の重合を行った TS-50、TS-52 からは、いずれも定量的に poly(MAzt)が得られており、生成ポリマーの実測分子量は設計分子量とよい一致を示し、分子量分布は非常に狭かった($M_w/M_n < 1.07$)。さらに、この重合条件では、設計分子量を 29,000 にすると、分子量の設計値と実測値には開きが見られ始めた。ただし、この場合も分子量分布は非常に狭かった($M_w/M_n = 1.09$)。分子量のずれの原因としては、MAzt のサンプル中に不純物が極わずかに含まれており、開始剤がわずかに失活したためだと考えている。

次に、対カチオンを Na⁺に変えて重合を行った。−40 °Cにて 17 時間以内に重合は完結した。設計分子量が低い TS-103pre では、得られたポリマーの実測分子量は設計分子量とよく一致しており、分子量分布は $M_w/M_n = 1.07$ と非常に狭かった。これは同じ開始剤を用いた MMAz の重合(TS-91、Table 2-3.)と類似した挙動である。一方、設計分子量を高め設定すると(TS-124pre、99pre)、分子量こそ実測値と設計値は一致していたが、分子量分布は広がりを見せた。

最後に、MAzt に対してラジカル重合を試みた。重合は窒素雰囲気下、AIBN を開始剤に、トルエン中で行った。重合溶液をヘキサン、ジエチルエーテルの 1:2 の混合溶液に注ぐこと

でポリマーの再沈殿操作を行い、引き続きベンゼン溶液から凍結乾燥を行うことでポリマーの精製を行った。ポリマーの解析はアニオン重合の場合と同様の手法を用いて行った。なお、実測分子量は THF-GPC 測定で算出した値をもちい、標準サンプルとしてポリスチレンを用いた。70 °Cで 72 時間重合を行うと、モノマーの転化率は 40%となり、重合物を単離することができた(TS-53)。このポリマーの NMR 測定を行ったところ、ビニル基に起因するシグナルは完全に消失していた。また、アゼチジン環に起因するシグナルは、重合後も残存していることから、MAzt はラジカル重合によっても選択的にビニル重合が進行することが明らかとなったが、その重合速度は MMAz のラジカル重合(TS-32)と比べ、極めて遅かった。この重合速度の違いは、先に述べたアニオン重合と同様に、3員環構造の MMAz と 4員環構造の MAzt の重合性の差に起因するものと考えられる。生成物の THF 溶媒の GPC 測定を行うと、分子量は 270 程度と見積もられた。この見積もりは、実際の分子量とは異なると思われるが、GPC カーブは(Figure 3-3-6 (D))、オリゴマーに典型的に観察される多峰性の GPC カーブを示したことから、やはり得られた重合物の分子量は相当低いことが示唆される。

以上の結果より、MAzt は対カチオンが K^+ 、 Na^+ の場合もアニオン重合によってポリマーが得られ、特に K^+ / Et_2Zn 系開始剤を用いた場合、一次構造の規制が可能であった。この系では、ポリマーを定量的に与えるものの、重合の速度は 3員環構造を持つ MMAz より遅く、重合性が低いことが示唆された。また、MAzt はラジカル重合によってもポリマーを与えることが分かった。

3-3-3 ブロック共重合

この節では poly(MAzt)の活性末端アニオンの安定性の評価に加え、活性末端アニオンの反応性を検証するため、ブロック共重合を行った。

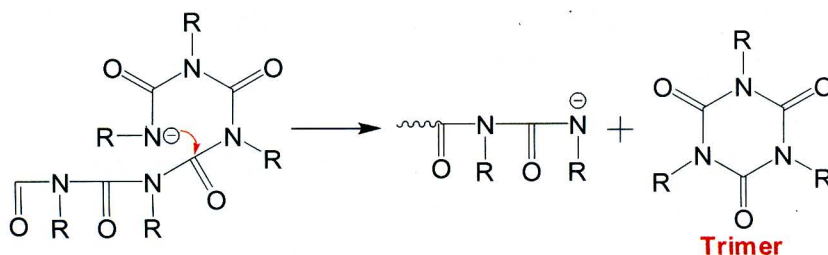
・ *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)とのブロック共重合

ここでは、MAzt を 1st モノマー、MMAz を 2nd モノマーとしてブロック共重合を行った。開始剤には、両モノマーのアニオン重合において一次構造の制御せれたポリマーが得られる Li⁺ / LiCl の開始剤系を採用した。具体的には、Ph₂CHLi を開始剤に用い、LiCl を重合系に添加した状態で MAzt の重合を -40 °C にて行い、所定の時間の後に 2nd モノマーである MMAz を加えた。重合の停止は -78 °C にてアンプルでイソプロパノールを注ぐことで行った。重合溶液をジエチルエーテル / ヘキサンの混合溶媒(2:8)に注ぐことで再沈殿操作を行い、ベンゼン溶液からの凍結乾燥によってポリマーを精製した。なお、共重合の結果、プレポリマーである poly(MAzt)が 12%程度残存していることがわかったが、poly(MAzt)とここで得られたブロック共重合体の溶解性が非常に近いことから、ブロックコポリマーから homo-poly(MAzt)を取り除くことはできなかった。重合結果を Table 3-3. に示す。また、GPC カーブ、¹H NMR、¹³C NMR をそれぞれ Figure 3-3-7、Figure 3-3-8、Figure 3-3-9 に示す。

ブロックコポリマーの GPC カーブは、大部分がプレポリマーの狭い形状を保ちながら高分子量側にシフトしており、poly(MAzt)の活性末端アニオンは MMAz の重合を迅速に開始できることが明らかとなった。一方、GPC カーブは二峰性を示し、面積比にして約 12%のプレポリマーが残存していることが分った。プレポリマーの重合完結後の活性末端アニオンの失活、または、MMAz のアンプル中に含まれている不純物による活性末端アニオンの失活が考えられる。得られたポリマーの ¹H NMR および、¹³C NMR からは poly(MAzt)セグメントと poly(MMAz)セグメントに起因するシグナルが観察されており、ブロックコポリマーの生成が確認された。¹H NMR 測定から見積もった MAzt と MMAz の組成比は MAzt : MMAz = 44 : 56 (残存 poly(MAzt)も含まれる点に注意)となり、モノマーの仕込み比 MMAz = 45 : 57 とよく一致していた。以上のことから、プレポリマーの重合完結後または、2nd モノマーの開始段階におけるプレポリマーの活性末端の失活はあるものの、それを無視すれば、設計通りの一次構造を有するブロックコポリマーが得られたと考えられる。

・ *n*-ヘキシルイソシアナート(HIC)とのブロック共重合

ここでは、MAzt を 1st モノマー、*n*-ヘキシルイソシアナート(HIC)を 2nd モノマーとしてブロック共重合を行った。HIC のアニオン重合に関しては、近年 Lee らによって詳細な研究がなされている。HIC から得られる poly(HIC)は高い疎水性を示し、剛直ならせん構造を持つことが知られており、poly(HIC)をセグメントに持つブロックコポリマーは、液晶やキラル認識材料などへの応用が期待されている¹⁾。アニオン重合において、HIC は重合速度が非常に速いこと、また、重合反応以外に活性末端アニオンが 3 モノマーユニット前のカルボニル基を攻撃する back-biting 反応が併発するため、重合の制御は非常に困難であ



った^{1a, 1b, 2)}。Lee らは対カチオンに Na⁺を含む開始剤に、15-クラウン-5、または Ph₄BNa を重合系に添加し、-98 °Cにて重合することで、back-biting 反応を防ぐことができ、リビング的に重合が進行することを見出した³⁾。さらに、スチレン⁴⁾、イソプレン⁵⁾、2-ビニルピリジン⁶⁾とのブロック共重合体の合成に成功している。本項では、poly(MAzt)と poly(HIC)をセグメントに持つ両親媒性ブロック共重合体の合成を目的とした。

まず、Ph₂CHNa を開始剤に用い、-40 °Cにて MAzt のアニオン重合を行った。所定の時間の後、HIC のアニオン重合に対する効果的な添加剤である Ph₄BNa を（開始剤に対し 7.1-11 当量）加えると、Ph₄BNa の析出が見られた。重合溶液を-98 °Cに冷やし、2nd モノマーである HIC を加えると、急激に重合溶液の粘度が上昇した。これは、HIC の重合が開始されたことを示す。重合の停止は-98 °Cでメタノール/HCl_{aq} (10:1) をアンブルにて系に加えることで行った。重合装置を開封後、迅速に大量のメタノールに重合溶液を注ぎ、ポリマーを析出させた。その後、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行うことでポリマーを精製した。重合結果を Table 3-4.に示す。また、GPC カーブ、を Figure 3-3-10 に示す。

ブロックコポリマーの GPC カーブは、プレポリマーと同じ形状を保ちながら、高分子量側にシフトしている様子が見て取れる。前節のポスト重合や MMAz とのブロック共重合の GPC カーブが明らかな二峰性であったのに対し、ここで得られた GPC カーブは、プレポリマーとブロックコポリマーが完全に分離したものは得られなかったが、単峰性で狭い分子量分布を示した。よって、開始剤に Ph₂CHNa を用いた poly(MAzt)の活性末端アニオンは、重合の完結後も安定に存在していることが確かめられた。また、このことから、対カチオンは異なるが、ポスト重合や MMAz とのブロック共重合の時に生じた MAzt のプレポ

リマーの失活は、プレポリマーの重合完了後に生じたのではなく、2nd モノマーのアンブルを加えた際に起きたことが強く示唆された。

生成ポリマーの重クロロホルム中における ^1H NMR、 ^{13}C NMR を Figure 3-3-11、Figure 3-3-12 に示す。これらの NMR チャートは、MAzt の仕込み比が HIC と比べもっとも大きいサンプル(TS-124)の ^1H NMR および、 ^{13}C NMR である(MAzt : HIC = 66 : 34)。 ^1H NMR を見ると、poly(HIC)のシグナル強度と比べ、poly(MAzt)のシグナルが非常に弱いことが分る。シグナルの面積比から poly(MAzt)セグメントの含有率を計算すると、含有率はゼロ以下と、負の値を示した。 ^{13}C NMR にいたっては、poly(MAzt)に起因するシグナルはほぼ完全に検出されなかった。他にも、重ベンゼン、重 THF 溶媒を用いて NMR 測定を行っているが、いずれの場合も、poly(MAzt)セグメントの含有率は、計算上マイナスの数値を示した。この原因として、実際に poly(HIC)セグメントの比率が非常に大きいのではないかと思われるが、ブロックコポリマーの GPC カーブは二峰性ではなく単峰性であることから、プレポリマーの poly(MAzt)が失活し、poly(HIC)セグメントの分子量が増大したとは考えにくい。現在の時点では、この原因は明らかではないが、得られたブロックコポリマーは、クロロホルム、ベンゼン、THF 中で poly(HIC)セグメントをシェル、poly(MAzt)セグメントをコアとしたミセル構造をとっていると推測している。

- (1) (a) Muller, M.; Zentel, R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4404. (b) Muller, M.; Zentel, R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1609. (c) Maeda, K.; Matsunaga, M.; Yamada, H.; Okamoto, Y. *Polym. J.* **1997**, *29*, 333. (d) Green, M. M.; Reidy, M. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452.
- (2) (a) Shashoua, V. E.; Sweeny, W.; Tietz, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 866. (b) Khatri, C. A.; Vaiday, M. M.; Levon, K.; Jha, S. K.; Green, M. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4719.
- (3) (a) Lee, J. S.; Ryu, S. W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2085. (b) Shin, Y. D.; Kim, S. Y.; Ahn, J. H.; Lee, J. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2408. (c) Shin, Y. D.; Ahn, J. H.; Lee, J. S. *Polymer* **2001**, *42*, 7979. (d) Shin, Y. D.; Ahn, J. H.; Lee, J. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1041. (e) Ahn, J. H.; Lee, C. H.; Shin, Y. D.; Lee, J. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 933. (e) Shin, Y. D.; Rahman, M. S.; Samal, S.; Lee, J. S. *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 151.
- (4) Ahn, J. H.; Lee, J. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 571.
- (5) Ahn, J. H.; Shin, Y. D.; Kim, S. Y.; Lee, J. S. *Polymer* **2003**, *44*, 3847.
- (6) (a) Shin, Y. D.; Han, S. H.; Samal, S.; Lee, J. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 607. (b) Rahman, M. S.; Samal, S.; Lee, J. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5009.

3-3-4 アニオン重合における重合速度の測定

3-3-1 節、3-3-2 節における実験結果から、MAzt は *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類であるにも関わらず、アニオン重合が進行し、一次構造の明確な poly(MAzt) を定量的に与えることが分った。さらに MAzt は、3 員環構造を持つ MMAz と比べると重合性は低く、重合速度が遅いことが示唆された。そこで、2-4-4 節にならい、重合速度を測定することとした。MMAz のアニオン重合と直接的な比較をするため、Li⁺ を対カチオンに含む開始剤に LiCl を添加した。具体的には、Ph₂CHLi を開始剤に用い、開始剤に対し 4.6 当量の LiCl を添加し、-40 °C にて重合を行い、メタノールにより重合を停止した。なお、モノマー濃度や開始剤濃度は、それぞれ [M]₀ = 0.55 M、[I]₀ = 4.7 × 10⁻³ M とし、できる限り 2-4-4 節の実験条件に近づけた。実験操作全般は 2-4-4 節と同様である。重合結果を Table 3-5 に示す。また MAzt の転化率の上昇の様子を Figure 3-3-13 に示す。-40 °C で重合を行った TS-143 から得られた一連の GPC カーブを Figure 3-3-14 に示す。

Figure 3-3-13 からは、どの温度の重合においても、時間の経過と共にモノマーの転化率が上昇していく様子が観察された。GPC カーブからは、非常に狭い分子量分布を保ちつつ、重合時間の経過とともに、低分子量側から高分子量側へとシフトしていく様子が観察できる。さらに、得られた一連のポリマーの計算分子量は、実測分子量とよく一致していた。この結果から、-40 °C における Ph₂CHLi / LiCl を開始剤系に用いた MAzt のアニオン重合は、重合中に移動反応や停止反応なく進行することが確かめられた。次に -40 °C における MAzt の重合速度を見積もった。重合の一次プロットを Figure 3-3-15 に示す。一次プロットは原点から若干ずれてはいるものの、非常に良い線形性を示し、重合中に活性種の濃度が一定であることが裏付けられた。2-4-4 節に示した式(1)にしたがって重合速度定数を算出したところ、 $k_p = 0.0157 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ となった。同条件下における MMAz の重合速度定数が $k_p = 0.165 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ であることから、MAzt は MMAz と比べ約 1/10 の重合速度で、4 員環構造をもつ MAzt は 3 員環構造を持つ MMAz よりさらに重合性が低下していることが示された。また、MAzt の活性化エネルギーを見積もった場合、MMAz のものより高いことが予想される。

3-3-5 立体規則性

ここまでは、重合性の有無および、生成ポリマーの分子量や分子量分布の制御という観点から MAzt の重合について議論してきたが、本節ではポリマーの立体規則性に着目した。poly(MAzt)の DMSO- d_6 中、75 °C における ^{13}C NMR 測定の結果、 α -メチル基、および主鎖の 4 級炭素に起因するシグナルからトリアッドによるシグナルの分裂が観察された。立体規則性の決定には、分裂がより明確であった α -メチル基に起因するシグナルを用いた。poly(MAzt)の立体規則性によるシグナルの分裂様式は、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)と同様であると仮定し、高磁場側から 18.0 ppm~18.7 ppm をラセモ-ラセモのトリアッド(*rr*)、19.2 ppm~19.8 ppm をメソ-ラセモのトリアッド(*mr*)、21.1 ppm~21.7 ppm をメソ-メソのトリアッド(*mm*)と帰属した。また、その分率はシグナルの面積比より算出した。なお、カルボニル基に起因するシグナルではより細かい分裂が見られたが、立体規則性の帰属には至らなかった。

種々の開始剤系より生成した poly(MAzt)の ^{13}C NMR を Figure 3-3-16 に示す。また、立体規則性の分率を Table 3-7 に示す。比較のため、*N,N*-ジエチルアクリルアミド(DEA)の立体規則性のデータを Table 3-8 にまとめた。なお、Figure 3-3-16 中の(A)~(F)と Table 3-7 の(A)~(F)はそれぞれ対応しており、*mm* 含量の多い順に並べた。まず、 Ph_2CHLi を用いて -40 °C で重合した TS-77 では、*mm* = 60% のポリマーが得られた。この開始剤に 3.8 倍当量の LiCl を添加すると(TS-48)、*mm* = 72% となり、アイソタクチシチーの高いポリマーとなった。一方、 Et_2Zn を添加剤として開始剤の 17 倍当量用いると(TS-135)、*mm* = 27% と大きく減少し、*mr* 含量の増加が認められた。このように、LiCl や Et_2Zn といった添加剤は分子量や分子量分布の規制のみならず、立体規則性にも大きな影響を与えていることがわかった。次に、 Ph_2CHNa を用いて重合を行うと(TS-99pre)、*mm* 含量の多いポリマーが得られたが(*mm* = 52%)、 Li^+ 系の開始剤から生成されたポリマーと比べると、比率は減少しており、代わりに *mr* 含量の増加が見られた。さらに、対カチオンを K^+ とすると(TS-78)、生成ポリマーの *mm* 含量は大きく減少し 12% となった。一方で、*rr* 含量の増加が観察された。また、 K^+ 系開始剤に Et_2Zn を開始剤の 13 倍当量添加すると(TS-52)、無添加の場合よりさらに *mr* 含量の多いポリマーが得られた。対カチオンに着目すると、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ とイオン半径の増加に伴い、*mm* 含量が連続的に低下していくことがわかる。また、 Et_2Zn を系に添加すると、生成ポリマーの *mr* 含量が増加する傾向が確認された。

poly(DEA)の場合、無添加系では Na^+ 系のみ突出して *mm* 含量が高いが、全体的には対カチオンのイオン半径の増加とともに、*mm* 含量は減少し、*mr* 含量は増加する傾向にある。また、 Li^+ 系開始剤に LiCl を添加した系は poly(MAzt)の場合と同様に、アイソタクチシチーの高いポリマーを与え、一方、 Et_2Zn を重合系に添加すると、*mr* 含量の高いポリマーを与えている。これらのことから、MAzt は *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド誘導体ではあるが、アニオン重合における、開始剤系と立体規則性との関連性は、*N,N*-ジアルキルアク

リルアミド類の DEA と似た傾向を示すことがわかった。最後に、poly(MAzt)の重合において、LiCl の添加量を増やすことや重合温度を下げることで、より高い *mm* 含量を持つポリマーへと変化する可能性があることを付け加えておく。

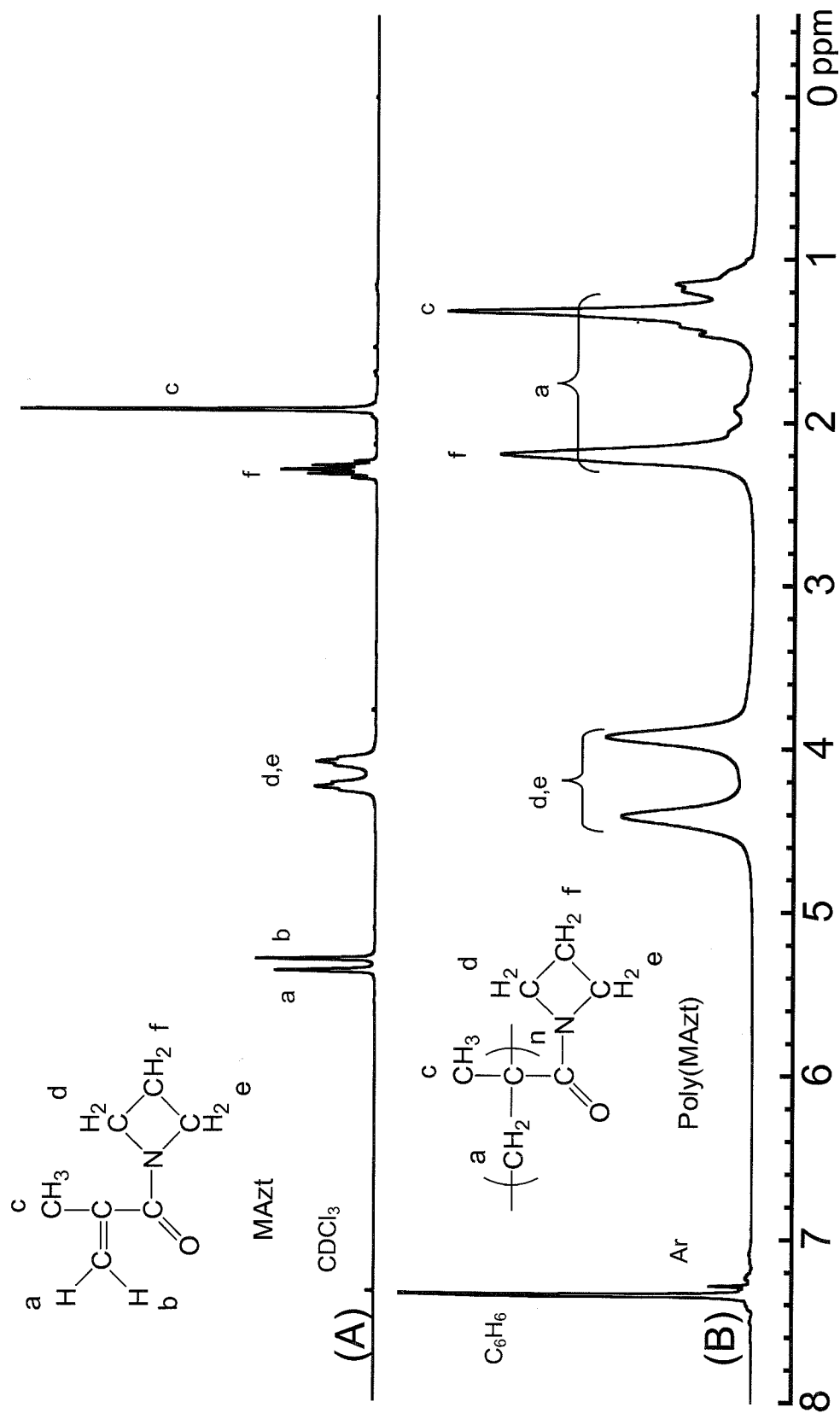


Figure 3-3-1. ^1H NMR Spectra of MAZt (A) and Poly(MAZt) (B).

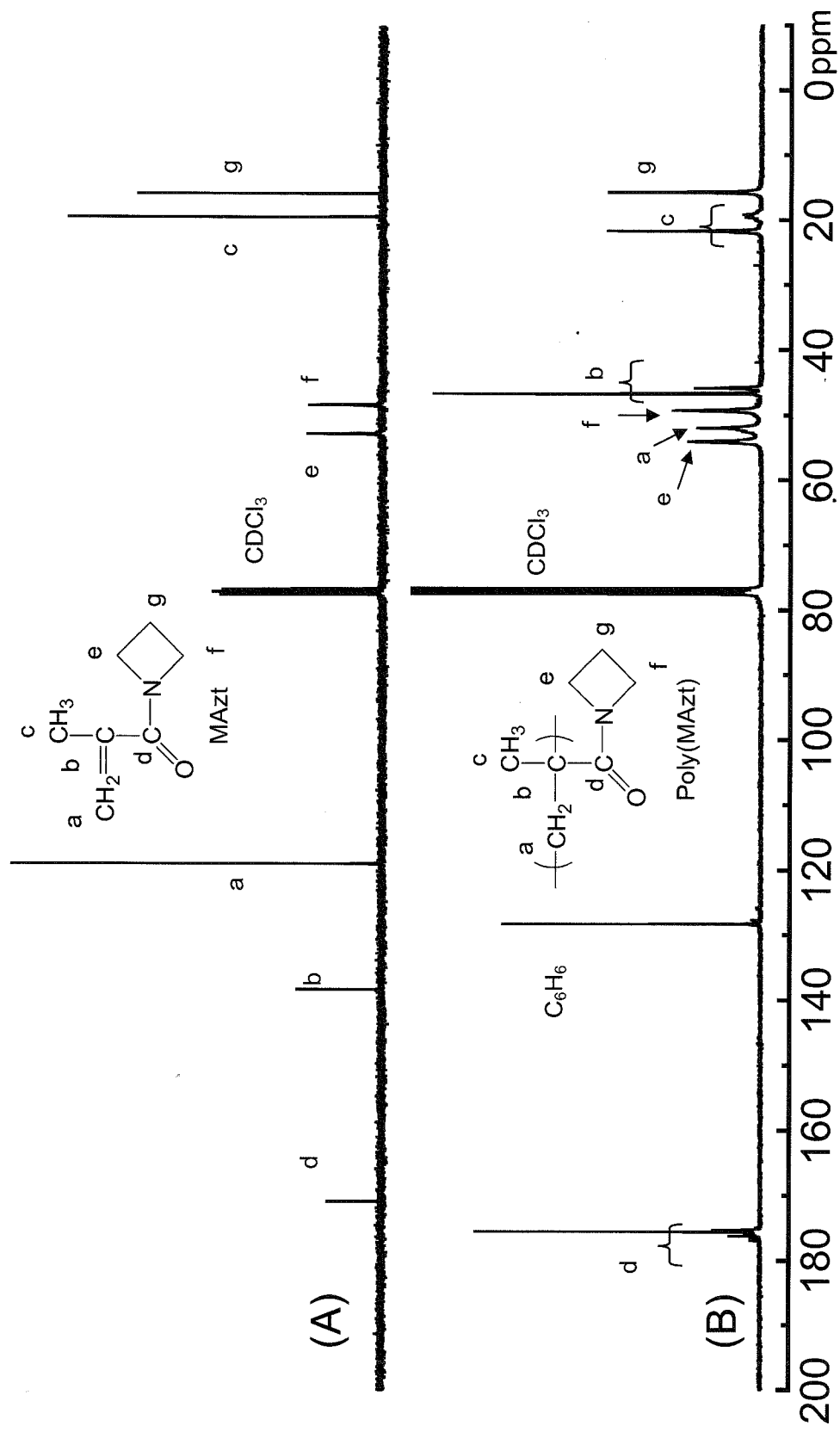


Figure 3-3-2. ^{13}C NMR Spectra of MAzt (A) and Poly(MAzt) (B).

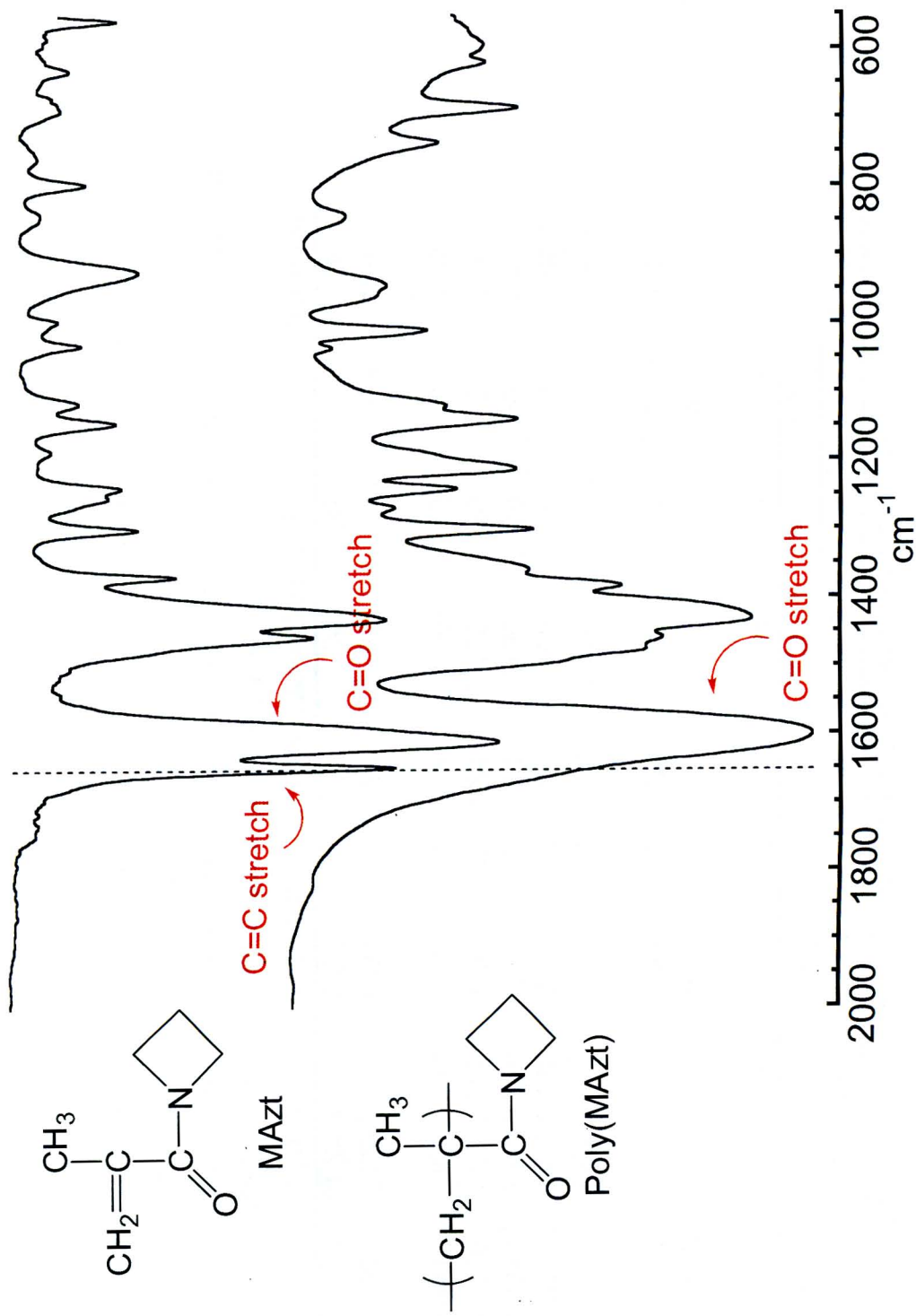


Figure 3-3-3. IR Spectra of MAzt and Poly(MAzt).

Table 3-1. Anionic Polymerization of MAzt with Ph₂CHLi in THF

Run	Ph ₂ CHLi	additive	MAzt	temp.	time	conversion	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{c)}
TS-	mmol	mmol	mmol	°C	h	%	calcd. ^{a)}	obsd. ^{b)}	
43 ^{d)}	0.147 ^{e)}	LiCl, 0.589	6.69	-78	72	84	5.0	4.6	1.09
77	0.0439	-	6.25	-40	16	100	18	23	1.08
79	0.0341	-	8.65	-40	24	100	31	57	1.32
48	0.115	LiCl, 0.437	6.32	-40	15	100	7.0	6.7	1.11
51	0.0471	LiCl, 0.195	6.98	-40	24	100	18	19	1.05
81	0.0514	LiCl, 0.220	7.75	-40	24	100	19	22	1.10
86	0.0456	LiCl, 0.286	10.9	-40	24	100	29	50	1.10
144	0.0610	LiCl, 0.396	7.36	0	2	100	15	18	1.05
132	0.103	Et ₂ Zn, 1.52	6.76	-40	24	85	7.1	6.8	1.07
135	0.0270	Et ₂ Zn, 0.464	6.57	-40	36	85	26	39	1.06

a) $M_n(\text{calcd.}) = (\text{MW of monomer}) \times \text{conversion}/100 \times [\text{monomer}]/[\text{initiator}] + (\text{MW of initiator fragment})$.

b) $M_n(\text{osbd.})$ was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

d) Polymerization solution became coludy after 30 h.

e) Polymerization of MAzt was initiated with an adduct of s-BuLi (0.147 mmol) and 1,1-diphenylethylene (0.199 mmol).

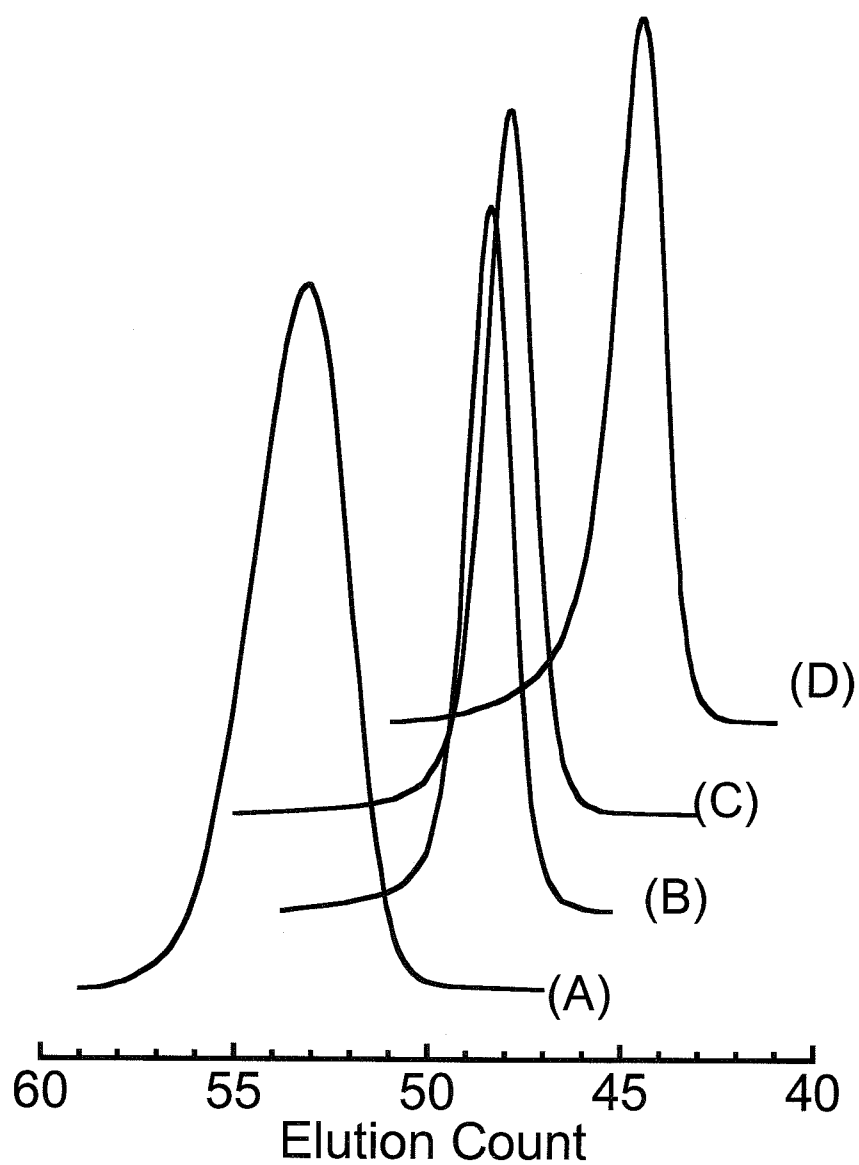


Figure 3-3-4. GPC curves of Poly(MAzt)s.

(A) TS-48 $M_n(\text{obsd.}) = 6,700$, $M_w/M_n = 1.09$.

(B) TS-144(obtained at 0 °C) $M_n(\text{obsd.}) = 18,000$, $M_w/M_n = 1.05$

(C) TS-51 $M_n(\text{obsd.}) = 19,000$, $M_w/M_n = 1.05$.

(D) TS-86 $M_n(\text{obsd.}) = 50,000$, $M_w/M_n = 1.10$.

Table 3-2. Anionic Polymerization of MAzt in THF

Run	initiator	ZnEt ₂ mmol	MAzt mmol	temp. °C	time h	conversion %	$M_n \times 10^{-3}$ calcd. ^{a)}	$M_n \times 10^{-3}$ obsd. ^{b)}	M_w/M_n ^{c)}
78	Ph ₂ CHK, 0.0692	-	6.52	0	16	100	12	16	1.17
46	Ph ₂ CHK, 0.108	1.25	5.93	-78	72	0	7.0	-	-
49	Ph ₂ CHK, 0.100	1.15	6.83	-40	15	20	1.7	1.5	-
83	Ph ₂ CHK, 0.0755	0.896	6.89	0	5	91	11	15	1.10
50	Ph ₂ CHK, 0.105	1.25	6.83	0	24	100	8.3	7.2	1.06
52	Ph ₂ CHK, 0.0521	0.669	7.18	0	24	100	17	19	1.07
80	Ph ₂ CHK, 0.0398	0.572	9.25	0	24	100	29	55	1.09
103pre	Ph ₂ CHNa, 0.0996	-	4.11	-40	16	100	5.3	4.9	1.07
124pre	Ph ₂ CHNa, 0.0981	-	6.92	-40	17	100	9.0	11	1.19
99pre	Ph ₂ CHNa, 0.0594	-	8.15	-40	13	100	17	19	1.13
53 ^{d)}	AIBN, 0.799	-	5.92	70	72	40	-	0.27 ^{e)}	1.21 ^{e)}

a) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

b) M_n (osbd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

d) Radical polymerization of MAzt was carried out in toluene.

e) M_n and M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in THF.

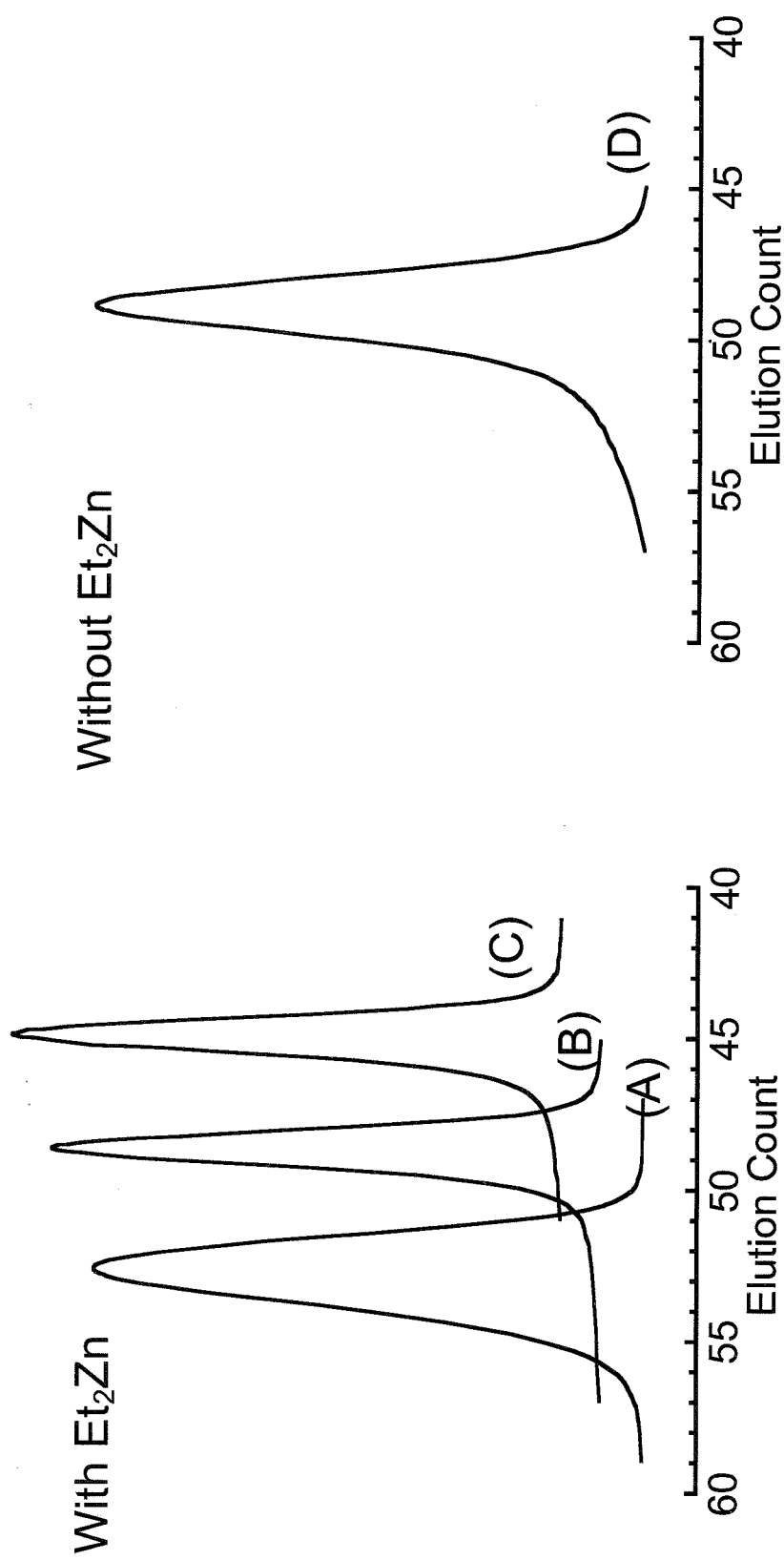


Figure 3-3-5. GPC curves of Poly(MAZt)s.

- (A) TS-50 (Ph₂CHK / Et₂Zn) $M_n(\text{obsd.}) = 7,200$, $M_w/M_n = 1.06$.
- (B) TS-52 (Ph₂CHK / Et₂Zn) $M_n(\text{obsd.}) = 19,000$, $M_w/M_n = 1.07$.
- (C) TS-80 (Ph₂CHK / Et₂Zn) $M_n(\text{obsd.}) = 55,000$, $M_w/M_n = 1.09$.
- (D) TS-78 (Ph₂CHK) $M_n(\text{obsd.}) = 16,000$, $M_w/M_n = 1.17$.

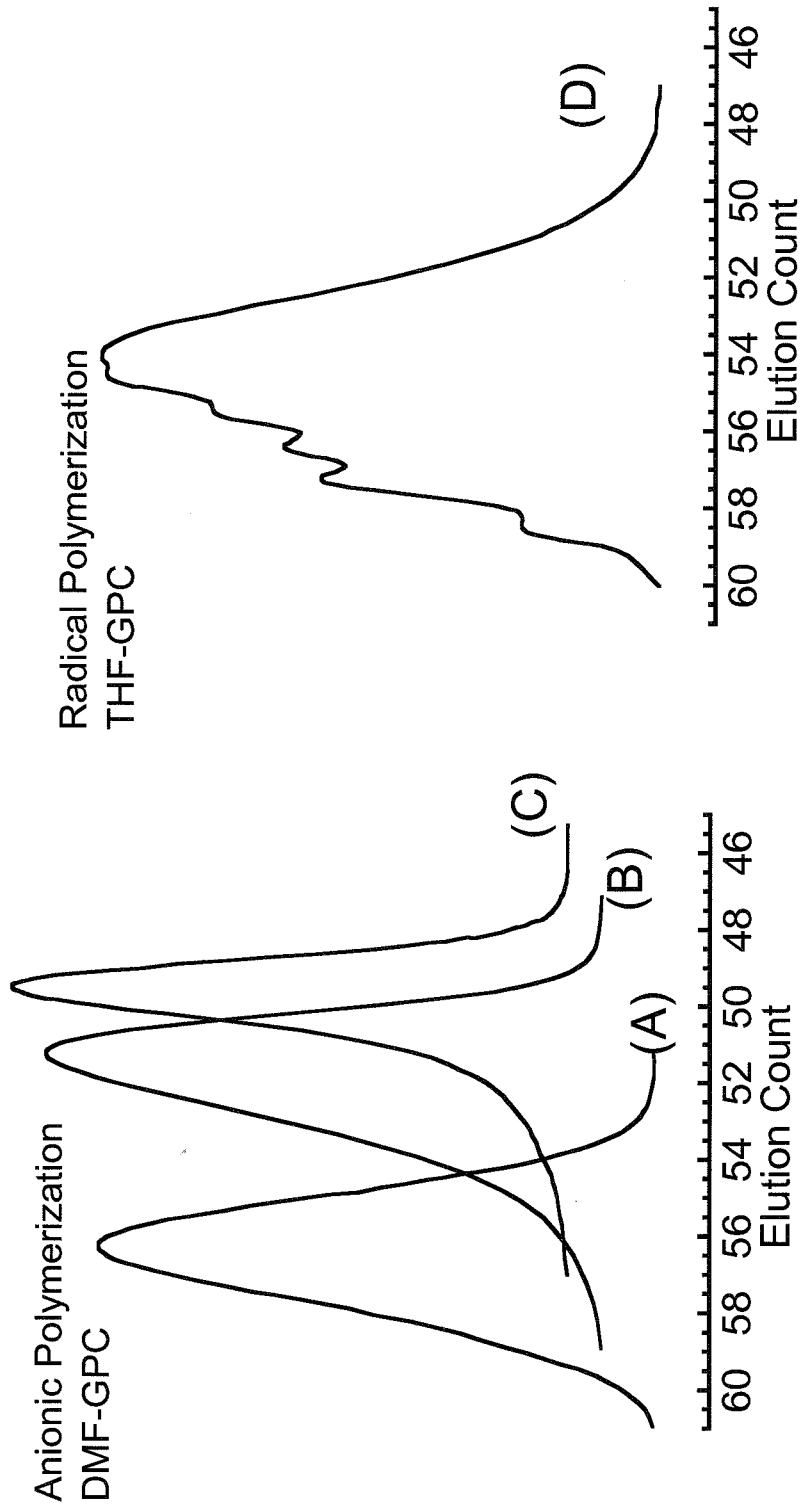


Figure 3-3-6. GPC curves of Poly(MAzt)s.

- (A) TS-103pre (Ph₂CHNa) $M_n(\text{obsd.}) = 4,900$, $M_w/M_n = 1.07$.
- (B) TS-124pre (Ph₂CHNa) $M_n(\text{obsd.}) = 11,000$, $M_w/M_n = 1.19$
- (C) TS-99pre (Ph₂CHNa) $M_n(\text{obsd.}) = 19,000$, $M_w/M_n = 1.13$.
- (D) TS-53 (AIBN) THF-GPC $M_n(\text{obsd.}) = 270$, $M_w/M_n = 1.21$.

Table 3-3. Block Polymerization of MAzt with MMAZ at -40 °C^{a)}

Run	initiator mmol	LiCl mmol	1st mmol	2nd mmol	M/I	time h	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n^c	$f(\text{MAzt})^d$ %
							calcd. ^{b)}	obsd. ^{c)}		
85pre	Ph ₂ CHLi, 0.0889	0.371	MAzt, 5.81		65	16	8.3	9.5	1.11	-
85block	85pre, 0.0667	-		MMAZ, 5.43	65 + 81	2	19	25(32) ^{e)}	1.18(1.03) ^{e)}	44

a) Polymer yields were quantitative in all cases.

b) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

d) Segment ratio of poly(MAzt) was estimated by ¹H NMR.

e) Bimodal GPC curve was obtained. M_n and M_w/M_n of main peak are shown in parenthesis.

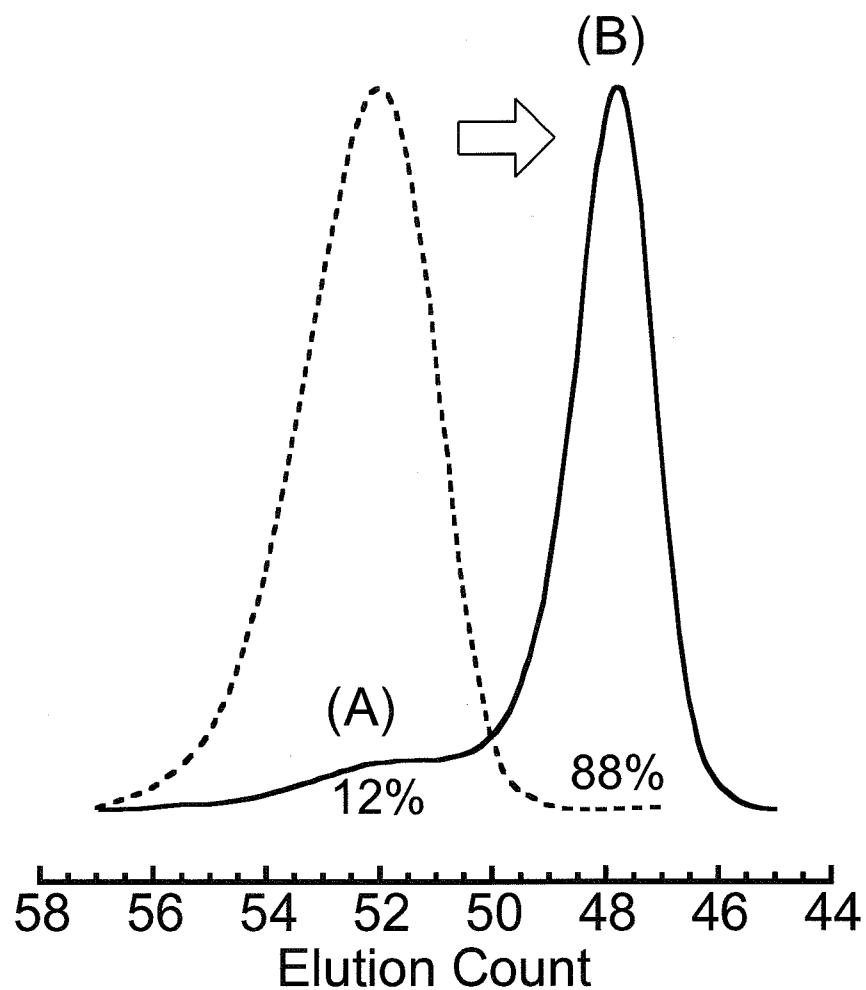


Figure 3-3-7. GPC Curves of Prepoly(MAzt) and Poly(MAzt)-*b*-poly(MMAz).

(A) TS-85pre (poly(MAzt))

M_n calcd. = 8,300, M_n obsd. = 9,500, M_w/M_n = 1.11.

(B) TS-85block (block copolymer)

M_n calcd. = 19,000, M_n obsd. = 25,000, M_w/M_n = 1.18.

(main peak: M_n obsd. = 32,000, M_w/M_n = 1.03.)

