

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5769195号  
(P5769195)

(45) 発行日 平成27年8月26日(2015.8.26)

(24) 登録日 平成27年7月3日(2015.7.3)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C O 7 D 305/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D	305/08	C S P
<b>C O 8 G 65/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 G	65/18	
H O 1 G 11/54	(2013.01)	H O 1 G	11/54	
H O 1 M 10/0565	(2010.01)	H O 1 M	10/0565	
H O 1 B 1/06	(2006.01)	H O 1 B	1/06	A

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-184889 (P2011-184889)
(22) 出願日	平成23年8月26日(2011.8.26)
(65) 公開番号	特開2013-43880 (P2013-43880A)
(43) 公開日	平成25年3月4日(2013.3.4)
審査請求日	平成26年7月8日(2014.7.8)

(73) 特許権者	304020177
	国立大学法人山口大学
	山口県山口市吉田1677-1
(72) 発明者	堤 宏守
	山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立
	大学法人山口大学工学部内
(72) 発明者	中野 陽平
	山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立
	大学法人山口大学工学部内
審査官	瀬下 浩一

最終頁に続く

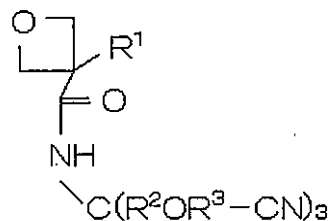
(54) 【発明の名称】 オキセタン誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式の(1)で表わされるオキセタン誘導体。

【化1】



(但し、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 4 ~ 6 のシクロアルキレン基、又はアリーレン基、 $R^3$  は炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基又は  $-(R^4O)_n - C_2H_4 -$  基を表す。なお、 $R^4$  は炭素数 2 ~ 3 の炭化水素基、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を表す。)

【請求項2】

 $R^2$  及び  $R^3$  がそれぞれ独立してメチレン基又はジメチレン基である請求項1記載のオ

キセタン誘導体。

【請求項 3】

R<sup>1</sup> がエチル基である請求項 1 又は 2 記載のオキセタン誘導体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、その重合体が、固体電解質として有用なモノマーである新規なオキセタン誘導体に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、携帯電話や、パソコン更には電気自動車など電池で稼働する機器類が多く用いられている。それにつれて、電池の大容量化、大出力化或いは安全性、場合によっては、小型化が、種々検討されている。

【0003】

なかでも、リチウムイオン等無機化合物を含む非水系の電解質を用いた電池が注目されている。これらの液体電解質は、イオンの移動に優れており、高負荷充放電特性を有するが、液漏れを起こす可能性は否定できず、安全性に問題がある。そこで、これら電解質液を高分子材料によって保持させ、所謂ゲルとして用いることも提案されているが、一般にゲル化された電解質といえども、高温下では、やはり液体を分離し、液漏れを完全に回避することはできないし、また低温下では性能の低下を来す傾向がある。

30

【0004】

そこで、液体電解質を実質的に用いない、所謂高分子固体電解質を用いることも提案されている。高分子固体電解質の有利点は、液体又はゲル化電解質を用いた場合のような液漏れの危険が無いということに止まらず、高分子固体電解質は加工性が良く希望する形状にしやすくなり、且つ液漏れの問題がないため電池容器を簡素化でき、製品の軽量化や小型化などの利点がある。しかし、反面、従来の固体電解質は、一般にイオン伝導度が低く、実用化には十分とはいえず、イオン伝導度を高める技術について、数多くの提案もなされている。例えば、連結基を介してシアノ基を有するモノマーと多官能性モノマーとのポリマーを固体電解質とする技術（特許文献 1）や、シアノ基を有するセルロースにイソシアネート基を反応させて得られた架橋構造を有する高分子固体電解質（特許文献 2）などが知られている。

40

【0005】

更に本発明者の一人もまた、ポリオキセタンに着目し、側鎖にシアノ基を一つ有するオキセタン誘導体の重合体を用い、特に 2 価の金属塩に対し、優れた伝導性を有する固体電解質を提案している（特許文献 3）。

【0006】

特許文献 1 の固体電解質は、高負荷充放電特性やサイクル特性に優れ、高容量で安全なリチウム二次電池をもたらすことができるという特徴があるうえ、高いイオン伝導性を有するとされている。また、特許文献 2 の固体電解質は、多量の溶剤を含んでも取り扱い可