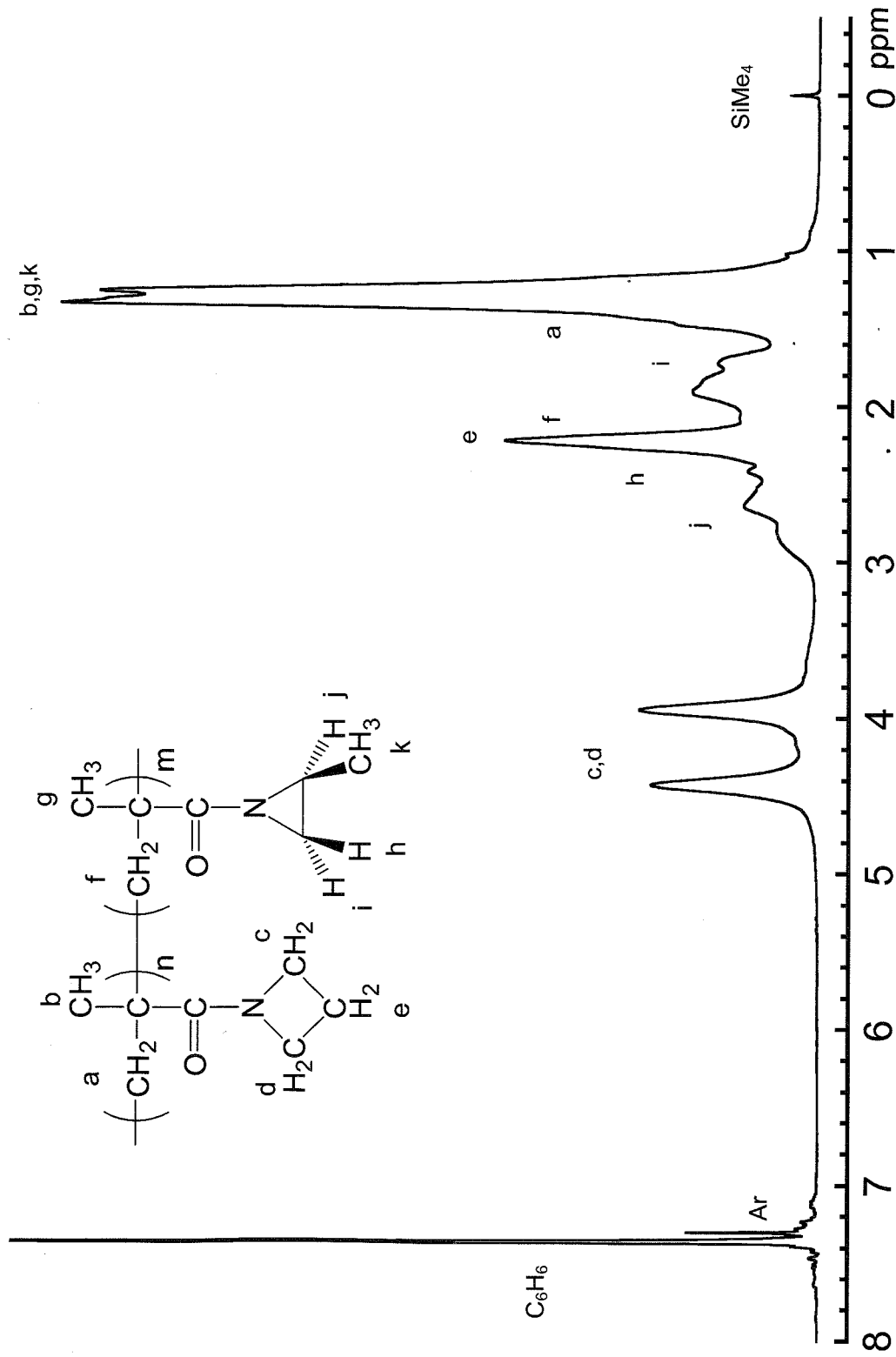


Figure 3-3-8. ^1H NMR Spectra of Poly(MAZt)-b-poly(MMAz).

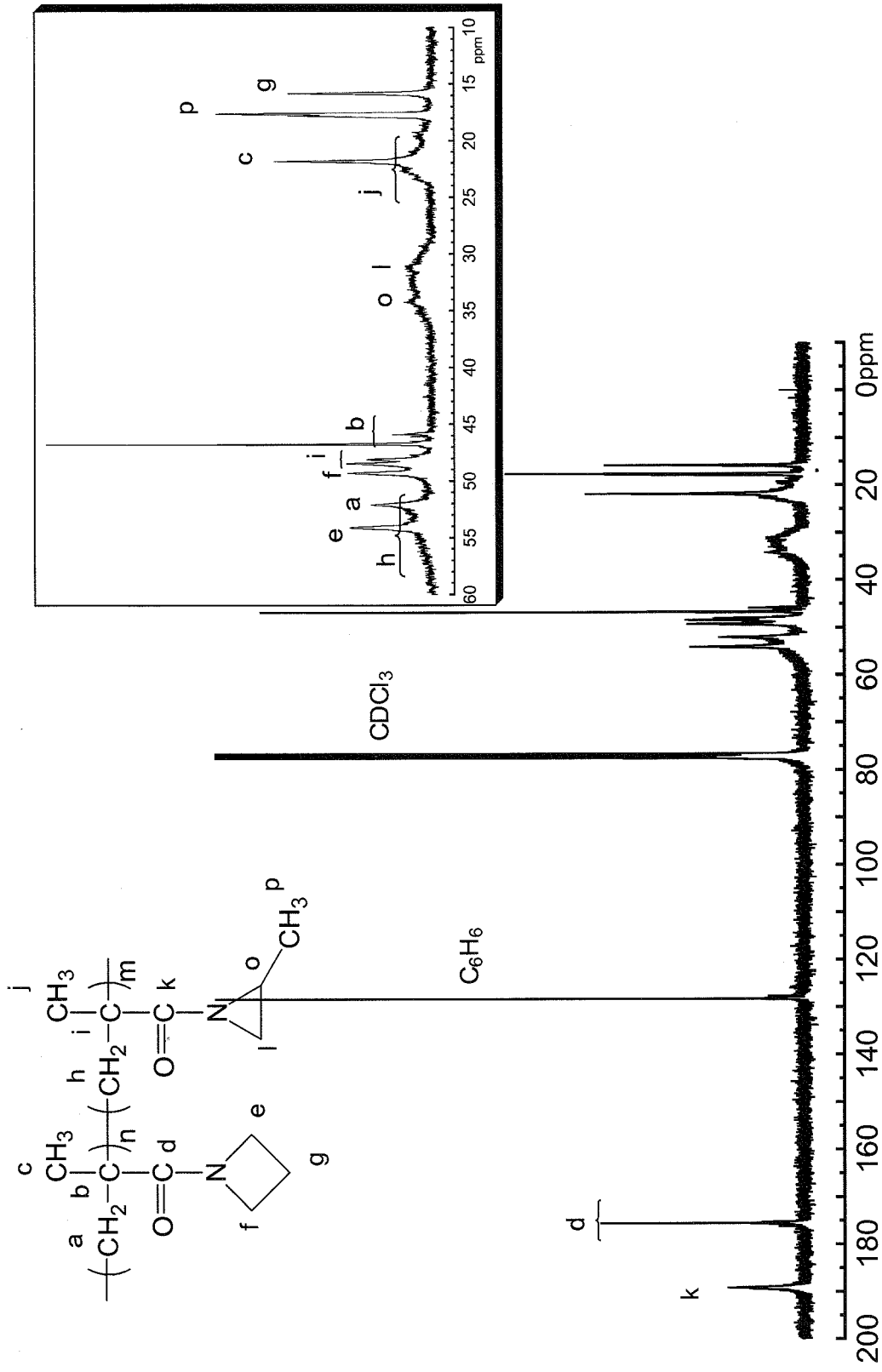


Figure 3-3-9. ^{13}C NMR Spectra of Poly(MAZt)-*b*-poly(MMAz).

Table 3-4. Block Copolymerization of MAzt with HIC^{a)}

Run	initiator mmol	Ph ₄ BNa mmol	1st mmol	2nd mmol	M/I	temperature °C	time	M _n × 10 ⁻³		M _w /M _n ^{c)}
								calcd. ^{b)}	obsd. ^{c)}	
98pre	Ph ₂ CHNa, 0.0635	-	MAzt, 3.66		58	-40	12 h	7.4	6.1	1.11
98block	98pre, 0.0526	0.497		HIC, 8.01	58 + 152	-98	20 min	27	15	1.12
125pre	Ph ₂ CHNa, 0.100	-	MAzt, 6.56		66	-40	14 h	8.4	11	1.16
125block	125pre, 0.0844	0.600		HIC, 5.83	66 + 69	-98	15 min	17	16	1.18
124pre	Ph ₂ CHNa, 0.0981	-	MAzt, 6.92		71	-40	17 h	9.0	11	1.19
124block	124pre, 0.0842	0.940		HIC, 3.04	71 + 36	-98	15 min	14	14	1.17

a) Polymer yields were quantitative in all cases.

b) $M_n(\text{calcd.}) = (\text{MW of monomer}) \times \text{conversion}/100 \times [\text{monomer}]/[\text{initiator}] + (\text{MW of initiator fragment})$.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

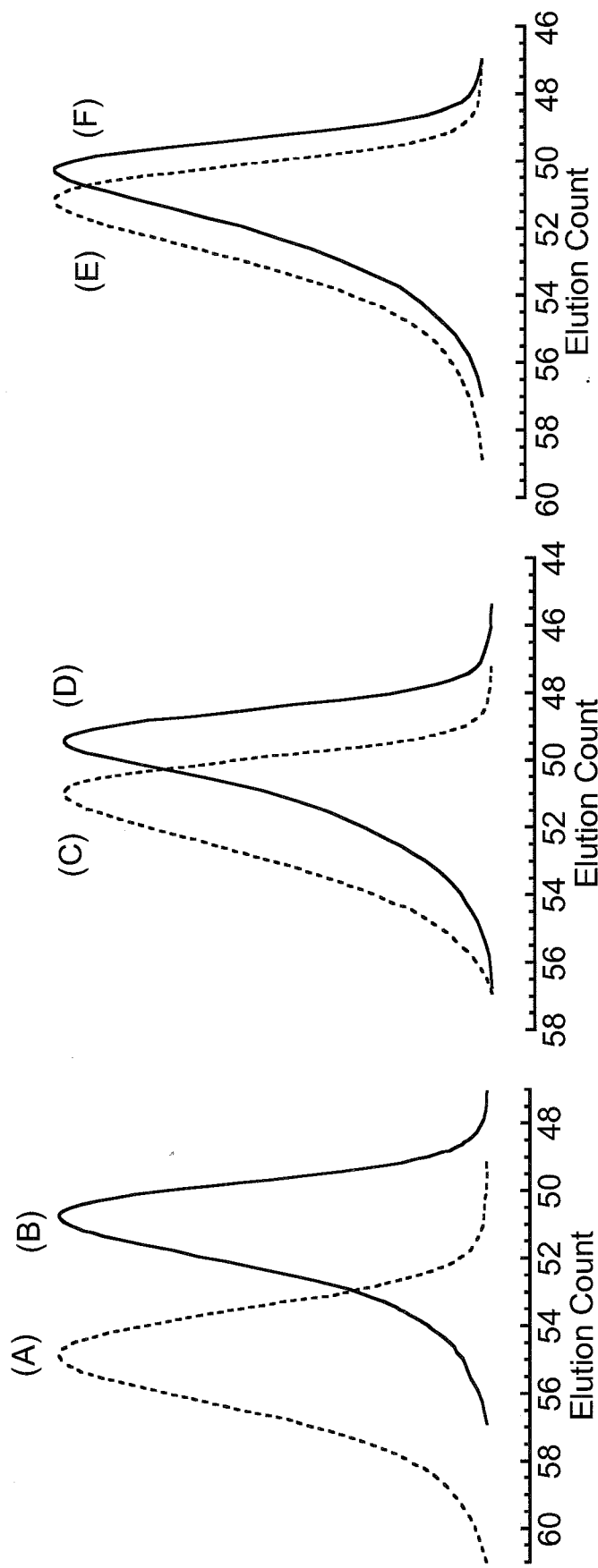


Figure 3-3-10. GPC Curves of Prepoly(MAZt) and Poly(MAZt)-*b*-poly(HIC).

- | | | | |
|-----------------|------------------------|-----------------------|--------------------|
| (A) TS-98pre | M_n ,calcd. = 7,600 | M_n ,obsd. = 6,100 | $M_w/M_n = 1.11$. |
| (B) TS-98block | M_n ,calcd. = 27,000 | M_n ,obsd. = 15,000 | $M_w/M_n = 1.12$. |
| (C) TS-125pre | M_n ,calcd. = 8,400 | M_n ,obsd. = 11,000 | $M_w/M_n = 1.16$. |
| (D) TS-125block | M_n ,calcd. = 17,000 | M_n ,obsd. = 16,000 | $M_w/M_n = 1.18$. |
| (E) TS-124pre | M_n ,calcd. = 9,000 | M_n ,obsd. = 11,000 | $M_w/M_n = 1.19$. |
| (F) TS-124block | M_n ,calcd. = 14,000 | M_n ,obsd. = 14,000 | $M_w/M_n = 1.17$. |

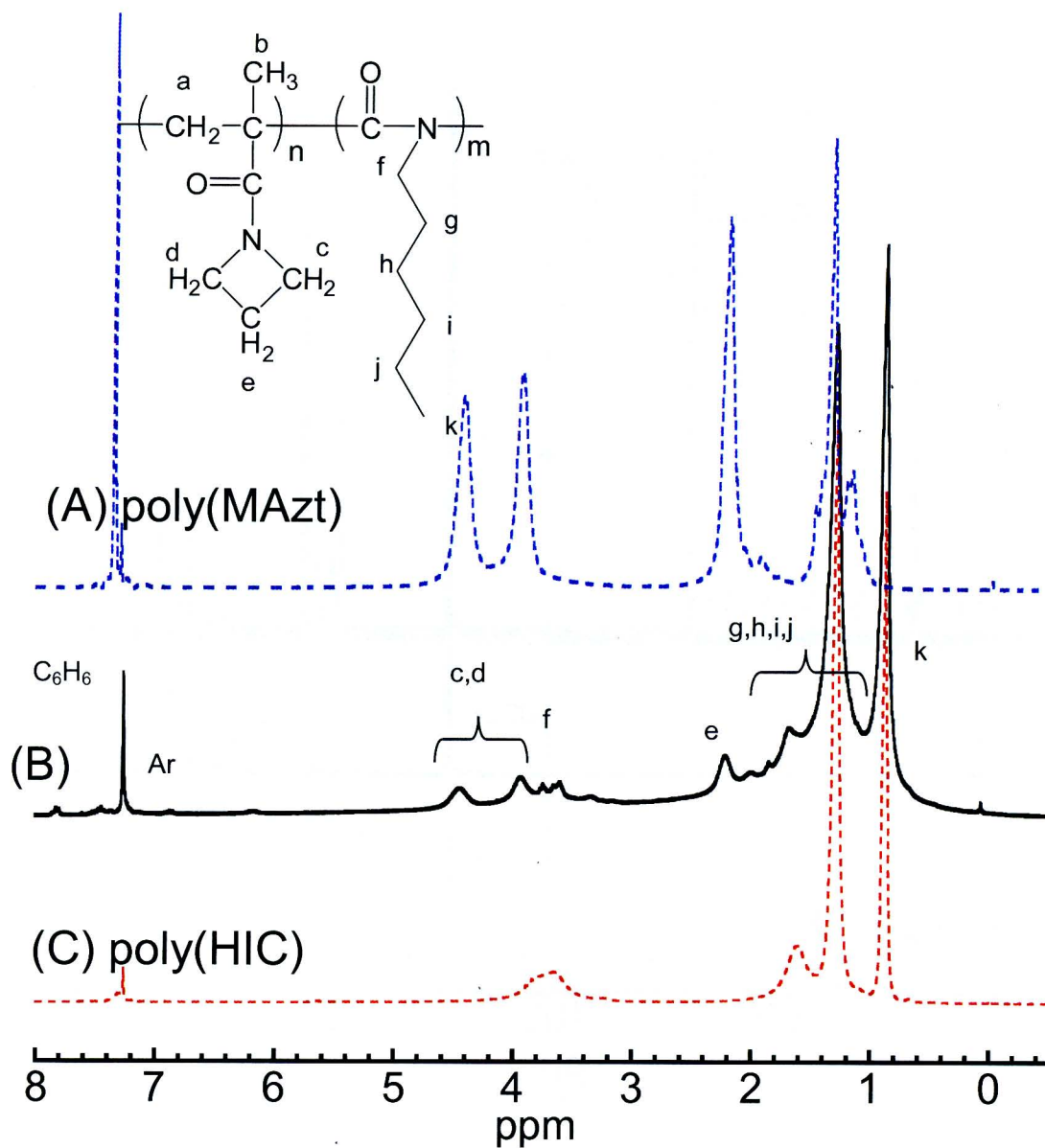


Figure 3-3-11. ¹H NMR Spectra of Poly(MAzt)-*b*-poly(HIC).

(A) poly(MAzt).

(B) TS-124block poly(MAzt)-*b*-poly(HIC).

(C) poly(HIC).

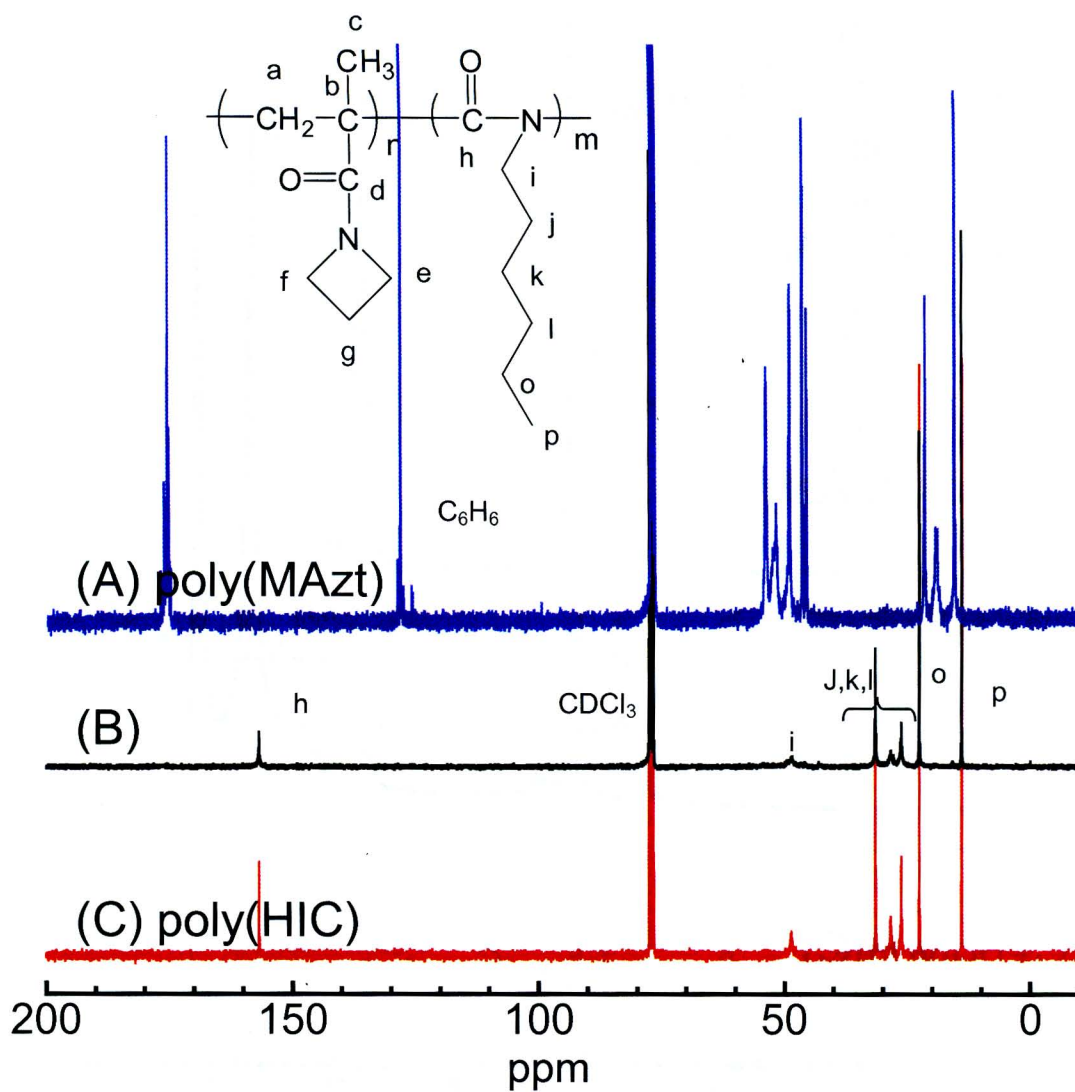


Figure 3-3-12. ^{13}C NMR Spectra of Poly(MAzt)-*b*-poly(HIC).

(A) poly(MAzt).

(B) TS-124block poly(MAzt)-*b*-poly(HIC).

(C) poly(HIC).

Table 3-5. Anionic Polymerization of MAZt with Ph₂CHLi at -40 °C in THF

Run	Ph ₂ CHLi mmol	LiCl mmol	MAZt mmol	time min	conversion ^{a)} %	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{d)}
						calcd. ^{b)}	obsd. ^{c)}	
143	0.104	0.475	12.01			15		
143-1			1.69	6	30	4.5	n.d. ^{e)}	n.d. ^{e)}
143-2			1.99	32	39	5.8	4.4	1.05
143-3			2.07	155	65	9.6	9.3	1.12
143-4			2.03	370	87	13	14	1.08
143-5			1.97	1115	100	15	17	1.05
143-6			2.25	1530	100	15	17	1.05

a) Conversions were obtained from the GC analysis of residual monomer.

b) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

c) M_n (obsd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

d) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

e) Not detected.

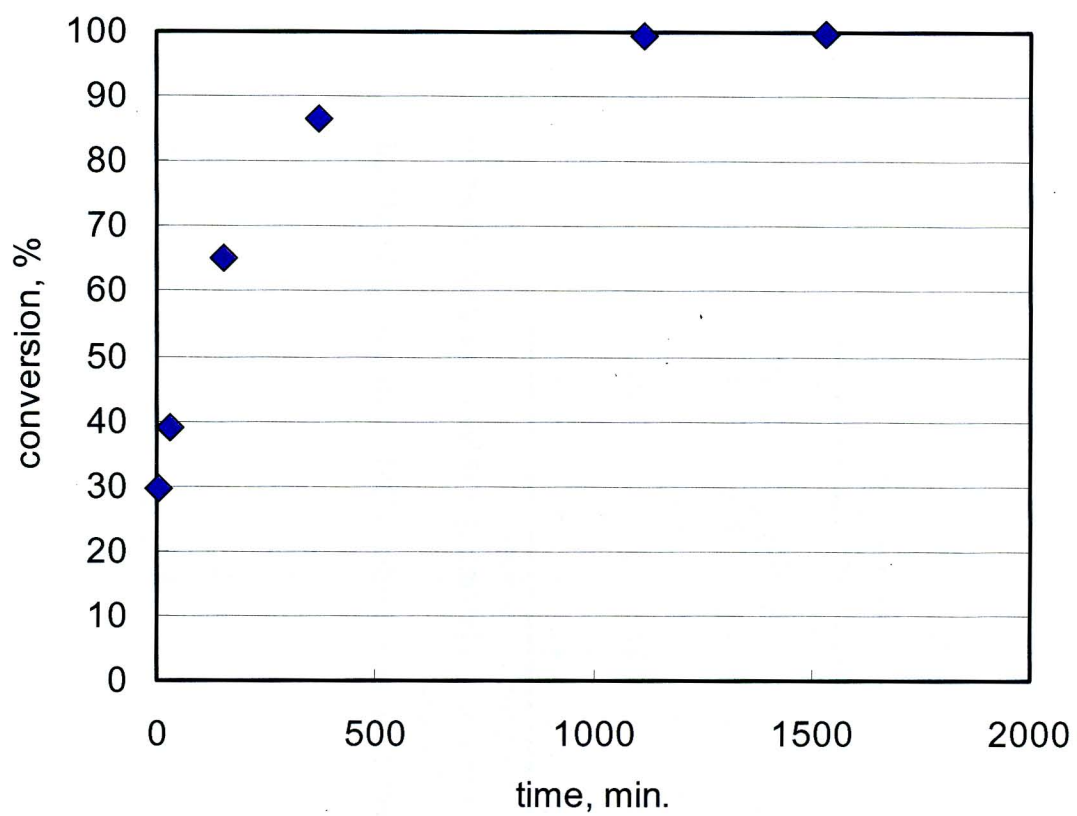


Figure 3-3-13. Conversion of Polymerization of MAzt with Ph_2CHLi / LiCl in THF at $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

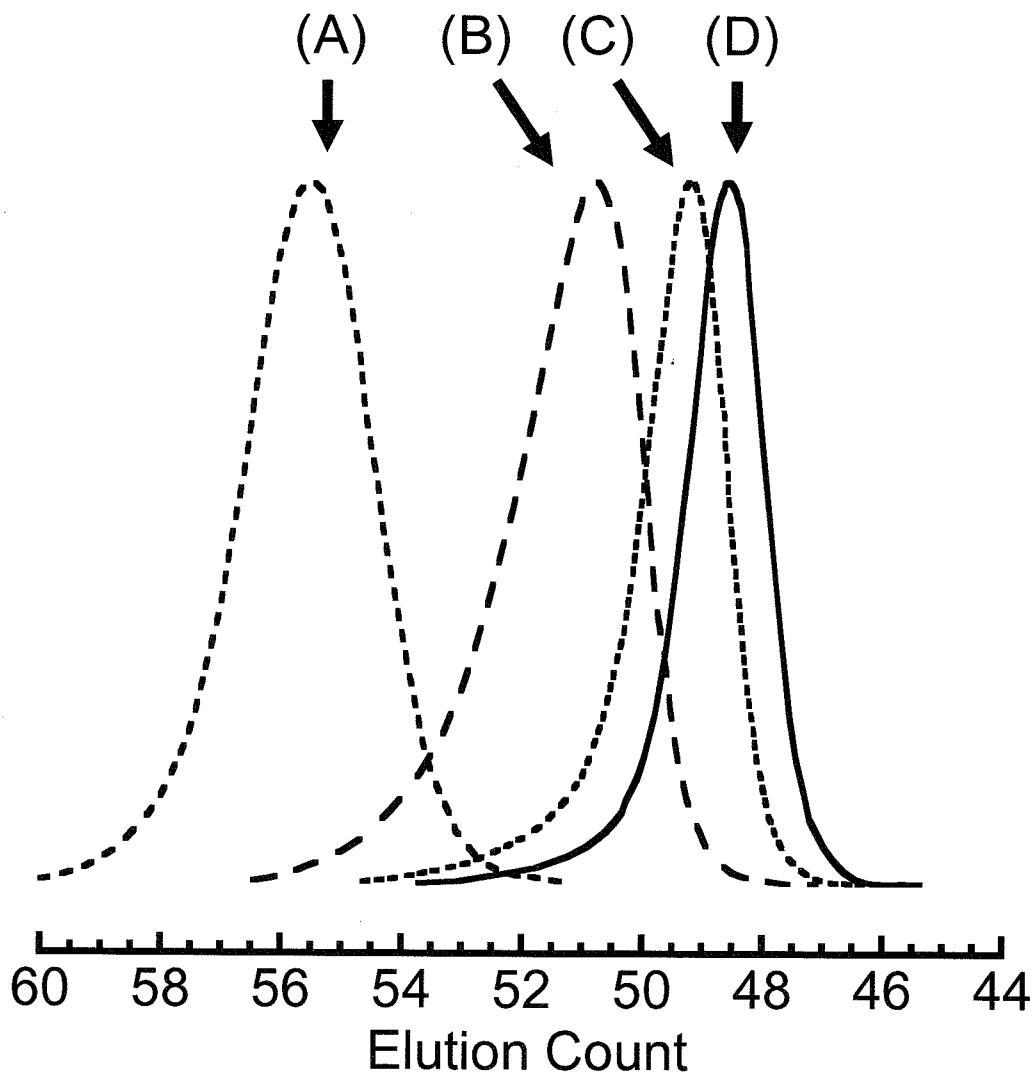


Figure 3-3-14. GPC curves of a series of poly(MAzt)s obtained with DMPLi and 4.6-fold LiCl in THF at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- (A) after 32 min, 39% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 4,400$, $M_w/M_n = 1.05$.
- (B) after 155 min, 65% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 9,300$, $M_w/M_n = 1.12$.
- (C) after 370 min, 87% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 14,000$, $M_w/M_n = 1.08$.
- (D) after 1115 min, 100% conversion, $M_n(\text{obsd.}) = 17,000$, $M_w/M_n = 1.05$.

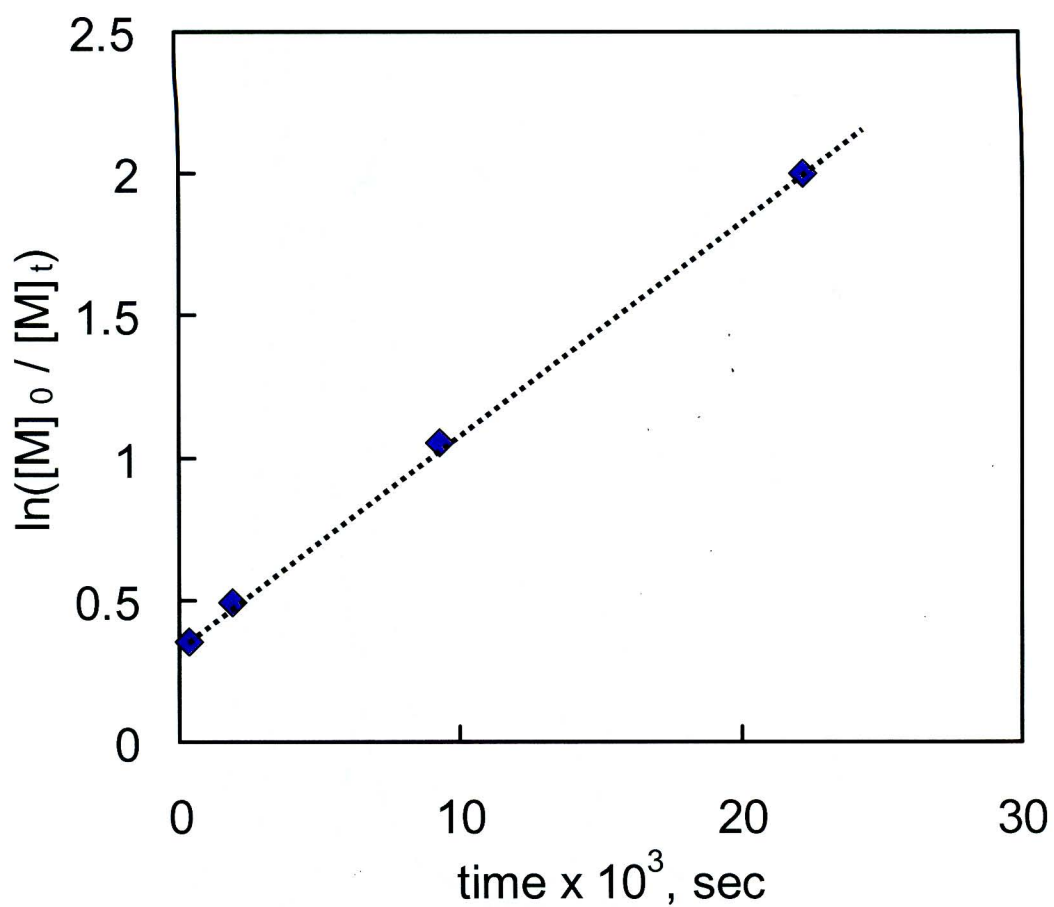


Figure 3-3-15. First-order plots for the polymerization of MAzt at $[M]_0 = 0.55 \text{ M}$ and $[I]_0 = 4.7 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Table 3-6. Rate Constants of Anionic Polymerization of MAzt ^{a)}	
temperature, °C	$k_p, \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
-40	0.0157

a) in THF in the presence of 4.6-fold of LiCl.

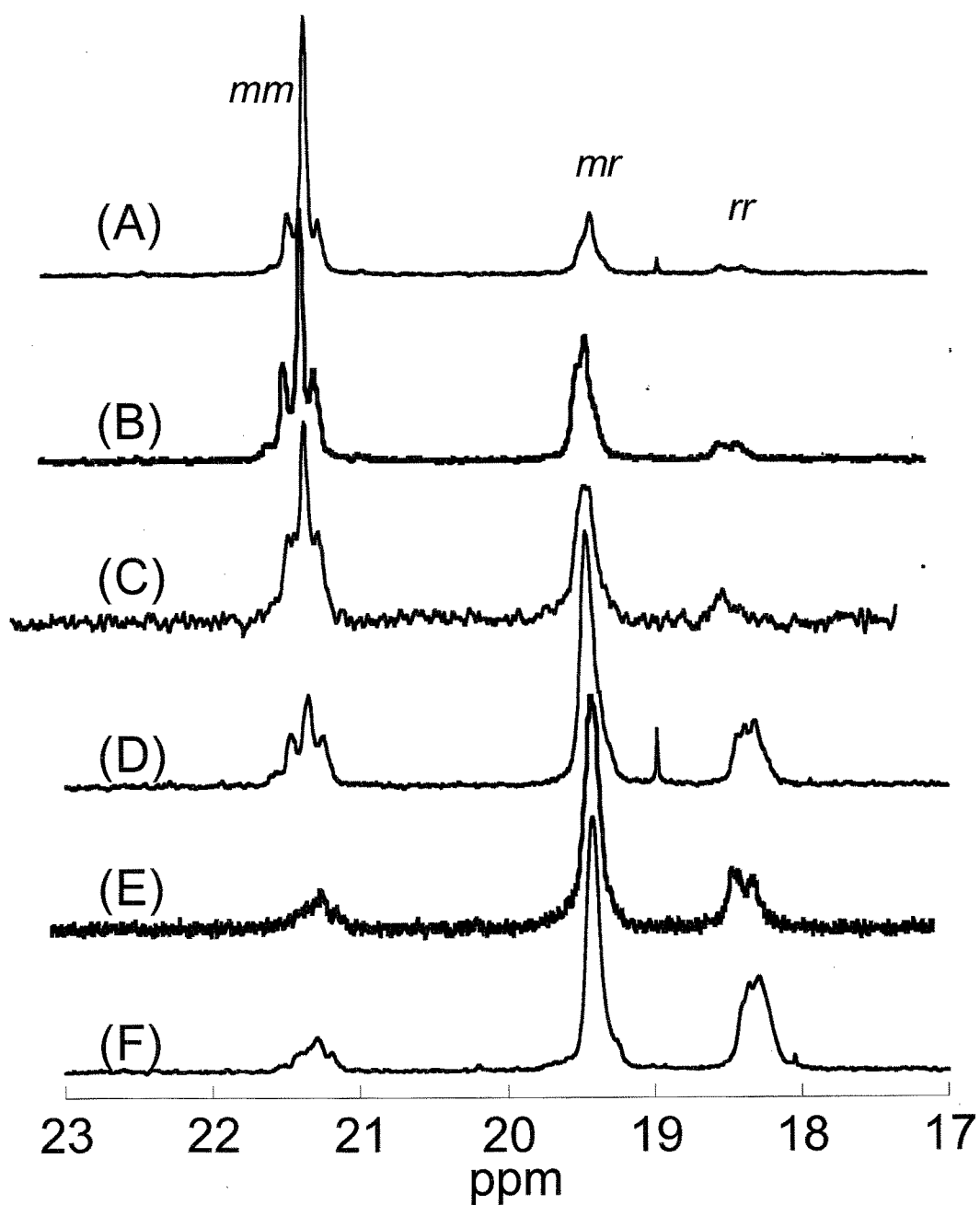


Figure 3-3-16. ^{13}C NMR spectra of α -methyl carbon of poly(MAzt)s

- (A) $\text{Ph}_2\text{CHLi} / \text{LiCl}$ ($mm / mr / rr = 72 / 23 / 5$).
 (B) $\text{Ph}_2\text{CHLi} / -$ ($mm / mr / rr = 60 / 33 / 7$).
 (C) $\text{Ph}_2\text{CHNa} / -$ ($mm / mr / rr = 52 / 42 / 6$).
 (D) $\text{Ph}_2\text{CHLi} / \text{Et}_2\text{Zn}$ ($mm / mr / rr = 27 / 54 / 19$).
 (E) $\text{Ph}_2\text{CHK} / \text{Et}_2\text{Zn}$ ($mm / mr / rr = 13 / 62 / 25$).
 (F) $\text{Ph}_2\text{CHK} / -$ ($mm / mr / rr = 12 / 54 / 34$).

Table 3-7. Tacticity of poly(MAZt) prepared in THF

Run	polymerization conditions			$M_n \times 10^{-3a)}$	$M_w/M_n^{b)}$	Tacticity(%)		
	initiator	additive	temperature, °C			mm	mr	rr
(B) 77	Ph ₂ CHLi	-	-40	23	1.08	60	33	7
(A) 48	Ph ₂ CHLi	LiCl	-40	6.7	1.11	72	23	5
(D) 135	Ph ₂ CHLi	Et ₂ Zn	-40	39	1.06	27	54	19
(C) 99pre	Ph ₂ CHNa	-	-40	19	1.13	52	42	6
(F) 78	Ph ₂ CHK	-	0	16	1.17	12	54	34
(E) 52	Ph ₂ CHK	Et ₂ Zn	0	19	1.07	13	62	25

a) M_n (osbd) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

b) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

Table 3-8. Tacticity of poly(M,N-diethylacrylamide) prepared in THF^{a)}

Run	polymerization conditions			$M_n \times 10^{-3b)}$	$M_w/M_n^{c)}$	Tacticity(%)		
	initiator	additive	temperature, °C			mm	mr	rr
MO20	R-Li	-	-78	11	2.83 ^{d)}	63	12	25
MO15	R-Li	LiCl	-78	11	3.00 ^{d)}	83	15	2
MO106	R-Li	Et ₂ Zn	-78	11	1.12	0	12	88
MO93	R-Na	-	-78	13	3.06	88	12	0
MO94	R-Na	Et ₂ Zn	-78	7.5	1.12	10	63	27
MO17	R-K	-	-78	15	2.37	52	32	16
MO155	R-K	Et ₂ Zn	0	5.9	1.06	6	90	4
MO61	R-Cs	-	-78	5.6	1.22	28	65	7
MO74	R-Cs	Et ₂ Zn	-40	11	1.18	15	77	8
MO55	AIBN	-	60	73 ^{c)}	1.92	16	76	8

a) Nakahama, S. et al. *Macromolecules* **1999**, 32, 6466.

b) ¹H NMR. c) GPC using PMMA standard in THF. d) CHCl₃-GPC.

3-4 *N*-アクリロイルアゼチジン(AAzt)の重合

3-4-1 K⁺系開始剤によるアニオン重合

カチオンに K⁺を含む開始剤として Ph₂CHK を用いた。添加剤には Et₂Zn を使用した。-78 °Cにて開始剤に Et₂Zn を添加すると、開始剤特有の赤色は瞬時に黄色に変化した。そのまま 15 分放置したのちに-78 °Cにて AAzt を系に加えると、開始剤系の黄色は瞬時に消色した。Et₂Zn 無添加の場合は、赤色から無色へと変化した。その後、所定の温度にて(-78、0 °C)重合を行った。重合の停止は系にメタノールを加えることで行った。モノマーの転化率は、重合溶液の ¹H NMR のポリマー由来のシグナルと残存しているモノマーのビニル基のシグナルの面積比から算出した。添加剤に Et₂Zn を用いた場合は重合溶液を一晩静置することで亜鉛化合物を析出させ、これをろ別した。ろ過後の重合溶液を大量のジエチルエーテルに注ぐことでポリマーの再沈殿を行い、引き続きベンゼン溶液から凍結乾燥をすることでポリマーを精製した。設計分子量はモノマーと開始剤の仕込み比に、モノマーの転化率を掛けて見積もり、実測分子量は生成ポリマーの ¹H NMR の開始剤断片のフェニル基のプロトンに起因するシグナルとポリマーのシグナルの面積比から決定した。

K⁺ / Et₂Zn の開始剤系による重合前後の ¹H NMR、¹³C NMR および IR スペクトルを Figure 3-4-1、3-4-2、3-4-3 に示す。¹H NMR(Figure 3-4-1)から、ビニル基のプロトンに起因する 2 本のシグナル(5.65 ppm、6.32 ppm)が重合後には完全に消失しており、主鎖のメチレン鎖に起因するブロードなシグナルが新たに 1.1-1.8 ppm 付近に現れたことがわかる。後述するが、メチレン水素は立体規則性に起因して 3 箇所に分裂したシグナルを与え、このシグナルの面積比から、様々な開始剤系から得られた各種 poly(AAzt)の立体規則性を決定している。¹³C NMR(Figure 3-4-2)の場合も ¹H NMR と同様にモノマーのビニル基の炭素に起因するシグナル(125.8 ppm、127.0 ppm)が重合後には消失しており、一方、主鎖のメチレン炭素と 4 級炭素に起因するシグナルが重なって 32-38 ppm 付近に新たに出現している。また、アゼチジン環に起因するシグナルは残存していることが ¹H NMR、¹³C NMR の両方のスペクトルで確認できる。IR スペクトル(Figure 3-4-3)においても重合後は、モノマーのビニル基の伸縮振動に起因する吸収が完全に消失していることから、AAzt のアニオン重合では、選択的なビニル重合が進行し、poly(AAzt)が得られていることが確かめられた。

重合結果を Table 2-9 に示す。GPC カーブを Figure 3-4-4 に示す。まず、Ph₂CHK を直接用いて-78 °Cにて 2 時間重合を行ったところ(JK-17)、定量的にポリマーを得ることができた。得られたポリマーの GPC カーブは単峰性で分子量分布は広がった($M_w/M_n = 1.79$)。次に Et₂Zn を重合系に添加した。Et₂Zn は、種々の *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類のアニオン重合に対し非常に効果的な添加剤であり、開始剤に対し 15 倍当量前後、重合系に添加すると、活性末端アニオンが安定化され、生成ポリマーの分子量分布が劇的に狭くなること为本研究室の小林らによって報告されている¹⁾。一方で、添加量の増加に伴い重合速度

が低下する様子も観察されている。JK-06 では、 Et_2Zn を開始剤に対し、通常の添加量である 15.7 当量添加した。重合中にモノマーと考えられる沈殿が生じ、20 時間の重合の後、モノマーの転化率はわずかに 17%であった。次に、 Et_2Zn の添加量を減らし、7.7 当量用いて重合を行ったが(JK-04)、モノマーはわずかに 9%消費されただけであった。また、重合温度を 0 °C にあげ、 Et_2Zn を開始剤の 11.8 倍添加し重合を試みたが(JK-03)、この場合も重合中にモノマーと推測される沈殿が生じ、定量的にモノマーが消費されることはなかった。また、いずれの場合も実測分子量は設計値と大きく離れており、分子量分布は広がった ($M_w/M_n > 1.5$)。前述した AMAz(2-5 節参照)では、-78 °C、 $\text{K}^+ / \text{Et}_2\text{Zn}$ の開始剤系を用いて重合を行った場合、2 時間でモノマーの 93%は消費されており、重合の規制が可能であった。また、小林らが報告した *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMA)(2-5 節参照)では、同様の条件下で、-78 °C では 1 時間でモノマーの転化率が 60%、0 °C では 30 分以内に重合が完結している。これらを踏まえると、本節の AAzt の重合結果は非常に珍しいと言える。これまで本研究室では、 Et_2Zn は活性末端アニオンに強く配位することで、活性末端を安定化し、重合中の副反応を抑制していると考えてきた。しかし、ここでは Et_2Zn のモノマーに対する配位の可能性を考慮し、モノマーと Et_2Zn の比率に着目した。これまで、モノマーに対する Et_2Zn の比率は 0.11-0.14 当量であったが、比率を約 0.3 倍当量に増やし、重合を試みた。 Et_2Zn をモノマーの 0.27 倍添加し、-78 °C で 2 時間重合を行ったところ(JK-01)、これまでとは対照的に、重合中にモノマーと見られる沈殿は生じず、定量的にモノマーが消費された。さらに、得られたポリマーの実測分子量は設計分子量とほぼ一致しており、分子量分布は $M_w/M_n = 1.05$ と劇的に狭くなった。同じ条件で重合した JK-14 においても一次構造の制御されたポリマーが定量的に得られており、重合挙動再現性が確認された。次に 0 °C、 Et_2Zn の添加量をモノマーの 0.29 倍という条件で重合を行った(JK-16)。この場合も、モノマーの転化率は 100%となり、分子量、分子量分布が規制されたポリマーを与えた。0 °C においても 2 時間以内に重合は完結しており、設計分子量にして 12,000 程度まで非常に狭い分子量分布を持つポリマーが得られた(JK-49)。

これまでは、専ら活性末端アニオンへの配位のみを考慮してきたが、AAzt のアニオン重合に関しては、モノマーのカルボニル基または、アゼチジン環への Et_2Zn の有効な配位により、沈殿が生じることなく、重合が均一系で進行した可能性が考えられる。この AAzt の重合挙動は、一般的な *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類と大きく異なっており、興味深い。

3-4-2 Li⁺系、Na⁺系開始剤によるアニオン重合およびラジカル重合

対カチオンに K⁺および Na⁺を含む開始剤として、Ph₂CHK、Ph₂CHNa を用いた。-78 °Cにて開始剤に Et₂Zn を加えると、開始剤に特有の赤色は瞬時に黄色へと変化した。モノマーを開始剤系に-78 °Cで添加すると、Ph₂CHK、Ph₂CHNa を直接用いた場合は、赤色から無色へ、Ph₂CHK / Et₂Zn を用いた場合は、黄色から無色へ瞬時に変化した。所定の時間、重合を行った後、メタノールを加えることで重合を停止した。ポリマーの精製および解析は前節 3-4-1 と同様に行った。重合結果を Table 3-10 に示す。GPC カーブを Figure 3-4-5 に示す。

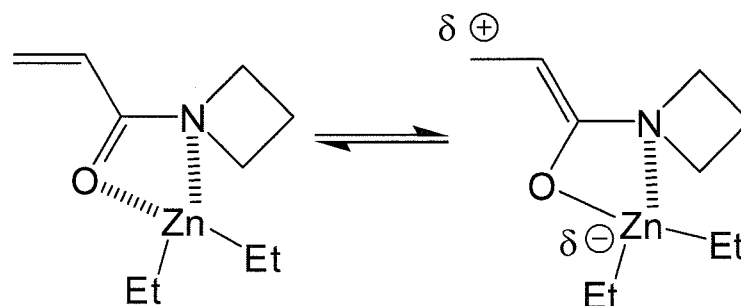
-78 °C、Ph₂CHLi を用いて重合を行った場合(TS-21)、2 時間以内に重合は完結しており、定量的にポリマーが得られたが、分子量分布は広がった($M_w/M_n = 1.45$)。次に、前節の実験結果を踏まえ、Et₂Zn をモノマーに対して約 0.30 倍添加して重合を行った。-78 °Cにて 2 時間重合させた JK-19、JK-30 からは、ほぼ設計通りの分子量と非常に狭い分子量分布($M_w/M_n \sim 1.1$)を持つポリマーが定量的に得られた。また、0 °Cにおいても重合の制御が可能であり、JK-20 の実測分子量と設計分子量は良い一致を示し、分子量分布は $M_w/M_n = 1.09$ と非常に狭かった。一方、Et₂Zn をモノマーの 0.15 当量 (開始剤の 16.6 当量) とし、通常の添加量で-78 °Cにて 2 時間重合した場合(JK-10)、モノマーの転化率は 39%にとどまり、得られたポリマーの分子量分布は非常に広がった($M_w/M_n = 5.25$)。ここでも前節と同様に Et₂Zn の添加量と分子量分布の制御に関係があることがわかる。さらに、添加量が比較的少ないと、無添加の場合よりも分子量分布が広がっていることも興味深い。一方、JK-07 では、添加剤に LiCl を用いて重合を試みた。重合は-78 °C、2 時間で完結したものの、分子量分布は $M_w/M_n = 1.65$ と広く、添加効果は認められなかった。

次に、対カチオンに Na⁺を用いて-78 °Cにて重合を行った。Ph₂CHNa を直接用いて重合した JK-12 からは定量的にポリマーが得られ、分子量分布は $M_w/M_n = 1.71$ と広がった。Et₂Zn をモノマーの 0.29 倍重合系に加えて重合を行ったところ、2 時間以内に重合は完結した。生成ポリマーの分子量分布は $M_w/M_n = 1.23$ と狭くはなったものの、先に述べた K⁺系、Li⁺系の開始剤を用いた場合と同程度に高度に重合を規制することはできなかった。

また、AAzt のラジカル重合を試みた。重合は窒素雰囲気下、約 10 mol%の AIBN を開始剤にトルエン中で行った。ポリマーの精製、解析はアニオン重合の場合と同様の手法を用いて行った。なお、実測分子量は DMF-GPC 測定で算出した値をもちい、標準サンプルとしてポリスチレンを用いた。70 °Cで 4 時間の重合後、AMAz は定量的に消費されていた。NMR や IR 測定からは、AMAz のビニル基に起因するシグナル、吸収の消失が確認され、NMR 測定では、主鎖のシグナルが出現していた。アゼチジン環はアニオン重合と同様に、重合後も保持されており、AAzt はラジカル重合においても選択的にビニル重合が進行することが確かめられた。なお、GPC カーブは単峰性であるものの、分子量分布は $M_w/M_n = 1.42$

と若干広がった。

ここで 2-5-2 節および、2-5-3 節の結果をまとめる。AAzt のアニオン重合は K⁺系、および Li⁺系開始剤に Et₂Zn を添加した場合、重合の規制ができ、一次構造の明確なポリマーが定量的に得られた。しかし、Et₂Zn の添加量はモノマーに対して約 0.3 倍程度必要で、それ以下の添加量では、長時間重合を行っても完結しなかった。この理由として、通常の添加量では、Et₂Zn は活性末端アニオンを安定化させるのみであり、その結果モノマーへの付加が抑制されているのに対し、モノマーに対して約 0.3 倍加えた場合、Lewis 酸性の Et₂Zn がモノマーに配位し、モノマーの溶解性および、アニオンに対する反応性が向上しているものと考えている。こうしたモノマー活性化機構は、多く指摘されてきたが、THF 中でのアクリルアミド系モノマーの重合において実際に確認されたのは初めてである。



小林らによって報告された種々の *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類や 2 章で報告した AMAz では、Et₂Zn の添加量に関わらず重合は定量的に進行しており、4 員環のアゼチジン構造を持つ AAzt は極めて特殊なモノマーだと言える。

- (1) (a) Kobayashi, M.; Okuyama, S.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6466. (b) Kobayashi, M.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4411. (c) Kobayashi, M.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4677.

3-4-3 立体規則性

前節までは、AAztの重合の規制や重合挙動について議論してきたが、本節ではアニオン重合、およびラジカル重合によって合成されたポリマーの立体規則性に着目した。poly(AAzt)のCDCl₃中、50℃における¹H NMR測定の結果、主鎖のメチレンに起因するシグナルからダイアッドによるシグナルの分裂が観察された。この分裂のうち高磁場側から、1.1 ppm~1.3 ppmをメソダイアッド(*m*)、1.3 ppm~1.6 ppmをラセモダイアッド(*r*)、1.6 ppm~1.8 ppmをメソダイアッド(*m*)と帰属し、その分率はシグナルの面積比より算出した。この帰属はポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)とも非常に類似している¹⁾。

ラジカル重合を含めた種々の開始剤系から生成したpoly(AAzt)の¹H NMRをFigure 3-4-6に示す。また、立体規則性の分率をTable 3-11に示す。なお、Figure 3-4-6は*m*含量の多い順に並べており、Figure 3-4-6中の(A)~(H)とTable 3-11中の(A)~(H)は対応している。まず、Ph₂CHLiを用いて-78℃で重合したJK-11では、*m* = 79%のポリマーが得られた。この開始剤に4.8当量のLiClを添加すると(JK-07)、*m*含量は85%と高くなり、アイソタクチシチーの高いポリマーとなった。LiClはAAztの重合において、分子量や分子量分布の規制に対しては効果的な添加剤ではなかったものの、立体規則性に関しては、*m*含量を増加する効果があった。一方、Et₂Znを添加剤として15当量用いると(JK-19)、*m* = 72%となり、*m*含量の減少が見られた。次にPh₂CHNaを用いて重合を行うと(JK-12)、*m* = 91%となり、Li⁺系の開始剤から生成されたポリマーと比べ、高いアイソタクチシチーを持つポリマーが得られた。ここにEt₂Znを重合系に添加すると、わずかではあるが、*m*含量が増加した(*m* = 94%)。これに対し、対カチオンがK⁺の場合(JK-17)、*m* = 86%のポリマーが得られた。K⁺/Et₂Zn系から得られたポリマーでは、Li⁺系開始剤の場合と同様に*m*含量の低下(*m* = 67%)していた。また、AIBNを開始剤に用いたラジカル重合からは、*m*含量と*r*含量の比率が57:43とほぼ等しくなり、アタクチックなポリマーが得られていることが示唆される。

以上をまとめると、ラジカル重合を除く、いずれの開始剤系から得られたポリマーも*m*含量が多いことがわかった。特に、Na⁺系開始剤から得られたポリマーにおいては、*m*含量が90%以上となり、極めてアイソタクチシチーの高いポリマーが生成している。重合系にEt₂Znを添加するとNa⁺系では大きな変化は見られなかったものの、Li⁺、K⁺系では、*m*含量が減少する傾向が見られた。またLiClを添加すると逆に*m*含量が増加した。これらのことから、poly(AAzt)の立体規則性とEt₂ZnやLiClといった添加剤との関連性は、3-3節で述べたpoly(MAzt)や、Table 3-11にまとめたpoly(DEA)と類似していることがわかった。ラジカル重合では、poly(AAzt)が*m*:*r* = 57:43、poly(DEA)が*mm*:*mr*:*rr* = 16:76:8となり、アタクチシチーが高いと考えられるポリマーが得られている。

- (1) (a) Ito, M.; Ishizone, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002, 40, 4328. (b) Ito, M.; Ishizone, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 4832.

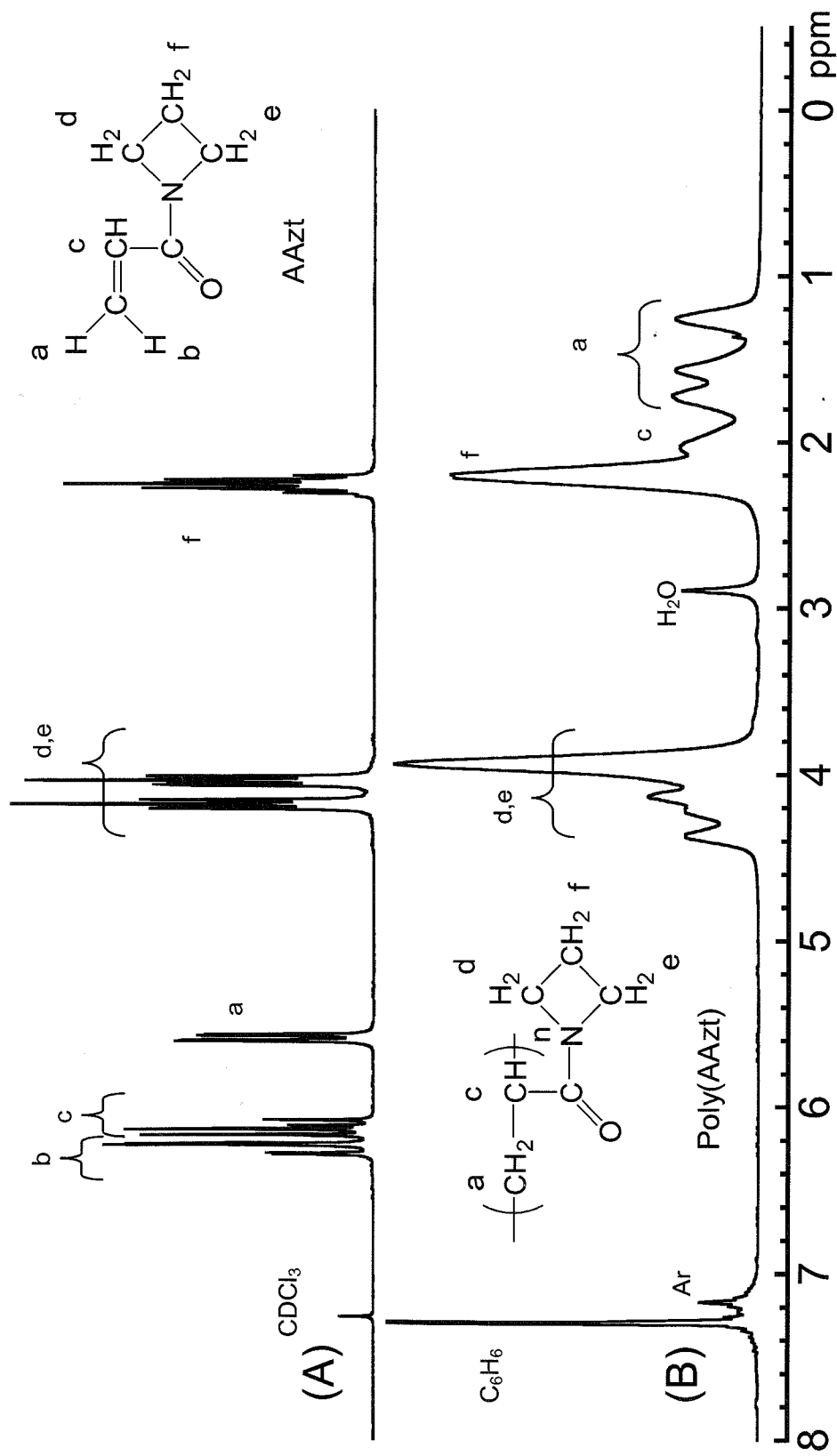


Figure 3-4-1. ^1H NMR Spectra of AAzt (A) and Poly(AAzt) (B).

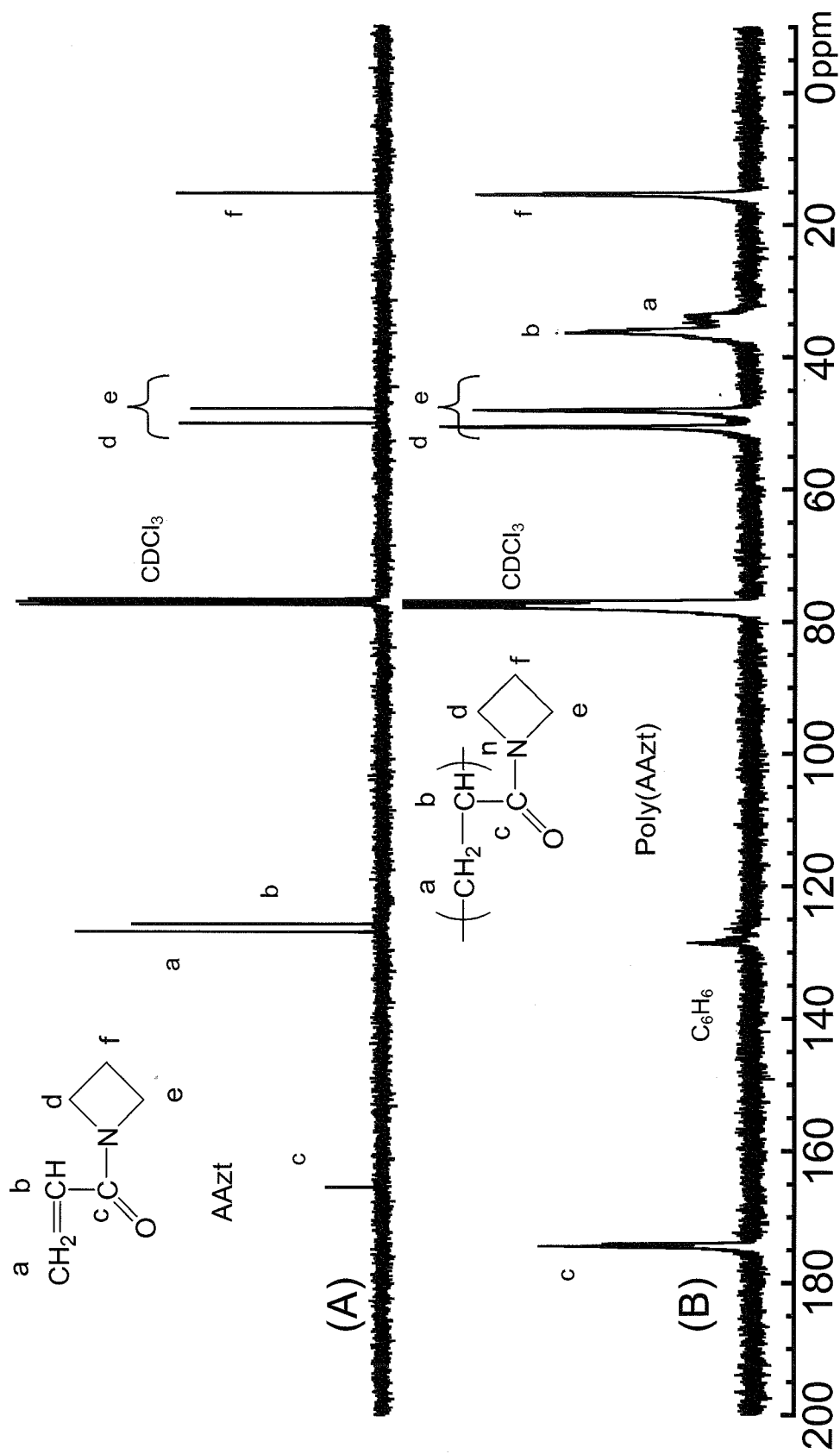


Figure 3-4-2. ^{13}C NMR Spectra of AAzt (A) and Poly(AAzt) (B).

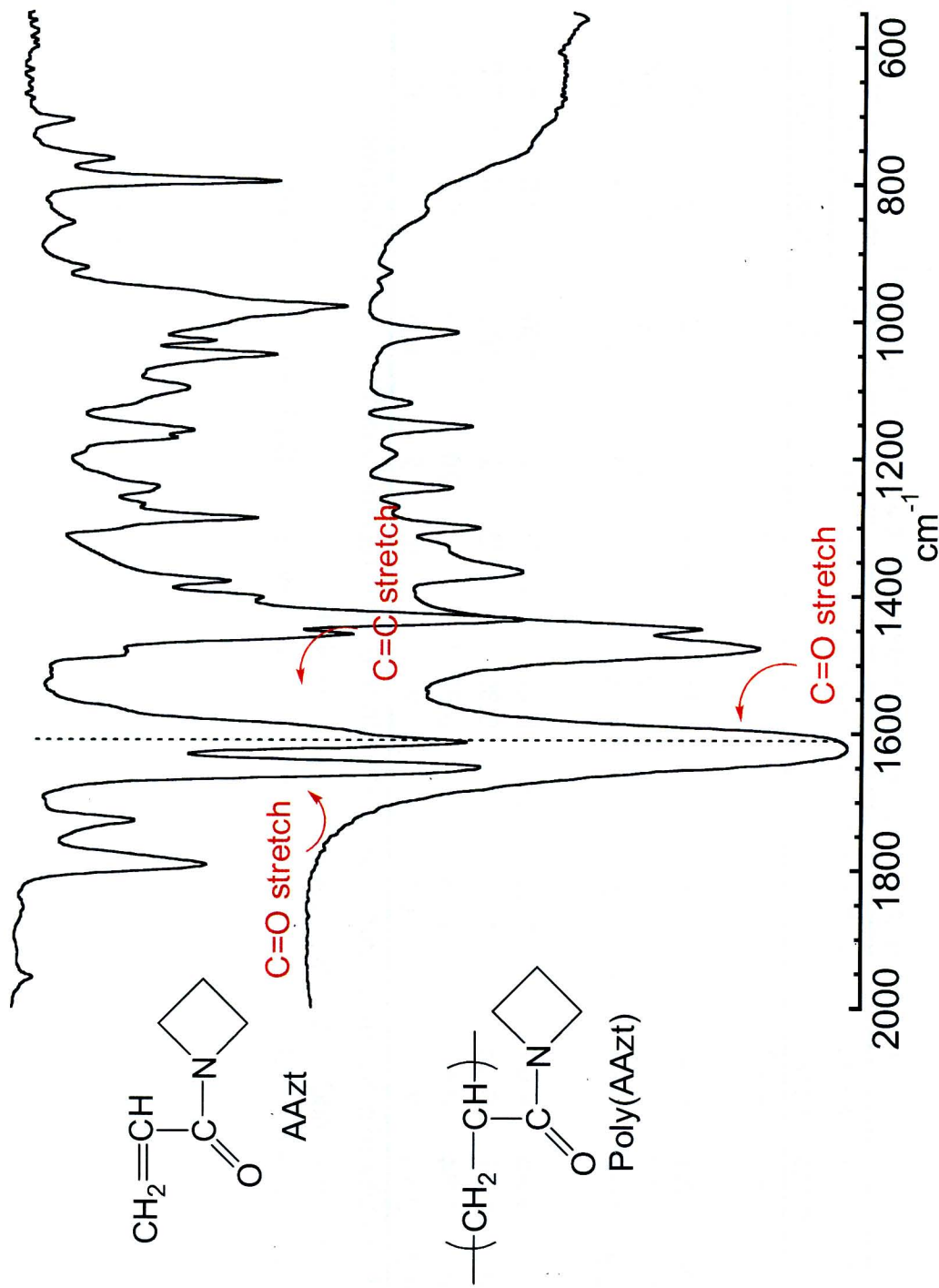


Figure 3-4-3. IR Spectra of AAzt and Poly(AAzt).

Table 3-9. Anionic Polymerization of AAzt with Ph₂CHK in THF

Run JK-	initiator mmol	Et ₂ Zn mmol	AMAZ mmol	Et ₂ Zn/Ph ₂ CHK	Et ₂ Zn/AMAZ	temp. °C	time h	conversion %	$M_n \times 10^{-3}$ calcd. ^{a)}	$M_n \times 10^{-3}$ obsd. ^{b)}	M_w/M_n ^{c)}
17	0.104	-	4.92	-	-	-78	2	100	5.5	7.2	1.79
06	0.0515	0.81	5.66	15.7	0.14	-78	20	17	2.1	13	1.68
04	0.113	0.87	7.42	7.7	0.12	-78	20	9	0.67	9.8	1.51
03	0.0723	0.85	7.70	11.8	0.11	0	2	66	7.9	13	1.50
01	0.111	1.25	4.67	11.3	0.27	-78	2	100	4.8	5.9	1.05
14	0.128	1.81	6.04	14.1	0.30	-78	2	100	5.4	7.0	1.08
16	0.106	1.34	4.59	12.6	0.29	0	20	100	5.0	6.5	1.09
49	0.0680	2.13	7.28	31.4	0.29	0	2	100	12	16	1.04

a) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

b) M_n (obsd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

Table 3-10. Anionic Polymerization of AAzt in THF and Radical Polymerization with AIBN

Run	initiator	additive	AMAZ	Et ₂ Zn/DMPLi	Et ₂ Zn/AMAZ	temp. °C	time h	conversion %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	
JK-	mmol	mmol	mmol						calcd. ^{a)}	obsd. ^{b)}	
11	Ph ₂ CHLi, 0.108	-	5.83	-	-	-78	2	100	6.3	6.8	1.45
19	Ph ₂ CHLi, 0.107	Et ₂ Zn, 1.58	5.28	14.8	0.30	-78	2	100	5.6	7.4	1.11
30	Ph ₂ CHLi, 0.0494	Et ₂ Zn, 1.74	5.93	35.2	0.29	-78	2	100	14	18	1.06
20	Ph ₂ CHLi, 0.120	Et ₂ Zn, 1.73	5.79	14.4	0.30	0	2	100	5.5	6.4	1.09
10	Ph ₂ CHLi, 0.0670	Et ₂ Zn, 1.11	7.43	16.6	0.15	-78	2	39	4.7	7.4	5.25
07	Ph ₂ CHLi, 0.108	LiCl, 0.513	5.83	-	-	-78	2	100	6.2	10	1.65
12	Ph ₂ CHNa, 0.108	-	6.08	-	-	-78	20	100	6.4	8.9	1.71
18	Ph ₂ CHNa, 0.0888	Et ₂ Zn, 1.45	5.02	16.3	0.29	-78	2	100	6.4	8.1	1.23
50 ^{d)}	AIBN, 0.650	-	6.08	-	-	70	4	100	-	4.9 ^{c)}	1.42

a) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

b) M_n (obsd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

d) Radical polymerization of MAzt was carried out in toluene.

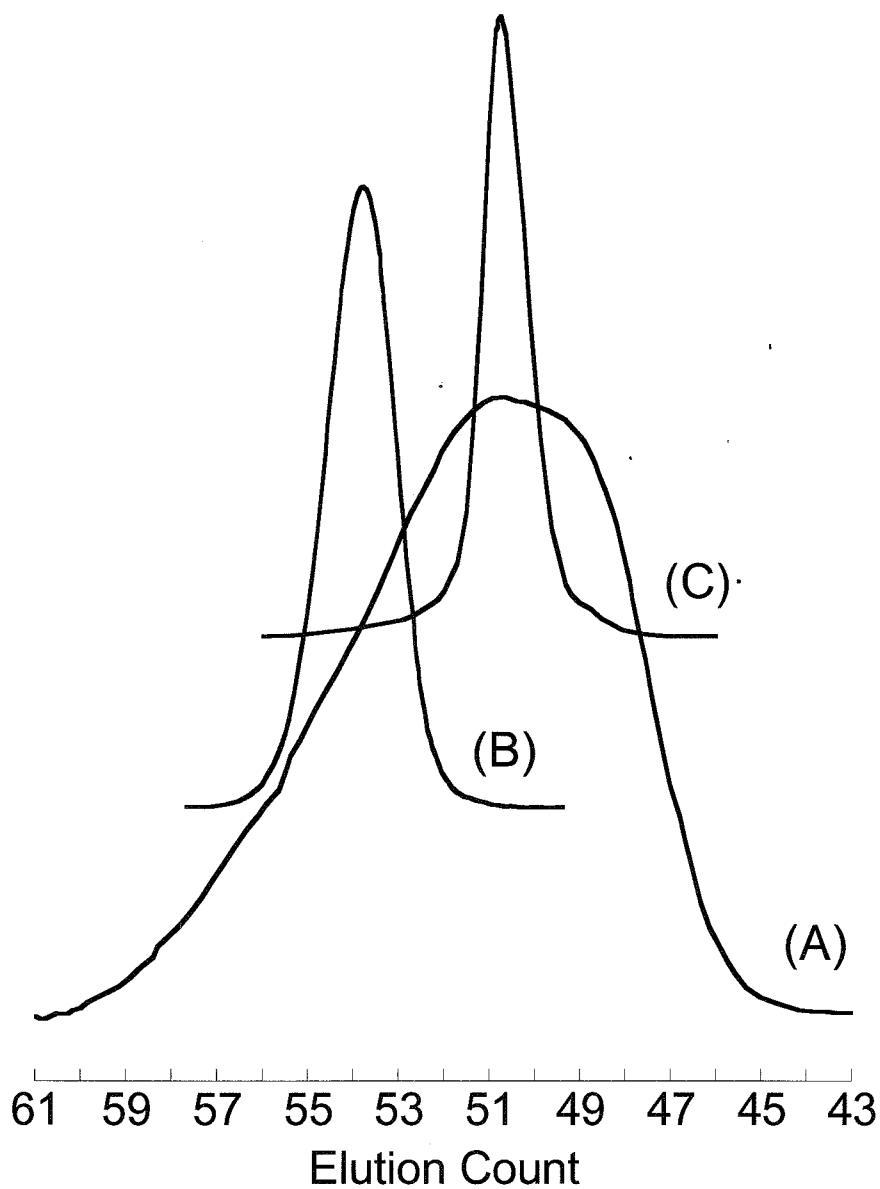


Figure 3-4-4. GPC curves of Poly(AAzt).

(A) JK-17 (Ph_2CHK) $M_n(\text{obsd.}) = 7,200$, $M_w/M_n = 1.79$.

(B) JK-01 ($\text{Ph}_2\text{CHK} / \text{Et}_2\text{Zn}$) $M_n(\text{obsd.}) = 5,900$, $M_w/M_n = 1.05$.

(C) JK-49 ($\text{Ph}_2\text{CHK} / \text{Et}_2\text{Zn}$) $M_n(\text{obsd.}) = 16,000$, $M_w/M_n = 1.04$.

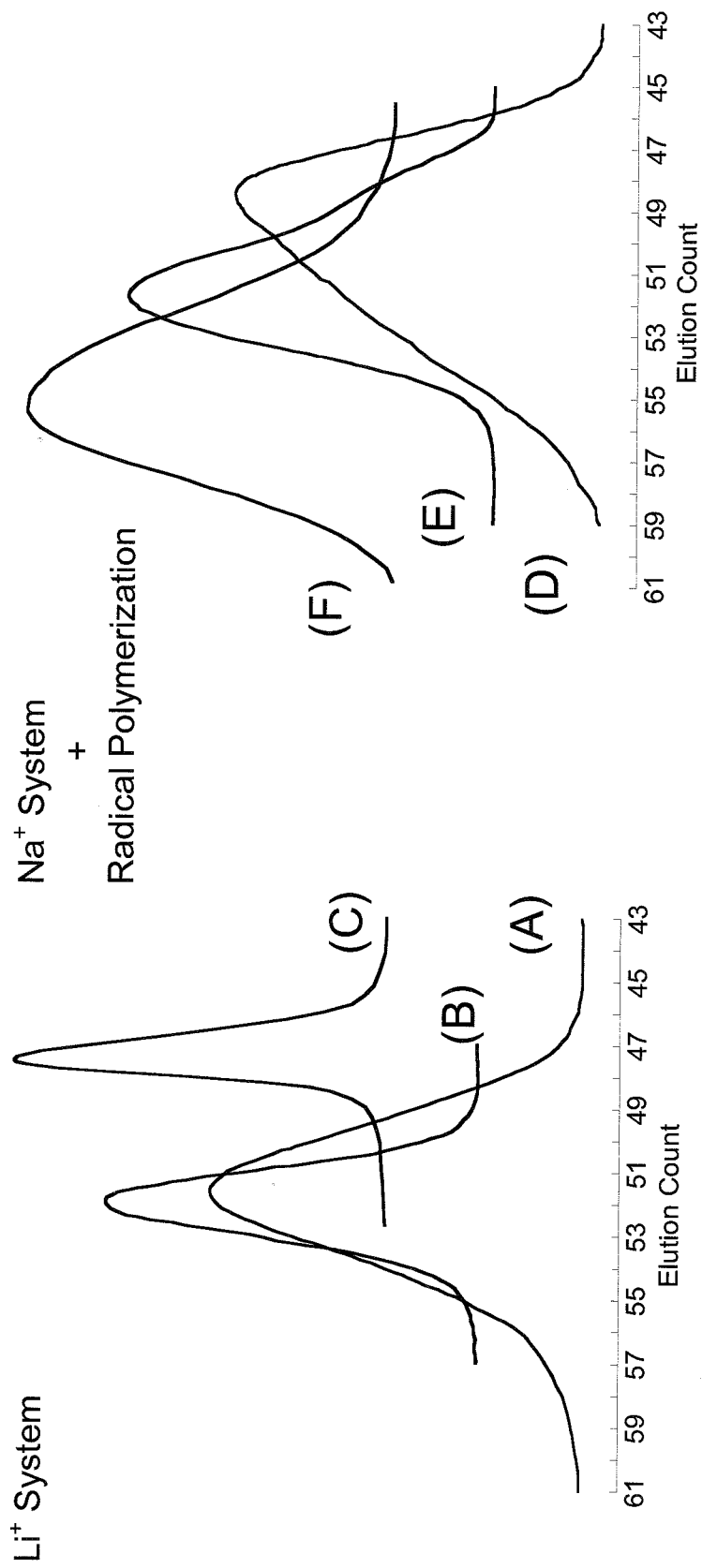


Figure 3-4-5. GPC curves of Poly(AAzt).

- (A) JK-11 (Ph₂CHLi) $M_n(\text{obsd.}) = 6,800$, $M_w/M_n = 1.45$.
- (B) JK-19 (Ph₂CHLi / Et₂Zn) $M_n(\text{obsd.}) = 7,400$, $M_w/M_n = 1.11$.
- (C) JK-30 (Ph₂CHLi / Et₂Zn) $M_n(\text{obsd.}) = 18,000$, $M_w/M_n = 1.06$.
- (D) JK-12 (Ph₂CHNa) $M_n(\text{obsd.}) = 8,900$, $M_w/M_n = 1.71$.
- (E) JK-18 (Ph₂CHNa) $M_n(\text{obsd.}) = 8,100$, $M_w/M_n = 1.23$.
- (F) JK-50 (AIBN) $M_n(\text{DMF-GPC.}) = 4,900$, $M_w/M_n = 1.42$.

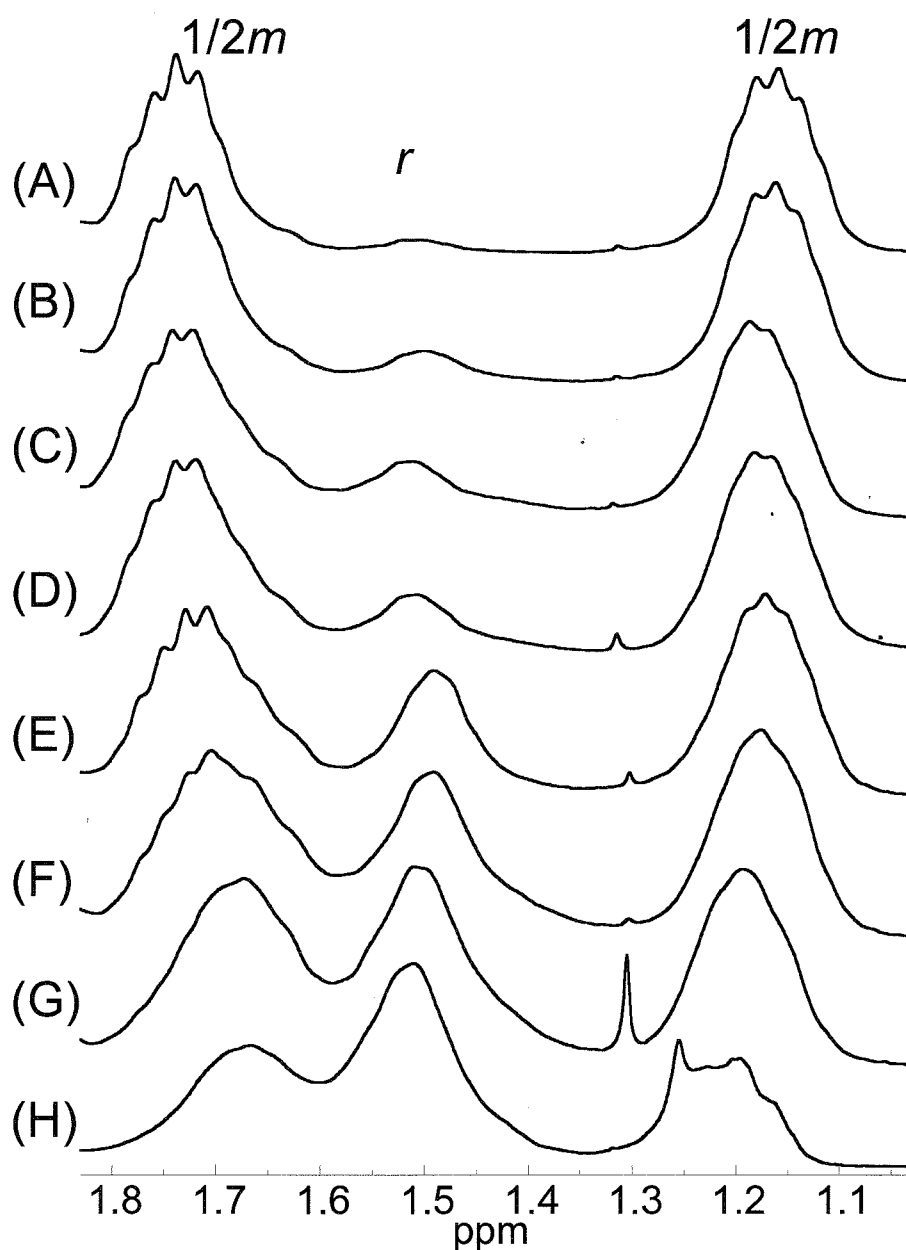


Figure 3-4-6. ^1H NMR spectra of methylene proton of Poly(AAzt).

- (A) $\text{Ph}_2\text{CHNa} / \text{Et}_2\text{Zn}$ ($m / r = 94 / 6$).
- (B) $\text{Ph}_2\text{CHNa} / -$ ($m / r = 91 / 9$).
- (C) $\text{Ph}_2\text{CHK} / -$ ($m / r = 86 / 14$).
- (D) $\text{Ph}_2\text{CHLi} / \text{LiCl}$ ($m / r = 85 / 15$).
- (E) $\text{Ph}_2\text{CHLi} / -$ ($m / r = 79 / 21$).
- (F) $\text{Ph}_2\text{CHLi} / \text{Et}_2\text{Zn}$ ($m / r = 72 / 18$).
- (G) $\text{Ph}_2\text{CHK} / \text{Et}_2\text{Zn}$ ($m / r = 67 / 33$).
- (H) AIBN ($m / r = 57 / 43$).

Table 3-11. Tacticity of poly(MAzt) prepared at -78 °C in THF

Run	polymerization conditions				Tacticity(%)		
	JK	initiator	additive	$M_n \times 10^{-3a)}$	$M_w/M_n^{b)}$	m	r
(E)	11	Ph ₂ CHLi	-	6.8	1.45	79	21
(D)	07	Ph ₂ CHLi	LiCl	10	1.65	85	15
(F)	19	Ph ₂ CHLi	Et ₂ Zn	7.4	1.11	72	28
(B)	12	Ph ₂ CHNa	-	8.9	1.71	91	9
(A)	18	Ph ₂ CHNa	Et ₂ Zn	8.1	1.23	94	6
(C)	17	Ph ₂ CHK	-	7.2	1.79	86	14
(G)	14	Ph ₂ CHK	Et ₂ Zn	7.0	1.08	67	33
(H)	50	AIBN	-	4.9 ^{b)}	1.42	57	43

a) M_n (obsd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

b) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

3-5 *N*-メタクリロイルピロリジン(MPy)のアニオン重合

これまでに、3員環構造を持つ MMAz や 4員環構造を持つ MAzt の重合に関して議論してきた。MMAz や MAzt は *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類であるにも関わらず、アニオン重合が炭素-炭素二重結合において進行し、さらに、適切な重合条件を選択すれば、分子量、分子量分布といった一次構造の明確なポリマーが得られることを見出した。本節では環員数が5員環構造を持つ *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドである *N*-メタクリロイルピロリジン(MPy)のアニオン重合について議論する。MPy は、非平面アミド結合を持つとされる MMAz や MAzt とは異なり、一般的なアミド結合と同様に平面構造をもつと考えられる。そのため、MMAz や MAzt と比べ重合性の低下が懸念される。実際に、環員数を3員環から4員環に増員することで、重合速度が約10倍低下していることが前節までの実験から明らかとなっており、5員環構造の MPy ではさらに大幅な重合速度の低下が予想される。また、MPy のβ炭素の¹³C NMR のケミカルシフト(116.0 ppm)が DMMA(115.4 ppm)と匹敵して高磁場に位置することを踏まえると、アニオン重合性を示さないことも想定される。

対カチオンに Li⁺を含む開始剤として、*s*-BuLi と 1,1-ジフェニルエチレン(DPE)との付加体である 1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium (DMPLi)を用い、添加剤である LiCl を 4.1-5.8 当量加えて重合を行った。また、K⁺を含む開始剤として Ph₂CHK を用い、Et₂Zn を添加剤として 11 当量を系に加えた。−78 °Cにて DMPLi / LiCl にモノマーである MPy を加えると、開始剤系特有の赤色は瞬時に消色し、そのまま 5 分放置した。その後、所定の温度(−40、0、40 °C)のバスにて所定の時間、重合を行った。Ph₂CHK / Et₂Zn の開始剤系に−78 °Cにて MPy を加えた場合、開始剤系の黄色はすぐには消色せず、完全に色が消えるまでに 30 分を要した。これは、MPy の開始反応の速度が非常に遅いことを意味しており、アニオン種に対する反応性が低下していることが伺える。その後、0 °Cにて重合を 72 時間、または 168 時間行った。重合の停止にはメタノールを用いた。モノマーの転化率は、これまでと同様に、重合溶液の¹H NMR のポリマー由来のシグナルと残存しているモノマーのビニル基のシグナルの面積比から算出した。添加剤に Et₂Zn を用いた場合は重合溶液を一晩静置することで亜鉛化合物を析出させ、これをろ別した。得られた重合物の精製は、比較的モノマーの転化率の高い TS-58、64、65 に関しては大量のジエチルエーテルに注ぐことで重合物の再沈殿を行い、得られた粉末をベンゼン溶液から凍結乾燥をすることで行った。TS-61 の場合、ジエチルエーテルでは重合物を沈殿させることができなかったため、再沈殿の溶媒にヘキサンを用い、その後、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行った。TS-54、56、62 は再沈殿操作による重合物の単離はできなかった。設計分子量はモノマーと開始剤の仕込み比に、モノマーの転化率を掛けて見積もり、実測分子量は生成ポリマーの¹H NMR の開始剤断片のフェニル基のプロトンに起因するシグナルとポリマー中の繰り返し単位に相当するシグナルの面積比から決定した。

まず、結果としては、5員環構造を持つMPyは重合性が極めて低下しているが、0℃にて3~7日間重合することで、ポリマーを得ることができた。しかし、得られたポリマーの分子量は最大で8,100程度で、モノマーの転化率は最大で68%であり、重合が完結した系は無かった。重合反応前後の¹H NMR、¹³C NMRおよびIRスペクトルをFigure 3-5-1、3-5-2、3-5-3に示す。また、重合結果とGPCカーブをそれぞれTable 3-5-1、Figure 3-5-4に示す。¹H NMR(Figure 3-5-1)からは、MPyのビニル基のプロトンに起因する2本のシグナル(5.23 ppm、5.14 ppm)が重合後には完全に消失した。¹H-¹³Cの2次元NMRより、主鎖のメチレン鎖に起因するシグナルは1.5-2.3 ppm付近に新たに存在していることが確認されている。また、¹³C NMR(Figure 3-5-2)の場合も同じく、モノマーのビニル基の炭素に起因するシグナルが重合後には完全に消失しており、主鎖のメチレン鎖、および4級炭素のシグナルがそれぞれ54.2 ppm、19-21 ppmに新たに出現している。IRスペクトル(Figure 3-5-3)においても重合後は、モノマーのビニル基の伸縮振動に起因する吸収が完全に消失していることが確認された。これらの結果から、得られたポリマーはMPyのビニル重合体であることがわかった。

・Li⁺系開始剤によるアニオン重合

MPyは、第2章や3-3節で述べたMMAzやMAztと比べ、重合性が大きく低下していることが予想されたため、まず始めに-40℃にて重合を行った。Li⁺を含む開始剤であるDMPLiにLiClを加えてMPyの重合を15時間行ったところ(TS-54)、モノマーの転化率はわずかに8.6%であった。重合時間を72時間に延長した場合(TS-56)、転化率は44%に上昇したものの、定量的な消費には至らなかった。同様の条件下で4員環構造を持つMAztを重合した場合(TS-48)、15時間後にはモノマーが完全に消費されていたことを踏まえると、MPyの重合速度は極めて遅いことが分った。なお、-40℃で重合を行ったTS-54、56は再沈殿操作による重合物の単離はできなかった。次に重合温度を0℃に設定した。72時間重合させたTS-58では、モノマーの転化率は65%となり、初めてポリマーの単離が可能となった。得られたポリマーの実測分子量はほぼ設計どおりであり、分子量分布は $M_w/M_n = 1.14$ と狭かった。168時間(1週間)重合させたTS-64においても、TS-58と同じくポリマーの単離に成功したが、モノマーの転化率の面では、特に変化は見られなかった。よって、0℃においては重合時間を延長しても、これ以上の転化率の向上は期待しにくいと考えられる。そこで、次に40℃にて72時間、重合を試みた(TS-62)。重合溶液の¹H NMRからはモノマーのシグナルのみ観察され、GPC測定からは、モノマーおよびモノマーと開始剤の1:1付加物のピーク以外、何も検出されなかった。この原因として、40℃においては、副反応が起こる可能性と、メタクリロイル型モノマーにおける天井温度の存在が考えられ、40℃においては重合反応が全く進行しないことが確かめられた。

・K⁺系開始剤によるアニオン重合

次に対カチオンを K^+ にし、 Et_2Zn の存在下、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ で MPy のアニオン重合を行った。72 時間および、168 時間重合させた TS-61、TS-65 のいずれにおいてもポリマーを単離することができ、得られたポリマーはほぼ設計通りの分子量と狭い分子量分布を有していた。しかし、対カチオン Li^+ での重合と同様に、モノマーの転化率は定量的ではなく、それぞれ 46%、68%にとどまった。4 員環構造を持つ $MAzt$ では、同様の条件で 24 時間以内に重合が完結していることから、 MPy の重合速度は極めて遅いと言える。

・まとめ

以上の結果から、5 員環のピロリジン構造をモノマーに含む MPy は N,N -ジアルキルメタクリルアミド類ではあるが、アニオン重合によってビニルポリマーを与えることが明らかとなった。しかし、その重合速度は 4 員環構造を持つ $MAzt$ と比べても非常に遅く、 $MAzt$ と同様の重合条件で 1 週間、重合反応を行ってもモノマーの転化率は最大で 68%にとどまっている。 Li^+ 系、および K^+ 系にて無添加条件で重合することで、重合速度が向上することが考えられるものの、定量的にポリマーを得ることは困難であると考えられる。重要な知見として、 $MMAz$ 、 $MAzt$ と本節の MPy の重合結果を比べると、3・1 節で予想したように、3 員環、4 員環、5 員環と環員数が増加するにつれ、重合性が明らかに低下していく傾向が示された。

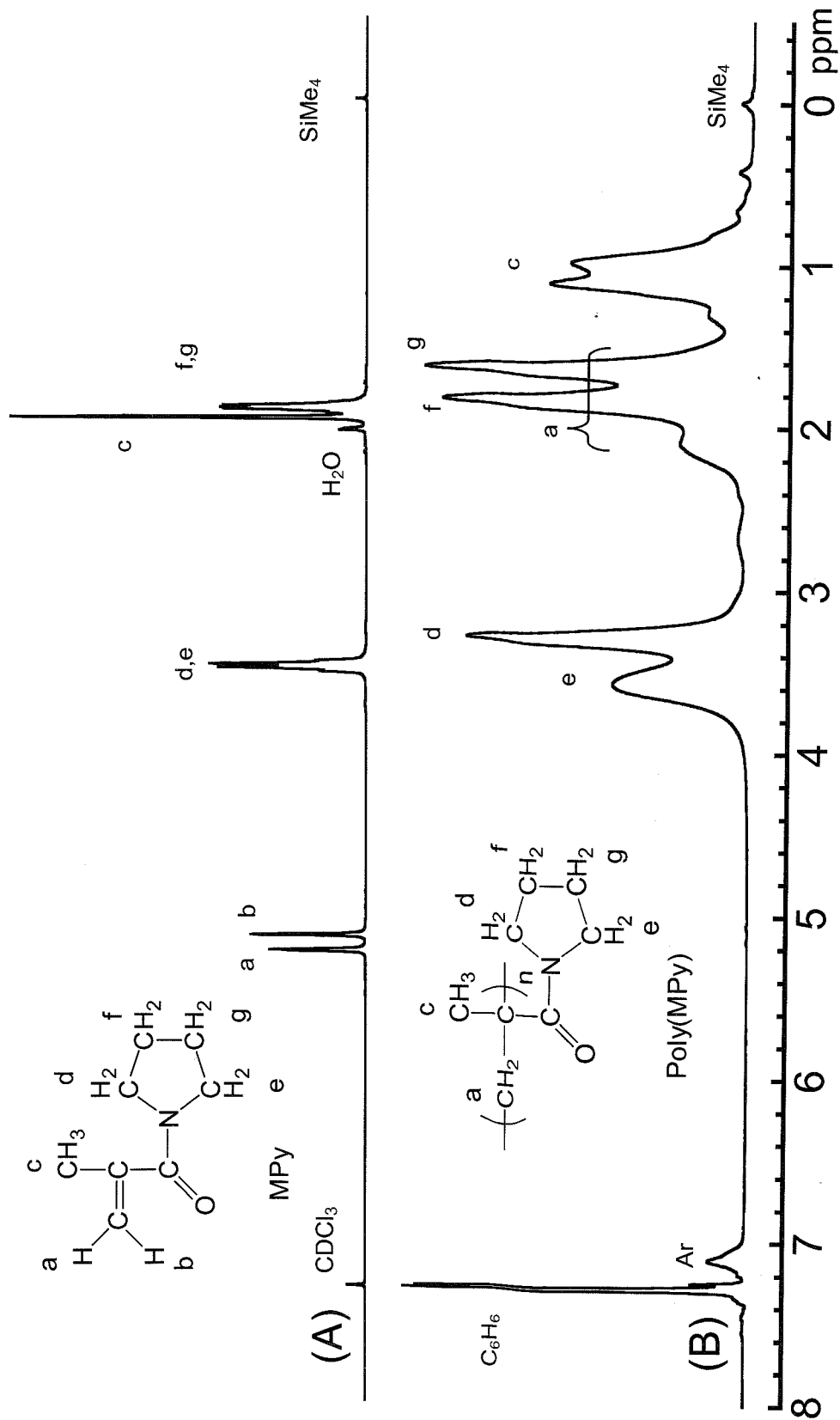


Figure 3-5-1. ^1H NMR Spectra of MPy (A) and Poly(MPy) (B).

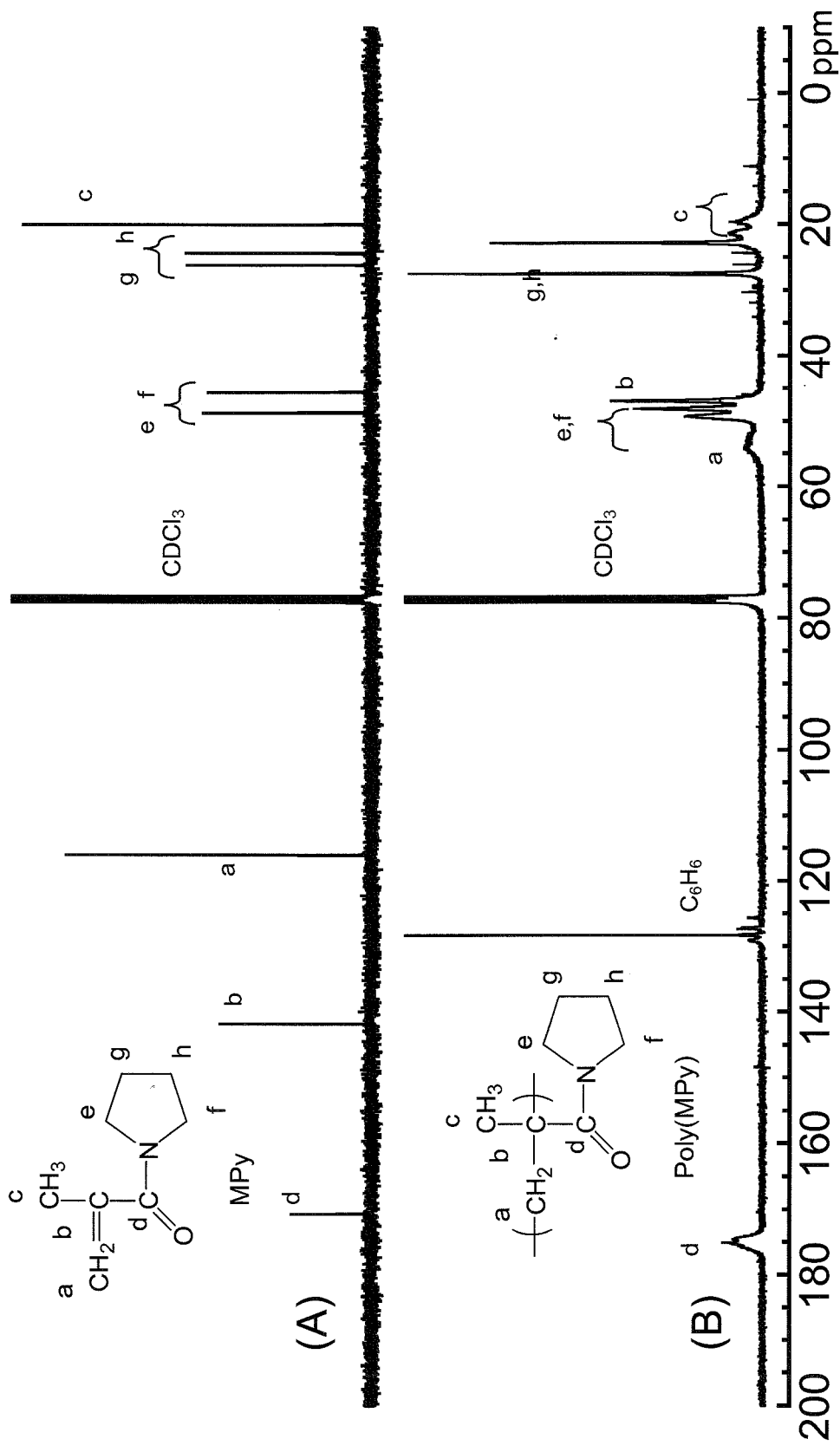


Figure 3-5-2. ^{13}C NMR Spectra of MPy (A) and Poly(MPy) (B).

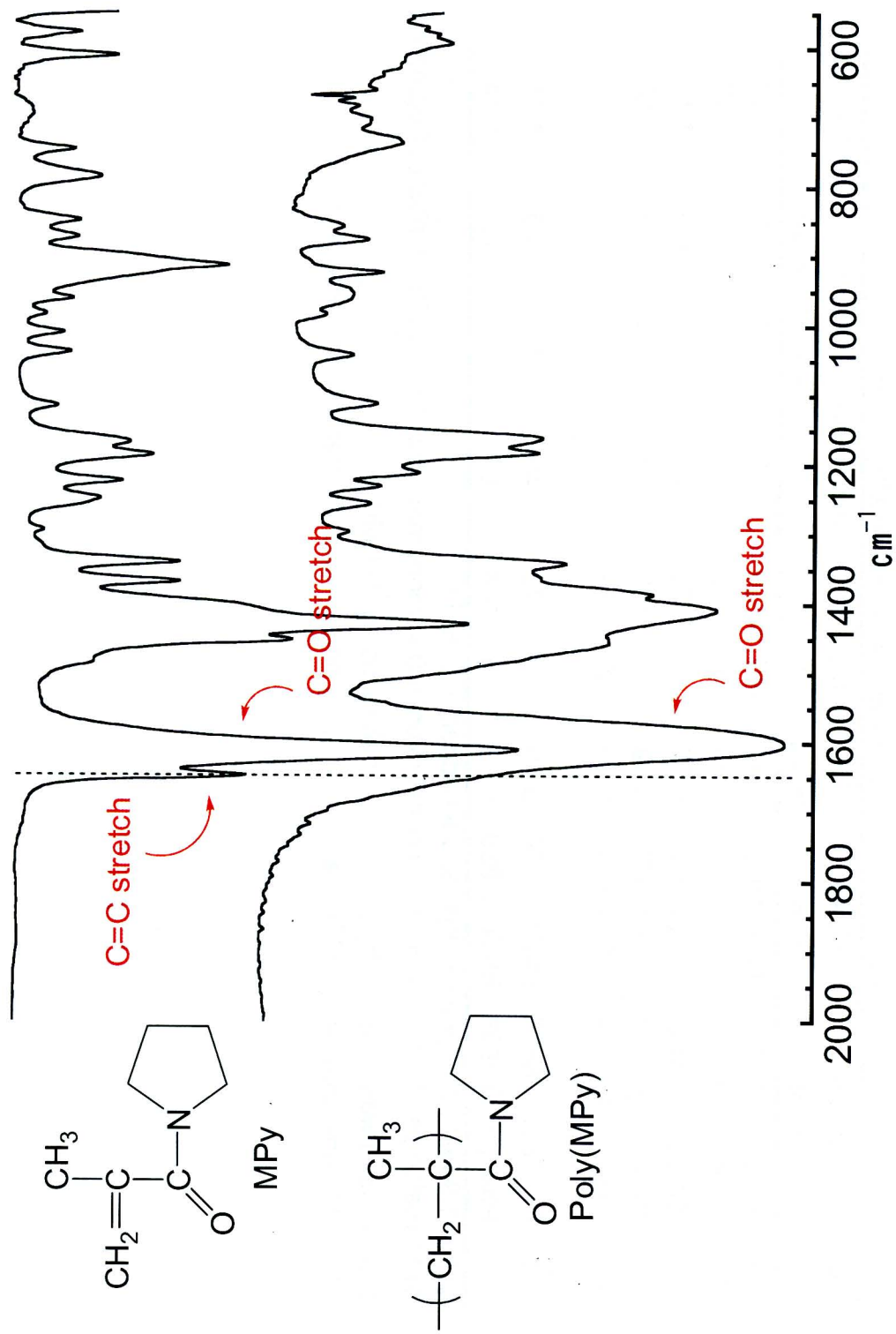


Figure 3-5-3. IR Spectra of MPy and Poly(MPy).

Table 3-5-1. Anionic Polymerization of MPy in THF

Run	initiator	additive	MPy	temp.	time	conversion	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n
TS-	mmol	mmol	mmol	°C	h	%	calcd. ^{b)}	obsd. ^{c)}	
54	DMPLI ^{a)} , 0.103	LiCl, 0.422	5.88	-40	15	8.6	0.71	0.70 ^{d)}	1.07
56	DMPLI ^{a)} , 0.103	LiCl, 0.462	6.25	-40	72	44	3.8	1.6 ^{d)}	1.06
58	DMPLI ^{a)} , 0.102	LiCl, 0.592	6.25	0	72	65	5.7	6.9	1.14
64	DMPLI ^{a)} , 0.0943	LiCl, 0.478	6.39	0	168	65	6.3	8.1	1.28
62	DMPLI ^{a)} , 0.0975	LiCl, 0.537	6.40	40	72	0	-	-	-
61	Ph ₂ CHK, 0.0895	Et ₂ Zn, 0.986	6.09	0	72	46	4.4	4.5	1.11
65	Ph ₂ CHK, 0.0888	Et ₂ Zn, 0.939	6.33	0	168	68	6.7	7.7	1.14

a) 1.5-1.9 fold 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

b) $M_n(\text{calcd.}) = (\text{MW of monomer}) \times \text{conversion}/100 \times [\text{monomer}]/[\text{initiator}] + (\text{MW of initiator fragment})$.

c) $M_n(\text{obsd.})$ was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

d) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in THF solution.