50

能であるという特徴があるうえ、高いイオン伝導性を有するとされている。

【0007】

また、本発明者の一人が提案した特許文献3の固体電解質は、オキセタン誘導体のポリマーの側鎖にシアノ基を一つ有するもので、主鎖がポリトリメチレンオキシド構造を有する高分子であり、このトリメチレンオキシド構造を有する高分子は、一般に固体電解質としてよく用いられるエチレンオキシド構造よりなる高分子と同様の効果を有するが、主鎖の酸素間に存在する炭素の数が多いため、2価イオンに対しても、1価イオンにおけるエチレンオキシドとほぼ同等の性能が得られるという特徴を有する。すなわち、マグネシウムイオン等の2価イオンに対して、リチウムイオンを用いたエチレンオキシド系固体電解質と同程度の伝導性が得られるのである。

10

【0008】

しかしながら、上記の改良された各固体電解質であっても、リチウムイオン等の伝導性は一般に $30 \sim 70$ の間で、 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度であり、先に本発明の一人が提案した高分子固体電解質の場合であっても $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度で、実用電池としては更に大きい伝導性を有する固体電解質が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2000-294284

【特許文献2】特開2002-25336

【特許文献3】特開2008-277218

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明者らは、より伝導性の大きい高分子固体電解質を得ることを目的として、本発明者の一人が先に提案したポリトリメチレンオキシドの誘導体をベースとして、更に改良を試みた結果、より高性能な新規高分子固体電解質を開発するに至った。

【0011】

本発明は、上記新規高分子物質を得るための新規モノマーであるオキセタン誘導体を提供することを目的とする。

30

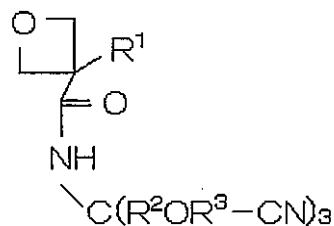
【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のうち、特許請求の範囲、請求項1に係る発明は、下記一般式(1)で表わされるオキセタン誘導体である。

【0013】

【化1】



40

〔但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6のアルキル基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～6のアルキレン基、炭素数4～6のシクロアルキレン基、又はアリーレン基、 $\text{R}^3$ は炭素数2～6のアルキレン基又は $-(\text{R}^4\text{O})_n-\text{C}_2\text{H}_4-$ 基を表す。なお、 $\text{R}^4$ は炭素数2～3の炭化水素基、 $n$ は1～3の整数を表す。〕

50

また、請求項 2 に係る発明は、上記請求項 1 の発明においてオキセタン誘導体のうち、 $R^2$  及び  $R^3$  が、それぞれ独立してメチレン基又はジメチレン基であることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

更に請求項 3 に係る発明は、上記請求項 1 又は 2 の発明において、 $R^1$  がエチル基であるオキセタン誘導体に係る発明である。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明のオキセタン誘導体は、新規化合物であり、例えば、三フッ化ホウ素等を触媒とし、オキセタン環を開環重合し、主鎖がトリメチレンオキシド単位を持つ重合体とすることができる。

10

【 0 0 1 6 】

かかる重合体は、高分子固体電解質として、リチウム電池などの電池用電解質に用いられた場合、非水溶液系の電解質に匹敵する、極めて大きい伝導性を有する高分子電解質となるのである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】は、本発明の化合物の一つである N - [ 2 - ( 2 - シアノエトキシ ) - 1, 1 - ビス [ ( 2 - シアノエトキシ ) メチル ] エチル ] - 3 - エチル - 3 - オキセタンアミド ( COA と略す ) を得るための中間体の一つであるトリス ( シアノエトキシメチル ) アミノメタン ( TCEMAM と略す ) の FT - IR スペクトル図である。

20

【図 2】は、同じく TCEMAM の  $^1H$  NMR スペクトル図である。

【図 3】は、同じく TCEMAM の  $^{13}C$  NMR スペクトル図である。

【図 4】は、COA 合成の別の中間体である 3 - エチル - 3 - カルボキシルオキセタン ( ECO と略す ) の FT - IR スペクトル図である。

【図 5】は、同じく ECO の  $^1H$  NMR スペクトル図である。

【図 6】は、同じく ECO の  $^{13}C$  NMR スペクトル図である。

【図 7】は、COA の FT - IR スペクトル図である。

【図 8】は、同じく COA の  $^1H$  NMR スペクトル図である。

【図 9】は、同じく COA の  $^{13}C$  NMR スペクトル図である。

30

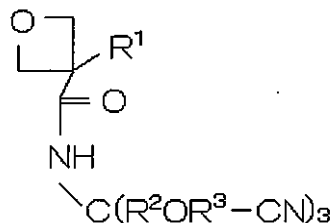
【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

本発明は、高分子固体電解質を製造するための新規なモノマーであり、下記一般式 ( 1 ) で表わされるオキセタン誘導体である。

【 0 0 1 9 】

【化 2】



40

(1)

ここで、 $R^1$  は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、好ましくは、エチル基である。炭素数が 6 を超えて長くなると重合し難くなるので、好ましくない。また、炭素数 1 の場合は、主鎖の酸素原子による影響により、重合体の伝導性が少し劣る傾向がある。