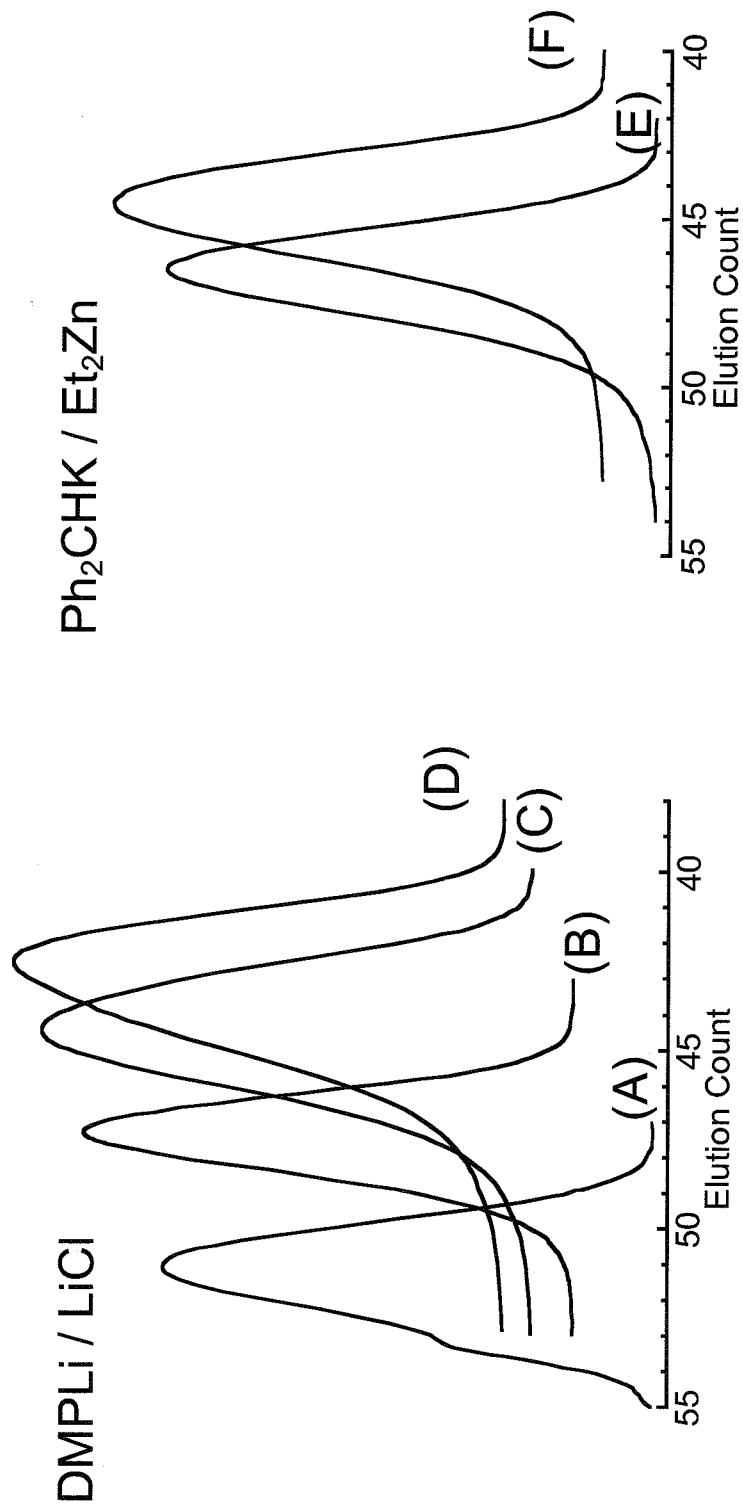


Figure 3-5-4. GPC curves of Poly(MPy)s.

- (A) TS-54 $M_n(\text{GPC}) = 700$, $M_w/M_n = 1.07$.
- (B) TS-56 $M_n(\text{GPC}) = 1,600$, $M_w/M_n = 1.06$
- (C) TS-58 $M_n(\text{GPC}) = 2,500$, $M_w/M_n = 1.14$.
- (D) TS-64 $M_n(\text{GPC}) = 3,300$, $M_w/M_n = 1.28$.
- (E) TS-61 $M_n(\text{GPC}) = 1,800$, $M_w/M_n = 1.11$.
- (F) TS-65 $M_n(\text{GPC}) = 2,700$, $M_w/M_n = 1.14$.

3-6 *N*-メタクリロイルピペリジン(MPI)のアニオン重合

5員環構造を持つMPyに引き続き、6員環構造を持つ*N,N*-ジアルキルメタクリルアミドである*N*-メタクリロイルピペリジン(MPI)のアニオン重合を試みた。MPIは一般的なアミド結合と同様に平面構造をもつとされている。さらに、MPIは分子内に6員環構造を保有しており、これまでに報告してきた3員環、4員環、5員環構造を持つMMAz、MAzt、MPyの中でも分子内の立体反発が最も大きいと考えられることから、MPyは重合性が最も低い、あるいは示さないことが予想される。

・Li⁺系開始剤によるアニオン重合

対カチオンにLi⁺を含む開始剤として、*s*-BuLiと1,1-ジフェニルエチレン(DPE)との付加体である1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium (DMPLi)を用い、添加剤であるLiClを開始剤の4.2・5.3当量添加して重合を行った。−78℃にてDMPLi/LiClにMPIを加えると、開始剤系特有の赤色は瞬時に消色したことから、開始反応が速やかに進行したことが示唆された。そのまま5分放置した後、所定の温度(−40、0℃)のバスにて72時間、重合を行い、メタノールを加えることで重合を停止した。重合結果をK⁺系開始剤の重合結果と併せてTable 3-6-1に示す。また、GPCカーブをFigure 3-6-1に示す。

まず、−40℃にて重合を行った(TS-142)。重合停止後、重合溶液を大量のヘキサンに注いだり、特に沈殿物は得られなかった。また、重合溶液の¹H NMR測定からは、モノマーのシグナルと開始剤断片のフェニル基のシグナル以外には特徴的なシグナルは観察されず、重合反応が進行していないことが示された。通常のGPC測定では、やはりポリマーやオリゴマーに相当するピークは検出されなかったものが、高濃度のサンプルを測定すると、開始剤とMPIの1:1付加物および、それにMPIがもう一分子Michael付加した、MPIの2量体と思われるピークが観察された。しかし、その存在比は未反応のモノマーと比べると極めて低く、全体的には重合は進行していないと言える。なお、2・3節で述べたDMMAに関してもDMPLi/LiCl開始剤系から得られたGPCカーブは1:1付加物およびDMMAの2量体のみであり(Figure 2-1.(A))、MPyはDMMAに匹敵する程度まで重合性が低下していると考えられる。より高温の0℃で重合させた場合においても(TS-139)、重合の進行は確認できず、ほぼ純品のモノマーが定量的に回収された。

・K⁺系開始剤によるアニオン重合

K⁺を含む開始剤として、Ph₂CHKを用い、Et₂Znを添加剤として14-16当量を系に加えた。Ph₂CHK/Et₂Znの開始剤系に−78℃にてMPyを加えても開始剤系の黄色に変化はみられず、開始反応が起こっていないことが示唆された。−78℃のまま19時間放置したが、系の色に全く変化はなかった。2・3節で述べたが、DMMAでは同条件で徐々に開始剤系の色が薄まる様子が観察されていることから、MPIは求核種に対する反応性がDMMA

より低下していることが伺える。一方、温度を $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上に上げると開始剤系の色は徐々に消色した。

重合は、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TS-141)、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TS-138)で行った。重合停止後に重合溶液を大量のヘキサンに注いでも沈殿物は得られなかった。また、 $^1\text{H NMR}$ 測定からは Li^+ の重合と同様に MPI のシグナルと開始剤断片のシグナルのみが観察され、重合の進行は確認されなかった。GPC カーブからは、開始剤と MPI の 1:1 付加物、2 量体、3 量体と考えられるピークの他に、それ以上の重合度を持つと推定されるオリゴマーのピークがわずかではあるが観察された。同条件における DMMA の重合からも類似の GPC カーブが得られていることから、MPI の重合性は DMMA に近いと考えられる。

以上、MPI のアニオン重合を試みたが、すべての場合において重合物を得ることはできなかった。 K^+ 系の重合からはオリゴマーの存在が GPC により確認されている。しかし、それは 72 時間後においても極わずかで、実質的には DMMA と同様に重合性が無いモノマーであると言える。これまで、3 員環構造、4 員環構造、5 員環構造をもつ MMAz、MAzt、MPy の重合を行ってきており、これらの結果を踏まえると、3 員環~6 員環と環員数が増えるにつれ、劇的に重合性が低下していく傾向が明らかとなった。環員数が増加すると、アミド結合のピラミッド性が低下していくことや、窒素原子上の置換基の立体的な高さが高くなることで分子内の立体反発が上昇し、重合性の低下につながっていると考えられる。

Run	initiator	additive	MPI	M/I	temp.	conversion
TS-	mmol	mmol	mmol		°C	%
142	DMPLi ^{a)} , 0.131	LiCl, 0.688	5.97	45.6	-40	0
139	DMPLi ^{a)} , 0.136	LiCl, 0.568	5.91	43.5	0	0
141	Ph ₂ CHK, 0.129	Et ₂ Zn, 1.83	5.85	45.3	-40	0
138	Ph ₂ CHK, 0.156	Et ₂ Zn, 2.54	6.08	39.0	0	0

a) 1.5-2.5 fold 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

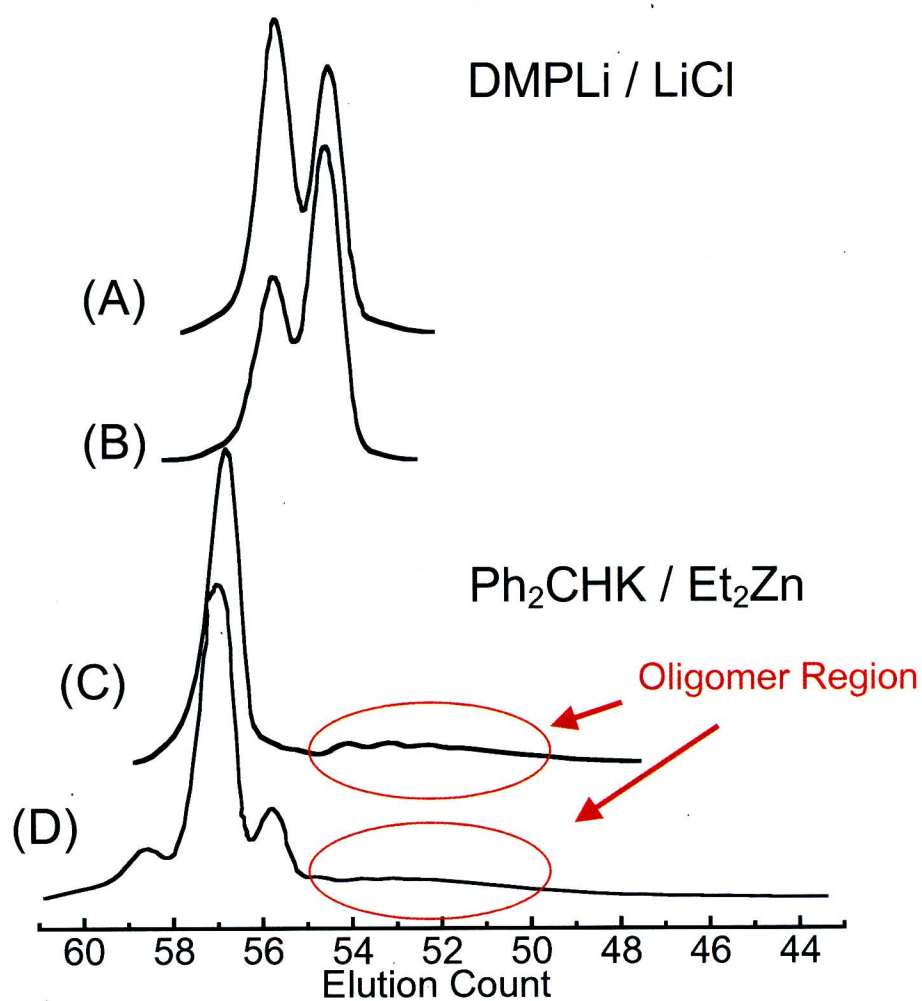


Figure 3-6-1. GPC Curves of TS-28, TS-37, TS-90.

- (A) TS-142 (DMPLi / LiCl)
- (B) TS-139 (Ph₂CHK / Et₂Zn)
- (C) TS-141 (AIBN)
- (D) TS-138

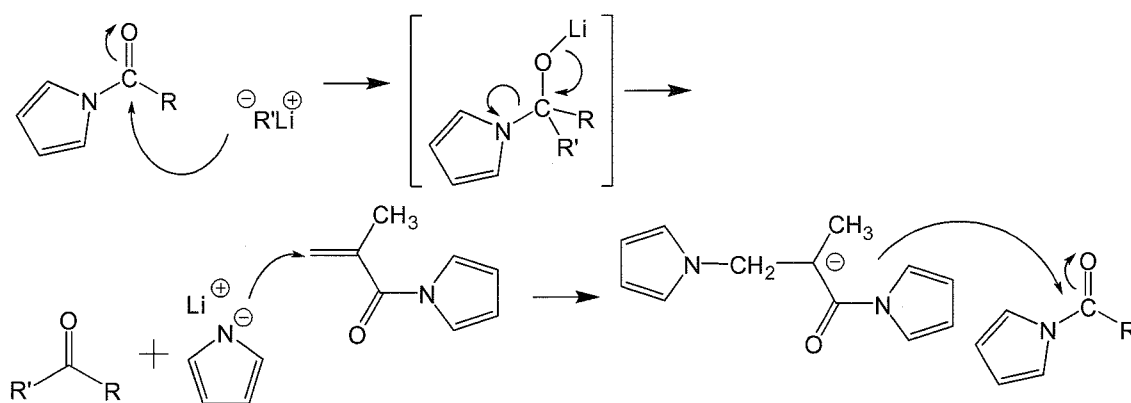
3-7 *N*-メタクリロイルピロール(MPyr)のアニオン重合

これまで、環状構造を有する *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類である、MMAz、MAzt、MPy、MPI の重合を行ってきた。3員環構造、4員環構造を持つ MMAz、MAzt はアニオン重合によって一次構造の規制されたポリマーが定量的に得られている。5員環構造を持つ MPy のアニオン重合は定量的ではないが、ポリマーを与える。これに対して6員環構造を持つ MPI は一般的な *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類と同様に重合性を示さないことが明らかとなっており、環員数が増えるにつれて重合性が顕著に低下していく傾向が示された。環員数の増加に伴い、アミドのピラミッド化の度合いは低下していき、窒素原子上のアミド置換基のかさ高さが増す。したがって、MMAz や MAzt はピラミッド化の度合い、立体的なかさ高さの2つの点で重合反応に対して有利であると言える。本節では、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合性の発現において、アミド結合のピラミッド構造と立体的なかさ高さのどちらの要因がより重要な要因であるかを調べるため、*N*-メタクリロイルピロール(MPyr)のアニオン重合を行う。3-1節で述べたように、ピロール環やピロリジン環は、同じ5員環であり、ほぼ同程度の立体的なかさ高さを持ち、MPy と MPyr の違いはアミド共役の強弱である。MPy と MPyr の重合結果を比較することで、アミドの非平面性と *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の正の重合性の関係を明らかにできると考えた。

対カチオンに Li⁺を含む開始剤として、*s*-BuLi と 1,1-ジフェニルエチレン(DPE)との付加体である 1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium (DMPLi)を用い、添加剤である LiCl を開始剤の 4.0-4.2 当量添加して重合を行った。また、K⁺を含む開始剤として Ph₂CHK を用い、TS-127 に限り Et₂Zn を開始剤の 13 当量添加した。対カチオンや添加剤の有無にかかわらず、開始剤系に -78 °C にて MPyr を加えると開始剤系特有の赤色(DMPLi / LiCl、および Ph₂CHK)または黄色(Ph₂CHK / Et₂Zn)は瞬時に消色したことから、開始反応が速やかに進行したことが示唆された。その後、所定の温度(-78、-40、0 °C)にて重合を行い。TS-121 はメタノールで、それ以外は真空下でアンプルにてイソプロパノールを加えることで重合を停止した。Et₂Zn を添加剤に用いた場合、重合の停止後、重合溶液を一晩放置すると、添加剤の Et₂Zn に由来する亜鉛化合物の析出と考えられる白濁がわずかに見られたが、これをろ別することはできなかった。TS-129 は、重合溶液をヘキサン:ジエチルエーテル = 1:3 の混合溶媒に注ぐことで、再沈殿操作を行い、それ以外の低重合度のサンプルに関しては、ヘキサンに重合溶液を注ぐことで重合物を単離した。その後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥によって精製した。なお、TS-121 と TS-123 に関しては、再沈殿による重合物の単離はできなかった。重合結果を Table 3-7-1 に示す。TS-129 の ¹H NMR、¹³C NMR および IR スペクトルを Figure 3-7-1、3-7-2、3-7-3 に示す。また、GPC カーブを Figure 3-7-4 にまとめた。

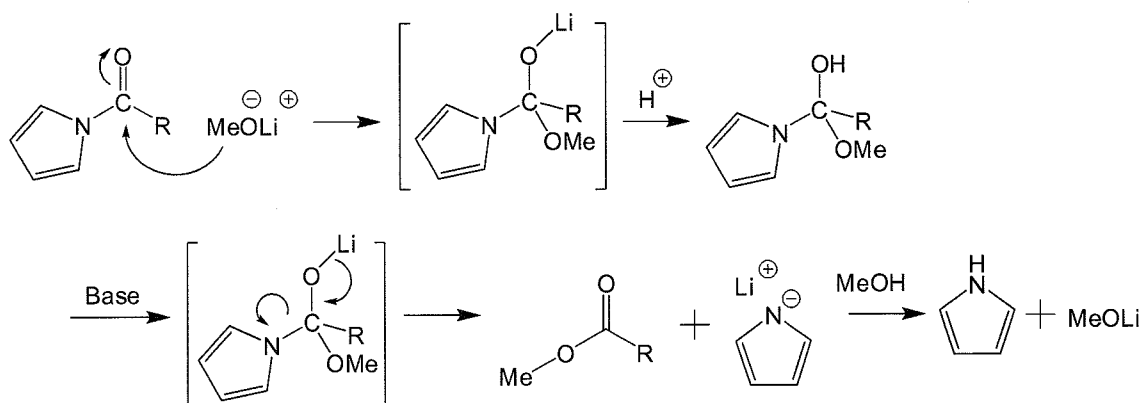
Li⁺系開始剤によるアニオン重合

TS-121 では、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて 15 時間重合を行いメタノールで重合を停止した。GPC カーブからは、開始剤とモノマーの 1:1 付加物、および 2 量体と考えられるピークが観察され、重合はほとんど進行していないことが確認された。しかし、重合溶液の $^1\text{H NMR}$ からは、モノマーに起因するシグナルが観察されず、見掛け上モノマーの転化率は 100%となった。また、この $^1\text{H NMR}$ からはピロールとわずかにメタクリル酸メチル(MMA)の存在が確認された。この原因は現在のところ明らかではないが、以下の 2 つの機構を考えている。1 つ目の機構として、Scheme 1.に示すような、開始剤や活性末端アニオンによる、重合物または未反応のモノマーのカルボニル基への攻撃が推測される。3-1 節で述べたが、*N*-アシルピロールはケトン類に匹敵する高い反応性を持つため、求核攻撃を受け易い¹⁾。ピロール自身が良い脱離基ではないため、通常はピロールの脱離が起こりにくくピロールカルビノールを生成するが、過剰のアニオン存在下では水酸基の脱水素化、引き続きピロールの脱離が生じると報告されている。TS-121 では下に示すようなアニオンの移動反応が連続的に起こり、ビニル基が消費されたものと現在のところ考えている。



Scheme 1.

もう一つの機構として、重合の停止時にメタノールを加えたことにより、リチウムメトキシドが触媒となり、下記の反応(Scheme 2.)が進行し、ピロールおよび、メタクリル酸メチルが生成されたと推測している。停止反応時における副反応を防ぐため、TS-121 以降では、重合の停止は真空下でアンフルにてイソプロパノールを加えることで行った。その結果、 $^1\text{H NMR}$ で調べる限り、メタクリル酸アルキルが生成することはなくなった。 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で重合を行った TS-123 では、モノマーの転化率は 13%となった。GPC 測定からは、数量体の重合物がわずかに生成されたことが確認され、重合物を単離することはできなかった。より高温の $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 24 時間重合を行った場合(TS-128)、モノマーの転化率は 72%と向上した。重合溶液をヘキサンに注ぐことで重合物の沈殿が得られ、ろ過により単離することができたが、収率はわずかに 16%であった。また、GPC カーブからは、オリゴマーの存在しか認められなかった。Scheme 1.に示したような副反応により、ビニル基が消費され、見かけ上モノマーの転化率が上がったものと考えている。



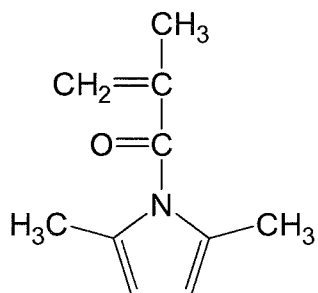
Scheme 2.

・ K⁺系開始剤によるアニオン重合

Ph₂CHK に直接、MPyr を加え、-78 °Cにて 15 時間重合を行った場合(TS-122)、モノマーの転化率は 33%と定量的ではなかったものの、ヘキサン中に重合物を沈殿させることができた。分子量は低いものの、単峰性の GPC カーブが得られた。同じ条件で、重合時間を 72 時間に延長すると(TS-129)、モノマーは 57%消費された。得られたポリマーの GPC カーブは大きなテーリングは見られるものの、単峰性であった。ポリスチレンを標準サンプルに用いた GPC 測定から見積もられた分子量は $M_n = 5,900$ 、¹H NMR から算出した分子量は $M_n = 7,400$ であり、分子量分布は比較的狭かった。¹H NMR(Figure 3-7-1)からは、モノマーのビニル基のプロトンに起因する 2 本のシグナル(5.70 ppm、5.52 ppm)が重合後には完全に消失しており、主鎖のメチレン鎖に起因するシグナルが新たに、0.5-1.3 ppm 付近に現れていることが分かる。またピロール環や α -メチル基が位置をほとんど変えずに残存しており、ピロール環と他のプロトンの面積比は重合後も一定であった。¹³C NMR(Figure 3-7-2)の場合も同様にモノマーのビニル基の炭素に起因するシグナル(123.1 ppm、138.7 ppm)が重合後には消失し、主鎖のメチレン鎖、および 4 級炭素のシグナルがそれぞれ 52-58 ppm、48.7 ppm 付近に新たに出現している。一方、ピロール環に起因するシグナルはそのまま残存している。さらに IR スペクトルからも、重合後にはビニル基の C=C 伸縮振動の消失が確認されており、MPyr のアニオン重合が進行し、選択的にビニルポリマーを与えることが示された。これに対し、重合温度を 0 °Cにあげ、24 時間重合を行うと(TS-126)、見かけ上のモノマーの転化率は 100%であったものの、ポリマーの単離収率は 16%であり、重合中の副反応が示唆された。次に、Et₂Zn を開始剤系に添加し、0°Cで 24 時間重合を行った(TS127)。この場合、モノマーの転化率は 35%(ポリマー収率は 14%)となり、重合反応の遅延が確認された。

以上より、MPyr はアニオン重合性をもち、K⁺系開始剤を用いて、-78 °Cにて重合することでビニルポリマーを与えることが明らかとなった。しかし、重合温度を-78 °Cより高

く設定した場合、求核種のカルボニル攻撃に起因する推定される副反応が示唆されており、高分子量体の合成には困難が予想される。現段階では、MPyr が副反応なくビニル重合が進行した例が少ないため、MPy の重合結果と比較することは難しく、アミドの非平面性と *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の正の重合性の関係を見出すことはできなかった。ピロール環の 2,5 位にメチル基を導入した下記のモノマーを新たに設計することで、カルボニル攻撃が抑制できる可能性があり、今後の課題となる。



1) Evans, D. A.; Borg, G.; Scheidt, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 3188.

Table 3-7-1. Anionic Polymerization of MPyr in THF

Run	initiator mmol	additive mmol	MPyr mmol	temp. °C	time h	conversion %	yield %	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{b)}
								calcd. ^{a)}	GPC ^{b)}	
121 ^{d)}	DPMLi ^{e)} , 0.113	LiCl, 0.457	4.87	-78	15	100	0	6.1	0.34	-
123	DPMLi ^{e)} , 0.116	LiCl, 0.491	4.76	-40	16	13	trace	1.2	0.44	-
128	DPMLi ^{e)} , 0.135	LiCl, 0.551	5.38	0	24	72	16	4.3	0.34	-
122	Ph ₂ CHK, 0.200	-	4.87	-78	15	33	27	1.2	0.85	-
129	Ph ₂ CHK, 0.102	-	5.29	-78	72	57	54	4.1	5.9	7.4
126	Ph ₂ CHK, 0.142	-	5.36	0	24	100	16	5.4	0.62	-
127	Ph ₂ CHK, 0.133	Et ₂ Zn, 1.68	5.56	0	24	35	14	2.1	0.23	-

a) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

b) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in THF solution.

c) M_n (obsd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

d) Methanol was used for termination.

e) 1.3-1.4 fold 1,1-diphenylethylene was added to s-BuLi.

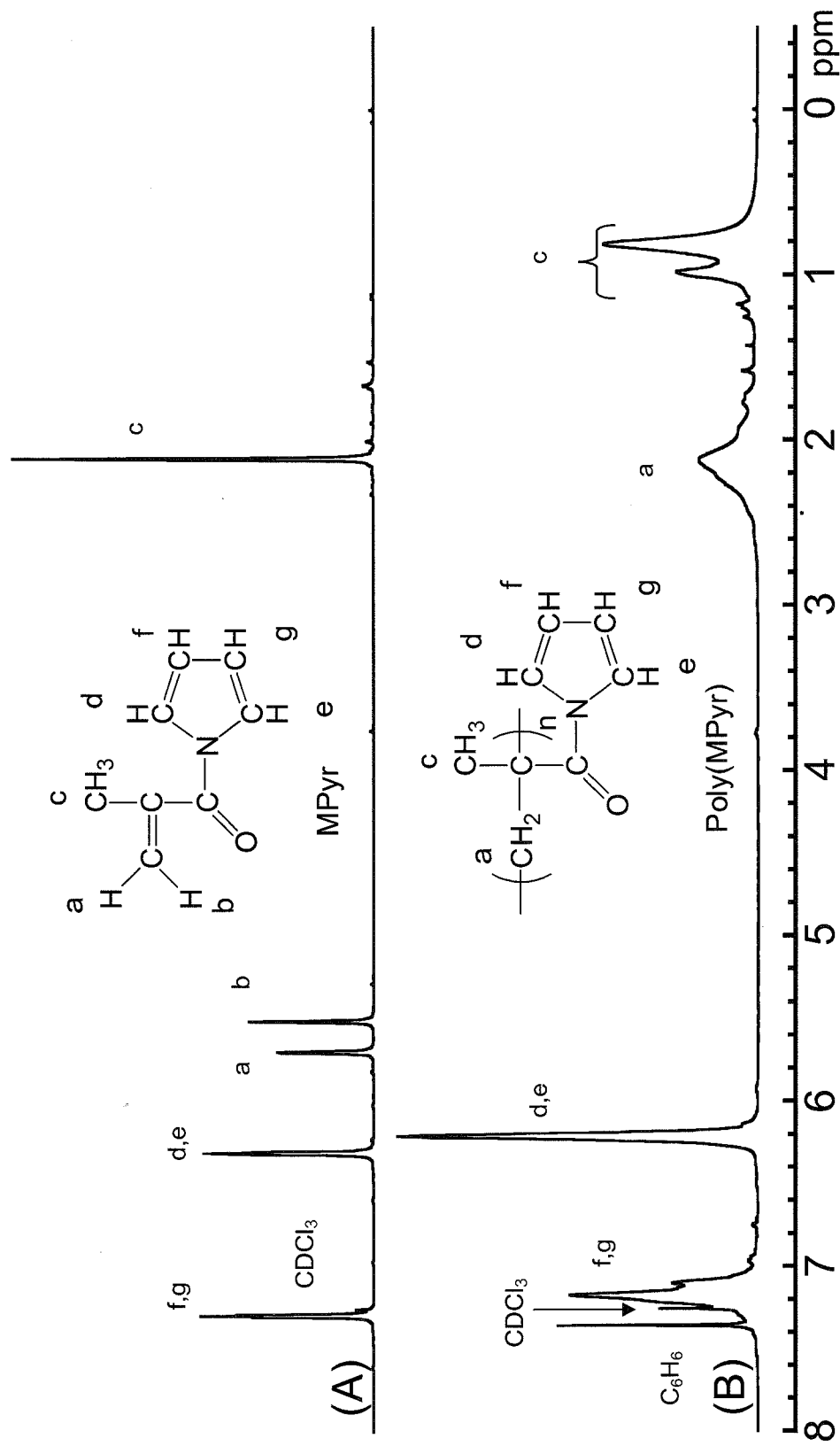


Figure 3-7-1. ^1H NMR Spectra of MPyr (A) and Poly(MPyr) (B).

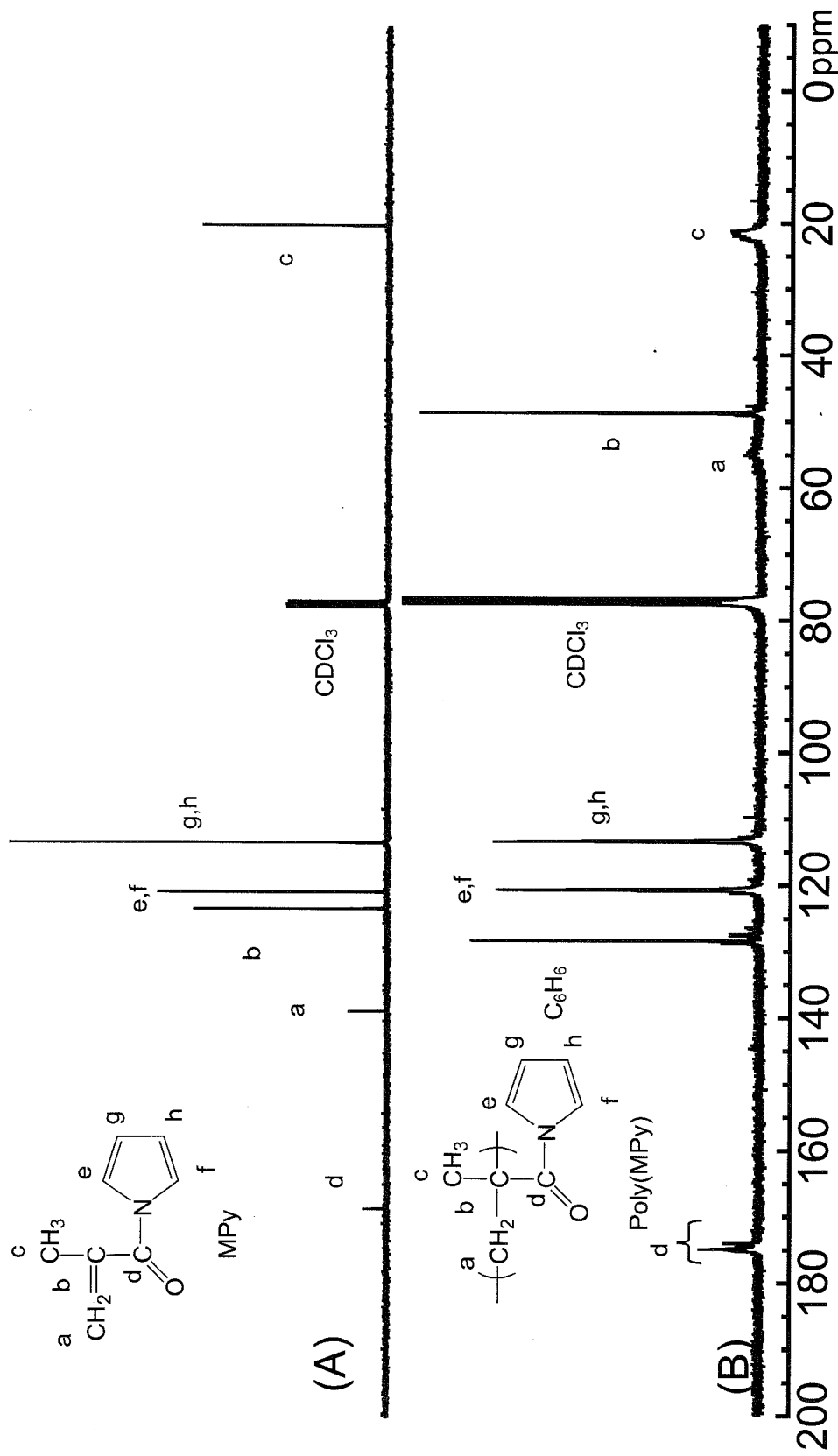


Figure 3-7-2. ^{13}C NMR Spectra of MPyr (A) and Poly(MPyr) (B).

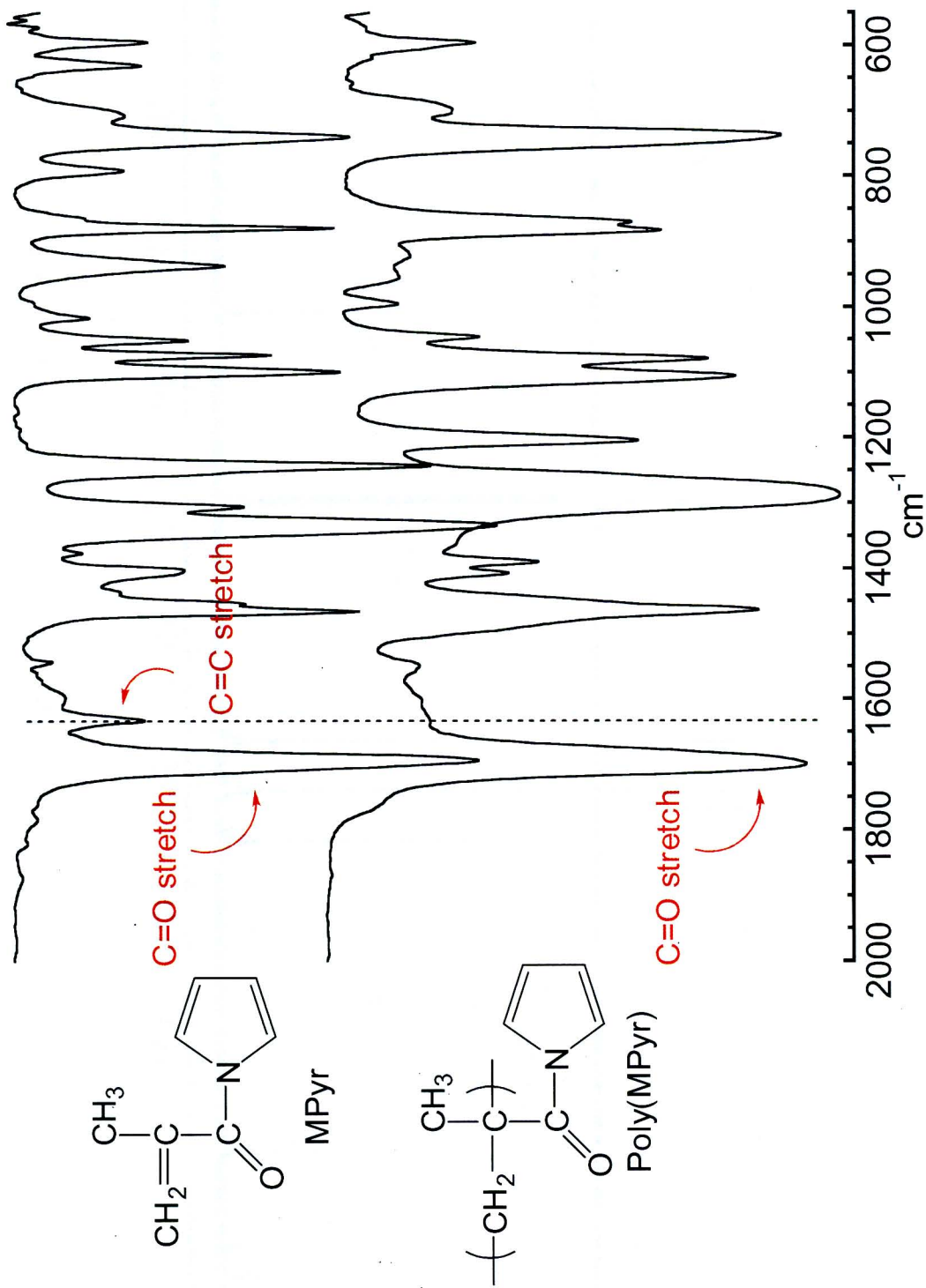


Figure 3-7-3. IR Spectra of MPyr and Poly(MPyr).

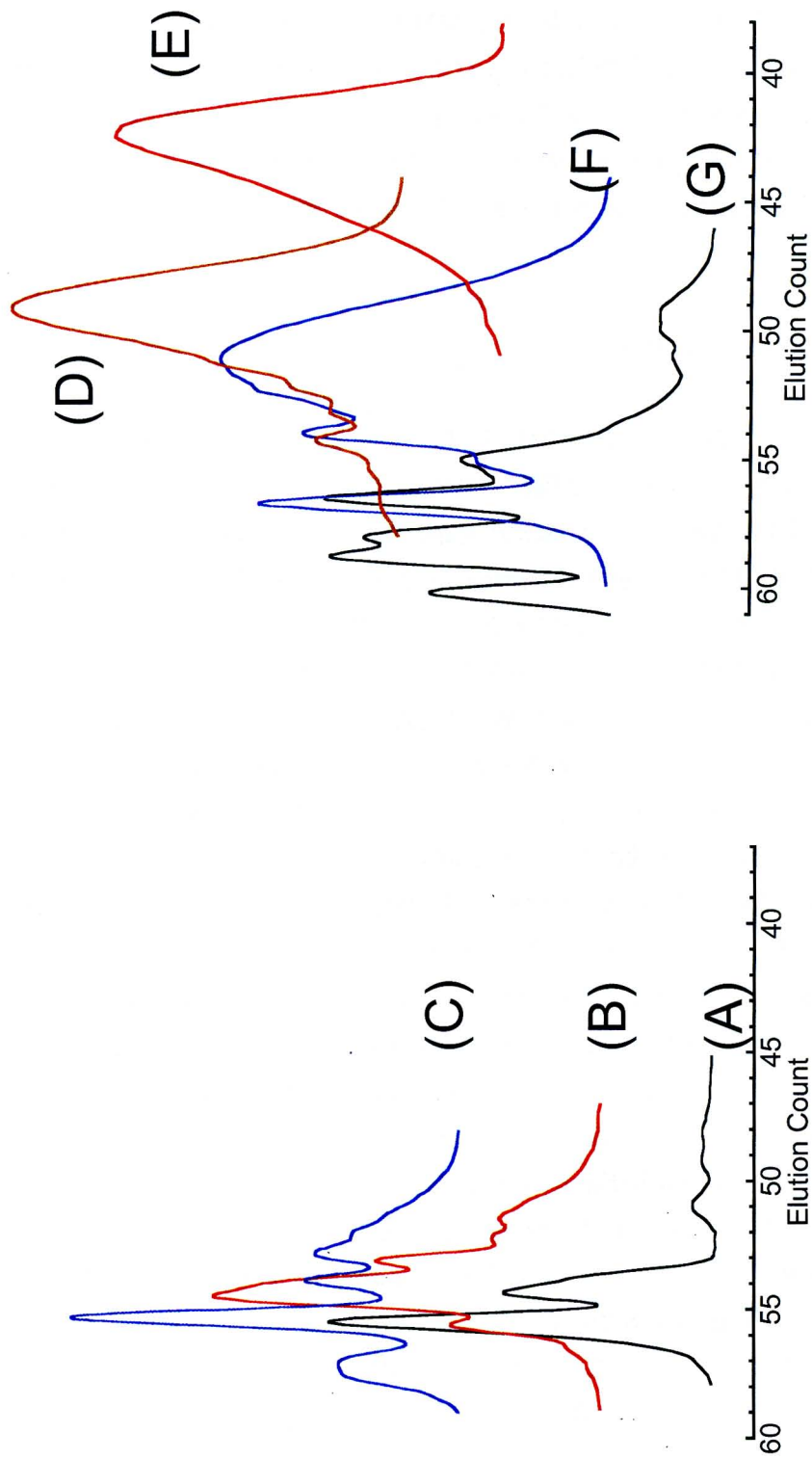


Figure 3-7-4. GPC curves of poly(MPy)s

(A) TS-121 DMPLi / LiCl. (B) TS-123 DMPLi / LiCl. (C) TS-128 DMPLi / LiCl.
 (D) TS-122 Ph₂CHK. (E) TS-129 Ph₂CHK. (F) TS-126 Ph₂CHK. (G)
 TS-127 Ph₂CHK / Et₂Zn.

3-8 α -メチレン-*N*-メチルピロリドン(α -MMP)のアニオン重合

本節では、 α -メチレン-*N*-メチルピロリドン(α -MMP)のアニオン重合を報告する。 α -MMP のラジカル重合性は、すでに上田らによって明らかにされている¹⁾。この α -MMP は、広い意味で *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類縁体と捉えることもでき、重合性を明確に示す *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドの一つとして非常に興味深いモノマーである。本節では、アニオン重合法を適用し、アニオン重合性の有無を確かめるとともに、一次構造の制御を行う。

3-8-1 K⁺系開始剤によるアニオン重合

対カチオンに K⁺を含む開始剤として Ph₂CHK を用いた。添加剤には Et₂Zn を使用した。−78 °Cにて開始剤に Et₂Zn を添加すると、開始剤特有の赤色は瞬時に黄色に変化した。そのまま 15 分放置したのちに−78 °Cにて α -MMP を系に加えると、開始剤系の黄色は瞬時に消色した。Et₂Zn 無添加の場合は、赤色から無色へと変化した。その後、所定の温度にて(−78、0 °C)重合を行った。重合の停止は系にメタノールを加えることで行った。モノマーの転化率は、重合溶液の ¹H NMR のポリマー由来のシグナルと残存しているモノマーのビニル基のシグナルの面積比から算出した。添加剤に Et₂Zn を用いた場合は重合溶液を一晩静置することで亜鉛化合物を析出させ、これをろ別した。重合溶液を大量のジエチルエーテルに注ぐことでポリマーの再沈殿を行い、引き続きベンゼン溶液から凍結乾燥をすることでポリマーを精製した。設計分子量はモノマーと開始剤の仕込み比に、モノマーの転化率を掛けて見積もり、実測分子量は生成ポリマーの ¹H NMR の開始剤断片のフェニル基のプロトンに起因するシグナルとポリマーのシグナルの面積比から決定した。

まず始めに K⁺/Et₂Zn の開始剤系による重合前後の ¹H NMR、¹³C NMR および IR スペクトルを Figure 3-8-1、3-8-2、3-8-3 に示す。¹H NMR(Figure 3-8-1)からは、 α -MMP の *exo*-メチレンのプロトンに起因する 2 本のシグナル(5.31 ppm、5.96 ppm)が重合後には完全に消失しており、主鎖のメチレン鎖に起因するブロードなシグナルが新たに 1.3-1.9 ppm 付近に現れたことがわかる。¹³C NMR(Figure 3-8-2)の場合も同様にモノマーのビニル基の炭素に起因するシグナル(115.0 ppm、139.5 ppm)が重合後には消失しており、一方、主鎖のメチレン鎖、および 4 級炭素のシグナルがそれぞれ 42 ppm、46-47 ppm 付近に新たに出現している。IR スペクトル(Figure 3-8-3)においても重合後は、モノマーのビニル基の伸縮振動に起因する吸収が完全に消失していることから、 α -MMP は上田らによって報告されたラジカル重合¹⁾のみならず、アニオン重合によってもビニルポリマーを与えることが明らかとなった。

重合結果の詳細を Table 3-8-1 に記す。また、GPC カーブを Figure 3-8-4 に示す。−78°C、Ph₂CHK で直接重合を行った TS-111 では、2.5 時間後にほぼ定量的にモノマーが消費され

ており、得られたポリマーは設計分子量とほぼ一致した実測分子量を示した。また、GPCカーブは単峰性で狭かった($M_w/M_n = 1.18$)。一方、 Et_2Zn を重合系に添加し、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で 18 時間重合させた場合、モノマーの転化率は 24%にとどまり、無添加の TS-111 と比べて重合速度の大幅な低下が観察された。次に、重合温度を $0\text{ }^\circ\text{C}$ に設定した。無添加で重合した Kei-12 は 10 分以内に重合が完結しており、ほぼ設計通りの分子量と狭い分子量分布($M_w/M_n = 1.13$)を持つポリマーが得られた。ここに Et_2Zn を添加すると(Kei-01)、18 時間以内にモノマーは定量的に消費され、生成ポリマーの分子量分布はさらに狭くなった($M_w/M_n = 1.09$)。設計分子量を 10,000 以上に設計した場合、10 分間(Kei-11)では重合は完結しなかったが、1 時間重合させることで一次構造の明確なポリマーが定量的に得られた(Kei-10)。しかし、重合時間を 18 時間に延ばすと、生成ポリマーの GPC カーブは二峰性を示した。これは、モノマーの定量的な消費後、活性末端アニオンが他の分子鎖のカルボニル基を攻撃し、ポリマー同士のカップリングが起きたためだと現在のところ推定している。

以上の結果より、 α -MMP はラジカル重合性のみならず、アニオン重合性も保有していることが明らかとなった。ラジカル重合ではポリマー収率は 80%であったのに対し、アニオン重合によって得られたポリマーの収量は定量的であり、さらに Et_2Zn を重合系に添加することで、重合の規制に成功した。

- 1) (a) Ueda, M.; Takahashi, M.; Suzuki, T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *20*, 1139. (b) Ueda, M.; Mori, H. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1990**, *28*, 2597. (c) Ueda, M.; Honda, M.; Sugiyama, J.; Ito, H. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 949.

3-8-1 Li⁺系開始剤によるアニオン重合

対カチオンに Li⁺を含む開始剤として Ph₂CHLi を、添加剤には LiCl を用いた。−78 °C にて開始剤系にモノマーを添加すると、瞬時に赤色から無色へと変化した。その後、所定の温度にて(−78、0 °C)重合を行った。全ての場合において、重合開始から 30 分後には重合溶液が白濁しはじめ、ポリマーの析出が見られた。重合の停止は系にメタノールを加えることで行った。

重合結果の詳細を Table 3-8-1 に記す。GPC カーブを Figure 3-8-5 に示す。始めに−78 °C にて重合を行った。Ph₂CHLi を直接用いて 2 時間、重合を行った TS-113 では、モノマーの転化率は 88% となった。生成ポリマーの GPC カーブは単峰性であったものの、分子量分布は広がった ($M_w/M_n = 1.31$)。LiCl を添加すると (TS-107)、無添加系と比べ、重合速度の低下が認められたが、得られたポリマーの分子量分布は非常に狭くなった ($M_w/M_n = 1.09$)。また、設計分子量と ¹H NMR から算出した実測分子量はよく一致していた。重合時間を 18 時間に延長すると、モノマーの転化率は 76% に上昇したが、生成ポリマーの GPC カーブはテーリングが目立つようになり、分子量分布は広がった ($M_w/M_n = 1.23$)。次に、0 °C にて重合を行った。無添加系で重合を行った場合 (Kei-14)、2 時間後にはモノマーが定量的に消費されており、重合速度の上昇が見られた。分子量分布は狭く ($M_w/M_n = 1.13$)、ほぼ設計通りの分子量を持つポリマーが得られた。この 0 °C の重合系にて LiCl を添加すると (Kei-08、13)、ポリマーの GPC カーブは広くなる傾向が観察された。

以上の結果より、Li⁺系の対カチオンを用いた場合も、定量的に poly(α-MMP) を得ることはできたが、現在のところ完全な重合の制御には至っていない。原因として重合中にポリマーが析出してしまうことが考えられ、今後、添加剤を変える、溶媒を変えるなど、均一系で重合が進行する条件を模索する必要がある。

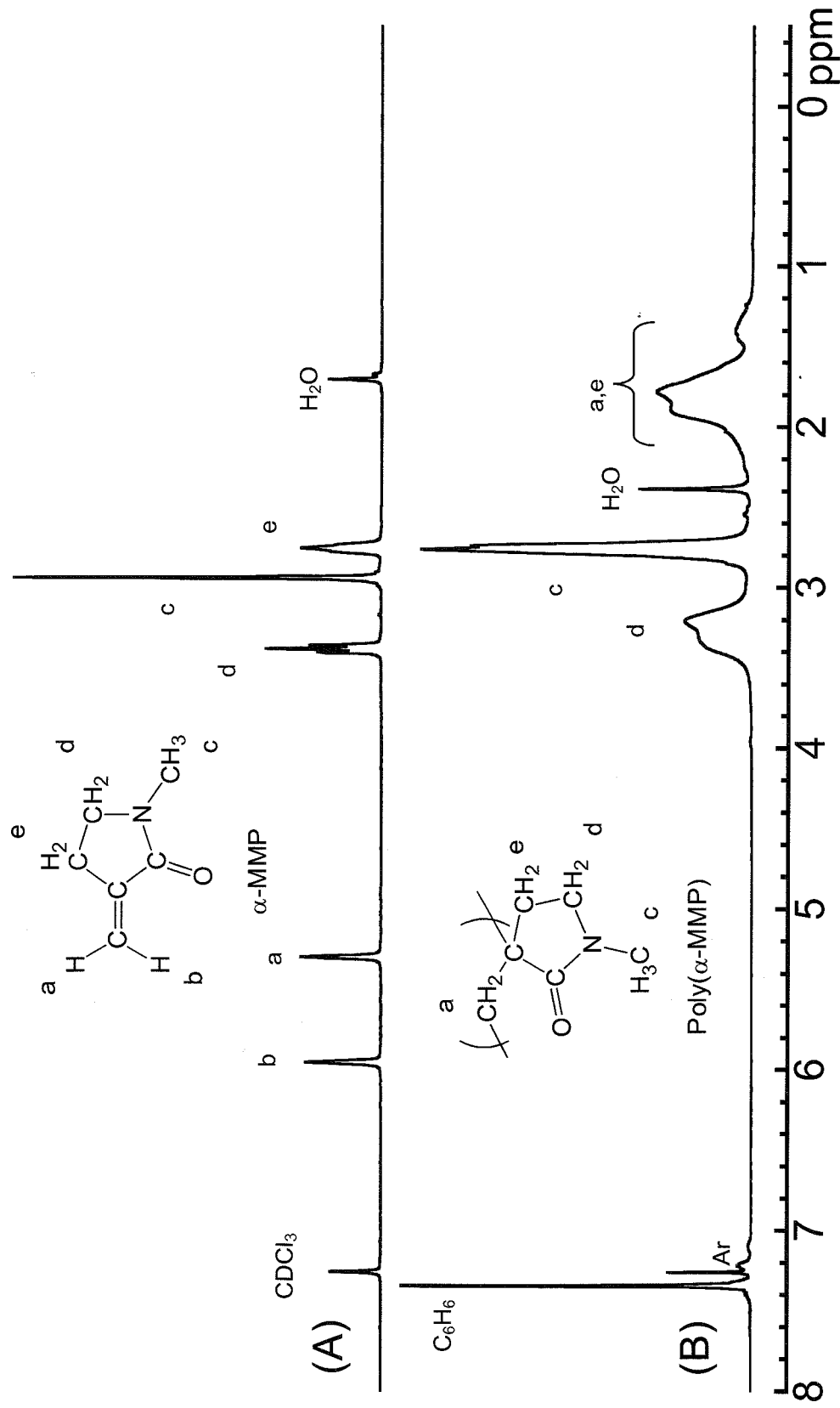


Figure 3-8-1. ^1H NMR Spectra of α -MMP (A) and Poly(α -MMP) (B).