【 0 0 2 0 】

50

また、 $R^2$  は、メチレン、エチレン、プロピレン、ヘキサメチレン等の炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、シクロヘキセン等の炭素数 4 ~ 6 のシクロアルキレン基、又はフェニレン等のアリーレン基である。中でもメチレン基が好ましい。また、シクロアルキレンやアリーレン等は、伝導性の向上には資するが合成上の問題及び高分子化する場合の重合度が上がらない傾向がある。

## 【0021】

$R^3$  は、エチレン、プロピレン、ヘキサメチレン等の炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基又は  $-(R^4O)_n-$  基であり、 $R^4$  は炭素数 2 ~ 3 の炭化水素基、すなわち、エチレン基又は側鎖としてメチル基を有するエチレン基である。これらは、合成の容易性等によるものである。また、 $n$  は 1 ~ 3 の整数である。 $n$  が大きくなると本化合物の重合が困難になる。

10

## 【0022】

本発明の特徴は、重合した場合、トリメチレンオキシド基が主鎖を形成し、且つ、中央の炭素に側鎖を有すること及び、該側鎖に 3 個のシアノ基が存在していることにある。本発明者の一人はすでに側鎖に 1 個のシアノ基を有するオキシタン重合体よりなる固体電解質を提案しているが、本件発明では、側鎖に 3 個のシアノ基を有することにより、予測を超えて重合体の伝導性が向上するのである。

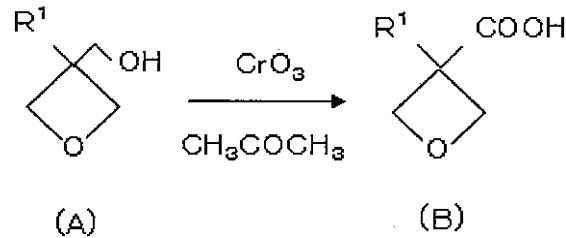
## 【0023】

本発明のオキシタン誘導体の合成方法は、特に限定されるものではないが、合成方法の一つのスキームを例示すると次のとおりである。

20

## 【0024】

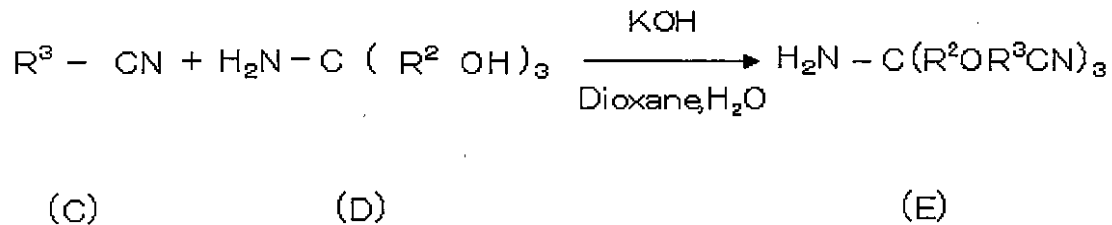
## 【化3】



30

## 【0025】

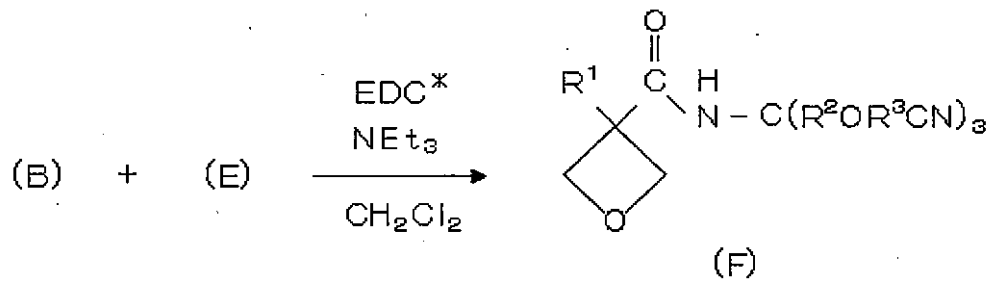
## 【化4】



40

## 【0026】

## 【化5】



10

(\*1-エチルー3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドヒドロクロライド)

ここで、(A)、(C)及び(D)は、市販品であり、例えば、(A)は、シグマアルドリッチ社、(C)及び(D)は、和光純薬工業株式会社から購入して使用している。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及びnは前記一般式(1)と同じである。

## 【0027】

以下に本発明の代表的な実施例を示す。なお、実施例中に示す文献は、次の参考文献である。

## 参考文献

20

[1] Partha Basu, Victor N. Nemykin, and Raghvendra S. Sengar, Inorg.Chem., 42, 7489-7501 (2003)