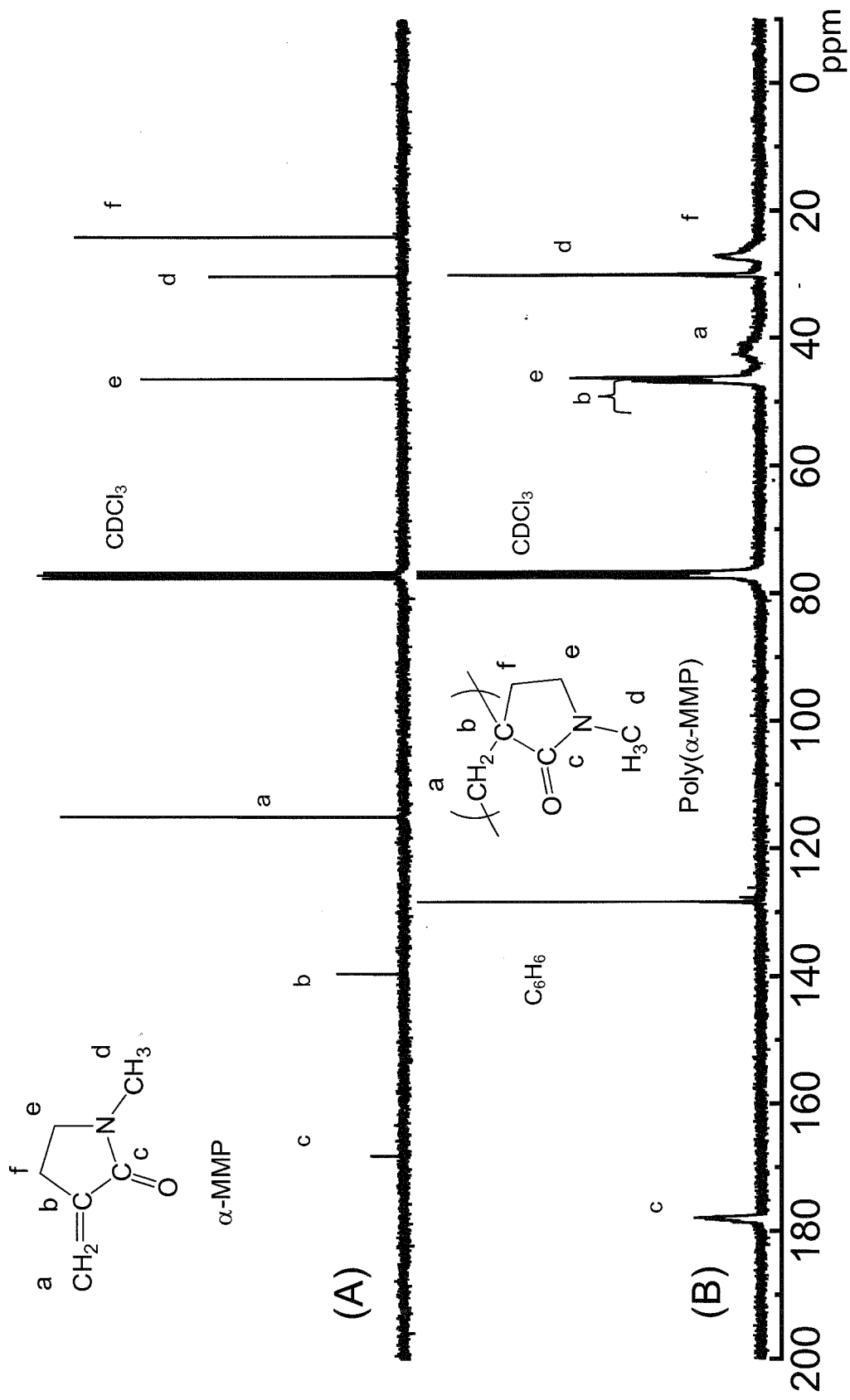


Figure 3-8-2. ^{13}C NMR Spectra of α -MMP (A) and Poly(α -MMP) (B).

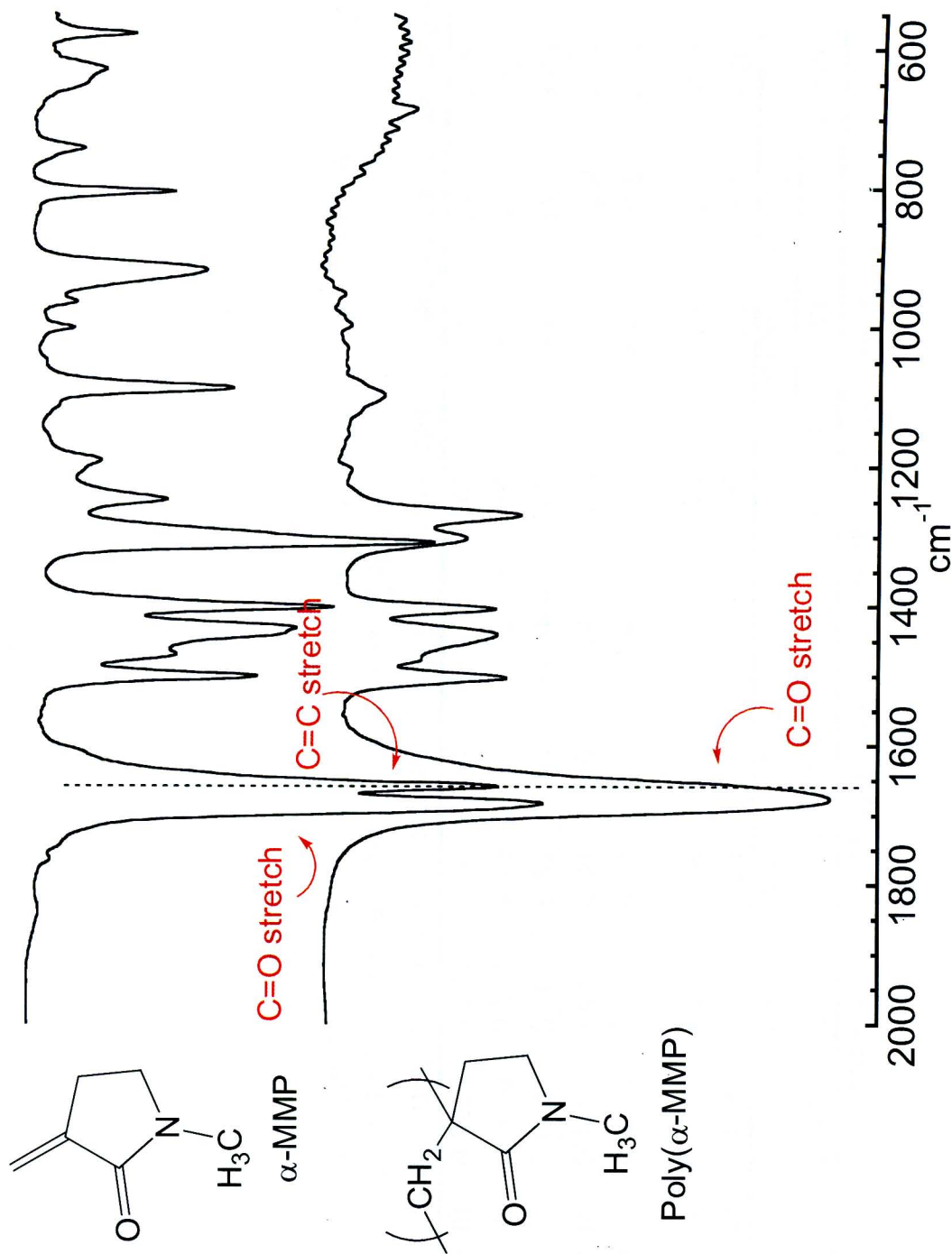


Figure 3-8-3. IR Spectra of α -MMP and Poly(α -MMP).

Table 3-8-1. Anionic Polymerization of α -MMP with Ph₂CHK in THF

Run	Ph ₂ CHK mmol	Et ₂ Zn mmol	α -MMP mmol	temp. °C	time h	conversion %	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{c)}
							calcd. ^{a)}	obsd. ^{b)}	
TS-111	0.103	-	6.38	-78	2.5	96	6.8	7.7	1.18
TS-109	0.121	1.35	7.46	-78	18	24	1.8	2.6	1.06
Kei-12	0.0732	-	6.75	0	10 min	100	10	8.7	1.13
Kei-01	0.120	1.44	6.64	0	18	100	6.1	7.8	1.09
Kei-11	0.0541	0.603	6.27	0	10 min	93	13	17	1.09
Kei-10	0.0637	0.734	6.28	0	1	100	11	12	1.06
Kei-09	0.0570	0.767	6.40	0	18	100	13	16	1.12

a) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

b) M_n (obsd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

Table 3-8-2. Anionic Polymerization of α -MMP with Ph₂CHLi in THF^{a)}

Run	Ph ₂ CHLi mmol	LiCl mmol	α -MMP mmol	temp. °C	time h	conversion %	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n ^{d)}
							calcd. ^{b)}	obsd. ^{c)}	
TS-113	0.114	-	6.81	-78	2	88	6.0	8.6	1.31
TS-107	0.104	0.473	6.98	-78	2	52	4.0	4.4	1.09
TS-108	0.103	0.469	7.24	-78	18	76	6.1	8.9	1.23
Kei-14	0.0804	-	6.65	0	2	100	9.2	9.3	1.13
Kei-08	0.108	0.487	8.07	0	2	100	8.3	9.3	1.69
Kei-13	0.0777	0.324	7.43	0	2	100	11	13	1.29

a) Polymer was precipitated during the polymerization in all cases.

b) M_n (calcd.) = (MW of monomer) x conversion/100 x [monomer]/[initiator] + (MW of initiator fragment).

c) M_n (obsd.) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

d) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

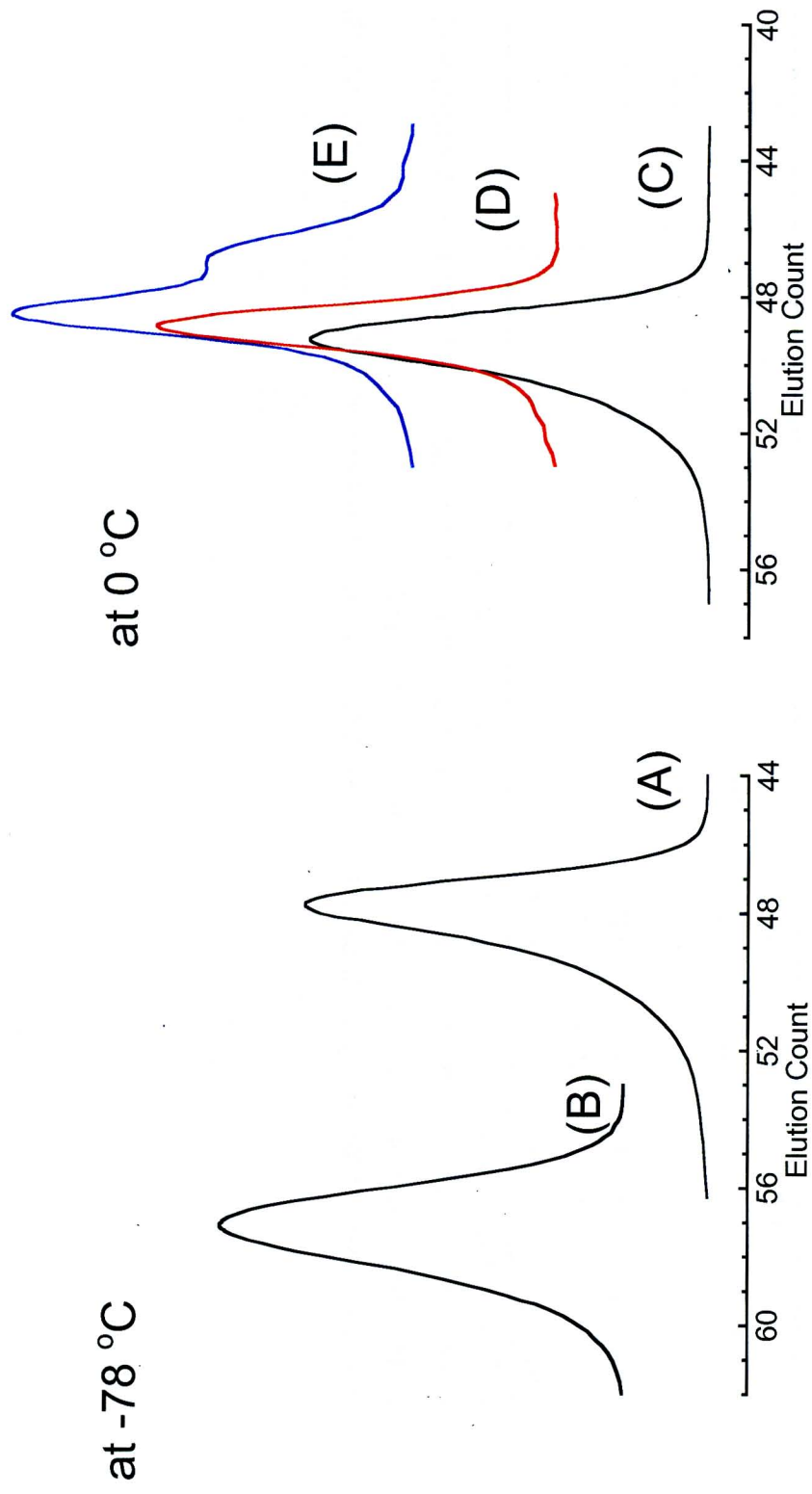


Figure 3-8-4. GPC curves of Poly(α -MMP)s prepared with Ph₂CHK.

- (A) TS-111 $M_n(\text{obsd.}) = 7,700$, $M_w/M_n = 1.18$. (B) TS-109 $M_n(\text{obsd.}) = 2,600$, $M_w/M_n = 1.06$.
- (C) Kei-12 $M_n(\text{obsd.}) = 8,700$, $M_w/M_n = 1.13$. (D) Kei-10 $M_n(\text{obsd.}) = 12,000$, $M_w/M_n = 1.06$.
- (E) Kei-09 $M_n(\text{obsd.}) = 16,000$, $M_w/M_n = 1.12$.

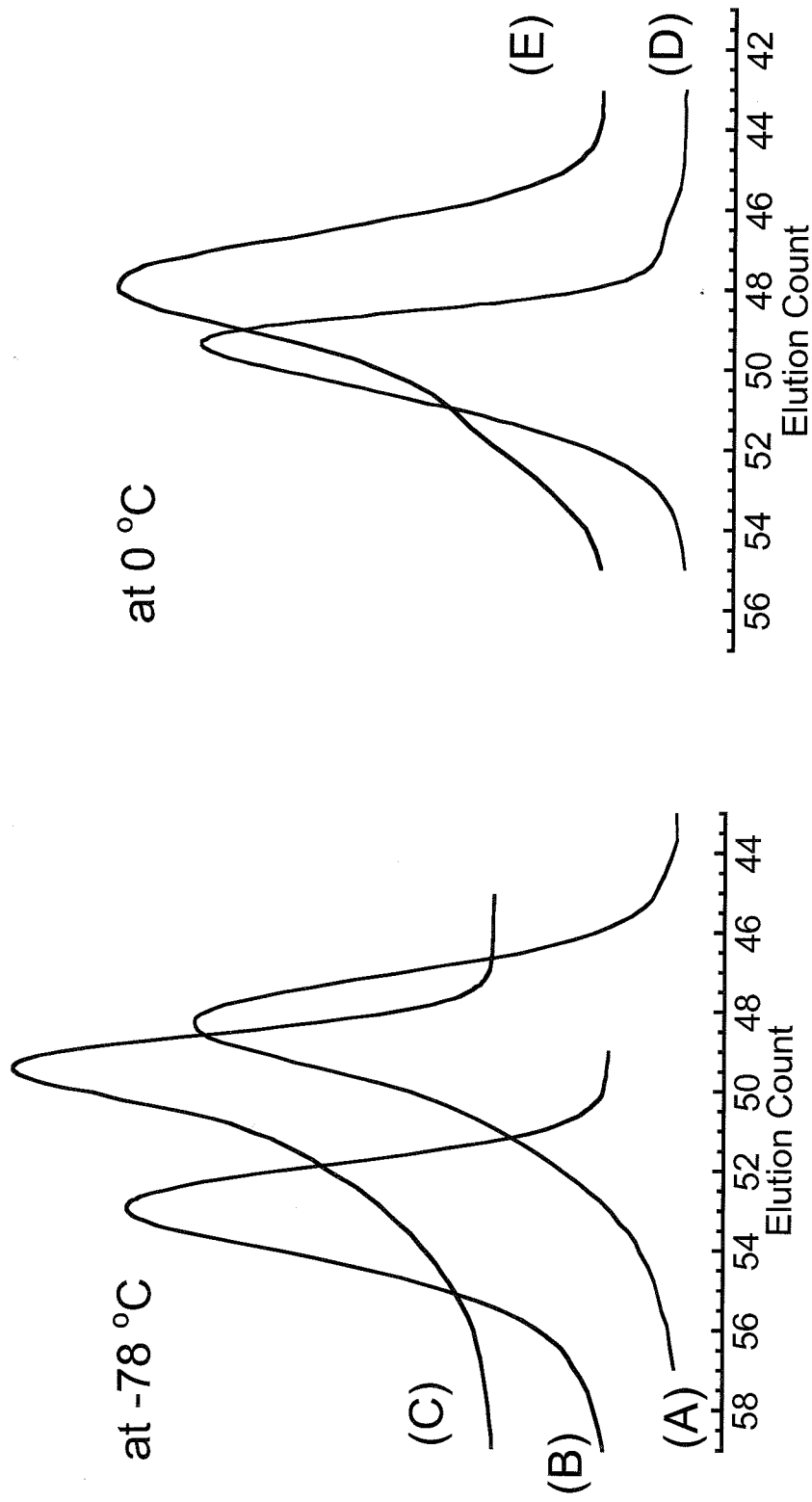


Figure 3-8-5. GPC curves of Poly(α -MMP)s prepared with Ph_2CHLi .

- (A) TS-113 $M_n(\text{obsd.}) = 8,600$, $M_w/M_n = 1.31$. (B) TS-107 $M_n(\text{obsd.}) = 4,400$, $M_w/M_n = 1.09$.
 (C) TS-108 $M_n(\text{obsd.}) = 8,900$, $M_w/M_n = 1.23$ (D) Kei-14 $M_n(\text{obsd.}) = 9,300$, $M_w/M_n = 1.13$.
 (E) Kei-13 $M_n(\text{obsd.}) = 13,000$, $M_w/M_n = 1.29$.

第 4 章

NMR 測定、IR 測定および、計算機化学による N,N -ジアルキルメタクリルアミド類の重合性の考察

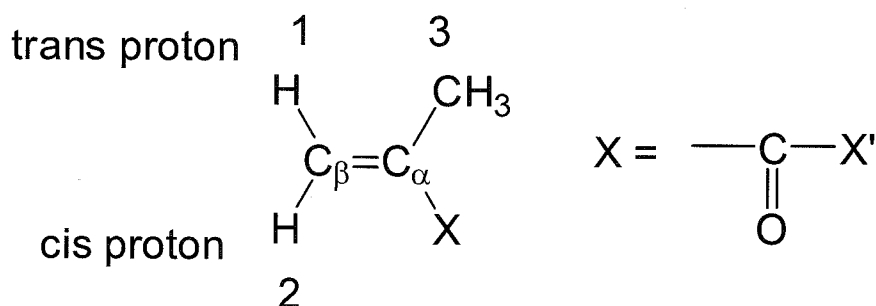
第4章

「NMR 測定、IR 測定および、計算機化学による *N,N*-ジアルキルメ タクリルアミド類の重合性の考察」

4-1 はじめに

これまで、本研究では多岐にわたる *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類を合成し、重合を試みることで実験的に重合性を明らかにしてきた。ここでは、本研究にて合成した *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の NMR スペクトル、IR スペクトルの測定結果から、一連のモノマー類のビニル基、カルボニル基の電子状態を比較する。さらに、計算機化学から推定された *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の安定なコンフォメーションと照らし合わせて、各種 *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合性について包括的に説明していく。

NMR スペクトルから *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の電子状態を議論するうえで、主に小平らによって報告されている手法を参考にしたり。ケミカルシフトと ^1H NMR、 ^{13}C NMR の関連性を以下に示す。なお、ここでは、次に示すような骨格を持つ α, β -不飽和カルボニル化合物を考える。



^{13}C NMR

① モノマーの e 値と β 炭素、 α 炭素のケミカルシフトには線形関係があり、 e 値が大きい程 β 炭素は低磁場シフトし、 α 炭素は高磁場シフトすることが古くから報告されている²⁾。 e 値は、置換基 X の電子吸引性が大きい程、正の値で大きくなる。つまり、 β 炭素の低磁場シフトおよび、 α 炭素の高磁場シフトの度合いは大きくなる。ここで、 α 炭素と β 炭素のケミカルシフトの差である $\Delta\delta = \delta C_{\alpha} - \delta C_{\beta}$ を定義する。 $\Delta\delta$ は α 炭素、 β 炭素のそれぞれのケミカルシフトの変化を合わせて反映したものであることから、置換基 X の影響をより強く表すと考えられる。概して α, β -不飽和カルボニル化合物は、 β 炭素の方が、 α 炭素より高磁場に位置していることが多い。したがって、 $\Delta\delta$ が小さいことは、 α 炭素の高磁

場シフトとβ炭素低磁場シフトが大きいことを意味し、 $C_\beta=C_\alpha$ が置換基Xの電子吸引性の効果を強く受けている。つまり共鳴効果が十分に働いていると言える。逆に、 $\Delta\delta$ が大きいことは、単純に置換基Xの電子吸引性が弱いこと、または、置換基Xの電子吸引性の能力は高いが、 $C_\beta=C_\alpha$ との共鳴が不十分であることを意味する。

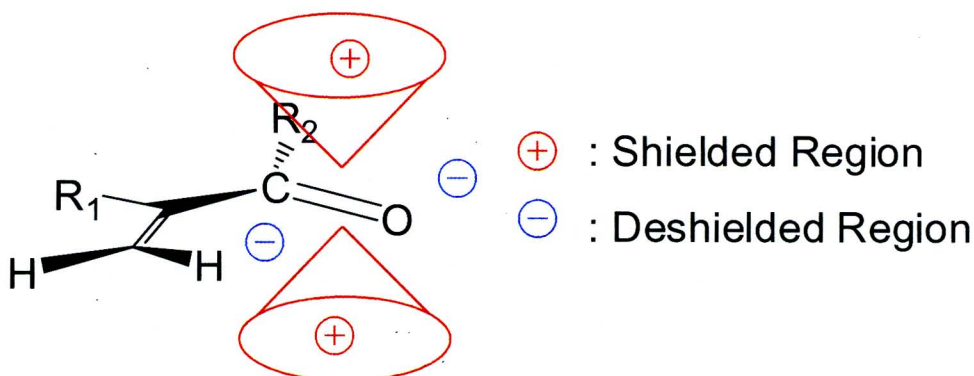
② $C_\beta=C_\alpha$ と置換基Xの共鳴が効果的である場合、 $C_\beta=C_\alpha$ からカルボニル基に電子が流れ込むため、カルボニル炭素のケミカルシフトは高磁場シフトする³⁾。

③ すでに2-1節や3-1節で述べたが、β炭素上のケミカルシフトは、β炭素上のπ電子密度に依存している。電子密度が低下するほど、ケミカルシフトは低磁場シフトし、求核種に対する反応性が増す。

¹H NMR

① $C_\beta=C_\alpha$ と置換基Xに含まれるカルボニル基の共鳴が弱い場合、β炭素上のプロトンは遮蔽効果を受け、高磁場シフトする。逆に言えば、β炭素上のプロトンが低磁場に位置した場合、 $C_\beta=C_\alpha$ とカルボニル基は効果的な共鳴をとっている¹⁾。

② カルボニル基の反磁性の異方性のため、 $C_\beta=C_\alpha$ とカルボニル基が平面または平面に近い構造をとる場合、cisプロトンの方がtransプロトンより脱遮蔽効果を受ける。そのため、 $C_\beta=C_\alpha$ とカルボニル基との間に効果的な共鳴が存在する通常のα,β-不飽和カルボニル化合物の場合、cisプロトンは、transプロトンより低磁場に位置する⁴⁾。 $C_\beta=C_\alpha$ とカルボニル基がねじれている場合、cisプロトンはカルボニル基による遮蔽領域に近づくのに対し、transプロトンはさほど環境が変わらないため、cisプロトンとtransプロトンの出現位置が変化する。実際に、小平らは、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類のβ炭素上のプロトンは、出現位置が逆転しており、transプロトンがcisプロトンより低磁場に位置すると報告している¹⁾。



③ NMR は用いる溶媒の違いによってケミカルシフトが変化することが知られている(溶媒シフト)。経験的に、重ベンゼンによって引き起こされる溶媒シフトは、transプロトン

の方が、cisプロトンより大きいことがWilliamsらによって報告されている⁵⁾。本研究では、重ベンゼン中で測定したNMRと重クロロホルム中で測定したNMRの差を比較して、 β 炭素上のプロトンを帰属した。また、 α 炭素上のメチル基と β 炭素上のプロトン間における長距離カップリングを考えた場合、 $J_{1,3}$ の方が、 $J_{2,3}$ より大きい事が報告されており、長距離カップリング定数から、 β 炭素上のプロトンの帰属をすることも可能である^{4,6)}。

そこで本研究では、以上に示したNMRに関する知見をもとに *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の $C_\beta=C_\alpha$ とカルボニル基の共鳴の様子を推定していく。

また、IRスペクトルに関しては、カルボニル基と共役したアルケン結合のC=C伸縮振動は低周波数にシフトし、強度が増大することが知られており⁷⁾、これを指針に *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の共鳴の程度を推定する。

なお、本研究では、NMR、IR測定の外に、UV測定による一連のモノマー類の電子状態の解析を試みた。しかし、モノマー間で明確な差は確認できなかったことから、有効な手法ではないと判断した。実際、UVスペクトルによる *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の解析の試みは、Butlerらによっても行われている⁸⁾。しかし、得られた吸収の正確な帰属はできておらず、明確な結論を出すには至っていない。

最後に計算機化学では、*ab initio*法を用いて各 *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類のコンフォメーションを推定した。また、 α 炭素、 β 炭素、カルボニル炭素、カルボニル酸素、窒素原子の電荷を算出し、コンフォメーション、NMR、IR測定の結果と照らし合わせて各 *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の共鳴の様子を考察する。最近の計算機の能力、計算速度の向上により、モノマーのコンフォメーション、電子密度、活性種の電子密度や安定性、さらには開始反応、生長反応における遷移状態の推定などが、従来では考えられなかった高い精度で多岐にわたる研究が計算機化学によって可能となってきた。

- (1) Kodaira, T.; Tanahashi, H.; Hara, K. *Polym. J.* **1990**, *22*, 649.
- (2) Hatada, K.; Nagata, K.; Yuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3267.
- (3) Ito, H.; MacDonald, S. A.; Willson, C. G.; Moore, J. W.; Gharapetian, H. M.; Guillet, J. E. *Macromolecules* **1986**, *19*, 3267.
- (4) Jackman, L. M.; Wiley, R. H. *J. Chem. Soc.* **1960**, 2881.
- (5) Ronayne, J.; Williams, D. H. *J. Chem. Soc.* **1967**, 2642.
- (6) Jackman, L. M.; Wiley, R. H. *J. Chem. Soc.* **1960**, 2886.
- (7) Silverstein, R. M.; Webster, F. X. 有機化合物のスペクトルによる同定法; 第6版、東京化学同人
- (8) Butler, G. B.; Myers, G. R. *J. Macromol. Sci., A* **1971**, *5*, 105.

4-2 実験項

・ 計算機化学

モノマーの構造は、MP2 法(Møller-Plesset)を用い、基底関数は aug-cc-PVDZ を用いて求めた。安定構造であることは、振動解析の固有値がすべて正であることから確認した。また、電子密度は NPA(Natural Population Analysis)から算出した。

4-3 NMR 測定から推測するモノマーの反応性

本研究で合成したモノマーの¹³C NMRおよび¹H NMRの測定結果をTable 4-1に示す。また、比較のため、スチレン(St)、 α, β -不飽和カルボニル化合物である極性モノマーとして、*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMA)、*N,N*-ジエチルアクリルアミド(DEA)、アクリル酸メチル(MA)、アクリル酸 *t*ブチル(tBA)、メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸 *t*ブチル(tBMA)のデータを併記した。また、ビニル基とカルボニル基間で、共鳴がないと予想されている DMMA のモデルとして *N,N*-ジメチルプロピオンアミドのデータを併せて載せた。すべてのモノマーの β 炭素上のプロトンは、重ベンゼン中の¹H NMR 測定から得られたケミカルシフトと重クロロホルム中の測定から得られたケミカルシフトを比較して *cis*、*trans* の帰属を行った。また、 α 炭素上のメチル基と β 炭素上のプロトン間における長距離カップリングによる帰属も併せて行ったが、本研究で扱ったすべてのモノマーにおいて、溶媒シフトから推定した帰属と完全に一致していた。重クロロホルム中で測定した¹H NMR は、外部標準としてテトラメチルシランを添加し、それに起因するシグナルを 0 ppm とした。¹³C NMR に関しては、重クロロホルムのシグナルを 77.1 ppm とした。

ここで、本研究で合成した 3、4、5、6 員環構造のアミンを持つ *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の傾向を簡単に述べておく。実験的に最も高い重合性を示した MMAz は β 炭素、 β 炭素上のプロトンを最も低磁場領域に示し、それらのケミカルシフトはメタクリル酸アルキル類のケミカルシフトに類似していた。4、5、6 員環と環員数が増えるにつれ、 β 炭素、および β 炭素上のプロトンが高磁場シフトしていく様子が伺える。また、4、5、6 員環構造を持つ MAzt、MPy、MPI に関しては、*trans* プロトンが *cis* プロトンより低磁場に位置する傾向が見られた。

・一般的な極性モノマー類の傾向

始めに、ビニル型(α -モノ置換アルケン)のモノマーである DMA、DEA、MA、tBA とビニリデン型(α, α' -二置換アルケン)のモノマーである MMA、tBMA のケミカルシフトの傾向を読み取っていく。これらのモノマーはアニオン重合、およびラジカル重合によって容易にポリマーを与えることが広く知られている。よって、ビニル基と電子吸引性のカルボニル基間の共鳴は効果的に働いており、ビニル基とカルボニル基はほぼ同一平面上にあると考えられる。したがって、これらのモノマーは本研究で合成した *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合性を議論する上で良い基準となる。まず、 α 炭素上にメチル基を持たないビニル型のモノマーである DMA、DEA、MA、tBA のケミカルシフトに注目する。これらのモノマーの β 炭素のケミカルシフトは、125.8-130.6 ppm に位置しており、スチレン(113.8 ppm)より 12 ppm 以上も低磁場である。 α 炭素と β 炭素のケミカルシフトの差である $\Delta\delta$ はスチレンが 23.2 と差が大きいのに対し、DMA、DEA、MA、tBA では α 炭素と β

炭素でほとんど差がなくゼロに近いことが分る。また、 β 炭素上のプロトンに着目すると、すべてのビニル型モノマーにおいて、cisプロトンがtransプロトンより低磁場に現れている。ケミカルシフトはtransプロトン、cisプロトンでそれぞれ5.67-5.83 ppm、6.29-6.40 ppmに位置し、スチレンと比べると、transプロトン、cisプロトンでそれぞれ0.4 ppm、0.55 ppm以上低磁場シフトしている。一方、ビニリデン型のモノマーであるMMAやtBMAでは、 β 炭素のケミカルシフトが125 ppm付近、transプロトン、cisプロトンがそれぞれ5.5 ppm、6 ppm付近に現れており、いずれの値もスチレンと比べ大きく低磁場シフトしていることが分る。しかし、先に述べたビニル型のモノマーであるDMA、DEA、MA、tBAと比べると β 炭素、およびプロトンのケミカルシフトは、若干、高磁場に位置している。特に特徴的な相違点は、 $\Delta\delta$ であり、ビニル型のモノマーはゼロに近いのに対し、MMA、tBMAはそれぞれ11.0、14.0と大きな値を示している。なお、カルボニル炭素のケミカルシフトはビニル型、ビニリデン型、さらにはアミド、エステルを問わず、166 ppm付近にシグナルが現れている。

・非共役型カルボニル化合物(*N,N*-ジメチルプロピオンアミド、プロピオン酸エステル)

N,N-ジメチルプロピオンアミド、およびプロピオン酸エステルのカルボニル炭素のケミカルシフトはそれぞれ173.7 ppm、173.8-174.82 ppmであり、アミド、エステルによる違いはほとんど無く、先に述べた一般的な極性モノマー類のカルボニル炭素と比べ大きく低磁場シフトしているのが分る。極性モノマー類はビニル基の電子がカルボニル基と共鳴し、ビニル基上の電子がカルボニル基に流入できるのに対し、非共役型カルボニル化合物は、そのような機構をもたず、カルボニル炭素の電子密度が低下しているためと説明できる。

・*N,N*-ジアルキルアクリルアミド (AMAz, AAzt)

次に、本研究で合成した3員環構造、4員環構造をもつ*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類である、AMAz、AAztについて議論する。AMAz、AAztの β 炭素のケミカルシフトはそれぞれ129.0、127.0 ppmであった。 $\Delta\delta$ に関しても、ほぼゼロに近く(2.6 ppm、-1.2 ppm)、上で述べたビニル型のモノマーと傾向を同じにしている。また、 ^1H NMRのケミカルシフトに関しても一般的な極性モノマー類と同じ領域にシグナルを示している。これらのことから、AMAzやAAztは通常のビニル型のモノマーと同じく、ビニル基とカルボニル基で効果的な共鳴が得られていることが示唆される。1つ注目すべき点は、3員環構造を持つAMAzのカルボニル炭素のケミカルシフトである。一般的なビニル型のモノマーと比べ、約10 ppm低磁場の177.9 ppmにシグナルを示している。これは、AMAzが*N*-アシルアジリジン類に属する化合物であるためだと考えられる。序論で述べたが、概して、*N*-アシルアジリジン類はアミド共役が弱く、カルボニル炭素の電子密度が一般的なアミドより低下しているため、ケミカルシフトは大きく低磁場シフトする。

・ *N,N*-ジメチルメタクリルアミド(DMMA)

驚くべきことにβ炭素のケミカルシフトは 115.4 ppm に観測された。この値は極性モノマー類よりはスチレンに近い値であることから、π電子密度は高く、求核種に対する反応性が低いことが予想される。Δδは 25.4 と非常に大きく、trans プロトン、cis プロトンは大きく高磁場シフトしており、それぞれ 5.20 ppm、5.04 ppm に位置している。さらに、一般的な極性モノマー類とは異なり、trans プロトンが cis プロトンより低磁場に位置していることが特徴的である。これらのことから、DMMA はビニル基とカルボニル基間の共鳴効果が極めて弱いことが伺え、ビニル基とカルボニル基が同一平面上に存在しておらず、ねじれていることが示唆される。

また、カルボニル炭素のケミカルシフトは、172.5 ppm と高磁場に位置しており、非共役型アミドの *N,N*-ジメチルプロピオンアミドのカルボニル炭素のケミカルシフト(173.7 ppm)に近いことから、DMMA はビニル基とカルボニル基間でほとんど共鳴効果が得られていないことが伺える。以上の NMR の数値から、DMMA が特異的に単独重合性を示さないことがうまく説明できる。このように、DMMA の重合性が無い(または、著しく低下している)理由は、推定方法の違いはあるが、Hogen-Esch²⁾らや小平ら³⁾が提唱しているように、ビニル基とカルボニル基が同一平面上ではなくねじれて存在しており、共鳴効果が得られていないためだと考えられる。

・ *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)

β炭素(124.5 ppm)、およびβ炭素上のプロトン(trans: 5.63 ppm、cis: 6.09 ppm)のケミカルシフトは十分に低磁場シフトしており、一般的な極性モノマー類に匹敵していることが分る。Δδは 15.3 であり、極性モノマー類と比べるとやや大きいものの DMMA のそれより十分小さく、全体としては、同じくビニリデン骨格を持つメタクリル酸アルキル類の数値に非常に近い。このことから、MMAz はメタクリル酸アルキル類と同程度の共鳴効果が得られていると考えられ、正の重合性を持つことが予想される。一方、カルボニル炭素のケミカルシフトは 180.6 ppm を示し、異常なほど大きく低磁場シフトしている。これは、MMAz が AMAz と同じく *N*-アシルアジリジン類であるためであると考えられ、MMAz は通常の *N*-アシルアジリジン類と同様にアミド共役は弱く、窒素原子の周囲でピラミッド構造を持っていることが予想される。

・ *N*-メタクリロイルアゼチジン(MAzt)

β炭素のケミカルシフトは 119.1 ppm であり、Δδは 19.4 を示した。それぞれの値は、重合性を持たない DMMA と MMAz の中間の値をとっており、ビニル基とカルボニル基の共鳴の度合いが中程度であることが示唆される。trans プロトン、cis プロトンのケミカルシフトはそれぞれ 5.36 ppm、5.29 ppm であり MMAz と比べかなり高磁場にシフトしてい

る。さらに、trans プロトンは cis プロトンより低磁場に位置しており、その傾向は重合性を示さない DMMA に近い。以上のことより、MAzt の重合性は MMAz と比べ、かなり低下していることが予想されるが、DMMA よりは共鳴の寄与を受けており、正の重合性が期待できる。実際に、第 3 章において MAzt は、アニオン重合によって定量的にポリマーが得られ、その重合速度は MMAz より約 1/10 の速さであることが実験的に確かめられており、NMR のケミカルシフトからの予測と一致した結果が得られている。

・ *N*-メタクリロイルピロリジン(MPy)

MMAz、MAzt と比較すると、Table 4-1 に示した全ての数値において、DMMA と非常に近づいていることが分る。したがって、MPy は、ビニル基とカルボニル基間における共鳴効果はほとんど得られていないことが示唆され、重合性を示さないことが NMR より予想される。実験的には、MPy はポリマーを与えるものの、長時間の重合後においてもモノマーの転化率は定量的ではなく、MMAz、MAzt と比べ、著しく重合性が低下している様子が観察されている。

・ *N*-メタクリロイルピペリジン(MPI)

MPy と同様に、Table 4-1 に示した全ての数値において DMMA と類似している。非常に細かい点ではあるが、β 炭素や β 炭素上のプロトンのケミカルシフトは DMMA より高磁場に位置している。また、 $\Delta\delta$ は 26.5 と DMMA の 25.4 より大きい。したがって、全ての観測データから MPI は DMMA 以上に重合性が低いことが予想される。

・ *N*-メタクリロイルピロール(MPyr)

β 炭素のケミカルシフト、 $\Delta\delta$ は、それぞれ 123.1 ppm、15.5 であり、MMAz の数値に非常に近いことから、MPyr は MMAz と同程度の共鳴効果が得られていると考えられ、正の重合性を持つことが予想される。ビニル基のプロトンは、trans プロトン(5.70 ppm)が cis プロトン(5.52 ppm)より低磁場に位置しているものの、両シグナルとも比較的低磁場にシフトしている。これらの値より、MPyr は重合可能なモノマーだと予想できる。実際に、定量的にポリマーが得られた例はまだ無いが、重合性を示した。

・ α-メチレン-*N*-メチルピロリドン(α-MMP)

β 炭素のケミカルシフト、 $\Delta\delta$ は、それぞれ 115.0 ppm、24.6 であり、この数値のみからでは、重合性を示さないことが予想される。一方、exo-メチレンのプロトンのケミカルシフトは、trans プロトンが 5.31 ppm、cis プロトンが 5.96 ppm と低磁場領域にシグナルを示しており、正の重合性が期待される。実際には、α-MMP からは、定量的にポリマーが得られ、さらに K⁺/Et₂Zn 系で重合を開始した場合、0 °C、1 時間以内に重合は完結しており、重合速度は *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類としては比較的速い。したがって、α

-MMP に関しては、NMR から重合性を予想することは難しいといえる。 α -MMP は、他の *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類とは構造が大きく異なっていることが理由だと考えられる。

- (1) Fong, C. W.; Grant, H. H. *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 2307.
- (2) Xie, X.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1746.
- (3) Kodaira, T.; Tanahashi, H.; Hara, K. *Polym. J.* **1990**, *22*, 649.

Table 4-1. NMR Chemical Shifts of a series of *N,N*-Dialkylmethacrylamides

monomer	C_{β}	C_{α}	$\Delta\delta(C_{\alpha}-C_{\beta})$	C=O	trans H	cis H	$\Delta=\delta_{CDCl_3}-\delta_{C_6D_6}$		polymerizability
							trans H	cis H	
St	113.8	136.9	23.3	-	5.23	5.74			yes
<i>N,N</i> -dialkylacrylamide	DMA	125.8	126.8	1.0	166.3	6.29	0.368	-0.208	yes
	DEA	127.2	127.8	0.60	165.4	6.34	0.343	-0.219	yes
alkyl acrylate	MA	130.6	128.5	-2.17	166.7	6.40			yes
	tBA	129.2	130.4	1.23	165.6	6.30			yes
alkyl methacrylate	MMA	125.3	136.3	11.0	167.9	6.10			yes
	tBMA	124.3	138.1	14.0	166.7	6.00			yes
nonconjugated amide	<i>N,N</i> -dimethylpropionamide ^{a)}								
nonconjugated ester	methyl propionate ^{a)}								
	ethyl propionate ^{a)}								
	<i>t</i> -butyl propionate ^{a)}								
<i>N,N</i> -dialkylacrylamide	AMAZ	129.0	131.6	2.6	177.9	5.80	0.550	0.100	yes
	AAzt	127.0	125.8	-1.2	165.5	5.65	0.353	-0.149	yes
<i>N,N</i> -dialkylmethacrylamide	DMMA	115.4	140.8	25.4	172.5	5.20	0.330	0.252	no
	MMAZ	124.5	139.8	15.3	180.6	5.63	0.372	0.0681	yes
	MAzt	119.1	138.5	19.4	171.1	5.36	0.287	0.222	yes
	MPY	116.0	141.9	25.9	170.7	5.23	0.240	0.182	yes
MPI	114.6	141.1	26.5	171.1	5.13	0.260	0.140	no	
MPyr	123.1	138.7	15.5	168.6	5.70	0.52	0.720	0.560	yes
α -MMP	115.0	139.5	24.6	168.1	5.31	0.96	0.358	-0.217	yes

a) Pouchert, C. J.; Behnke, J. *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra Ed. 1: Vol. 1* (Aldrich Chemical Company, Inc.).

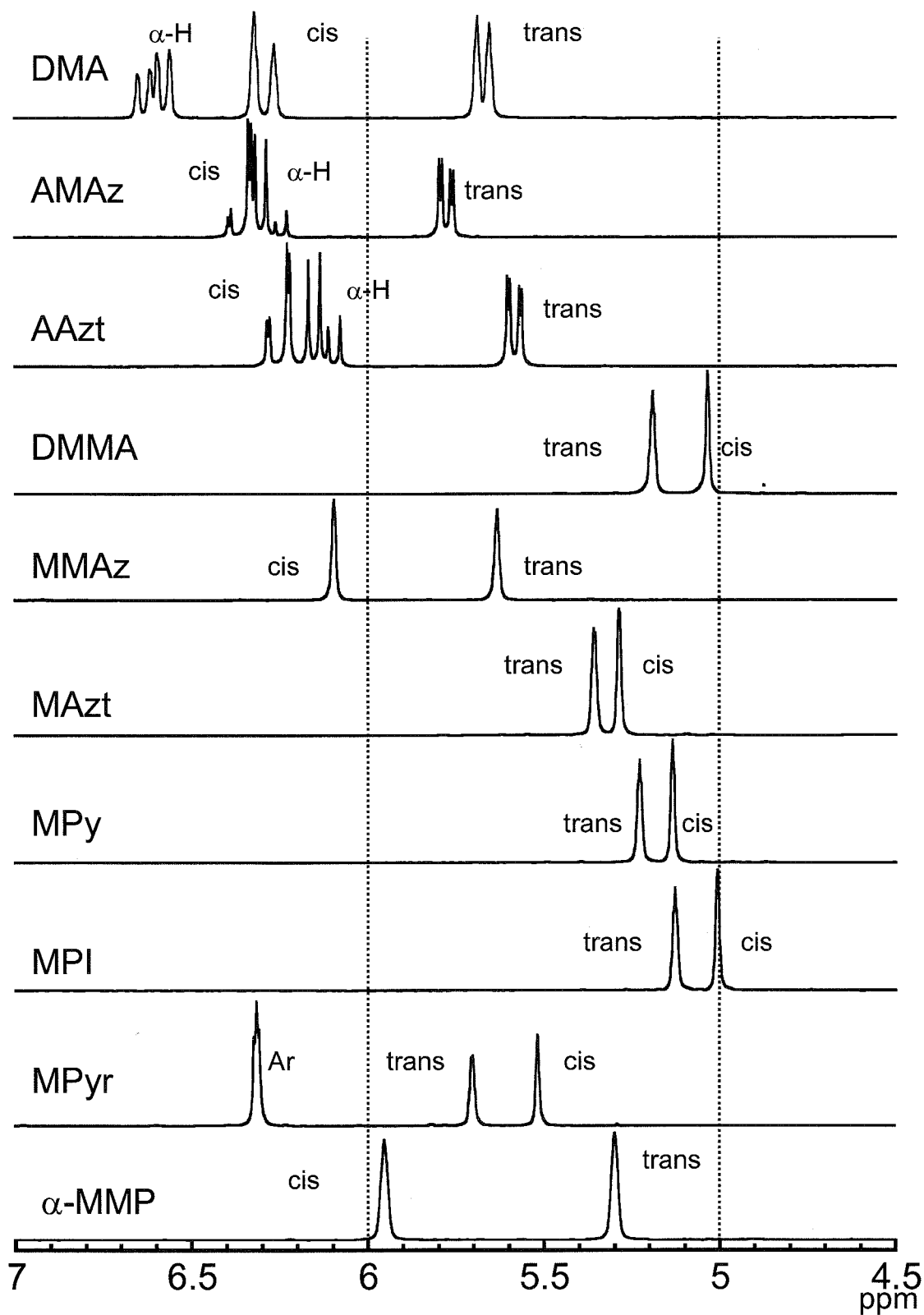


Figure 4-1. ¹H NMR Spectra of *N,N*-Dialkyl(meth)acrylamides at Vinyl Group Region.

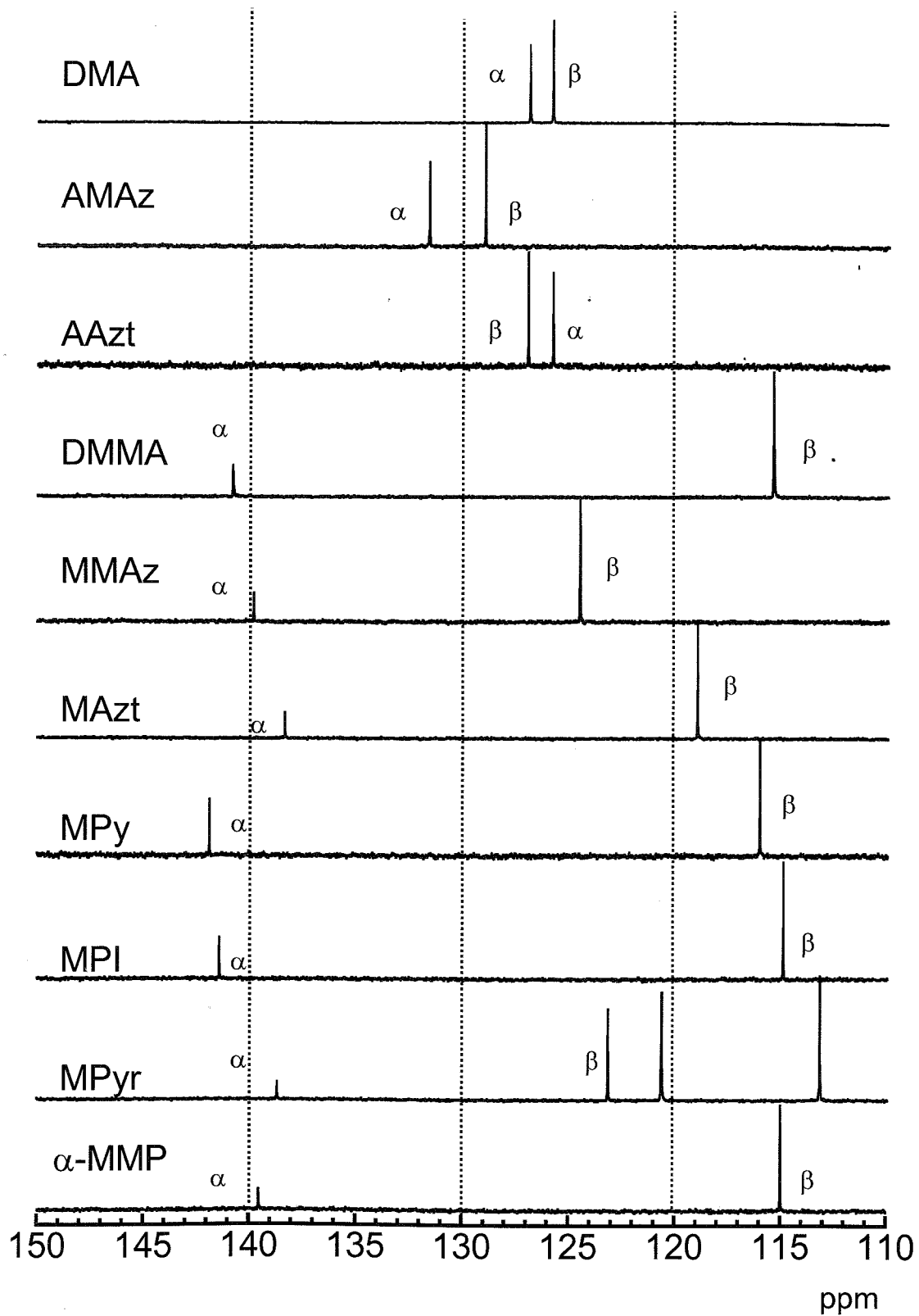
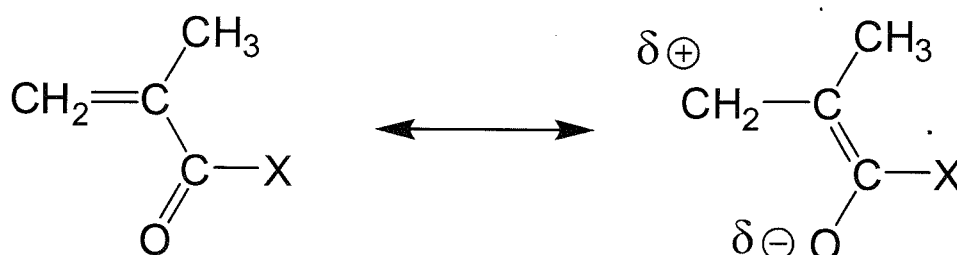


Figure 4-2. ^{13}C NMR Spectra of N,N -Dialkyl(meth)acrylamides at Vinyl Group Region.

4-4 IR 測定から推測する C=C と C=O 間の共役、およびアミド共役の特性

各種 *N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド類の IR 測定は全て ATR 法(Attenuated Total Reflectance)を用いて行った。モノマーのビニル基とカルボニル基の伸縮振動の波数を Table 4-2 にまとめた。比較のため、*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMA)のデータを併記した。ビニル基とカルボニル基の共鳴が十分効果的に働いていれば、ビニル基、およびカルボニル基は単結合性が増すことから、吸収波数が減少し、その強度は増大すると考えられる。逆に、共鳴効果が弱い場合、吸収波数が増加することに加えて、その強度も減少するはずである。一般に、非共役アルケンの C=C 伸縮振動は $1667\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ 付近に中程度以下の強度で吸収を示すことが知られている。



・ *N,N*-ジアルキルアクリルアミド(AMAz、AAzt)

AMAz、AAzt の C=C 伸縮振動はそれぞれ 1615 、 1613 cm^{-1} であり、DMA に非常に近い値を示しており、その吸収強度は非常に強かった。カルボニル基の伸縮振動に関しては、AAzt と DMA は 1649 、 1647 cm^{-1} と近い位置に吸収を示したのに対し、AMAz は 1677 cm^{-1} と例外的に高い波数を示した。序論で述べたが、これは *N*-アシルアジリジン類の特徴の 1 つである。AMAz はアジリジン環の窒素上の非共有電子対とカルボニル基の共鳴が通常のアミド化合物より弱いため、カルボニル基の二重結合性が増し、波数が増加したと考えられる。以上より、AMAz や AAzt は通常 *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類と同程度に、ビニル基とカルボニル基間の共鳴効果の恩恵を受けていると考えられる。

・ *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド(MMAz、MAzt、MPy、MPI、DMMA)

ここでは、3、4、5、6 員環構造を持つ MMAz、MAzt、MPy、MPI に関して述べていく。まず、C=O 伸縮振動に注目する。MMAz は特異的に高波数シフト(1676 cm^{-1})しているが、これは前述した AMAz と同じ理由であり、*N*-アシルアジリジン類のアミド共役が弱いことによるものである。MMAz の他は、 $1609\text{-}1618\text{ cm}^{-1}$ に C=O の吸収を示し、特に特徴的な点は見当たらなかった。

次に C=C 伸縮振動に注目する。MMAz の C=C 伸縮振動は、他と比べ、波数が明らかに低い(1629 cm^{-1})ことが分る。また、強度は中程度であった。これに対し、その他のモノマーでは、 $1644\text{-}1649\text{ cm}^{-1}$ であり、吸収波数に特に差は見られなかった。MMAz の波数が低

いことから、MMAz は効果的に C=C と C=O 間で共鳴構造をとっていることが示唆され、前 4-3 節の NMR 測定による考察と一致する。また、興味深いことに、3、4、5、6 員環と環員数が増えるにつれ、C=C の吸収強度は減少しており、この順で C=C と C=O 間の共鳴が弱まっていると考えられる。したがって、重合性に関しても 3 員環構造の MMAz が一際高く、4、5、6 員環の順に低下していくことが予測できる。

・MPyr、 α -MMP

MPyr では、C=C、および C=O の伸縮振動の吸収波数はそれぞれ、1632、1694 cm^{-1} であった。C=C の振動波数は MMAz より高いものの、MAzt、MPy、MPI、DMMA より低く C=C と C=O は共鳴しているものと推測される。したがって、MPyr は重合可能なモノマーであると予想される。一方、C=O の伸縮振動は大きく高波数シフトしている。これは、6 π 電子系であるピロール環のみで共鳴安定化されており、N-アシルピロールのアミド共役が非常に弱められているためと考えられる。

一方、 α -MMP に関しては、C=C、および C=O の伸縮振動の吸収波数はそれぞれ、1659、1684 cm^{-1} であった。これまでの議論にからすると、C=C の振動波数が高いことから、C=C と C=O の共鳴が極めて弱く重合性が期待できないモノマーと予測される。また、C=O も高波数を示していることから、アミド共役が弱いことが伺える。実際には、 α -MMP は明確にラジカル重合性、アニオン重合性を示すことから、他のモノマー類とは大きく構造が異なる α -MMP は、IR 測定からは重合性を予測することは非常に難しいと言える。

Table 4-2. IR Spectra of a Series of *N,N*-Dialkylmethacrylamides

Monomer	C=C stretch, cm ⁻¹	intensity	C=O stretch, cm ⁻¹	intensity
AMAz	1615	s	1677	s
AAzt	1613	s	1649	s
DMA	1610	s	1647	s
MMAz	1629	m	1676	s
MAzt	1649	m	1612	s
MPy	1647	w	1609	s
MPI	1644	w	1618	s
DMMA	1646	w	1618	s
MPyr	1632	w	1694	s
α-MMP	1659	s	1684	s

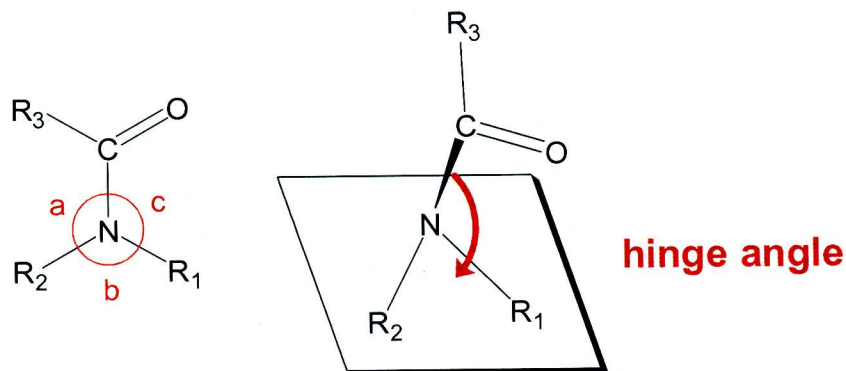
s: strong, m: middle, w: weak.

4-5 計算機化学によるモノマーのコンフォメーション解析

これまで、NMR や IR といった分光測定によって、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド類のコンフォメーションを推測し、モノマーの重合性を説明してきた。ここでは、計算機化学によって *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類のコンフォメーションを視覚化し、それを用いて *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合性を説明していく。序論で述べたが、一般的な *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類が重合性を示さない理由は分子内立体反発であると考えられる。逆に言えば、立体反発を軽減できれば、重合性が発現されるものと予想される。そこで、本節では、立体反発の軽減につながると考えられる、アミド結合のねじれ、およびアミド窒素のピラミッド化の度合いに着目する。また、これらと併せて $N-C(=O)$ の結合長からアミド共役の状態を推定する。さらに、重合性に直結していると考えられるビニル基とカルボニル基の二面角とアミド共役との関連性を見積もる。さらに、 β 炭素、 α 炭素、窒素、酸素、カルボニル炭素の電荷密度、および α 炭素と β 炭素の電荷密度の差 ($\Delta\delta = C_\alpha - C_\beta$) を計算した。比較のために、メタクリルアミド(MAmide)の計算も併せて行った。なお、すべてのモノマー(α -MMP は除く)のコンフォメーションの計算は、シソイド型、トランソイド型の 2 種類で行っており、それに起因して、MMAz、MAzt、MPy、MPI では 2 種類の安定構造が算出された。コンフォメーションのパラメータを Table 4-3 に、電荷密度を Table 4-4 にまとめた。また、得られたコンフォメーションのイメージ図を Figure 4-3 に示す。

Table 4-3 中のパラメータの定義と読み取り方は以下の通りである。

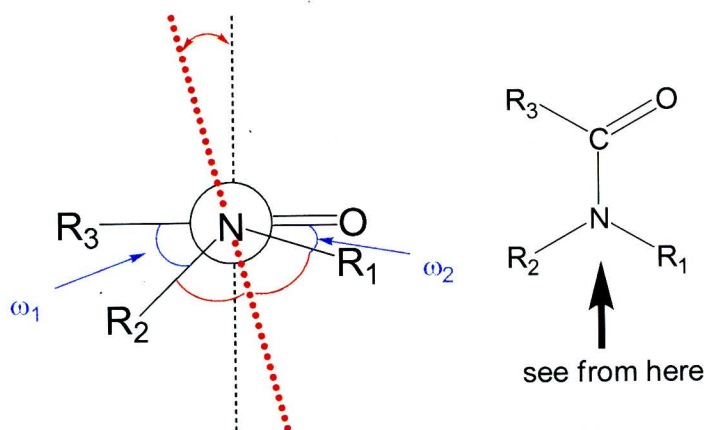
- energy difference ; 2つのコンフォメーションのエネルギー差。エネルギーが低い方を基準に算出した。
- dihedral angle(二面角) ; ビニル基とカルボニル基とがなす二面角。
; $C=C$ と $C=O$ が共役し、平面化した場合、 0°
- nitorgen angle($\theta = a + b + c$) ; アミド窒素周囲の結合角 a 、 b 、 c の総和(下図左参照)。
; 窒素原子が完全な sp^2 混成軌道を取り、平面化した場合 $a + b + c = 360^\circ$
- hinge angle(ピラミッド角) ; アミド窒素と 2つのアルキル置換基がなす $C-N-C$ 平面と $N-C(=O)$ とがなす角度(下図参照)。
; 窒素原子が sp^2 混成軌道を取り平面化した場合、 180°
; 完全な sp^3 混成軌道の場合、 125°



(nitrogen angle および hinge angle はいずれもアミド窒素のピラミッド化の度合いを示すパラメータである。)

- twist angle(アミド結合のねじれ角); アミド窒素上のアルキル置換基とアミド結合がなす N-C=O 平面のねじれ角(下図参照)。Winkler らの手法¹⁾に従い、二面角、 $R_3CNR_2(\omega_1)$ 、 $OCNR_1(\omega_2)$ を用いて、 $\text{twist angle} = (\omega_1 + \omega_2)/2$ の式に代入して算出した。
 ; アミド結合が直交した場合、 90°
 ; 全くねじれていない場合、 0°

twist angle



- N-C(=O) bond ; N-C(=O)の結合長。長い程、単結合性が高く、短い程二重結合性が高いと考えられる。アミド共役が十分作用している場合は、二重結合性が増す。

議論を始める前に、計算によって見積もられたモノマーのコンフォメーションを Figure 4-3 に示す。なお、ここで示した図は、すべて立体視ができる。

(a) *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の構造解析(DMMA、MMAz、MAzt、MPy、MPI)

・エネルギー差

先にも述べたが、MMAz、MAzt、MPy、MPI、(MAmide)に関しては、それぞれ 2 種類の安定構造が算出された。これらのエネルギー差は最大でも MAzt の 1.4 kcal/mol 程度であり、さほど重要となるエネルギー差ではない。よって、2 つのコンフォメーションの間に大きなエネルギー障壁がない限りはどちらも安定であるとみなすことができ、実際の重合系中では両方のコンフォメーションが混在していると考えられる。今後、2 つのコンフォメーション間のエネルギー障壁を算出し、両コンフォメーションが混在しうるかどうかを確認することが課題として挙げられる。

・dihedral angle(二面角)

次に、重合性に最も関与していると考えられる C=C と C=O がなす二面角に注目する。まず、重合性を示さない DMMA では、4-3 節、4-4 節で行った NMR や IR スペクトルからの推測や、Hogen-Esch²⁾らや小平³⁾らの報告の通り、安定なコンフォメーションでの二面角は 55.4° と大きくねじれていた。ただし Hogen-Esch²⁾の報告では MNDO 法により二面角は 85.6° と算出されており、計算レベルによってやや異なる値を示している。

このことから、DMMA はやはり C=C と C=O 間で共鳴効果はほとんど得られていないと考えられる。これに対し、3 員環構造を持つ MMAz では、C=C と C=O がなす二面角は約 15° 前後と小さく、非常に良い平面性を示した。このことは、MMAz が持つ正の重合性をよく説明している。4 員環構造を持つ MAzt に関しても、MMAz 程ではないが、C=C と C=O 間において良い平面性を示した。環員数がさらに増し、5 員環、6 員環になると、二面角は非常に大きくなり、DMMA の二面角に近づいていった。このように、モノマーの環員数が 3 員環から 6 員環へと増えるにつれビニル基とカルボニル基のねじれは増していった。ねじれが大きいくほど、C=C と C=O 間の共鳴効果は低下し、さらに重合性は低下していくと考えられ、実際の実験結果、および各モノマーの NMR や IR スペクトルの結果と非常に良く一致している。

・nitrogen angle(θ)、hinge angle(ピラミッド角)、twist angle(アミド結合のねじれ角)、N-C(=O) bond

Nitrogen angle、hinge angle、twisist angle、N-C 結合長は、いずれもアミド結合の性質に関連するパラメータである。ここでは、これらのパラメータに関して述べていくとともに、モノマーの重合性に密接に関連していると考えられる C=C と C=O の平面化を促す

要因を考えていく。

まず、DMMA に関しては、 θ 、ピラミッド角、アミド結合のねじれは、それぞれ 356.6° 、 162.0° 、 12.9° であり、完全な平面構造ではないことが示されている。しかし、比較で示した MAmide においても、若干の非平面化が見られていることを踏まえると、DMMA は十分に平面構造を志向していると言える。また、N-C(=O)の結合長は短く、アミド共役が効果的に働いていることが示唆される。次に、環構造を有する MMAz、MAzt、MPy、MPI に着目する。環員数が 3 員環から 6 員環へ増えるにつれ、 θ 、ピラミッド角、結合長、アミド結合のねじれ角が DMMA のそれぞれの値に近づいていく傾向が見られた。このことは、3 員環、4 員環の MMAz や MAzt ではアミド窒素周囲の結合でピラミッド化が促されているのに対し、環員数が増加すると、平面構造を持つ一般的なアミド結合に近づいていくことを意味している。

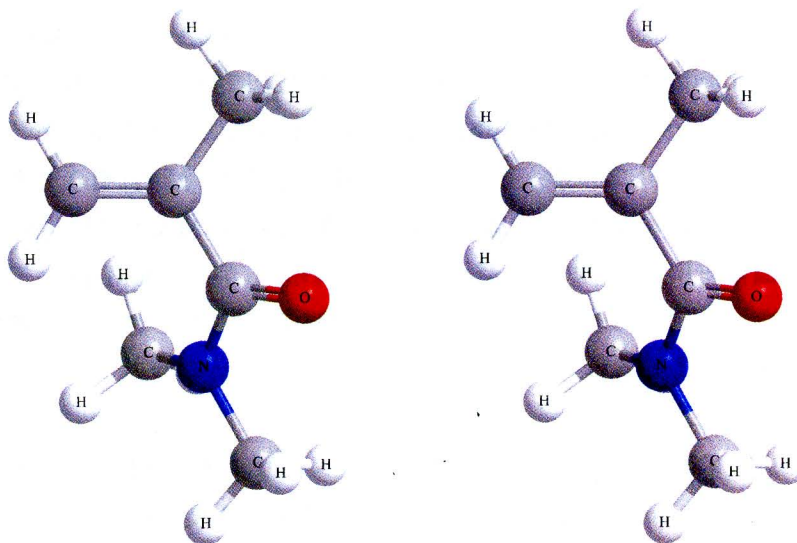
次に、C=C と C=O の平面化を促進する要因を考えていく。まず、アミド結合のねじれに着目する。3 員環構造を持つ MMAz のねじれ角は、 $22.4\text{-}22.8^\circ$ と、他のモノマーより大きい。一方、MMAz と同様に、明確に重合性を示した 4 員環構造を持つ MAzt のアミド結合のねじれ角は $11.1\text{-}11.3^\circ$ であり、重合性を示さない DMMA や 6 員環構造の MPI のねじれ角(それぞれ 12.9° 、 $13.1\text{-}13.7^\circ$)に匹敵している。従って、MAzt のビニル基とカルボニル基における平面性を生み出している要因は、アミド結合のねじれ角以外にあると考えられる。MMAz、MAzt と DMMA、MPI において明確な差が見られているのは θ および、ピラミッド角である。重合性を示さない DMMA や MPI の θ 、ピラミッド角はそれぞれ 356.6° 、 162.0° (DMMA)、 $353.1\text{-}356.8^\circ$ 、 $154.8\text{-}162.7^\circ$ (MPI)であるのに対し、MMAz の θ 、ピラミッド角は、 $2976.9\text{-}297.3^\circ$ 、 $122.9\text{-}123.1^\circ$ 、MAzt の θ 、ピラミッド角は $341.2\text{-}341.4^\circ$ 、 $144.4\text{-}144.6^\circ$ とより高度にアミド窒素のピラミッド化が促されている。Figure 4-4 にアミド窒素周囲のコンフォメーションを示す。アミド窒素が平面化している DMMA の場合、窒素上のアルキル基とビニル基の β 炭素上の水素が立体的に混み合っているのに対し、MMAz や MAzt では窒素原子がピラミッド化しているため、ビニル基の β 炭素上の水素、または α -炭素上のメチル基を避けるようにして、空間を作っているのが見てわかる。特に、MMAz ではピラミッド化の効果がより顕著である。実際に、hinge angle は約 123° と窒素原子がほぼ完全な sp_3 混成軌道の角度(125°)に近く、カルボニル基とのアミド共役はほとんど起きていないことが強く示唆される。

一方、MMAz や MAzt が持つアジリジン環やアゼチジン環は、立体的なかさ高さが小さいため、分子内の立体障害が軽減され、C=C と C=O の平面化が阻害されないことも考えられる。そこで、それを検証するため、MMAz に関して、ピラミッド角および、アミド結合のねじれをそれぞれ 180° 、 0° に設定した(MMAz-flat)。つまりアミド窒素の周囲を平面状に修正した(Figure 4-5)。その結果、ファンデルワールス半径を反映した空間充填モデルで MMAz-flat のコンフォメーションを表した場合、ビニル基上の水素とアジリジン環状の水素および、炭素がわずかではあるが衝突する様子が見て取れた。(衝突している原子を

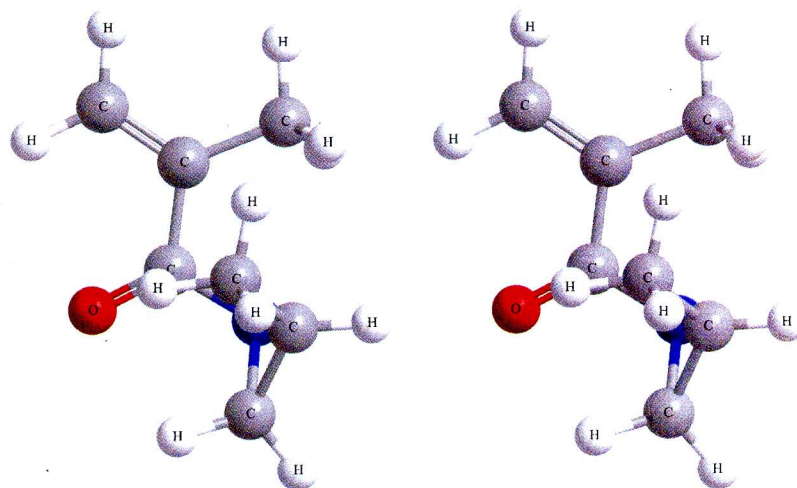
黄色で示した。)これに対し、最安定構造の MMAz では、MMAz-flat に見られるような原子同士の衝突は生じていない。また、MAzt に関しても同様にアミド窒素の周囲を平面状に修正したところ(MMAz-flat)、MMAz-flat 以上にビニル基上の水素とアゼチジン環の水素の衝突が大きいことが分る。つまり、MMAz-flat、MAzt-flat で共に分子内の衝突を生じていることを踏まえると、立体的な要因が MMAz や MAzt のビニル・カルボニル基間の二面角の平面性を引き出しているとは考えにくい。しかし、MMAz に関しては、分子内の衝突はわずかであるため、アジリジン環の立体的なかさの小ささも、多少は分子内立体反発の軽減に関与していると考えられる。

以上の議論より、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の C=C と C=O に平面化を寄与し、結果として効果的な共鳴効果をもたらす最大の要因はアミド窒素のピラミッド化であると結論付けられる。

DMMA



MMAz-1



MMAz-2

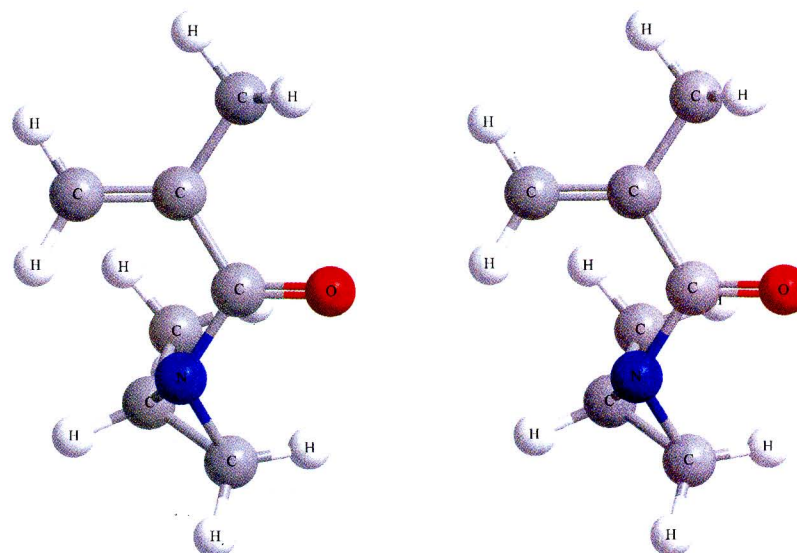
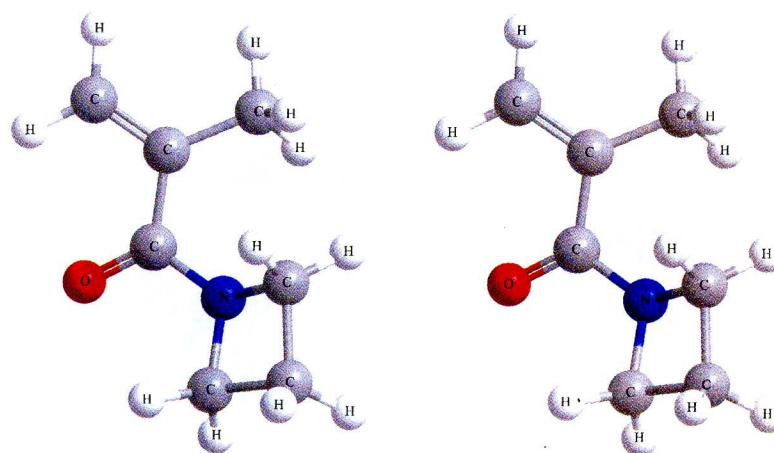
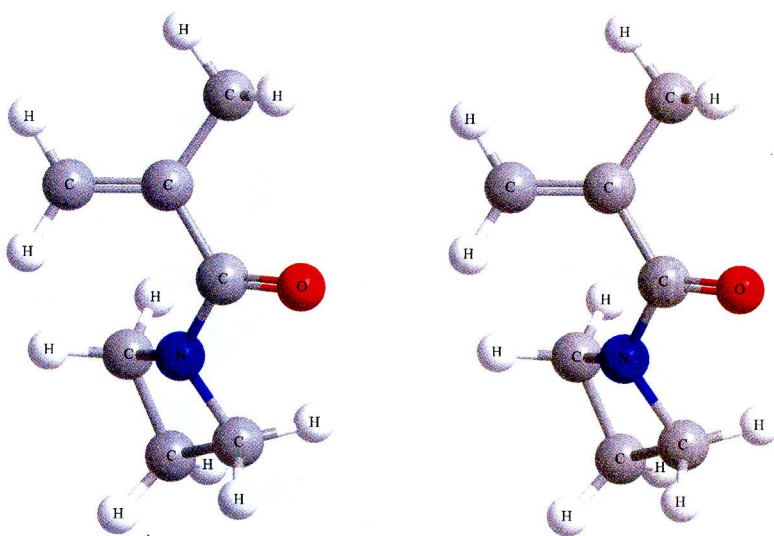


Figure 4-3-1 Stereo Images of DMMA, MMAz-1 and MMAz-2.

MAzt-1



MAzt-2



MPy-1

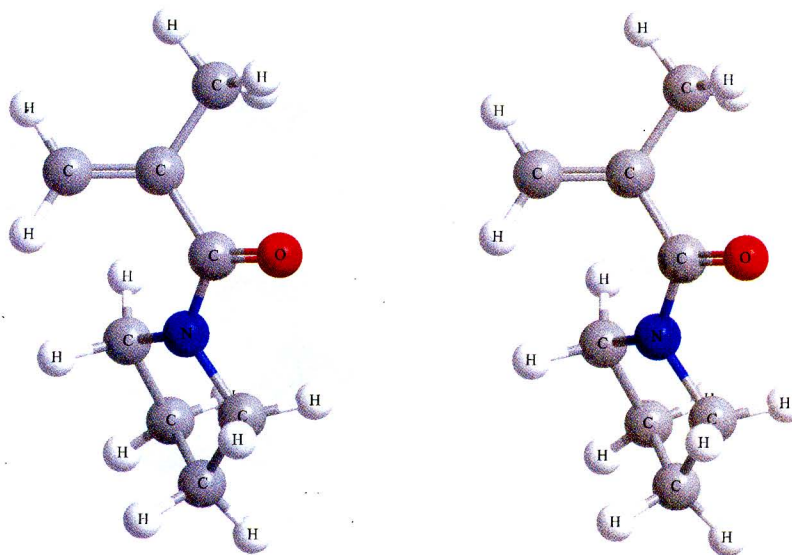
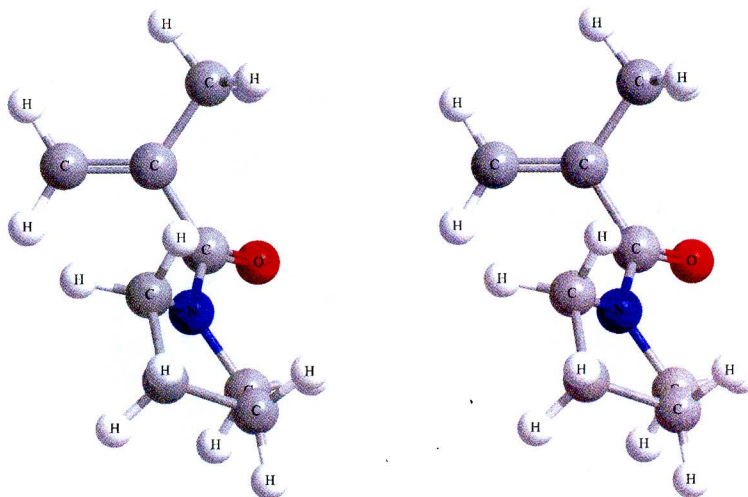
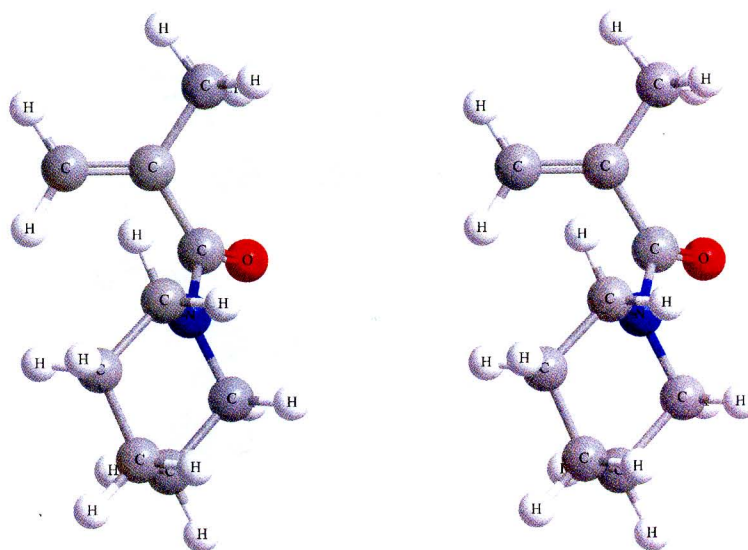


Figure 4-3-2 Stereo Images of MAzt-1, MAzt-2 and MPy-1.

MPy-2



MPI-1



MPI-2

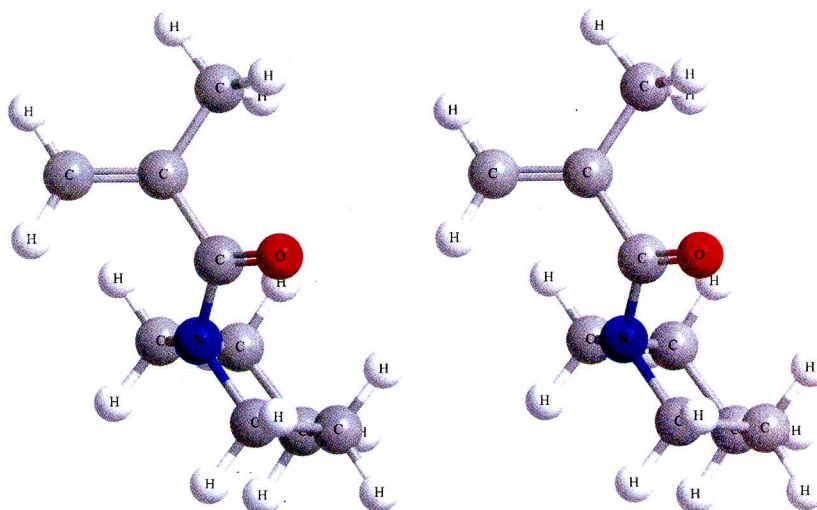
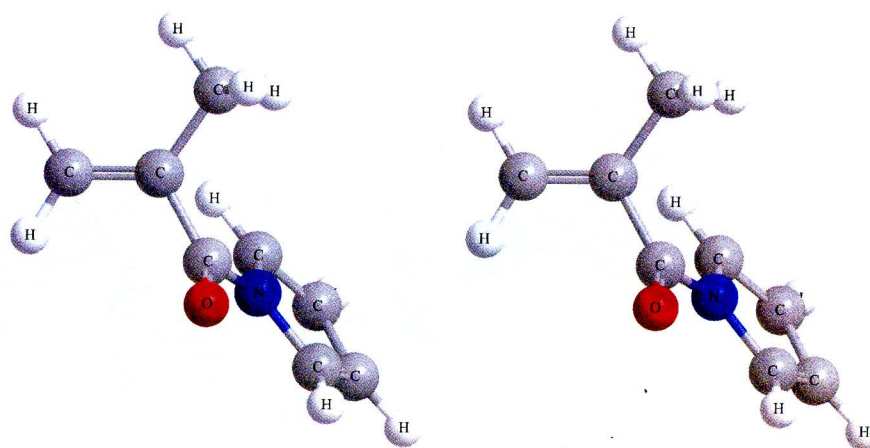


Figure 4-3-3 Stereo Images of MPy-2, MPI-1 and MPI-2.

MPyr



α -MMP

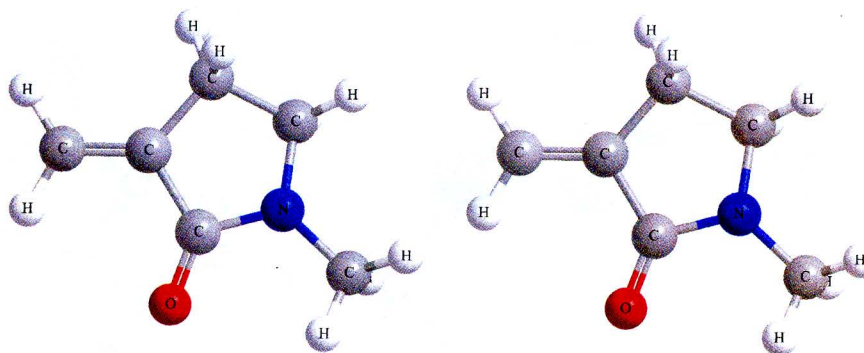


Figure 4-3-4 Stereo Images of MPyr and α -MMP.

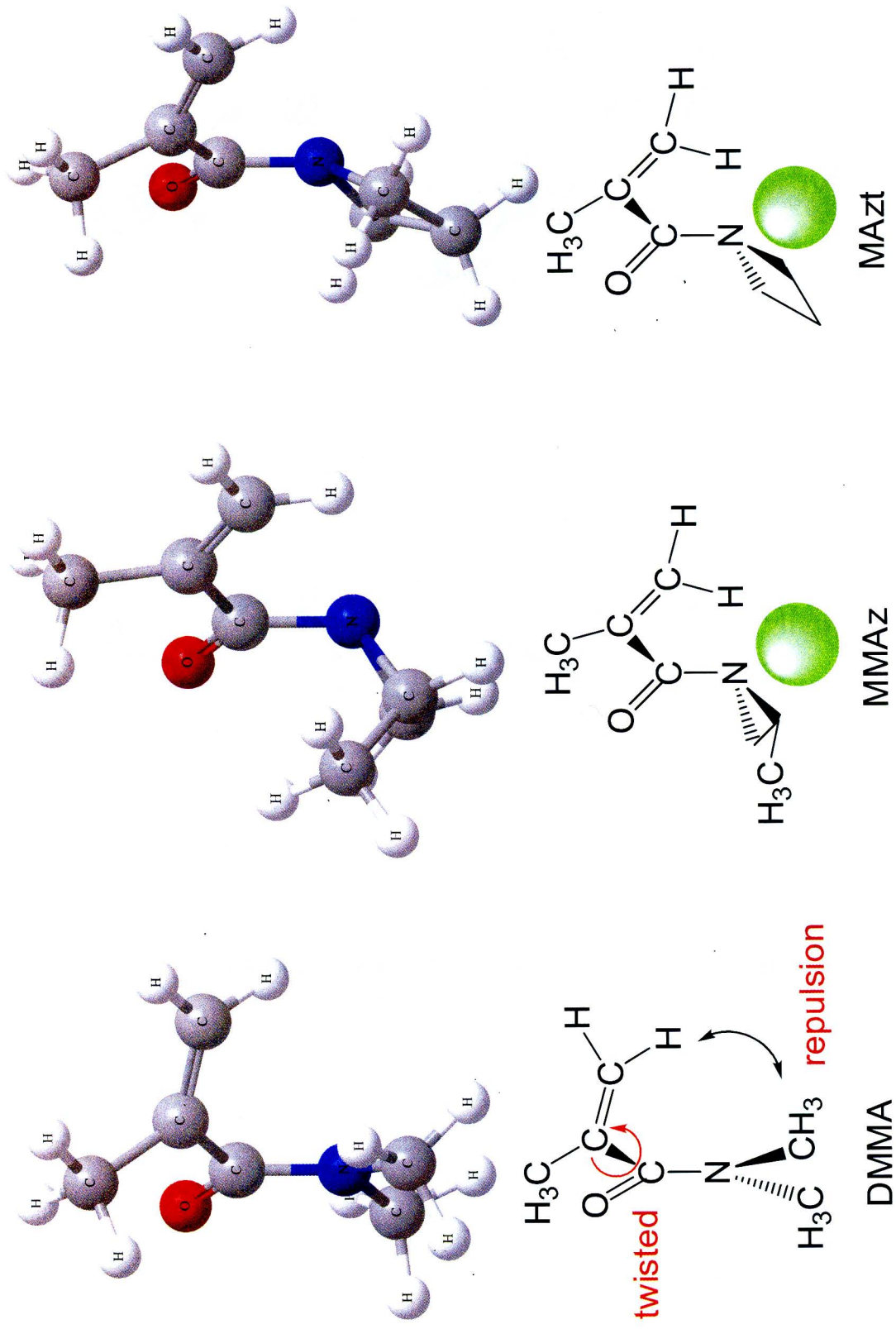


Figure 4-4 Conformation of DMMA, MMAZ, and MAZt.

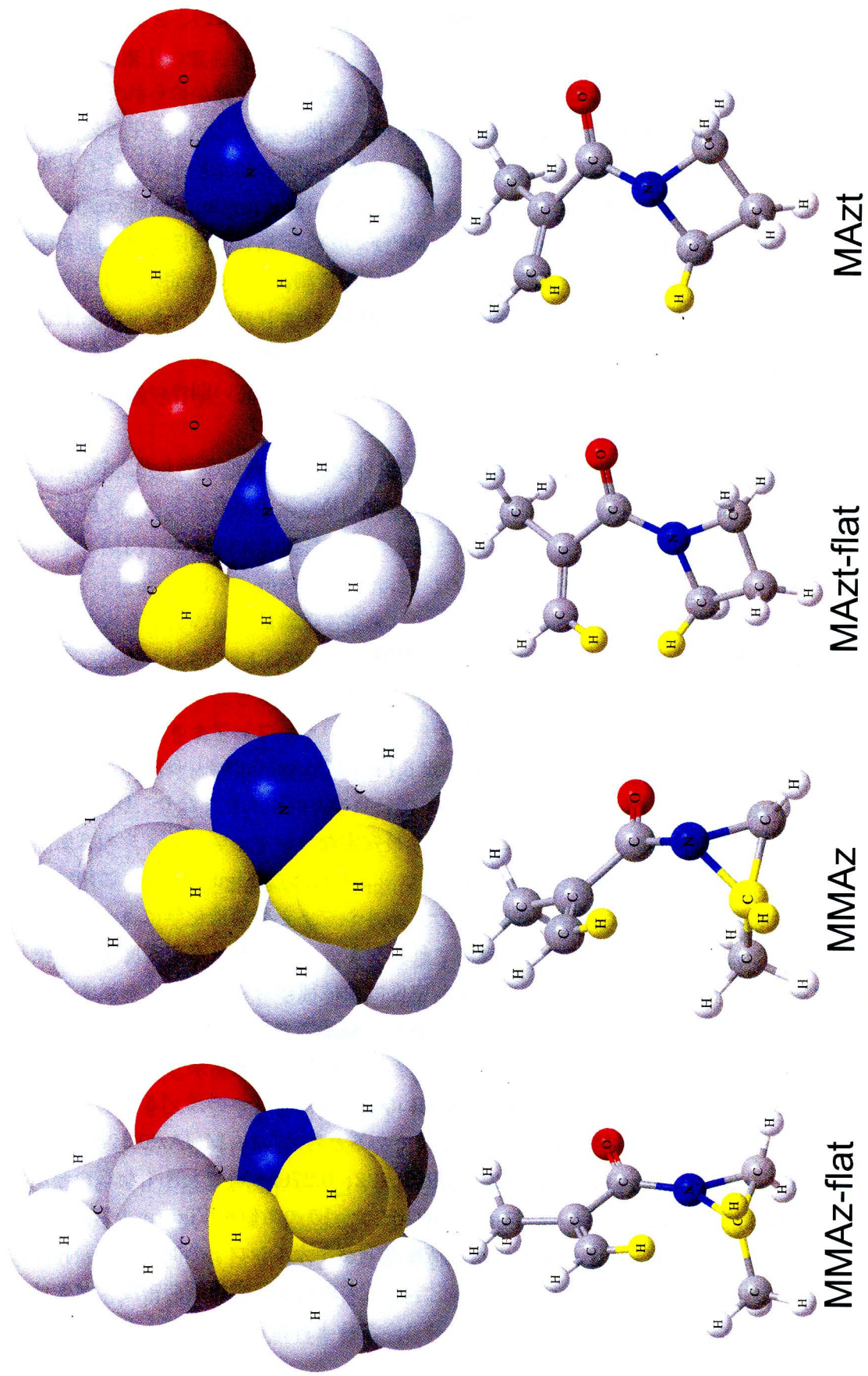


Figure 4-5 Conformation of MMAz-flat, and MAzt-flat.

(b) *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の構造解析 (MPyr、 α -MMP)

ピロール環を有する MPyr はビニル重合性を示すことが本研究で確かめられているが、驚くべきことに、その安定構造における二面角は本研究で扱ったモノマーの中で最も大きくねじれており、 79.5° とほぼ直行していた。また、N-C(=O)結合は長いため、アミド共役は弱く、アミド結合はねじれやすいと考えられるが、 θ や hinge angle、twist angle の数値(それぞれ 360.0° 、 179.0° 、 7.6°)から、MPyr のアミド結合はほぼ完全に平面構造をとっていることが分った。この計算結果は重合性や NMR 測定からの推定からすると、全くの予想外であった。計算機化学により算出された MPyr のコンフォメーションと重合結果に大きな隔たりがある原因として、実際に重合に関与する MPyr は、ここで算出された最安定なコンフォメーションではなく、わずかにエネルギー値の高い別のコンフォメーションであるためだと推測される。

また、 α -MMP に関しては、予想通りにモノマー全体が良い平面性を示した。特に C=C と C=O がなす二面角は、 8.13° と極めて小さく、 α -MMP の正の重合性をうまく説明できる。

(c) 電荷密度(DMMA、MMAz、MAzt、MPy、MPI)

まず、アニオン重合性の指標となる β 炭素から述べていく。コンフォメーションによって電荷密度に差はあるが、大まかには 3 員環構造を持つ MMAz(-0.293, -0.324)が最も正の値に近く、環員数が 4、5、6 員環に増えるにつれて、負の方向に大きくなり、DMMA の電荷(-0.375)に近づく傾向が見られた。各モノマーの最安定なコンフォメーションの β 炭素上の電荷密度を、NMR のケミカルシフトに対しプロットを行った(Figure 4-6)。このプロットは非常によい線形性を示しており、NMR のケミカルシフトと計算機化学により算出された電荷密度には高い相関性があることが確認され、ケミカルシフトが電荷密度をよく表していることが明らかになった。 β 炭素上の電荷密度は求核種に対する反応性を示す良い指標になると考えられ、MMAz、MAzt、MPy、MPI の順番で求電子性が低下していく、つまりこの順番でアニオン重合性が低下していくことを意味し、実験結果とよく一致する。また、 β 炭素と α 炭素の電荷の差($\Delta\delta$)は、NMR のケミカルシフトの差 $\Delta\delta$ と同様に、ビニル基とカルボニル基間の共鳴効果を示唆する値であると考えられ、MMAz(0.128, 0.184)、MAzt(0.135, 0.237)、MPy(0.267, 0.282)、MPI(0.282, 0.276)の順で大きくなることがわかった。電荷密度および、ケミカルシフトから算出した $\Delta\delta$ の数値を Figure 4-7 にプロットした。Figure 4-6 から、 $\Delta\delta$ に関しても電荷密度とケミカルシフトの間には高い相関性があることが見て取れる。以上より、計算機化学から求めた β 炭素の電荷密度、および $\Delta\delta (= C_\alpha - C_\beta)$ は、4-3 節でまとめた NMR のケミカルシフトと非常に良く一致しており、電荷

密度とケミカルシフトとの高い相関性が確認された。

次に、窒素上の電荷密度に注目すると、3員環構造を持つ MMAz、4員環構造を持つ MAzt では、他のモノマーと比べ、負電荷が大きいことが分る。これは、MMAz や MAzt はアミド共役が弱いために、窒素上の非共有電子対が窒素原子上に局在化していることを示唆していると考えられる。また、カルボニル酸素に関しては、MMAz や MAzt の電荷密度が正に傾いている様子が見られる。これは、アミド共役が弱い分、カルボニル酸素に流れ込む電荷が減少しているためだと予想される。一方、カルボニル炭素に関しては、特に注目すべき傾向は見当たらなかった。カルボニル基は、アミド共役のみならず、ビニル基との共鳴にも関っており、非常に複雑な環境となっているものと考えられる。

(d) 電荷密度(MPyr、 α -MMP)

MPyr および、 α -MMP の計算によって見積もった β 炭素の電荷密度、 $\Delta\delta$ をそれぞれ Figure 4-6、Figure 4-7 に NMR の測定値に対しプロットした。

まず、MPyr の β 炭素の電荷密度、電荷密度から求めた $\Delta\delta$ は、それぞれ-0.354、0.231 となり、Figure 4-6、Figure 4-7 で共に、DMMA、MMAz、MAzt、MPy、MPI からなる電荷密度と NMR の相関曲線から逸脱していた。NPA charge に着目すると、 β 炭素上の電荷密度、 $\Delta\delta$ はともに、4員環構造を持つ MAzt の値(それぞれ-0.354、0.237)に近く、MAzt に近い重合性を示すことが推測される。一方、NMR の観点からは3員環構造の MMAz に匹敵する重合性を有していることが予想されるが、実際の重合結果を踏まえると、副反応が併発しているため正確な議論はできないものの、重合性が MMAz に匹敵するとは考えにくい。これらのことから、MPyr に関しては、NMR のケミカルシフトは過剰に低磁場シフトしていることが考えられる。そして、この過剰な低磁場シフトによって、ビニル基本来の性質がマスクされ、Figure 4-6、Figure 4-7 の相関曲線から逸脱しているものと推測される。この原因として、ビニル基の β 炭素が、芳香族性を示すピロール環の脱遮蔽効果を受けているためだと考えられる。また、窒素上の負電荷が特異的に小さいが、これは窒素原子上の非共有電子対が芳香環の共鳴に参加しているためだと考えられる。一方、MMAz や MAzt と同様に酸素原子上の負電荷が小さい。これは、カルボニル酸素に流れ込む電荷が少ないことを示唆しており、アミド共役が弱いことを反映しているものと考えられる。先に示したコンフォメーションからは MPyr の重合性を議論するのは難しかったが、電子密度については、よく重合性を表している。

α -MMP の β 炭素の電荷密度、 $\Delta\delta$ は、それぞれ-0.303、0.147 であり、MPyr と同様に、Figure 4-6、Figure 4-7 の相関曲線から大きく逸脱した。NPA charge から見積もった β 炭素上の電荷密度、 $\Delta\delta$ はともに、3員環構造の MMAz 以上に高いアニオン重合性を示唆する値である。また、窒素、酸素、カルボニル炭素の電荷密度に関しては、MPy、MPI に近い値を示しており、正の重合性を積極的には支持していなかった。

- (1) Dunitz, J. D.; Winkler, F. K. *Acta. Cryst.* **1975**, *B31*, 251.
- (2) Xie, X.; Hogen-Esch, T, E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1746.
- (3) Kodaira, T.; Tanahashi, H.; Hara, K. *Polym. J.* **1990**, *22*, 649.

Table 4-3. Structural Data of *N,N*-Dialkylmethacrylamides.

monomer	energy difference kcal / mol	dihedral angle degree	nitrogen angle degree	hinge angle degree	$\omega_1(R_3CNR_2)$ degree	$\omega_2(OCNR_1)$ degree	twist angle degree	N-C(=O) bond Å
Mamide-1	0.582	0.0	360.0	177.1	0.25	-0.16	0.045	1.3752
Mamide-2	0.000	31.3	353.3	154.3	-22.7	8.5	7.1	1.3788
DMMA	-	55.4	356.6	162.0	-25.5	-0.31	12.9	1.3756
MMAz-1	0.895	15.6	297.3	123.1	78.7	-34.0	22.4	1.4124
MMAz-2	0.000	14.0	296.9	122.9	79.1	-33.6	22.8	1.4121
MAzt-1	1.408	21.4	341.4	144.6	41.3	-18.7	11.3	1.3813
MAzt-2	0.000	36.6	341.2	144.4	40.6	-18.4	11.1	1.3779
MPy-1	0.000	47.7	356.8	162.7	19.6	-3.7	8.0	1.3690
MPy-2	1.070	58.9	356.5	162.2	-16.5	6.7	4.9	1.3692
MPI-1	0.296	56.3	356.8	162.7	-26.4	-1.0	13.7	1.3776
MPI-2	0.000	58.4	353.1	154.8	30.1	-4.0	13.1	1.3784
MPyr	-	79.5	360.0	179.0	-8.6	-6.5	7.6	1.4162
α -MMP	-	8.13	356.7	160.8	-10.4	9.8	0.3	1.3801

Table 4-4. NPA Charge of *N,N*-Diaklylmethacrylamides

monomer	Atom					energy difference	
	C_β	C_α	$\Delta\delta(C_\alpha-C_\beta)$	N	O	C(=O)	kcal / mol
MAmide	-0.360			-0.930	-0.744	0.850	0.582
MArmide	-0.286			-0.934	-0.763	0.856	0.000

DMMA	-0.375	-0.102	0.273	-0.642	-0.761	0.868	-
MMAz-1	-0.293	-0.165	0.128	-0.663	-0.712	0.868	0.895
MMAz-2	-0.324	-0.140	0.184	-0.663	-0.706	0.861	0.000
MAzt-1	-0.296	-0.161	0.135	-0.667	-0.749	0.877	1.408
MAzt-2	-0.354	-0.117	0.237	-0.667	-0.741	0.875	0.000
MPy-1	-0.369	-0.102	0.267	-0.652	-0.764	0.872	0.000
MPy-2	-0.379	-0.097	0.282	-0.655	-0.763	0.878	1.070
MPI-1	-0.378	-0.096	0.282	-0.654	-0.760	0.876	0.296
MPI-2	-0.377	-0.101	0.276	-0.650	-0.761	0.874	0.000
MPyr	-0.354	-0.123	0.231	-0.585	-0.681	0.897	-
α -MMP	-0.303	-0.156	0.147	-0.643	-0.759	0.873	-

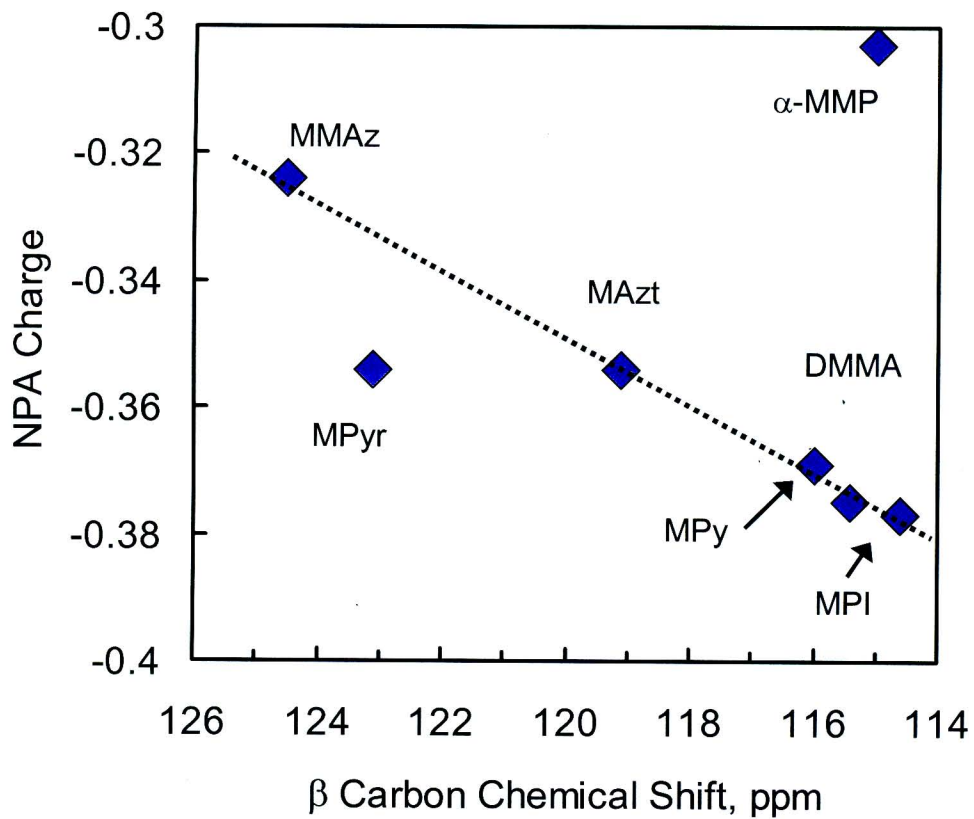


Figure 4-6 Relationship between NPA charge and Chemical Shifts at C^β .