[2] 学校法人神奈川大学、東亜合成株式会社、自己重付加反応性化合物、重合物及びその製造方法、特開2007-210946、2007-08-23

[3] 学校法人神奈川大学、宇部興産株式会社、ポリアミノ酸誘導体及びその製造方法、特開2010-65159、2010-3-25

[4] A.Bowers, T.G.Halsall, E.R.H.Jones, A.J.Lemin, J. Chem. Soc, 2548, (1953)

[5] Ye Lin, Feng Zeng-Guo, Zhao

Yu-Mei, Wu Feng, Chen Shi, Wang Guo-Qing, Polymer Chemistry, 44, 3650-3665 (2006)

30

## 【実施例1】

## 【0028】

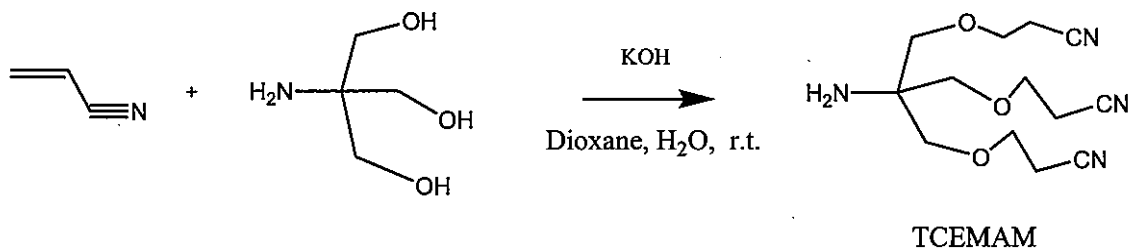
トリス(シアノエトキシメチル)アミノメタン(TCEMAM)の合成

文献[1]を参考に合成を行った。トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン10g(82.5mmol)とジオキサソラン10mL、20wt%水酸化カリウム水溶液2.5mLをナスフラスコに加え、次にアクリロニトリル17.6mL(268mmol)を加えて室温で24h攪拌した。攪拌後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒の除去を行った。溶媒除去後、ジクロロメタン100mLに溶かし、イオン交換水を50mL加えて、4回洗浄した。洗浄した有機層に無水硫酸マグネシウムを加え脱水処理を行い、得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて減圧下で溶媒の除去を行い、黄色液体を得た。収量は10.15gで収率は43.9%であった。なお、この反応における合成経路を下記に示す。

40

## 【0029】

## 【化6】



10

以下の方法で同定を行った。

## 1) TCEMAMのFT-IRスペクトル

Fig. 1の(a)にアクリロニトリル、(b)にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、(c)にTCEMAMのFT-IRスペクトルを示す。(a)と(c)を比較すると、ビニル基に帰属されるピーク(650~700 cm<sup>-1</sup>及び950~1000 cm<sup>-1</sup>)が減少し、エーテル構造に帰属されるピーク(550~650 cm<sup>-1</sup>及び1050~1150 cm<sup>-1</sup>)が観測された。このことからTCEMAMが合成できたと考えられる。また、(a)、(b)、(c)における観測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

20

## (a)のスペクトル

650~700 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)  
 950~1000 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)  
 1400~1450 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)  
 2200~2250 cm<sup>-1</sup> (CN)

## (b)のスペクトル

950~1100 cm<sup>-1</sup> (OH)  
 1550~1600 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>)  
 3100~3500 cm<sup>-1</sup> (OH)

30

## (c)のスペクトル

550~650 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>)  
 800~900 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>)  
 1050~1150 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>)  
 1350~1500 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>)  
 1600~1700 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>)  
 2200~2250 cm<sup>-1</sup> (CN)  
 2700~3000 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>)  
 3300~3600 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>)

40

2) TCEMAMの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

Fig. 2の(a)にアクリロニトリル、(b)にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、(c)にTCEMAMの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。(a)と(c)を比較すると、(c)では、(a)でみられたビニル基に帰属されるピークが消失し、新たに(1)と(3)に帰属されるピーク(2.54 ppm, 3.61 ppm)が観測された。このことからTCEMAMが合成できたと考えられる。また、(a)、(b)、(c)における観

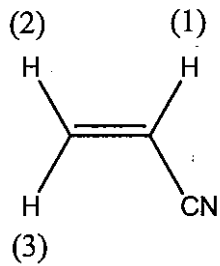
50

測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】

(a) アクリロニトリル



10

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

(1) : 5.69 (1H, dd,  $J_{\text{cis}}=11.9$  Hz,  $J_{\text{trans}}=17.8$ Hz)

(2) : 6.11 (1H, dd,  $J_{\text{gem}}=1.0$  Hz,  $J_{\text{cis}}=11.5$  Hz)