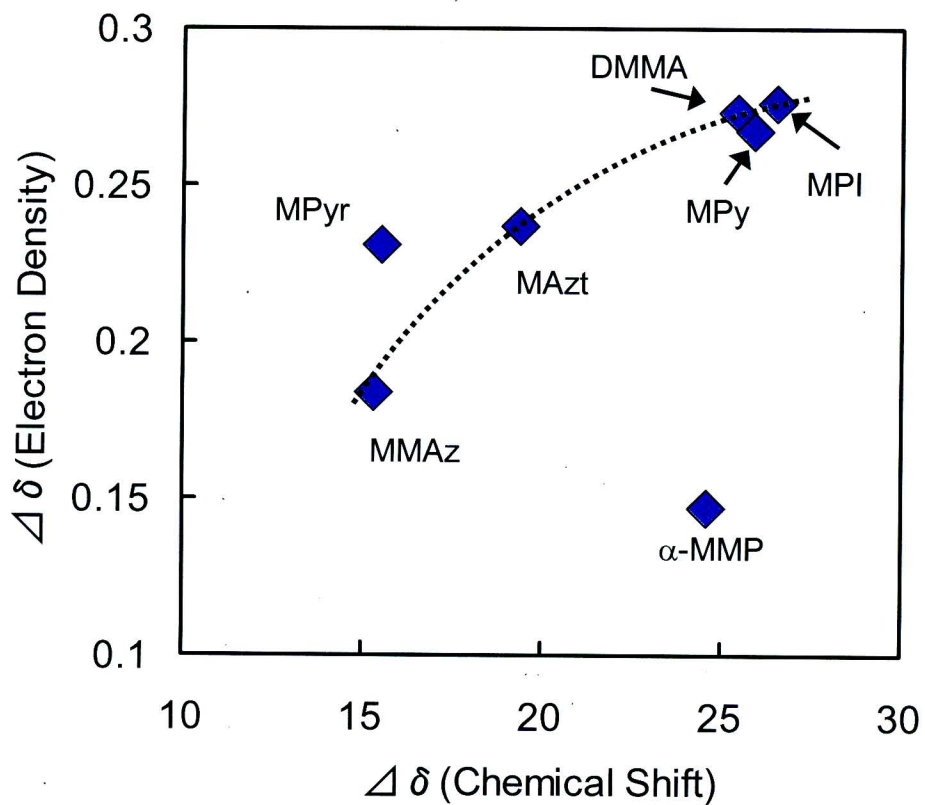


Figure 4-7 Relationship between $\Delta\delta$ estimated from NPA charge and NMR.

第5章

種々のポリ(*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド)類の
特性解析

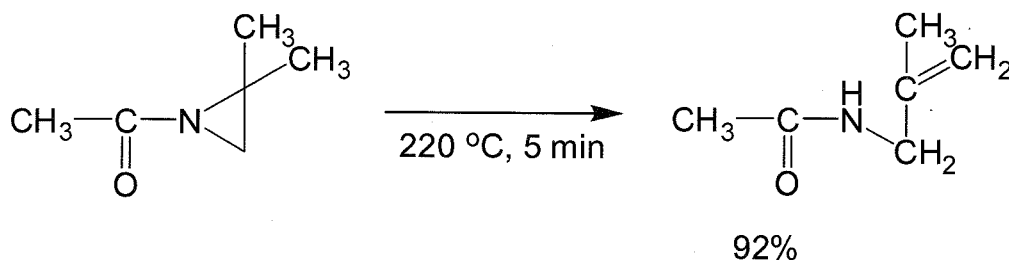
第5章

「種々のポリ(*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド)の特性解析」

5-1 はじめに

本章では、第2章、第3章で得られた種々のポリ(*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド)類の溶解性やガラス転移点、熱分解挙動などといったポリマーの基本的な物性を報告する。第2章で報告した poly(MMAz)や poly(AMAz)は、側鎖に開環反応を起こす *N*-アシルアジリジン骨格を有しており、反応性ポリマーと捉えることができる。*N*-アシルアジリジン類は、熱や求核試薬に対する反応性が高いことが知られており¹⁾、本章ではポリマー中に導入された *N*-アシルアジリジンの反応性を検討していく。

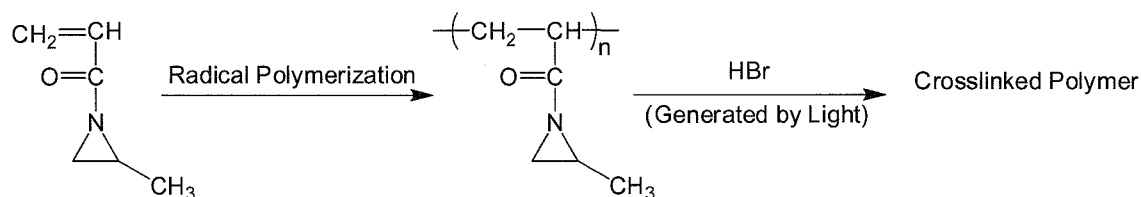
序論や2-1節で述べたように、*N*-アシルアジリジン類は *N*-アルキルアジリジン、および無置換のアジリジンとは性質が大きく異なる。*N*-アルキルアジリジンやアジリジンが開環反応を行うのは、酸の存在下か、4級化が起こった後である場合が多い。実際、アジリジンは、酸や水が存在しない条件では、バルクで 150 °C、3 日間の加熱によってもほとんど開環しないことが報告されている²⁾。また、2,2-ジメチルアジリジンは 220 °C で加熱した後も、開環反応は起こらず、原料がそのまま回収されている³⁾。これに対し、*N*-アシルアジリジン類である *N*-アセチル-2,2-ジメチルアジリジンは容易にアジリジン環が 220 °C で5分間の加熱により開環し、92%の単離収率で *N*-(β-メタリル)-アセトアミドを与えており、無置換のアジリジン類との反応性の違いがよく分る³⁾。



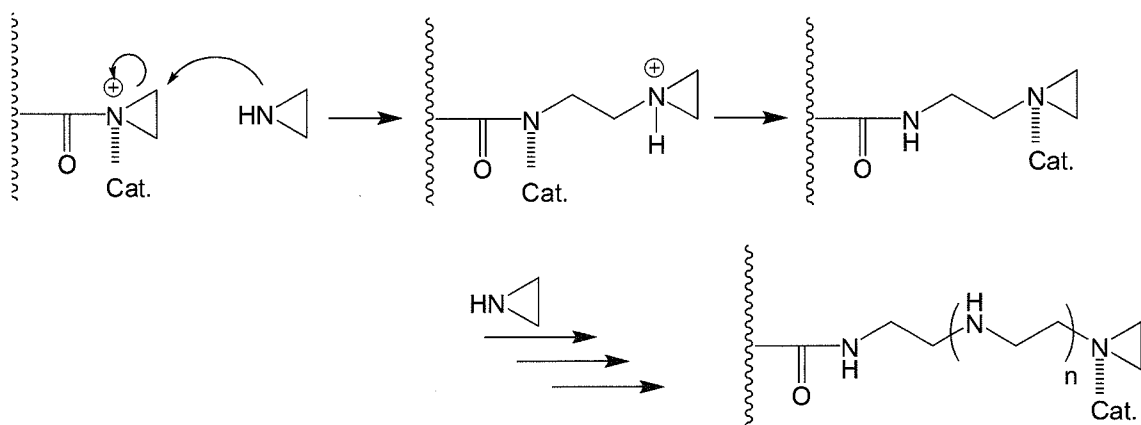
また、*N*-アシルアジリジン類は、熱以外にもアミン⁴⁾やヨウ化物イオン⁵⁾等、中性または塩基性の求核試薬によっても容易に開環する。

N-アシルアジリジン類の高い反応性は、ポリマー反応にも利用されている。Batur⁶⁾らは、トルエン中、AIBNまたはジイソプロピルパーオキシドを開始剤に用い、AMAzのラジカル重合を行い、有機溶媒に可溶性ポリマーを得た。その後、無水条件下でHBrとの反応により、架橋して不溶化したポリマーを得ている。また、彼らは酸存在下において、*N*-アセチル-2-メチルアジリジンが、*N*-アルキルアジリジン類と比べ、速やかに水と反応することや、酸の存在無しに水によって開環反応が進行することを明らかにした。そして、窒素

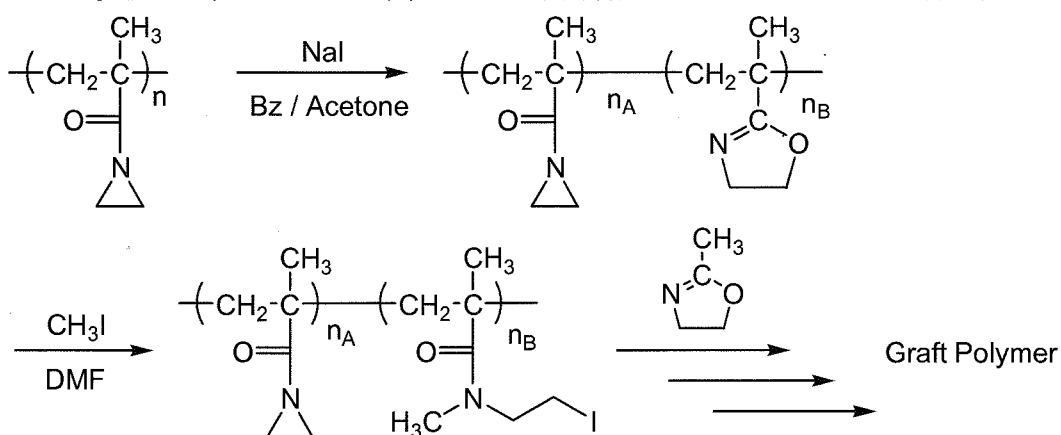
原子上のアシル基の存在が、poly(AMAz)の開環反応の進行を促進している。と述べている。



また、Woo ら⁷⁾はポリマー中に導入された *N*-アシルアジリジンとアジリジン自身との反応を試みている。彼らは、ベンゼン中、AIBN を開始剤にスチレンと AMAz のラジカル共重合を行った。その後、FeCl₃を重合の触媒として使い、アジリジンのカチオン重合を行ってグラフトポリマーを得ている。彼らもまた、アシル基の導入によって、グラフト鎖の重合の開始反応が速やかに進行すると述べている。



一方、鍵谷ら⁸⁾はヨードイオンを用いて、*N*-アシルアジリジンを含むポリマーの異性化を行っている。彼らは、ジオキサン中、AIBN を開始剤に MMAz のラジカル重合を行った。



得られたポリマーに対し、NaI 存在下、ベンゼン/アセトンの混合溶媒中で還流することで、最大 50%のアジリジン環をオキサゾリン環に変換した。さらに、このポリマー中のオキサゾリン環と CH₃I との反応の後に、メチルオキサゾリンの重合を行い、グラフトポリマーを合成している。

これまでに紹介したように、*N*-アシルアジリジン類の高い反応性を利用して、酸、アミ

ン、ヨウ化物イオンを用いた様々なポリマー反応がなされている。そこで本研究では、第2章で得られた poly(MMAz)や poly(AMAz)に対し、加熱処理および、求核種として、金属アルコキシドとの反応を試みる。金属アルコキシドとしては、具体的には、リチウムメトキシドおよび、ジエチレングリコールのナトリウム塩を用いる。2-1節で述べたが、*N*-アシルアジリジン類は、アジリジンの開環反応のみならず、カルボニル攻撃を経由したアジリジンの脱離反応を起こることが報告されている⁹⁾。リチウムメトキシドと poly(MMAz)や poly(AMAz)との反応においてアジリジン環の脱離反応が選択的に進行すれば、ポリマーはそれぞれポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリル酸メチル)へと変換されることになる。また、二官能のアルコールであるジエチレングリコールのナトリウム塩と poly(MMAz)や poly(AMAz)との反応では、架橋反応が進行することが期待される。

- (1) (a) Iwakura, Y.; Nabeya, A.; Nishiguchi, T. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **1968**, *26*, 101. (b) Goethals, E. J.; *Ring-Opening Polymerization : Volume 2 (Ivin, K. J.; Saegusa, T.; Ed.)*, Elsevier Science Publishing co., Inc., New York, 1984, 715 (Chapter 10. Cyclic Amines.)
- (2) Jones, G. D.; Langsjoen, A.; Neumann, M. M. C.; Zomlefer, J. *J. Org. Chem.* **1944**, *9*, 125.
- (3) Fanta, P. E.; Deutsch, A. S. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 72.
- (4) Iwakura, Y.; Nabeya, A. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1118.
- (5) (a) Heine, H. W.; Fetter, M. E.; Nicholson, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2202. (b) Heine, H. W.; Kenyon, W. G.; Johnson, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2202.
- (6) Batur, Y.; Samyn, C.; Smets, G. *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.* **1978**, *16*, 173.
- (7) Woo, H.G. *J. Indian Chem. Soc.* **1984**, *61*, 26.
- (8) Nishimoto, S.; Nishikawa, H.; Izukawa, T.; Haruta, Y.; Kagiya, T. *J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed.* **1983**, *21*, 195.
- (9) (a) Stamm, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 319. (b) Lin, P. Y.; Bentz, B.; Stamm, H. *J. Prakt. Chem.* **1993**, *335*, 23.

5-2 実験

5-2-1 測定機器および測定条件

- ・ Differential Scanning Calorimeter (DSC)

Seiko Instruments 製、DSC6220 を用いた。窒素気流下、サンプルを 10 °C/min で 270 °C まで昇温した後、30 °C まで急冷し、続いて 10 °C/min の条件で測定を行った。

- ・ Thermogravimetry / Differential Thermal Analysis (TG/DTA)

Seiko Instruments 製、TG/DTA6200 を用いた。窒素気流下、10 °C/min で 30 °C から 600 °C の範囲で測定を行った。

- ・ 曇点測定

日本分光の 660UV-visible Spectrophotometer で行った。波長は 500 nm に固定し、市販品((株)大和商店、最良品)の蒸留水で調整した 0.2 wt% のポリマーサンプルを用いた。昇温速度を 0.5 °C/min にして測定を行った。

5-2-2 高分子反応

- ・ メトキシリチウム

窒素雰囲気下、金属リチウム 0.11 g (15.8 mmol) をメタノール 25 mL に溶かして使用した。

- ・ ジエチレングリコールのナトリウム塩

ジエチレングリコール 4 mL (42.2 mmol) に金属 Na (1.94 g 84.3 mmol) を窒素雰囲気下で添加し、室温で 2 日間反応させた。反応は発泡を伴い進行し、ジエチレングリコールは徐々に茶色を呈した。Na は完全には消費されなかったが、Na を除いて使用した。

- ・ メトキシリチウムを用いた高分子反応

poly(AMAz) 0.25 g (モノマーユニット : 2.25 mmol) をメタノール 5 mL に溶解させ、そこにメトキシリチウム/メタノール溶液を 5 mL (メトキシリチウム : 3.2 mmol) 加えた。その後、40 °C の水浴中で 24 時間攪拌した。反応ポリマーはヘキサンに注ぐことで再沈殿を行い、引き続き凍結乾燥を行って精製した。(0.19 g, yield ~ 76%)

・ジエチレングリコールのナトリウム塩を用いた高分子反応

あらかじめ THF 4 mL に溶解させた poly(AMAz) 0.16 g (1.4 mmol of monomer units) にジエチレングリコールのナトリウム塩を 0.1 mL (ジエチレングリコール 1.1 mmol 相当) 加えた。その後、窒素雰囲気下、室温で 12 時間攪拌した。反応後、ポリマーは樹脂状になりあらゆる有機溶媒に不溶となったため、反応ポリマーの精製は行わなかった。回収されたポリマーの重量は 0.33 g であった。

・加熱による高分子反応

5-4-2 で報告する poly(AMAz)、poly(MMAz)、poly(AAzT)、poly(MAAzT) の熱による高分子反応は、窒素雰囲気下 DSC を用いて 10 分間、所定の温度にて加熱することで行った。

5-3 溶解性試験

本研究で得られたポリマーの溶解性を Table 5-3-1 にまとめた。概してどのポリマーも非極性溶媒のヘキサンには不溶であり、DMF、メタノールなどの極性溶媒には良く溶ける傾向が見られた。

・ *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類

まず、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類から得られたポリマーの溶解性を議論する。3員環構造を持つ poly(AMAz) はヘキサン、ジエチルエーテルを除く多くの溶媒に可溶であった。さらに、冷水にも可溶であり、14 °C 付近に下限臨界溶解温度(LCST)を示した。しかし、poly(AMAz)の水溶液は時間の経過とともに白濁し始め、最後には水に溶解性を示さなくなった。これは、水が触媒となり、アジリジン環の開環反応を経由した不化逆な架橋反応が進行したためと考えている。一方、4員環構造を持つアクリルアミドである poly(AAzT)は、poly(AMAz)と同様に水に溶解したが、LCST は示さなかった。これは、3員環構造を持つ poly(AMAz)と比べ、極性が高いことを示唆する。実際、poly(AAzT)は *m*-ベンゼン、トルエンといった比較的極性の低い溶媒には溶けにくく、開始剤系によっては完全に不溶となった。開始剤系による溶解性の違いは、ポリマーの立体規則性に起因していると考えられ、poly(AAzT)の場合、Na⁺系開始剤から合成されたポリマー、つまり *m* 含量の多いポリマーほど、非極性溶媒に溶解しにくい傾向が見られた。

・ *N,N*-ジアルキルメタリルアミド類

次に *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類から得られたポリマーの溶解性について述べる。3員環構造を持つ poly(MMAz)は、対応するポリ(アクリルアミド)である poly(AMAz)とは異なり、水に溶解性を示さなかった。一方で、ジエチルエーテルには完全に溶解した。これらの違いは、 α 炭素上の疎水性メチル基の影響によるものと考えられる。4員環構造を持つ poly(MAzT)はヘキサン、ベンゼン、ジエチルエーテルといった極性の低い溶媒には不溶であったのに対し、水への溶解性は良好であった。3員環を持つ poly(MMAz)と4員環を持つ poly(MAzT)では溶解性が明確に異なり、4員環構造を持つ poly(MAzT)の方が、より極性溶媒に溶け易かった。先に述べた poly(AMAz)と poly(AAzT)の溶解性にも同様の傾向が認められており、3員環構造を持つポリマーより、4員環構造を持つポリマーの方が高い極性を示した。本研究で扱った poly(MMAz)と poly(MAzT)、および poly(AMAz)と poly(AAzT)は、繰り返し単位における炭素数が同数であるにもかかわらず、溶解性に大きな差が生じていることは非常に興味深い。一方、5員環構造を持つ poly(MPy)は、ヘキサン、ジエチルエーテルを除く多くの溶媒に可溶であった。poly(MPy)の水溶液は、開始剤系の違いに依存して 26 °C、28 °C 付近に LCST を示した。このことから、4員環構造を持つ poly(MAzT)と比べ、極性が低下していることが示唆される。

・ poly(MPyr)、poly(α -MMP)

poly(MPyr)は極性の低い溶媒であるヘキサン、ジエチルエーテルの他に、極性の高い溶媒である水やアルコールには不溶であり、同じく 5 員環構造を持つ poly(MPy)とは溶解性が大きく異なった。ピロール環の芳香族性が溶解性に大きく影響していると考えられる。poly(α -MMP)は、開始剤系に関らず、水を含めた極性溶媒に対して非常に良い溶解性を示した。分子量や分子量分布を無視して議論すれば、開始剤系によって溶解性に差が認められており、立体規則性が異なるポリマーが得られている可能性が高い。

・ ブロック共重合体

MMAz と MAzt から得られたブロック共重合体は、ジエチルエーテルに不溶となる一方、水に可溶となり、両方のホモポリマーの溶解性が反映されている。特に注目したい部分としては、ポリマーの水溶液が約 26 °C に曇点を示した点である。poly(MMAz) と poly(MAzt) のホモポリマーはそれぞれ、完全に非水溶性、完全に水溶性のポリマーであり、どちらも非感温性のポリマーである。このような非感温性のポリマー同士のブロック共重合体から感温性のポリマーが得られた例は、非常に珍しく興味深い性質だといえる。一方、MAzt と HIC から得られたブロック共重合体は、poly(HIC)の性質が色濃く出ており、多くの極性溶媒に不溶であるのに対し、極性の低いヘキサンに可溶であった。水溶性の poly(MAzt)セグメントの比率が多く含有されているブロック共重合体においても、溶解性には特に変化がなく、poly(HIC)の影響力の大きさが伺える。

Table 5-3-1. Solubility of Polymers

Polymer	Initiator	Solvent														
		<i>n</i> -hexane	benzene	toluene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Et ₂ O	THF	1,4-dioxane	AcOEt	acetone	DMSO	DMF	EtOH	MeOH	water
poly(AMAz)	Li ⁺ /LiCl	I	S	S	S	S	Sw	S	S	S	S	S	S	S	S	S (T _c = 14 °C)
poly(AAzt)	(a)	I	S	S	S	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	Na ⁺	I	I	S	S	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	Na ⁺ /Et ₂ Zn	I	Sw	S	S	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
poly(MMAz)	Li ⁺ /LiCl	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I
poly(MAzt)	Li ⁺ /LiCl	I	I	S	S	S	I	S	I	S	S	S	S	S	S	S
	K ⁺ /Et ₂ Zn	I	I	S	S	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S
poly(MPy)	Li ⁺ /LiCl	I	S	S	S	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S (T _c = 26 °C)
	K ⁺ /Et ₂ Zn	I	S	S	S	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S	S (T _c = 28 °C)
poly(MIPyr)	K ⁺	I	S	S	S	S	I	S	S	S	S	S	I	I	I	I
poly(α-MMP)	Li ⁺	I	Sw	Sw	S	S	I	Sw	S	I	Sw	S	S	S	S	S
	Li ⁺ /LiCl	I	Sw	Sw	S	S	I	Sw	Sw	Sw	Sw	S	S	S	S	S
	K ⁺	I	S	Sw	S	S	I	S	Sw	Sw	Sw	S	S	S	S	S
	K ⁺ /Et ₂ Zn	I	Sw	Sw	S	S	I	S	Sw	Sw	Sw	S	S	S	S	S
poly(MMAz)- <i>b</i> -poly(MAzt)	Li ⁺ /LiCl	I	S	S	S	Sw	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S (T _c = 26 °C)
poly(MAzt)- <i>b</i> -poly(HIC)	poly(HIC)	S	S	S	S	S	S	Sw	I	I	S	S	I	I	I	I
	poly(HIC)	S	S	S	S	S	S	I	I	I	I	I	I	I	I	I

S: Soluble. Sw: Swelling. I: Insoluble.

T_c: Cloud point in water.

(a) Including Li⁺, Li⁺/Et₂Zn, K⁺, K⁺/Et₂Zn.

5-4 DSC、TG/DTAによる熱特性解析

5-4-1 各種ポリマーの熱特性解析

ここでは、本研究で得られたポリマーのガラス転移温度(T_g)および、熱重量分析による10%重量減少温度(T_{10})の測定結果を Table 5-4-1 に示す。比較のため、アニオン重合によって得られたポリ(*N,N*-ジエチルアクリルアミド) (poly(DEA))¹⁾、およびポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (poly(NIPAM))²⁾の T_g も併せて載せた。

・ poly(AMAz)および、poly(AAzT)

まず、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類に関して述べていく。本研究で得られた *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類である AMAz や AAzt のポリマーはガラス転移温度をそれぞれ 54 °C、107-114 °C に示した。AMAz と AAzt は繰り返し単位の組成は同じであり、3員環構造をとるか、4員環構造をとるかの違いによってガラス転移温度が大きく変化している点は興味深い。また、poly(AAzT)は、わずかではあるが、立体規則性の変化によってガラス転移温度に違いが現れた。本研究室の小林¹⁾によって報告された poly(DEA)や伊藤²⁾によって報告された poly(NIPAM)に関しても、ガラス転移温度が立体規則性によって変化する様子が観察されており、概してシンジオタクチシティーが高いポリマー程、高いガラス転移温度を示す傾向が見られている。大きく分子構造の異なる PMMA においても同様の傾向があり、非常に興味深い。本研究で得られた poly(AAzT)に関しても、poly(DEA)や poly(NIPAM)と同様の傾向が見られ、poly(AAzT)は K^+/Et_2Zn ($T_g = 114$ °C) から合成された *r* 含量が多いポリマーの方が、 Na^+/Et_2Zn ($T_g = 107$ °C) から合成された *r* 含量が少ないポリマーよりわずかではあるが、高温にガラス転移温度を示した。また、10%重量減少温度は poly(AMAz)、poly(AAzT)でそれぞれ 367 °C、352 °C を示し、大きな差は見当たらなかった。

・ poly(MMAz)および、poly(MAzT)

次に、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類に注目する。3員環構造を持つ poly(MMAz)のガラス転移温度は 98 °C であり、4員環構造を持つ poly(MAzT)のガラス転移温度(136-168 °C)より低かった。先に述べた poly(AMAz)、poly(AAzT)に関しても4員環構造を持つ poly(AAzT)の方が、高いガラス転移温度を示しており、化学組成が同じであっても3員環構造より4員環構造を持つポリマーの方が高いガラス転移温度を示す傾向がある。*N,N*-ジアルキルアクリルアミド類と *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の違いに着目すると、poly(AMAz)、poly(AAzT)より、それぞれに対応するメタクリルアミド類である poly(MMAz)、poly(MAzT)の方が高いガラス転移温度を有していた。これは、 α 炭素上のメチル基の有無による違いであると考えられる。また、poly(MAzT)に関しては、立体規則性の変化に依存してガラス転移温度が大きく変化する様子が見て取れ、アイソタクチシティー

が減少し、ヘテロタクチシチーまたは、シンジオタクチシチーが増加するにつれガラス転移温度は高くなった。この傾向は、先に述べた、poly(AAzt)、poly(DEA)、poly(NIPAM)と非常に良く似ている。熱分解の指標となると考えられる 10%重量減少温度は、poly(MMAz)、poly(MAzt)でそれぞれ、352 °C、326-329 °Cであり、対応する *N,N*-ジアルキルアクリルアミド類である poly(AMAz)、poly(AAzt)より 15-25 °C低い温度で分解が始まることが明らかとなった。

・ poly(MPy)、poly(α -MMP)

5員環構造を持つ poly(MPy)はガラス転移温度を 178-181 °Cに、また、10%重量減少温度を 328 °Cに示した。ガラス転移温度は、同じく *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類である poly(MMAz)や poly(MAzt)より高く、炭素数が増加したことによるものと考えられる。一方、poly(α -MMP)は 158 °Cにガラス転移温度を示し、10%重量減少温度は 328 °Cであった。ラジカル重合から合成された poly(α -MMP)は 330 °C付近から熱分解が始まることが上田らによって報告されており³⁾、本研究で得られた 10%重量減少温度とよく一致している。また、同じくラジカル重合によって合成された poly(α -MMP)は 110 °Cにガラス転移温度を示すことが Davis らによって報告されており、⁴⁾本研究で観察されたガラス転移温度 (158 °C)とは明らかな差がある。現時点では、これは、生成ポリマーの立体規則性の違いによるものだと考えている。

- (1) 小林 元康 *N,N*-ジアルキルアクリルアミドの立体規則性アニオン重合,平成 11 年度 学位論文(東京工業大学).
- (2) Ito, M.; Ishizone, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4832.
- (3) Ueda, M.; Takahashi, M.; Suzuki, T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, *20*, 1139.
- (4) Iskander, G. M; Ovenell, T. R.; Davis, T. P *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3123.

Table 5-4-1. Glass transition temperature of polymers

run	monomer	initiator	$M_n \times 10^{-3a)}$	$M_w/M_n^b)$	T_g	$T_{10}^d)$	Tacticity(%)
TS-136	AMAZ	Li ⁺ /LiCl	15	1.12	54	367	
JK-18	AAzt	Na ⁺ /Et ₂ Zn	8.1	1.23	107	-	<i>m:r</i> (94:6)
JK-14	AAzt	K ⁺ /Et ₂ Zn	7.0	1.08	114	352	<i>m:r</i> (67:33)
TS-137	MMAZ	Li ⁺ /LiCl	13	1.06 ^{c)}	98	352	
TS-51	MAzt	Li ⁺ /LiCl	19	1.05	136	329	<i>mm:mr:rr</i> (72:23:5)
TS-95	MAzt	Na ⁺	18	1.12	142	326	<i>mm:mr:rr</i> (52:42:6)
TS-52	MAzt	K ⁺ /Et ₂ Zn	19	1.07	168	327	<i>mm:mr:rr</i> (13:62:25)
TS-64	MPy	Li ⁺ /LiCl	8.1	1.28 ^{c)}	181	-	
TS-65	MPy	K ⁺ /Et ₂ Zn	7.7	1.14 ^{c)}	178	358	
Kei-01	α -MMP	K ⁺ /Et ₂ Zn	7.8	1.09	158	328	
MO15 ^{e)}	DEA	Li ⁺ /LiCl	11	3.00 ^{f)}	65-70		<i>mm:mr:rr</i> (78:17:5)
MO35 ^{e)}	DEA	K ⁺ /Et ₂ Zn	8.7	1.10 ^{f)}	62-65		<i>mm:mr:rr</i> (4:92:4)
MO22 ^{e)}	DEA	Li ⁺ /Et ₂ Zn	13	1.74 ^{f)}	101-107		<i>mm:mr:rr</i> (10:15:75)
MI-89 ^{g)}	NIPAM ^{h)}	Li ⁺ /LiCl	11	1.20	117		<i>m:r</i> (85:15)
MI-04 ^{g)}	NIPAM ^{h)}	K ⁺ /Et ₂ Zn	13	1.09	129		<i>m:r</i> (50:50)
MI-19 ^{g)}	NIPAM ^{h)}	Li ⁺ /Et ₂ Zn	13	1.12	148		<i>m:r</i> (17:83)

a) M_n (osbd) was obtained by end group analysis using ¹H NMR.

b) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in DMF containing 0.01M LiBr.

c) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using polystyrene standards in THF solution.

d) 10 % weight loss temperature estimated by TG analysis.

e) 小林 元康 *N,N*-ジアルキルアクリルアミドの立体規則性アオン重合, 平成11年度学位論文(東京工業大学).

f) M_w/M_n was obtained by GPC calibration using PMMA standards in THF solution.

g) Ito, M.; Ishizone, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4832.

h) *N*-isopropylacrylamide.

5-4-2 ポリ(*N*(メタ)アクリロイル-2-メチルアジリジン)の熱特性

まず始めに、DMPLi/LiCl の開始剤系から得られた一次構造の明確なポリ(*N*(メタ)アクリロイル-2-メチルアジリジン)を用いて DSC 測定を行ったところ、poly(MMAz)、poly(AMAz)でそれぞれ 98 °C、54 °C にガラス転移温度(T_g)を有することが分った。poly(MMAz)の方が poly(AMAz)より高い T_g を示しているが、これは α -炭素上のメチル基に起因していると考えられる。

次に窒素雰囲気下で熱重量分析(TG/DTA)を行った。Figure 5-4-1 に poly(MMAz)、poly(AMAz)の TG/DTA 曲線を示す。DTA 測定から、100-200 °C の重量減少の無い範囲で、poly(MMAz)、poly(AMAz)ともに激しい発熱が観察された。さらに温度を上げると、poly(MMAz)は 270 °C 付近、poly(AMAz)では 310 °C 付近から重量減少が始まるのが TG 曲線から見て取れる。10%重量減少温度 T_{10} は poly(MMAz)、poly(AMAz)でそれぞれ 352 °C、367 °C であった。

DTA で、100-200 °C の範囲に観察された重量減少を伴わない発熱は、ひずみの大きなアジリジン環の開環反応に起因すると考えられる。そこで、poly(MMAz)、poly(AMAz)を窒素雰囲気下、所定の温度(100、150 °C)にて 10 分間加熱し、熱処理前後のポリマーの IR 測定、溶解性試験を行った。150 °C で熱処理を行った poly(MMAz)の IR スペクトルを Figure 5-4-2 に、同じく poly(AMAz)の IR スペクトルを Figure 5-4-3 に示す。熱処理後、poly(MMAz)および poly(AMAz)は、白色の粉末から樹脂状の固形物へと変化していた。熱処理前後で IR スペクトルは大きく変化しており、poly(MMAz)の IR(Figure 5-4-2)からは、アミドのカルボニルの吸収が 1668 cm^{-1} から 1652 cm^{-1} にシフトし、アジリジン環の C-N 伸縮振動に起因する 1304 cm^{-1} の吸収がほぼ完全に消失していることが観察された。poly(AMAz)の IR(Figure 5-4-3)からも同様に、1684 cm^{-1} のアミドのカルボニルの吸収が、1661 cm^{-1} にシフトしており、アジリジンの吸収は消失していることが分った。さらに、熱処理後の poly(MMAz)、poly(AMAz)はあらゆる有機溶媒に不溶となっていた。TG/DTA、IR スペクトル、溶解性の結果を踏まえると、150 °C で 10 分間熱処理することで、アジリジン環の開環反応が起こり、分子内、および分子間で架橋反応が進行したことが示唆される。これは、poly(MMAz)、poly(AMAz)が熱硬化性樹脂として用いることができる可能性を示している。次に poly(MMAz)、poly(AMAz)を 100 °C で 10 分間熱処理した。poly(MMAz)は 100 °C での熱処理前後で IR、溶解性に変化は無く、白い粉末のままであった。これに対し、poly(AMAz)では、 T_g (54 °C)以上に加熱したこともあり、熱処理後は樹脂状となっていた。有機溶媒に対し溶解せず、膨潤したことから、架橋反応が部分的に進行したことが示唆された。ここで、再び DTA 曲線に立ち返ると、アジリジン環の開環反応に起因すると考えられる発熱は明らかに poly(AMAz)の方が poly(MMAz)よりも低温で始まっていることがわかる。これらのことから、poly(AMAz)の方が poly(MMAz)よりも低温で架橋が進行することが示された。その理由として、現在のところ、 T_g の違いによるものだと考えている。

一方、特に特に熱を加えなくても poly(MMAz)、poly(AMAz)は開環反応が進行することも明らかとなった。ポリマーの合成後、時間の経過と共に有機溶媒に対する溶解性が低下していき、最終的に 1-2 年後には有機溶媒に不溶となることが確認されている。不溶化したポリマーの IR スペクトルは、熱処理したポリマーの IR スペクトルとほぼ完全に一致していた。合成後、時間の経過したポリマーサンプルの GPC 測定を行ったところ、poly(MMAz)で合成後 3 ヶ月あたりから、poly(AMAz)で合成後 2 週間あたりから高分子量側に肩が見られ始めており、その後、時間の経過と共に高分子量側のピークが大きくなっていく様子が観察された。従って poly(MMAz)、poly(AMAz)は合成後、解析を迅速に行う必要があり、取り扱いには注意が必要である。

最後に、4 員環構造を持つ poly(MAzt)、poly(AAzt)に対しても、同じく熱処理を試みた。250 °Cで 10 分間加熱したものの、熱処理前後で IR スペクトル、溶解性には全く変化が見られず、アゼチジン環の開環反応は確認されなかった。

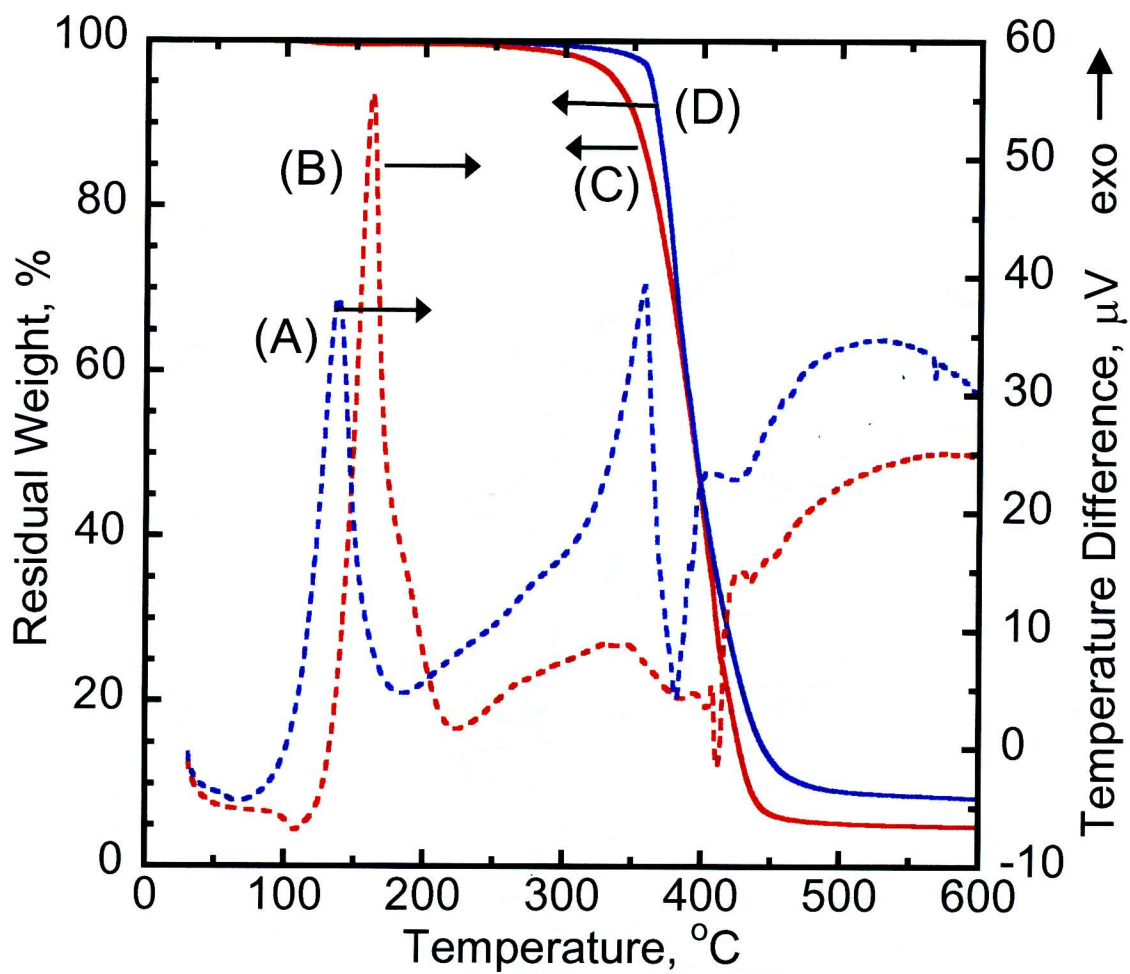


Figure 5-4-1. TG/DTA curves of poly(MMAz) and poly(AMAz) at heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

- (A) DTA curve of poly(AMAz).
- (B) DTA curve of poly(MMAz).
- (C) TG curve of poly(MMAz).
- (D) TG curve of poly(AMAz).

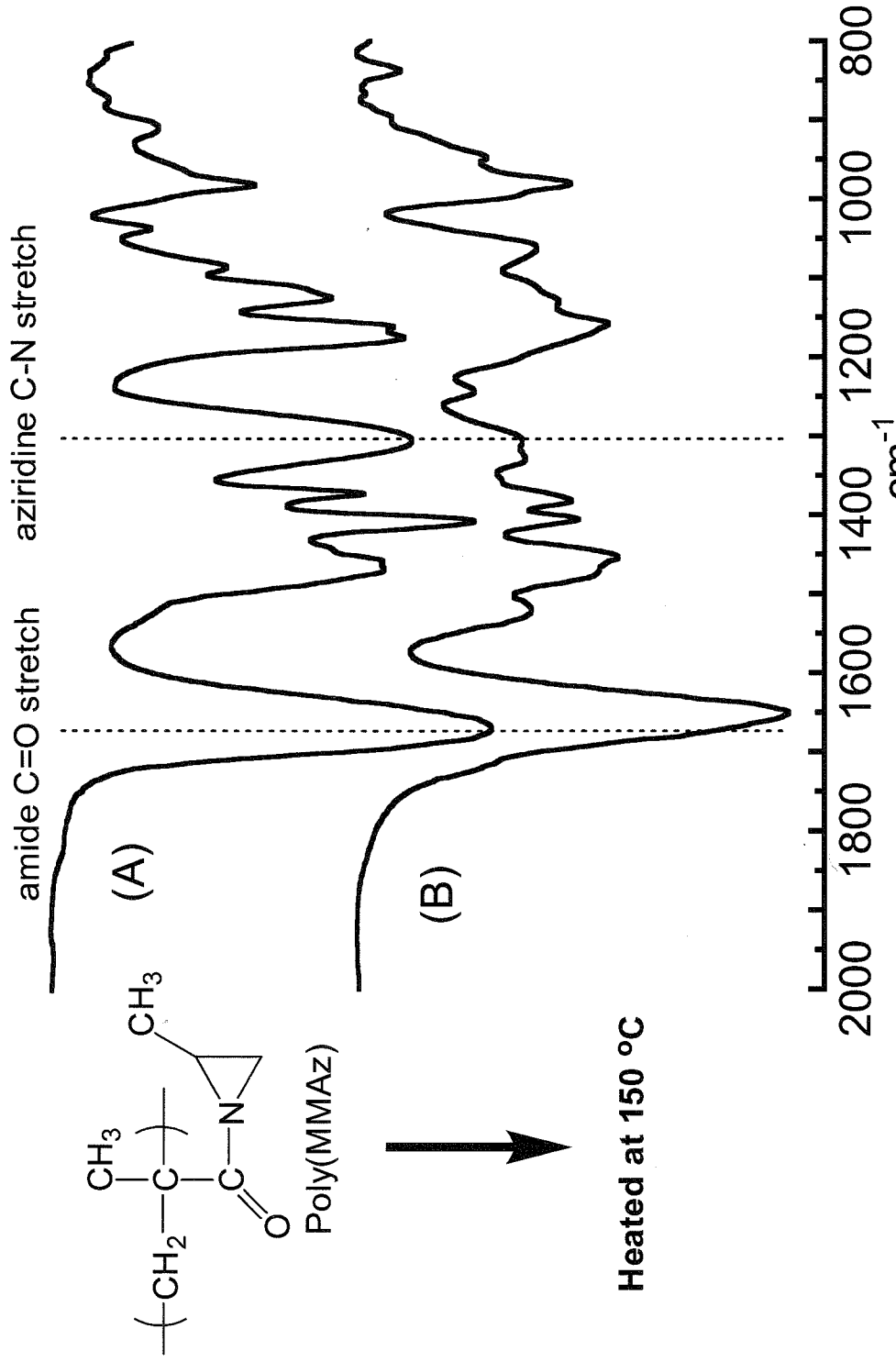


Figure 5-4-2. IR spectra of poly(MMAz) before (A) and after thermal treatment at 150 °C for 10 min (B).

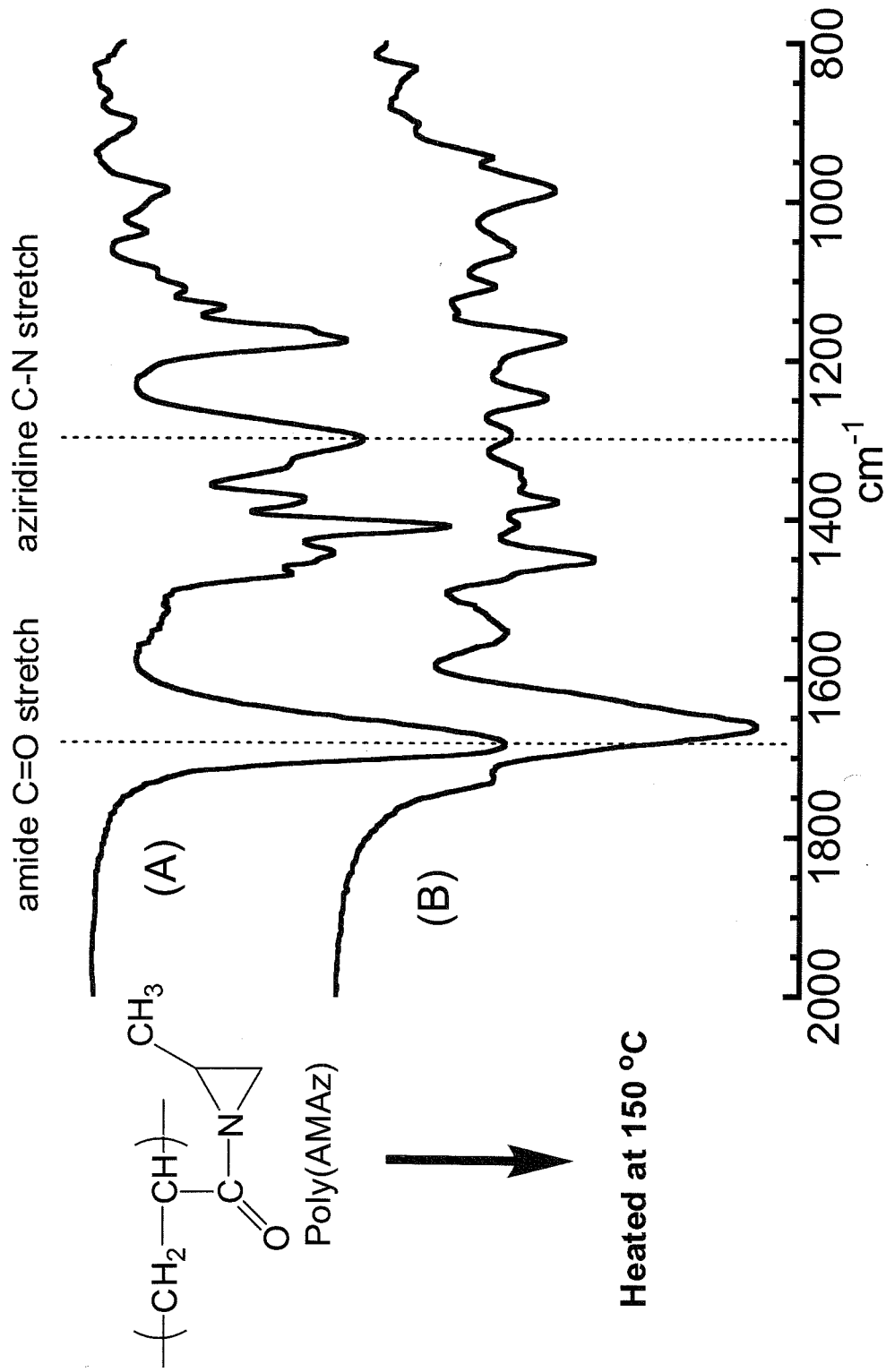


Figure 5-4-3. IR spectra of poly(AMAZ) before (A) and after thermal treatment at 150 °C for 10 min (B).