(3) : 6.25 (1H, dd,  $J_{\text{gem}}=0.7$  Hz,  $J_{\text{trans}}=17.8$

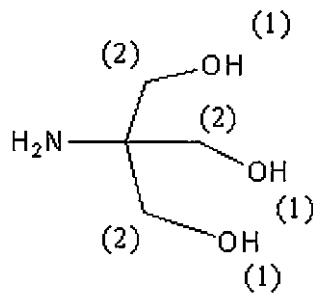
Hz)

20

【 0 0 3 1 】

【 化 8 】

(b) トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン



30

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$  in ppm from TMS in  $(\text{CD}_3)_2\text{S=O}$ )

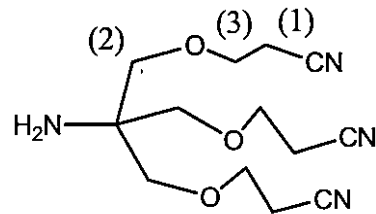
(1) : 3.22 (3H, s), (2) : 3.42 (6H, s)

【 0 0 3 2 】



【化9】

(c) TCEMAM

 $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )(1) : 2.54 (6H, t,  $J=6.1$  Hz)

(2) : 3.36 (6H, s)

(3) : 3.61 (6H, t,  $J=6.1$  Hz)

10

3) TCEMAMの $^{13}\text{C NMR}$ スペクトル

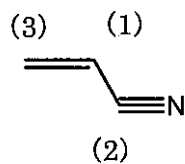
Fig. 3の(a)にアクリロニトリル, (b)にトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン, (c)にTCEMAMの $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルを示す。(a)と(c)を比較すると、(c)では、(a)でみられたビニル基に帰属されるピークが消失し、新たに(1)に帰属されるピーク(18.86 ppm)が観測された。このことからTCEMAMが合成できたと考えられる。また、(a), (b), (c)における観測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

20

【0033】

【化10】

(a) アクリロニトリル



30

 $^{13}\text{C NMR}$  ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

(1) : 107.60

(2) : 116.94

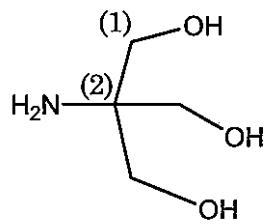
(3) : 137.34

40

【0034】

【化 1 1】

(b) トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン



10

 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  in ppm from TMS in  $(\text{C D}_3)_2\text{S}=\text{O}$ )

(1) : 56.73

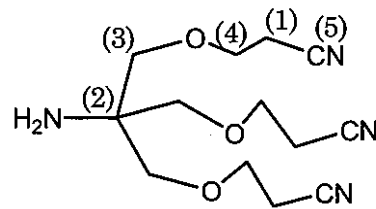
(2) : 63.71

【 0 0 3 5】

【化 1 2】

20

(c) TCEMAM

 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

(1) : 18.86

(2) : 56.11

(3) : 65.58

(4) : 72.43

(5) : 117.96

30

【実施例 2】

【 0 0 3 6】

3 - エチル - 3 - カルボキシルオキセタン ( E C O ) の合成

40

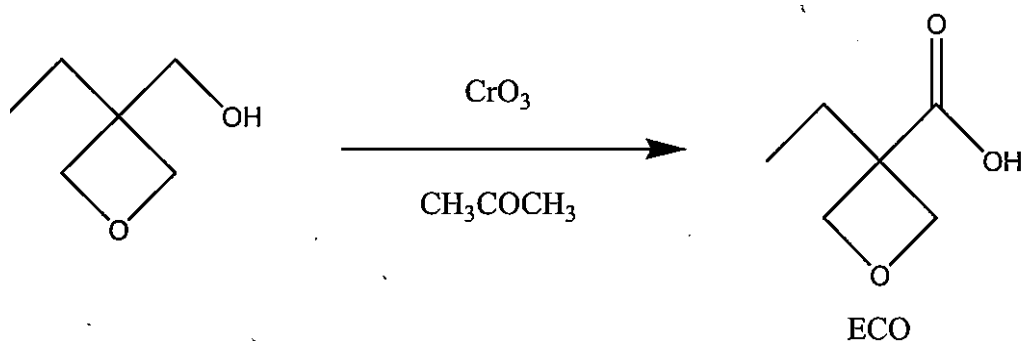
文献 [ 2 - 4 ] を参考に合成を行った。500 mL ナスフラスコに Jones 試薬 46 mL ( 1 . 5 e q ) 、アセトン 300 mL を加え、0 にて攪拌した。これに、3 - エチル - 3 - ヒドロキシルメチルオキセタン ( E H O ) を 5 . 5 6 g ( 2 4 m m o l ) とアセトン 100 mL の混合物を 5 h かけて滴下し、続いて室温にて 1 h 攪拌を行った。反応終了後、0 にてイソプロピルアルコールを 5 mL 加え反応を停止させた。得られた混合物を減圧ろ過し、その後セライトにて自然ろ過を行った。次に、得られたる液をロータリーエバポレーターを用いて減圧下でアセトン、イソプロピルアルコールの除去を行った。残留した液体に NaOH 水溶液を加え pH 11 とした後、ジクロロメタンを用いて洗浄を 3 回行った。水層に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を加え pH 1 とした後、ジクロロメタンによる抽出を行い、