5-5 高分子反応

前節では poly(MMAz)と poly(AMAz)の熱に対する反応性を明らかにした。ここでは、代表的な求核試薬である金属アルコキシドとの反応性を検討する。

- ・ポリ(*N*-アクリロイル-2-メチルアジリジン)(poly(AMAz))とリチウムメトキシド(MeOLi)との反応

poly(AMAz)のメタノール溶液に、あらかじめ調製しておいた約 1.5 当量の MeOLi を加え、40 °Cで 24 時間反応させた。その後、ポリマー溶液を大量のヘキサンに注ぐことで再沈殿操作を行い、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行うことでポリマーを精製した。なお、得られたポリマーは定量的に回収された。また、有機溶媒に可溶であることからアジリジン環同士での分子間の架橋反応などは進行していないことが示唆された。

¹H NMR、¹³C NMR、IR、スペクトルをそれぞれ Figure 5-5-1、5-5-2、5-5-3 に示す。反応後のポリマーの ¹H NMR、¹³C NMR は、反応前の poly(AMAz)とは完全に異なるシグナルパターンを示しており、ポリ(アクリル酸メチル)のシグナルとほぼ完全に一致していた。また、IR スペクトルからはアミドのカルボニルの 1684 cm⁻¹の吸収、およびアジリジン環に起因する 1299 cm⁻¹の吸収が完全に消失していた。また、エステル結合のカルボニルに起因する吸収が 1731 cm⁻¹に新たに現れた。これらのスペクトルの結果から、poly(AMAz)と MeOLi との反応では、ほぼ選択的にメトキシドがポリマー鎖中のカルボニル基を攻撃し、アジリジン環の脱離が生じ、ポリ(アクリル酸メチル)を与えることが明らかとなった。一方、反応後のポリマーの元素分析から、窒素原子が 0.38%検出されていることや(poly(AMAz) : N(obsd.), 11.76%)、反応後のポリマーの GPC カーブには高分子量側に新たなピークが現れていることから(Figure 5-5-4)、わずかではあるが副反応も起きていると考えられる。副反応としては、ポリマー鎖中のアジリジン環が開環し、それに伴いポリマー同士のカップリングが起きていると推定している。

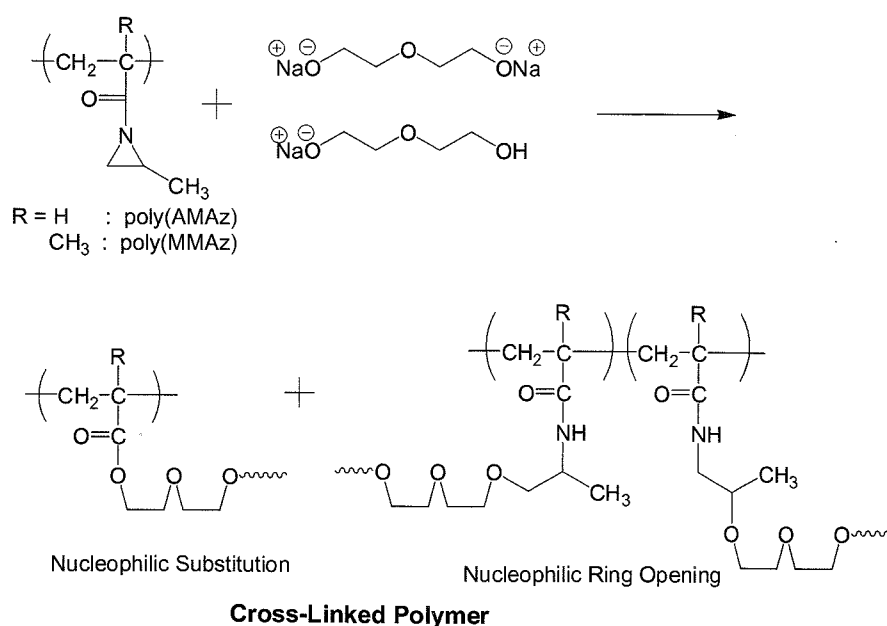
- ・ポリ(*N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン)(poly(MMAz))とリチウムメトキシド(MeOLi)との反応

実験操作は上記した poly(AMAz)を用いた例同様であり、反応後は有機溶媒に可溶性ポリマーが定量的に回収された。¹H NMR、¹³C NMR、IR スペクトルをそれぞれ Figure 5-5-5、5-5-6、5-5-7 に示す。

反応後のポリマーの ¹H NMR、¹³C NMR からは、反応前の poly(MMAz)とは全く異なり、非常に複雑なシグナルが得られた。¹H NMR では 3-4 ppm 付近に現れた新たな強いシグナ

ルが特徴的である。 ^{13}C NMR からは、poly(MMAz)のカルボニル基に起因する 189 ppm のシグナルが完全に消失し、反応後には 173-179 ppm に二つに分裂したシグナルが観察された。このカルボニル基の大きな変化から、反応後のポリマー中にはアジリジン環がほとんど存在せず、別の化学構造をもつポリマーとなっていることが分る。反応後のポリマーの IR 測定を行ったところ、アジリジン環に起因する吸収はほぼ完全に消失していた。また、poly(MMAz)では 1668 cm^{-1} に示していたカルボニルの吸収が、反応後のポリマーでは 1719 cm^{-1} 、 1666 cm^{-1} に 2 種類観察された。この 2 種類の吸収はアミド結合、およびエステル結合のカルボニルに起因すると考えられる。以上の ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR スペクトルの結果から、poly(MMAz)と MeOLi との反応ではアジリジン環の脱離と開環反応が併発していることが示唆された。また、元素分析では、反応後のポリマーにも多くの窒素原子が残存していた。窒素原子の分率から、約 55%がアジリジン環の開環反応であり、約 45%がポリ(メタクリル酸メチル)ユニットへの変換であることが推定できる。一方、反応後のポリマーの GPC カーブでは(Figure 5-5-4)、高分子量側にわずかに肩が見られており、アジリジン環の開環反応に伴ってポリマー同士のカップリングも起こっていることが示唆される。

・ poy(AMAz)および poly(MMAz)とジエチレングリコールのナトリウム塩との反応



poy(AMAz)および poly(MMAz)の THF 溶液に、あらかじめ調整したジエチレングリコールのナトリウム塩を窒素雰囲気下で加え、室温で 12 時間攪拌した。反応後、ポリマーは樹脂状になっており、あらゆる有機溶媒に不溶となった。不溶物の IR 測定からは、アジリジン環に起因する吸収がほぼ消失していることが示されており、アジリジン環の開環反応または置換反応による架橋反応が進行したと考えられる。

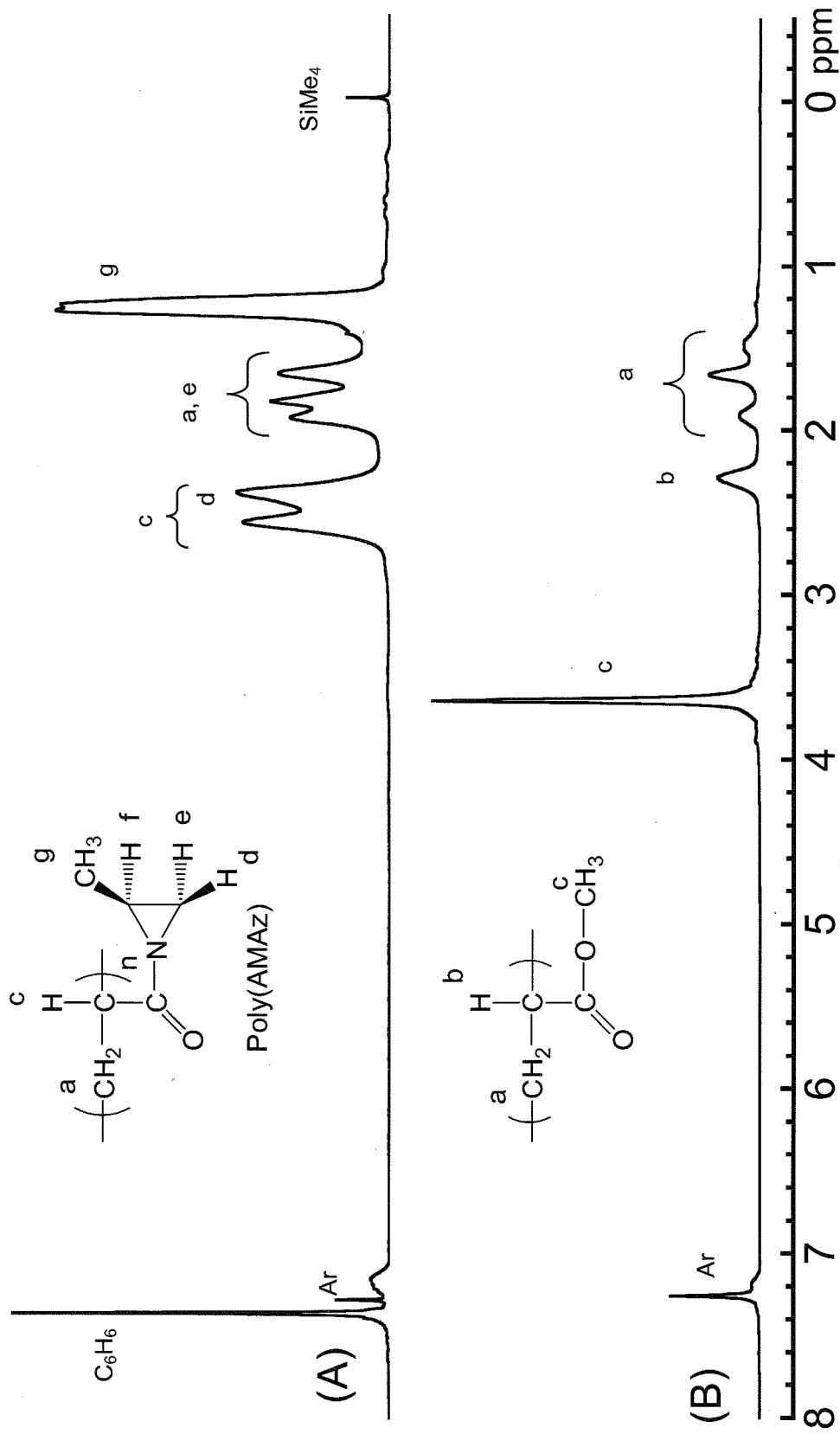


Figure 5-5-1. ^1H NMR Spectra of Poly(AMAZ) (A) and Poly(AMAZ) after Solvolysis (B).

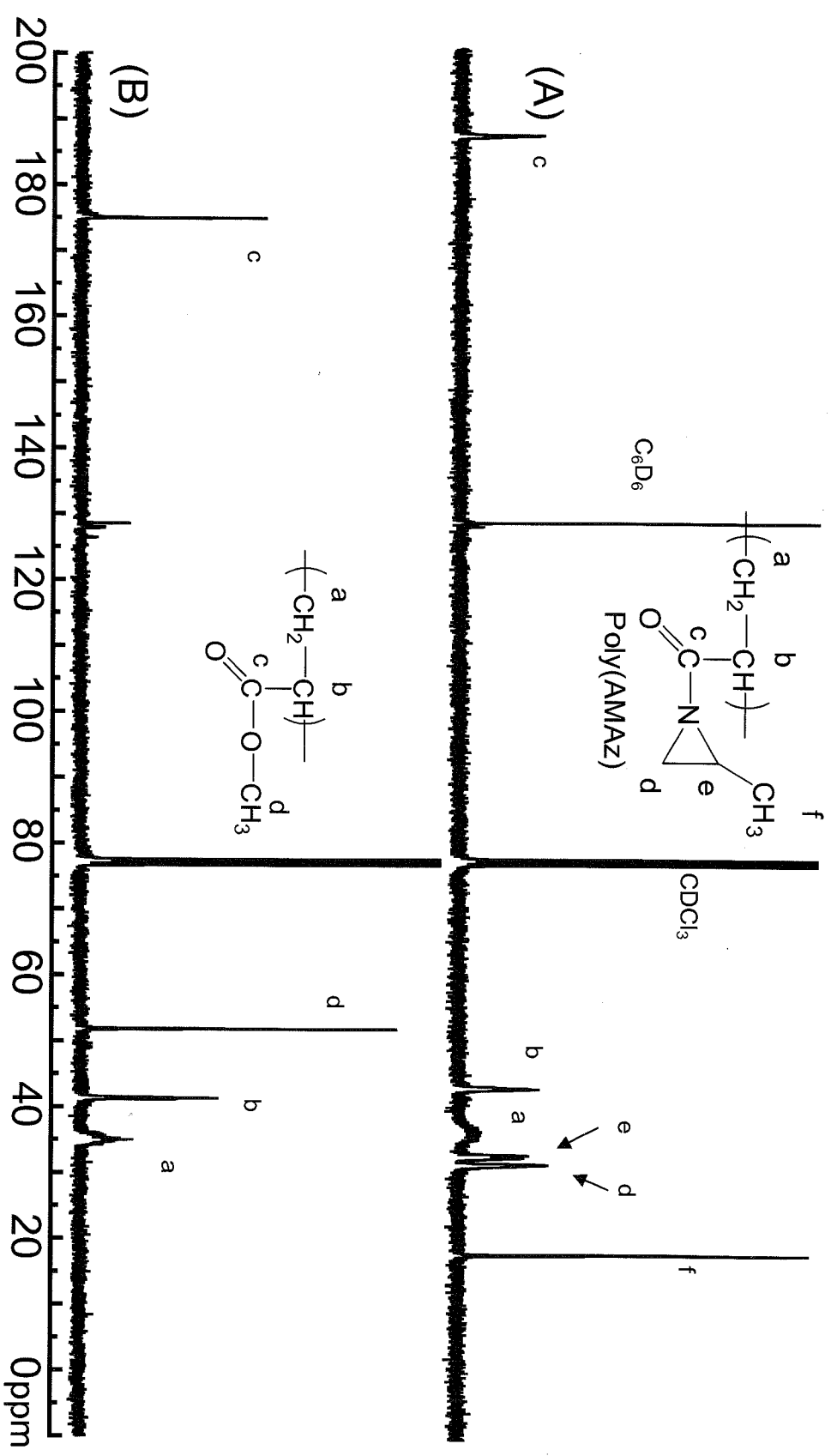


Figure 5-5-2. ^{13}C NMR Spectra of Poly(AMAZ) (A) and Poly(AMAZ) after Solvolysis (B).

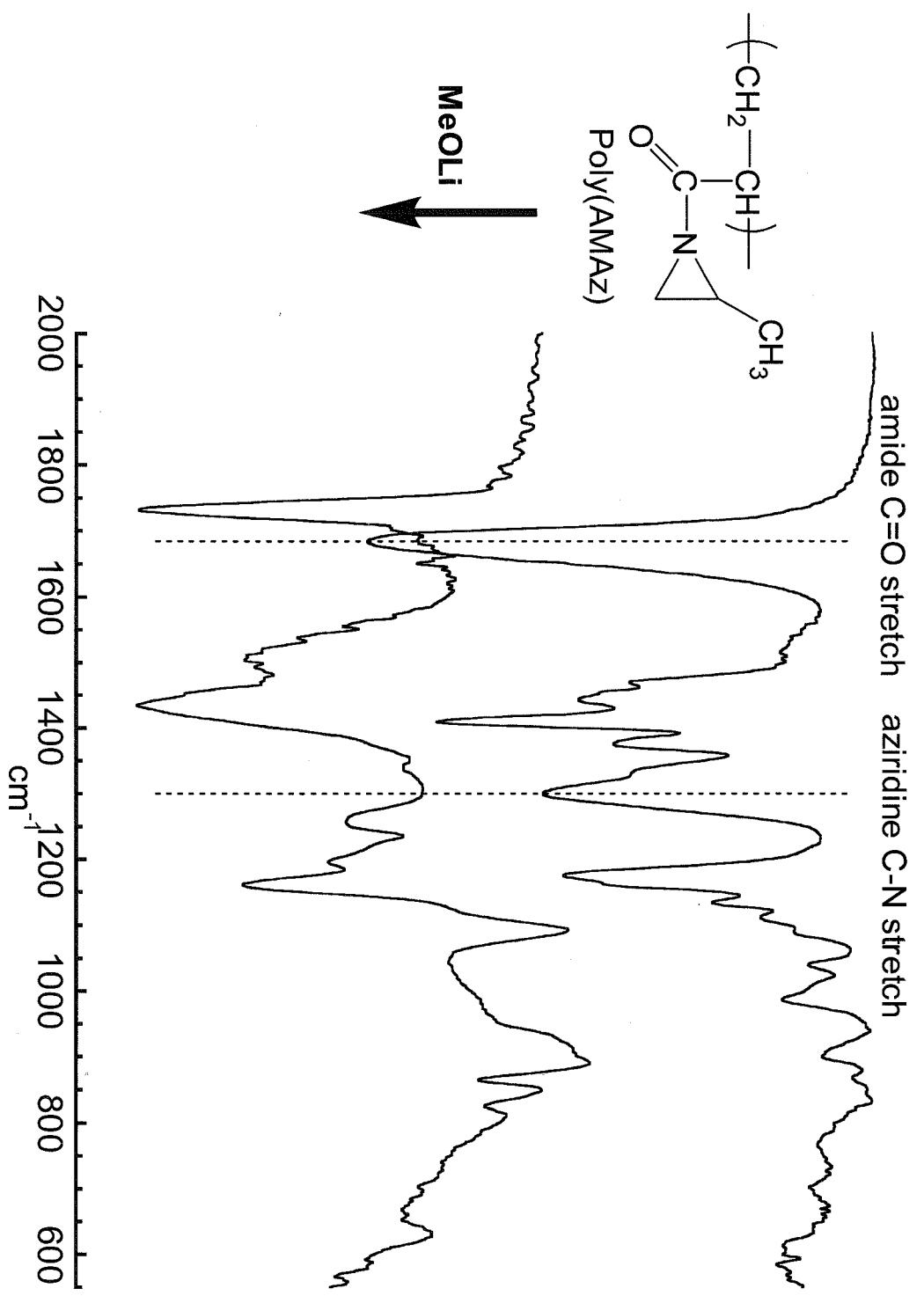


Figure 5-5-3. IR Spectra of Poly(AMAZ) and Poly(AMAZ) after Solvolysis.

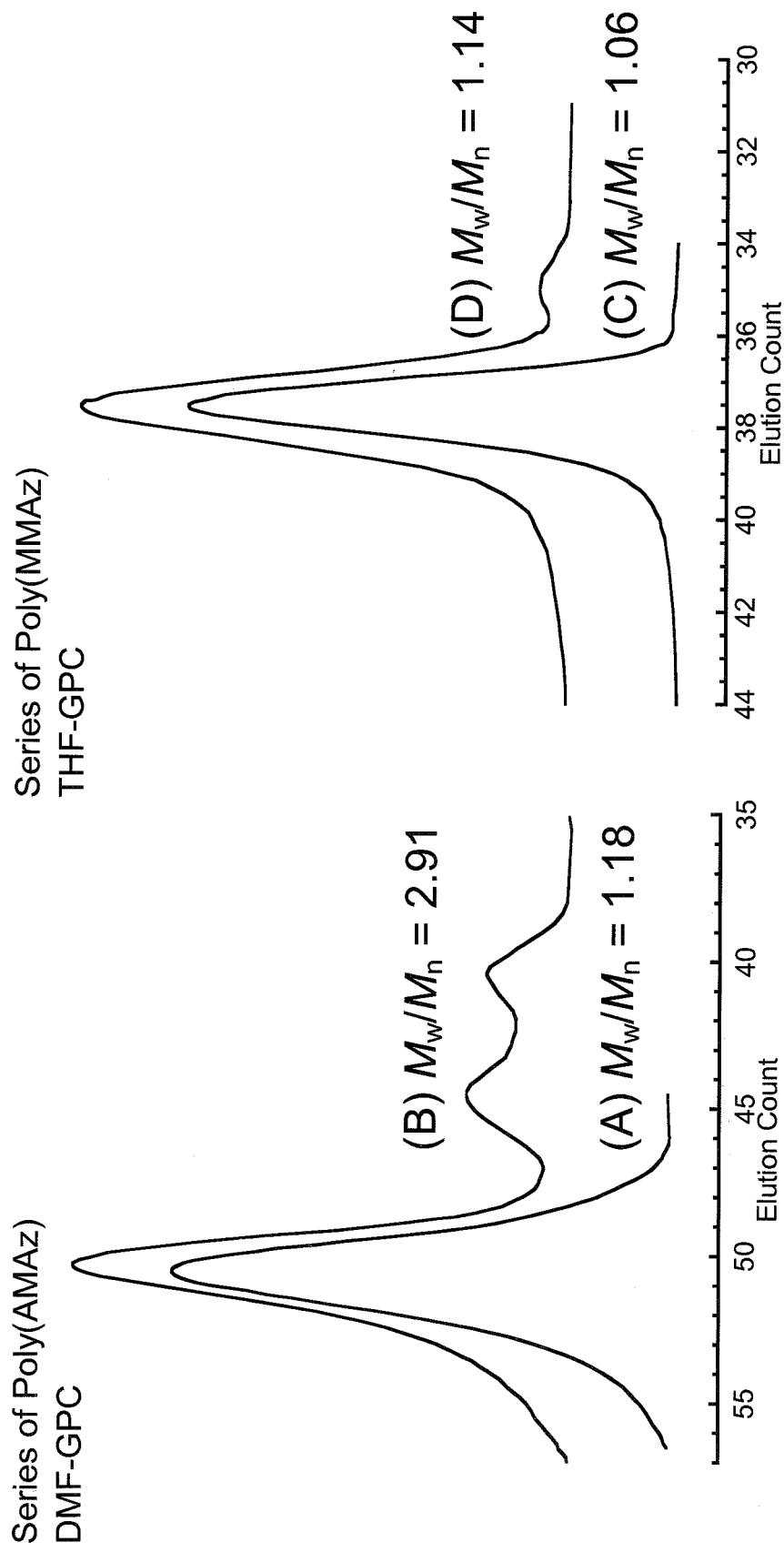


Figure 5-5-4. GPC curves of Polymers.

(A) Poly(AMAZ).

(B) Poly(AMAZ) after Solvolysis.

(C) Poly(MMAZ).

(D) Poly(MMAZ) after Solvolysis.

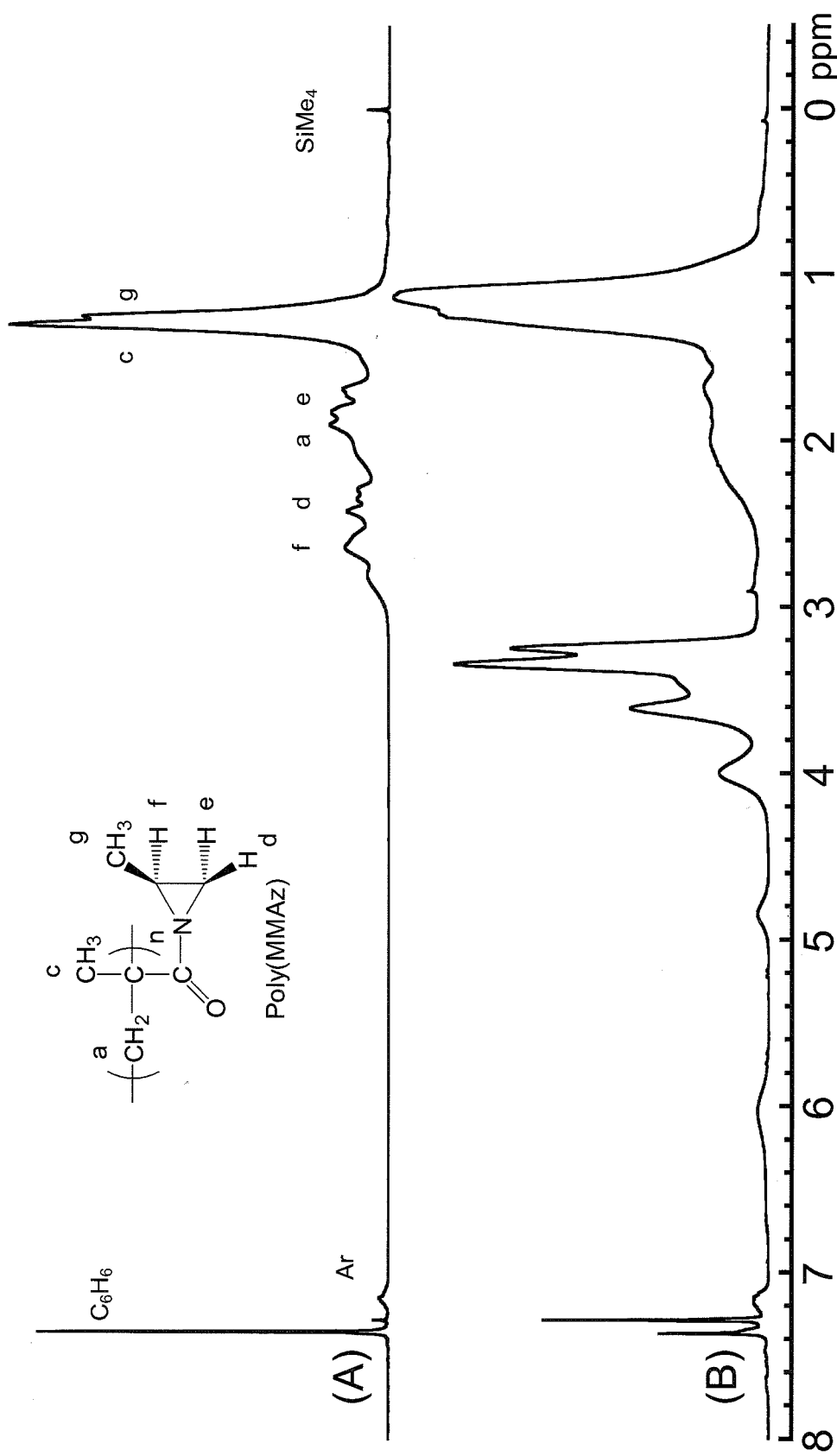


Figure 5-5-5. ^1H NMR Spectra of Poly(MMAz) (A) and Poly(MMAz) after Solvolysis (B).

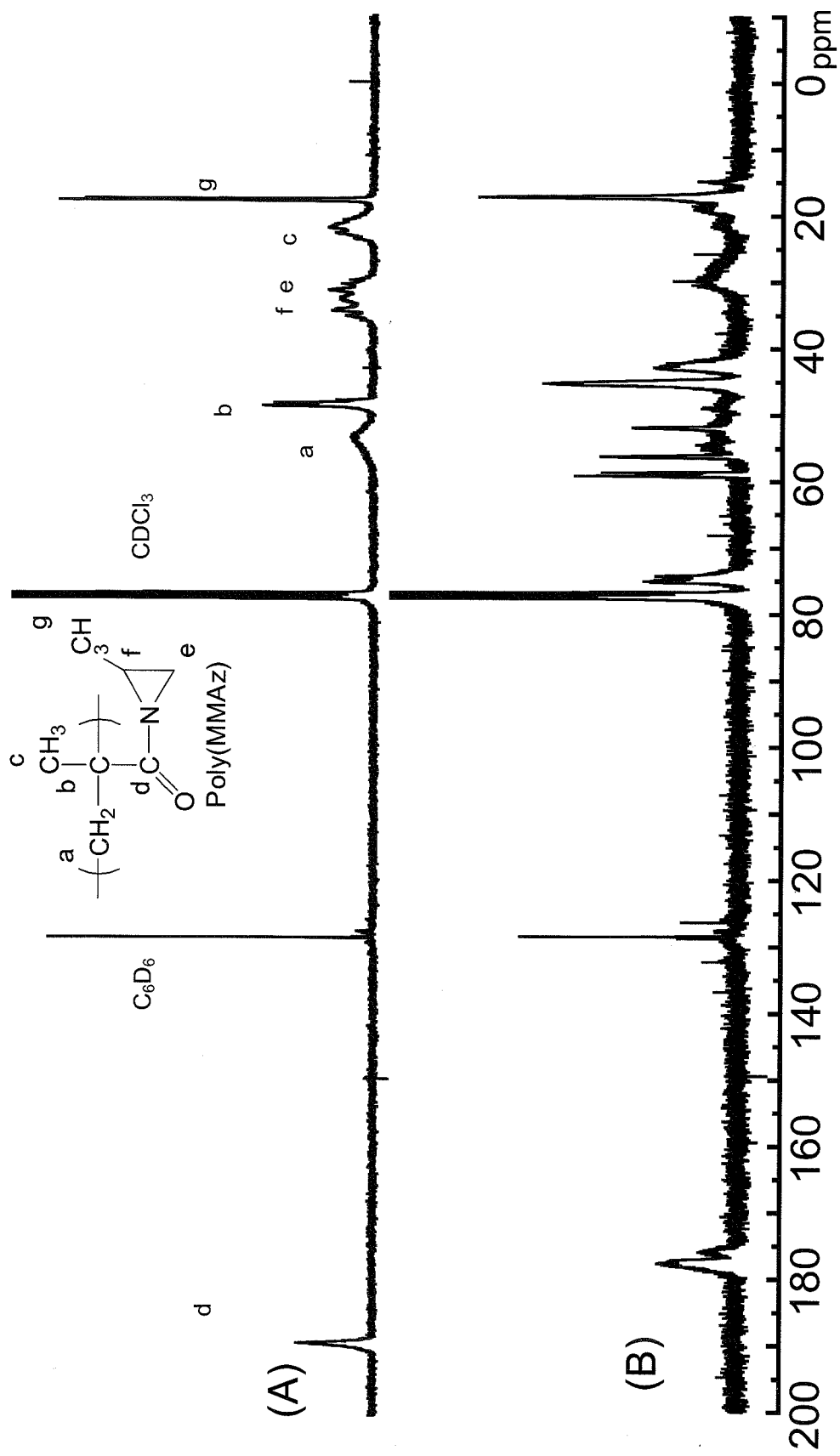


Figure 5-5-6. ^{13}C NMR Spectra of Poly(MMAz) (A) and Poly(MMAz) after Solvolysis (B).

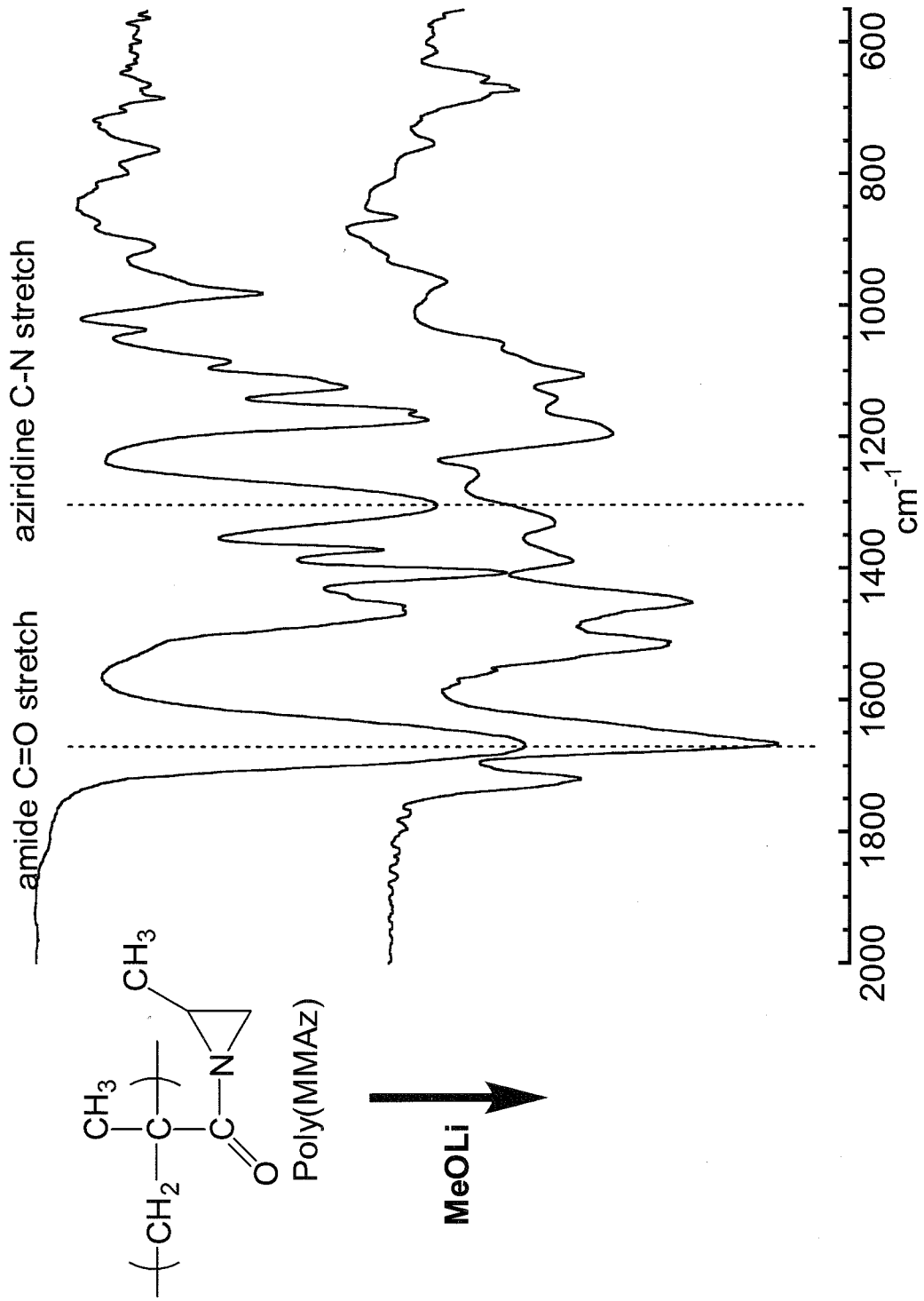


Figure 5-5-7. IR Spectra of Poly(MMAZ) and Poly(MMAZ) after Solvolysis.

第 6 章

総括

第 6 章

「総括」

本研究では、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類と対応するアクリルアミド類の間に存在する大きな重合性の違いを解明することを目的とし、多岐にわたる *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類を合成し、その重合性を実験的に確認した。それと共に、NMR や IR などの分光測定、および計算機化学を用いた重合性についての理論的な議論を行った。

第 1 章「序論」では、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合挙動に関して論じた。一般に、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類は、極性モノマー類に位置づけられるものの、重合性を示さないことを紹介した。その *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の中でも *N*-メタクリロイルアジリジンのみが特異的に重合性を示すという報告を基に、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類に重合性を付与する分子設計に関する指針を独自に提案した。さらに、この指針に沿って、多岐にわたる *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類を分子設計し、それらを紹介した。

第 2 章「*N*(メタ)アクリロイル-2-メチルアジリジンの重合」では、3 員環構造を持つ、*N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジン(MMAz)、および *N*-アクリロイル-2-メチルアジリジン(AMAz)のアニオン重合、およびラジカル重合を行い、それらの重合性を検討するとともに、一次構造の明確なポリマーを合成することを目的とした。

MMAz は一般的に重合性を示さないと認識されている *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の 1 つであるが、アニオン重合、ラジカル重合によってビニル重合が選択的に進行することが確認された。K⁺系の開始剤を用いて MMAz のアニオン重合を行ったところ、定量的にポリマーが得られたものの、分子量分布は広がった。一方、Li⁺系開始剤に LiCl を添加して THF 中、-78、-40、0 °C において重合を行った場合、生成ポリマーの分子量は設計通りであり、分子量分布は非常に狭く ($M_w/M_n < 1.1$) なることを見出した。さらに、同様の開始剤系を用いて、-40 °C にてポスト重合を行った結果、MMAz はこの条件下において、安定なリビングポリマーを生成することが明らかになった。また、Li⁺/LiCl を開始剤系に用いて -40、-50、-55、-60 °C における MMAz の重合速度定数を実験から算出した。得られた重合速度定数から Arrhenius Plot を作成した結果、MMAz の活性化エネルギーは $E_a = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ と見積もられ、類似の重合条件におけるメタクリル酸メチル(MMA)の活性化エネルギーと比べ約 2 倍大きいことを見出された。ラジカル重合においては、MMAz の転化率は定量的ではなかったものの、THF-GPC による見積もりで、分子量 2800 程度のポリマーが得られた。

また、AMAz に関してもアニオン重合および、ラジカル重合においてビニルポリマーが定量的に得られた。Li⁺系開始剤に LiCl を添加、または K⁺系開始剤に Lewis 酸である Et₂Zn を添加し、THF 中、-78 °C でアニオン重合を行った場合、一次構造の明確なポリマーが得られた。

第 3 章「*N*(メタ)アクリロイルアゼチジンおよび、種々の *N,N*ジアルキルメタクリルアミド類の重合」では、第 1 章「序論」で紹介した、多岐にわたる *N,N*ジアルキルメタクリルアミド類のアニオン重合を行った。具体的には、4 員環構造を持つ *N*メタクリロイルアゼチジン(MAzt)、*N*アクリロイルアゼチジン(AAzt)、5 員環構造を持つ *N*メタクリロイルピロリジン(MPy)、6 員環構造を持つ *N*メタクリロイルピロリジン(MPI)、芳香族性を示すピロール環を持つ *N*メタクリロイルピロール(MPyrr)、およびラクタム構造を持つ α -メチレン-*N*-メチルピロリドン(α -MMP)の重合を行い、実験的に重合性を検証することを目的とした。

4 員環構造を持つ MAzt も MMAz と同様に、アニオン重合において明確にビニル重合が進行し、定量的にポリマーを与えた。ラジカル重合に関しては、ビニル重合が進行するものの、その重合速度は非常に遅く、モノマーの転化率は、40%にとどまり、分子量は THF-GPC による見積もりで 270 程度と低かった。Li⁺系開始剤に LiCl を添加、または K⁺系開始剤に Lewis 酸である Et₂Zn を添加し、THF 中、それぞれ -40 °C、0 °C でアニオン重合を行った場合、設計通りの分子量と、非常に狭い分子量分布($M_w/M_n \sim 1.1$)を有するポリマーを与えた。Li⁺/LiCl を開始剤系に用いて -40 °C における重合速度を求めたところ、同条件の MMAz の重合速度と比べ約 1/10 に低下していることが明らかとなった。また、生成ポリマーの立体規則性は開始剤の対カチオンの種類によって影響を受け、Li⁺、Na⁺、K⁺とイオン半径が増加に伴い、*mm* 含量が低下していく傾向が見られた。Li⁺系開始剤に LiCl を添加すると *mm* 含量が増加し、アイソタクチシチーの高いポリマーを与え、一方、系に Et₂Zn を添加すると *mr* 含量の増加が見られた。また、MAzt を 1st モノマーとして、MMAz、および *n*-ヘキシルイソシアナート(HIC)とのブロック共重合体を合成した。MMAz を 2nd モノマーに用いた場合、MMAz の開始段階で poly(MAzt)の活性末端アニオンの失活が約 12%確認されたものの、得られたブロック共重合体の分子量分布は非常に狭く、実測分子量と設計分子量はよい一致を示した。一方、*n*-ヘキシルイソシアナートを 2nd モノマーに用いた場合、poly(MAzt)の活性末端アニオンが失活することなく、HIC の重合が開始され、構造の明確なブロック共重合体を得られた。

AAzt からは、アニオン重合、およびラジカル重合によってビニルポリマーが定量的に得られた。アニオン重合において、Li⁺系または、K⁺系開始剤に Et₂Zn をモノマーの 0.3 当量添加すると、生成ポリマーの分子量分布($M_w/M_n \sim 1.1$)は劇的に狭くなり、実測分子量は設計分子量とよく一致していた。また、poly(AAzt)の立体規則性も開始剤の対カチオンおよび添加剤によって大きく影響を受けることが見出された。Li⁺、Na⁺、K⁺のいずれの開始剤か

らも m 含量の高いポリマーが得られた($57 < m < 94$)。特に Na^+ 系開始剤から得られたポリマーにおいては、 m 含量が 90%以上となり、極めてアイソタクチシティーが高かった。

5 員環構造を持つ MPy は、アニオン重合によってビニルポリマーを与えるものの、0 °C、1 週間重合させてもモノマーの転化率は最大で 68%であり、定量的ではなかった。6 員環構造を持つ MPI に至っては、単独重合性は確認できず、重合後はモノマーがほぼ定量的に回収されている。このように、一連の類似構造を持つ MMAz、MAzt、MPy、MPI の重合結果を比較すると、環員数が 3、4、5、6 と増えるにつれ、重合性が大きく低下していくことが明らかとなった。

MPyr はアニオン重合においてビニル重合が進行することが確認された。しかし、重合中、および重合停止時に、求核種のカルボニル攻撃に起因する副反応が示唆されており、この副反応を抑える分子設計、または重合条件の模索が今後の課題として残る。

α -MMP のアニオン重合からは、ビニル型のポリマーが定量的に得られた。特に、 K^+ 系開始剤、 Et_2Zn 存在下で重合を行った場合、生成ポリマーの分子量分布は非常に狭く、実測分子量は設計分子量に一致していた。この poly(α -MMP)は主鎖の一部分に環状構造を含む極めて特徴ある分子構造を持っている。

第 4 章「NMR 測定、IR 測定、および計算機化学による N,N -ジアルキルメタクリルアミド類の重合性の考察」では、NMR、IR などの分光学測定および、計算機化学によって本研究で扱った種々の N,N -ジアルキルメタクリルアミドのコンフォメーションを推定し、 N,N -ジアルキルメタクリルアミド類がに重合性を示す場合の原因を考察した。

NMR 測定、IR 測定からは、モノマーのケミカルシフトおよび、吸収波数から、ビニル基とカルボニル基の共鳴の度合いを推定した。まず、NMR では、重合性を示さない N,N -ジメチルメタクリルアミド(DMMA)においては、ビニル基とカルボニル基間の共鳴の指標となる $\Delta\delta$ (α 炭素と β 炭素のケミカルシフトの差)は 25.4 であり、非共役アミドに匹敵した値を示した。これに対し高い重合性を示した MMAz の $\Delta\delta$ は 15.3 であり、メタクリル酸エステル類に近く、ビニル基とカルボニル基間の共鳴が効果的に働いていることが推定された。また、モノマーの環員数が 3 員環から 6 員環へと増えるにつれ、共鳴効果が薄れ DMMA の構造に近づいていく傾向が見出せた。IR 測定では、重合性を示さない DMMA や MPI と比べ、明確な重合性を示した MMAz の C=C 伸縮振動は、低波数シフトしており、さらに強い吸収強度が観察された。また、MAzt に関しては、低波数化は確認できなかったものの、吸収強度の増加が認められ、ビニル基とカルボニル基間の共鳴効果が高いことが示唆された。さらに、計算機化学によってモノマーの安定なコンフォメーションを見積もった。その結果、DMMA ではビニル基とカルボニル基とがなす二面角が約 55 ° と大きくねじれているのに対し、MMAz や MAzt ではそれぞれ約 15 °、21-37 ° とねじれが小さく、共鳴効果が大きいことが推定され、NMR 測定、および IR 測定の結果がうまく説明された。また、 β 炭素上の電荷密度の計算からは、MMAz、MAzt など重合性の高いものほど

正に近く、DMMA や MPI、MPy などでは負電荷が大きいことがわかった。NMR、IR、計算機化学の結果を合わせて考察してみると、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類であるにも関わらず、MMAz や MAzt が明確な正の重合性を示すのは、ビニル基とカルボニル基のねじれが解消されているためであり、ねじれを解消する要因はアミド窒素のピラミッド化であることを見出した。

第5章「種々のポリ(*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド)の特性解析」では、本研究で得られたポリ(*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド)の溶解性、ガラス転移温度、熱分解挙動などポリマーの基本的な物性を報告した。さらに poly(MMAz)、poly(AMAz)を反応性のポリマーとして捉え、それらが持つアジリジン環の熱、および求核種に対する反応性を検討した。

本研究で得られたポリマーは、そのほとんどがメタノール、DMSO、DMF といった極性溶媒に溶解し、ヘキサンに不溶であったことから極性が高いポリマーであることが明らかとなった。中でも poly(AMAz)、poly(AAzt)、poly(MAzt)、poly(MPy)、poly(α -MMP)、poly(MAzt)-*b*-poly(MMAz)は水溶性を示し、特に極性が高いことが示唆された。興味深いことに、poly(AMAz)、poly(MPy)、poly(MAzt)-*b*-poly(MMAz)は、その水溶液が感温性を示し、それぞれ 14 °C、26-28 °C、26 °C付近に LCST を示した。

DSC 測定よりポリマーのガラス転移温度を評価した結果、poly(AMAz)では $T_g = 54$ °C であった。poly(AAzt)に関しては T_g が 107 から 114 °C の間に存在し、立体規則性による影響が観察された。対応するメタクリロイル型のポリマーでは、poly(MMAz)が $T_g = 98$ °C を示し、poly(MAzt)では $T_g = 136-168$ °C となり、ガラス転移温度の上昇が確認された。また、10%重量減少温度に関しては、poly(AMAz)、poly(AAzt)がそれぞれ $T_{10} = 367$ °C、352 °C を示したのに対し、poly(MMAz)、poly(MAzt)ではそれぞれ $T_{10} = 352$ °C、327 °C であり、メタクリロイル型ポリマーの方がやや低い熱安定性を示すことがわかった。

poly(MMAz)、poly(AMAz)に対して 150 °C、10 分間加熱すると、アジリジン環の開環反応に起因して、架橋反応が進行し、不溶性の樹脂へと変化した。このことより、poly(MMAz)、poly(AMAz)が熱硬化性樹脂として用いることができる可能性が示された。また、リチウムメトキシド(MeOLi)との反応では、poly(AMAz)では、選択的にアジリジン環の脱離反応が進行し、poly(methyl acrylate)を与えた。これに対し、同条件で行った poly(MMAz)との反応では、アジリジン環の脱離反応と開環反応が併発することが明らかとなった。

第6章では、本研究を総括した。

以上、本研究では、実験的なアプローチ、および NMR、IR、計算機化学など駆使した理論的なアプローチによって *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の重合性を検証した。その結果、今回扱った *N,N*-ジアルキルメタクリルアミド類の範囲では、モノマーの重合性を発現させる重要な要因は、窒素原子上のアルキル基の立体的なかさ高さが小さいことや、ア

ミド結合がねじれることではなく、アミド窒素がピラミッド化することであった。これは、今後、重合可能な N,N -ジアルキルメタクリルアミド類を合成する際、分子設計の指針となりうる。この指針に基づいて分子設計された N,N -ジアルキルメタクリルアミド類、つまりピラミッド化している N,N -ジアルキルメタクリルアミド類は、重合性を発現する可能性が非常に高いと考えられる。さらに、そうした新たな分子設計に基づくモノマーから得られたポリマーはすべて新規ポリマーとなるため、これまでに知られていない新たな物性を示すことが期待される。

投稿論文

1) Potassium Enolates of *N,N*-Dialkylamides as Initiators of Anionic Polymerization.

T. Ishizone, D. Yashiki, M. Kobayashi, T. Suzuki, M. Ito, S. Nakahama

J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem. **45**, 1260-1271 (2007)

2) Anionic Polymerization of *N*-Methacryloyl-2-methylaziridine and *N*-Methacryloylazetidine.

T. Suzuki, Jun-ichi Kusakabe, T. Ishizone

Macromol. Symp. **249-250**, 412-416 (2007)

3) Living Anionic Polymerization of *N*-Methacryloyl-2-methylaziridine: Polymerizable *N,N*-Dialkylmethacrylamide.

T. Suzuki, Jun-ichi Kusakabe, T. Ishizone

Macromolecules submitted.

4) Anionic Polymerization of a Series of *N,N*-Dialkyl(meth)acrylamides: The Relationship between Conformation and Polymerizability

In preparation

国内学会発表

1) 電子吸引性基を有する 1,1-ジフェニルエチレン誘導体とリビングアニオンポリマーの反応

鈴木 孝、杉山 賢次、平尾 明

第 52 回 (2003 年) 高分子年次大会

名古屋国際会議場 2003 年 5 月 28 日～30 日

2) *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジンのアニオン重合

鈴木 孝、石曾根 隆

第 54 回 (2005 年) 高分子年次大会

パシフィコ横浜 2005 年 5 月 25 日～27 日

3) *N*-メタクリロイル-2-メチルアジリジンのアニオン重合

鈴木 孝、石曾根 隆
第 54 回 (2005 年) 高分子討論会
山形大学 2005 年 9 月 20 日~22 日

4) *N*メタクリロイルアゼチジンのアニオン重合
鈴木 孝、石曾根 隆
第 55 回 (2006 年) 高分子年次大会
名古屋国際会議場 2006 年 5 月 24 日~26 日

5) *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドのアニオン重合 —モノマーの構造と重合性の関連—
鈴木 孝、日下部 純一、石曾根 隆
第 55 回 (2006 年) 高分子討論会
富山大学 2006 年 9 月 20 日~22 日

6) 水溶性 *N,N*-ジアルキルメタクリルアミドセグメントを有する両親媒性ブロックコポリマーの合成
鈴木 孝・石曾根 隆・平尾 明、Jae-Suk Lee、Alain Deffieux
第 56 回 (2007 年) 高分子年次大会
国立京都国際会館 2007 年 5 月 29 日~31 日

7) *N*(メタ)アクリロイルアゼチジンのアニオン重合
日下部 純一、鈴木 孝、石曾根 隆
第 56 回 (2007 年) 高分子年次大会
国立京都国際会館 2007 年 5 月 29 日~31 日

8) *N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド類のアニオン重合
日下部 純一、鈴木 孝、石曾根 隆
第 56 回 (2007 年) 高分子討論会
名古屋工業大学 2007 年 9 月 19 日~21 日

国際学会発表

1) Anionic Polymerization of *N*-methacryloyl-2-methylaziridine and *N*-methacryloylazetidine

Takashi Suzuki, Jun-ichi Kusakabe, Takashi Ishizone

IUPAC International Symposium on Advanced Polymers for Emerging Technologies (PSK30)

Busan, Korea 10-13 Oct. 2006.

2) Anionic Polymerization of *N,N*-Dialkylmethacrylamides

Takashi Suzuki, Jun-ichi Kusakabe, Takashi Ishizone

IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2007 (IP'07)

Kloster Banz, Germany, 2-7, Sep. 2007.

3) Anionic Polymerization of *N*-(Meth)acryloyl-2-methylaziridines

Takashi Suzuki, Jun-ichi Kusakabe, Takashi Ishizone

International Symposium on Advanced Macromolecules and Nano-materials with Precisely Designed Architectures (ISAMN'07)

Sapporo, Japan, 4-6, Oct. 2007.

謝辞

本論文を作成するにあたり、終始熱心にご指導、ご鞭撻を賜りました東京工業大学准教授 石曾根 隆先生に心より感謝申し上げます。

学部時代をはじめ、現在に至るまで、常に有益なご助言、適切にご指導いただきました東京工業大学教授 平尾 明先生、同助教 杉山 賢次先生に厚く御礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、ご指導とご助言をいただきました東京工業大学教授 上田 充先生、同教授 手塚 育志先生に深く感謝申し上げます。また、本論文の審査、さらに本論文中に登場した各モノマーの電荷密度、コンフォメーションの計算を行っていただいた同准教授 川内 進先生に心から感謝申し上げます。

2006年7~9月の3ヶ月間、短期留学を受け入れていただき、お世話になりました Gwangju Institute of Science and Technology の教授 Jae-Suk Lee 先生に深く感謝申し上げます。

本研究の核となる第2章および、第3章で登場する N (メタ)アクリロイル-2-メチルアジリジン、 N (メタ)アクリロイルアゼチジンに関する研究で、有益なご助言、ご指導のみならず、文献および、試薬の提供、NMR 測定など幅広くご助力を下さったリンテック株式会社 小林 真盛博士（リンテック株式会社）に深く感謝申し上げます。

研究生生活における様々な面で、叱咤激励をして下さった小林 慎吾博士、松岡 真一博士（現名古屋工業大学助教）、伊藤 まな博士に心より感謝申し上げます。

大学入学当初から 9 年間におよぶ長い間、互いに切磋琢磨しあつた渡部 拓海氏に感謝致します。

本論文作成にあたり、日下部 純一君(AAzt)、北沢 啓太君(α -MMP)に多大な協力を頂きました。ここに感謝致します。また、日々の生活を共に過ごした平尾・石曾根研究室のみなさまに御礼を申し上げます。さらに、GIST の Kang Nam-Goo 氏、Yoo Hee-Soo 氏、Kang Beom-Goo 君、Yeum Jong-Hoon 君、Kwon Jin-Woo 君、韓国では大変お世話になりました。

最後に、日々の生活を暖かい目で見守ってくれた父、母、兄に心より感謝いたします。

2007年12月

鈴木孝