50

有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。その後、溶媒を減圧下で除去した後、減圧蒸留により生成し、無色透明液体を得た。収量は、3.137 g、収率は50.4%であった。なお、この反応における合成経路を下記に示す。

【0037】

【化13】



10

同定は次の方法で行った。

20

### 1) ECOのFT-IRスペクトル

Fig. 4の(a)に3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキサタン(EHO)、(b)にECOのFT-IRスペクトルを示す。(a)、(b)を比較すると、カルボキシル基に帰属されるピーク(1650~1750 cm<sup>-1</sup>及び2500~3300 cm<sup>-1</sup>)が観測された。このことからTCEMAMが合成できたと考えられる。また、(a)、(b)における観測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

#### (a)のスペクトル

900~1000 cm<sup>-1</sup> (ring's C-O-C)

1000~1100 cm<sup>-1</sup> (OH)

2800~3000 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>)

3100~3600 cm<sup>-1</sup> (OH)

30

#### (b)のスペクトル

900~1000 cm<sup>-1</sup> (ring's C-O-C)

1200~1300 cm<sup>-1</sup> (-COOH)

1650~1750 cm<sup>-1</sup> (-COOH)

2800~3000 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>)

2500~3500 cm<sup>-1</sup> (-COOH)

40

### 2) ECOの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

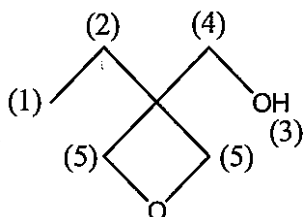
Fig. 5に(a)EHOと(b)ECOの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。(a)と(b)を比較すると、(b)では、(a)でみられたヒドロキシル基に帰属されるピークが消失し、新たにカルボキシル基に帰属されるピーク(10.6 ppm)が観測された。このことから、ECOが合成できたと考えられる。

また、(a)、(b)における観測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

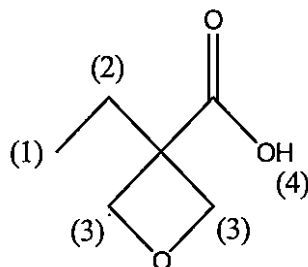
【0038】

## 【化 1 4】

(a) EHO



(b) ECO



$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

- (1) : 0.90 (3H, t,  $J=7.6$  Hz)
- (2) : 1.72 (2H, q,  $J=7.3$  Hz)
- (3) : 3.08 (1H, s)
- (4) : 3.71 (2H, s)
- (5) : 4.44 (4H, dd,  $J=5.5, 23.8$  Hz)

$^1\text{H}$  NMR ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

- (1) : 0.97 (3H, t,  $J=7.3$  Hz)
- (2) : 2.11 (2H, q,  $J=7.5$  Hz)
- (3) : 4.52, 4.98 (4H, dd,  $J=6.1$  Hz, 224.6 Hz)
- (4) : 10.6 (1H, s)

10

20

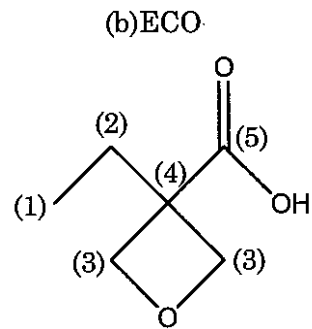
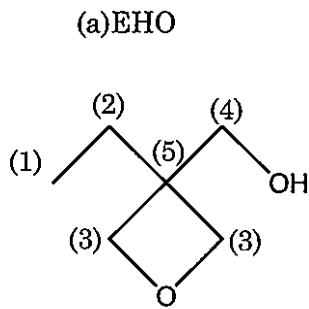
3) ECOの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

Fig. 6に(a) EHO, (b) ECOの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを示す。(a)と(b)を比較すると、(b)では、(a)でみられた(4)に帰属されるピークが消失し、新たにカルボン酸に帰属されるピーク(179.26 ppm)が観測された。このことから、ECOは合成できたと考えられる。また、(a), (b)における観測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

【0039】

30

## 【化 1 5】



$^{13}\text{C}$  NMR( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

(1): 8.07  
 (2): 26.09  
 (3): 44.19  
 (4): 64.92  
 (5): 78.00

$^{13}\text{C}$  NMR( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

(1): 9.03  
 (2): 28.91  
 (3): 49.25  
 (4): 78.04  
 (5): 179.26

## 【実施例 3】

## 【0040】

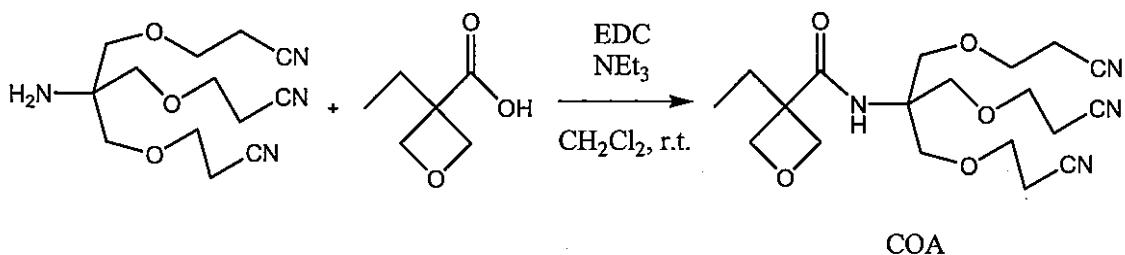
N-[2-(2-シアノエトキシ-1,1-ビス[(2-シアノエトキシ)メチル]エチル)-3-エチル-3-オキサタンアミド(COA)の合成

文献[2, 3]を参考に合成を行った。100 mLナスフラスコに1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドヒドロクロライド(EDC塩酸塩)3.83 g(20 mmol)、ジクロロメタン20 mLを加え窒素雰囲気下、0 で1 h 攪拌した。この後、ECO 2.6 g、TCEMAM 5.6 g、トリエチルアミン2.23 mL、ジクロロメタン25 mLを加え、室温、窒素雰囲気下で24 h 攪拌を行った。反応終了後、反応液を1 M

HClで2回、重曹水で2回、さらに水で2回洗浄を行った後、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水処理を行った。溶媒を減圧下にて除去し黄色液体を得た。収量は3.33 g、収率は42.6%であった。なお、この反応における合成経路を下記に示す。

## 【0041】

## 【化 1 6】



生成物の同定は次の方法で行った。

10

20

30

40

50

## 1) COAのFT-IRスペクトル

Fig.7の(a)にECO, (b)にTCEMAM, (c)にCOAのFT-IRスペクトルを示す。(b)と(c)を比較すると、(c)では新たにオキセタン環に帰属されるピーク(900~1000 cm<sup>-1</sup>)とアミド基に帰属されるピーク(1450~1650 cm<sup>-1</sup>)が観測された。このことからCOAが合成できたと考えられる。また、(a), (b), (c)における観測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

## (a)のスペクトル

900~1000 cm<sup>-1</sup> (ring's C-O-C)  
 1200~1300 cm<sup>-1</sup> (-COOH)  
 1650~1750 cm<sup>-1</sup> (-COOH)  
 2800~3000 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>)  
 2500~3500 cm<sup>-1</sup> (-COOH)

10

## (b)のスペクトル

550~650 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>)  
 800~900 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>)  
 1050~1150 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>)  
 1350~1500 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>)  
 1600~1700 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>)  
 2200~2250 cm<sup>-1</sup> (CN)  
 2700~3000 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>)  
 3300~3600 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>)

20

## (c)のスペクトル

900~1000 cm<sup>-1</sup> (ring's C-O-C)  
 1450~1650 cm<sup>-1</sup> (CONHR)  
 1650~1750 cm<sup>-1</sup> (CONHR)  
 2200~2250 cm<sup>-1</sup> (CN)  
 2700~3000 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>)  
 3300~3600 cm<sup>-1</sup> (CONHR)

30

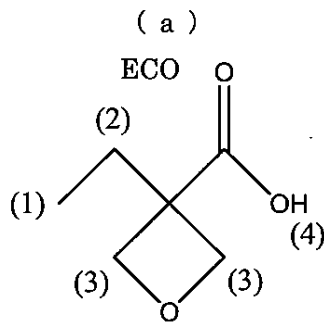
2) COAの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

Fig.8の(a)にECO, (b)にTCEMAM, (c)にCOAの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。(b)の(2)のピークが磁場環境の変化により、(c)では、低磁場側にシフトしている。また、(a)のカルボン酸に帰属されるピーク(10.6 ppm)が(c)では存在しない。このようなことから、COAは合成できたと考えられる。また、(a), (b), (c)における観測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

40

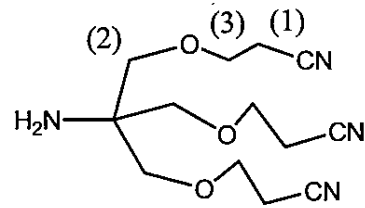
【0042】

【化 17】

 $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )(1) :0.97 (3H, t,  $J=7.3$  Hz)(2) :2.11 (2H, q,  $J=7.5$  Hz)(3) :4.52,4.98 (4H, dd,  $J=6.1$  Hz, 224.6 Hz)

(4) :10.6 (1H,s)

(b) TCEMAM

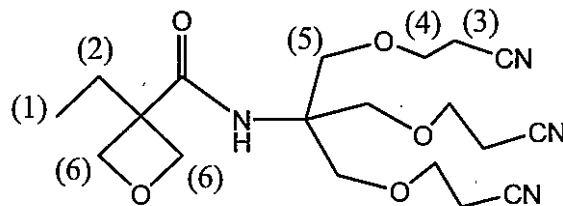
 $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )(1) :2.54 (6H, t,  $J=6.1$  Hz)

(2) :3.36 (6H, s)

(3) :3.61 (6H, t,  $J=6.1$  Hz)

【 0 0 4 3 】

【化 18】

(c)  
COA $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )(1) :0.93 (3H, t,  $J=7.6$  Hz)(2) :2.02 (2H, q,  $J=7.3$  Hz)(3) :2.62 (6H, t,  $J=5.8$  Hz)(4) :3.70 (6H, t,  $J=6.1$  Hz)

(5) :3.87 (6H, s)

(6) :4.42,4.83 (4H, dd,  $J=6.1$  Hz, 205.7 Hz)

Hz)

3) COAの $^{13}\text{C NMR}$ スペクトル

Fig.9の(a)にECO、(b)にTCEMAM、(c)にCOAの $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルを示す。(a)と(c)を比較すると、(c)では、(a)のカルボニル炭素

10

20

30

40

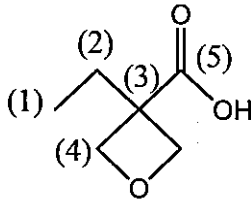
50

に帰属されるピーク(179.22 ppm)が消失し、新たにアミド結合の炭素に帰属されるピーク(174.04 ppm)が観測された。このようなことからCOAが合成できたと考えられる。また、(a),(b),(c)における観測されたスペクトルの帰属を以下に示す。

【0044】

【化19】

(a) ECO



$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

(1) : 8.97

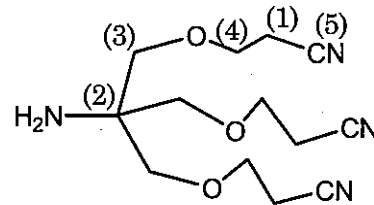
(2) : 28.88

(3) : 49.23

(4) : 78.09

(5) : 179.22

(b) TCEMAM



$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

(1) : 18.86

(2) : 56.11

(3) : 65.58

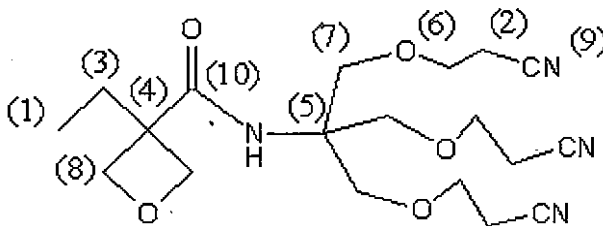
(4) : 72.43

(5) : 117.96

【0045】

【化20】

(c) COA



$^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  in ppm from TMS in  $\text{CDCl}_3$ )

(1) : 8.74

(6) : 65.72

(2) : 18.87

(7) : 69.01

(3) : 29.66

(8) : 78.09

(4) : 50.32

(9) : 117.71

(5) : 59.54

(10) : 174.04

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明のオキセタン誘導体は、リチウムイオン電池やリチウム二次電池或いはキャパシタ等の高分子固体電解質となる高分子製造用モノマーとなる。



【 図 1 】

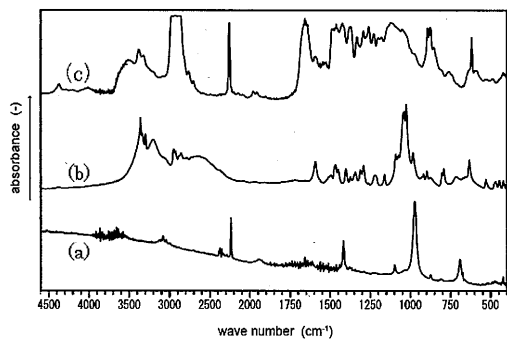


Fig.1 FT-IR spectra of (a) acrylonitrile, (b) tris(hydroxymethyl)aminomethane and (c) TCEMAM

【 図 2 】

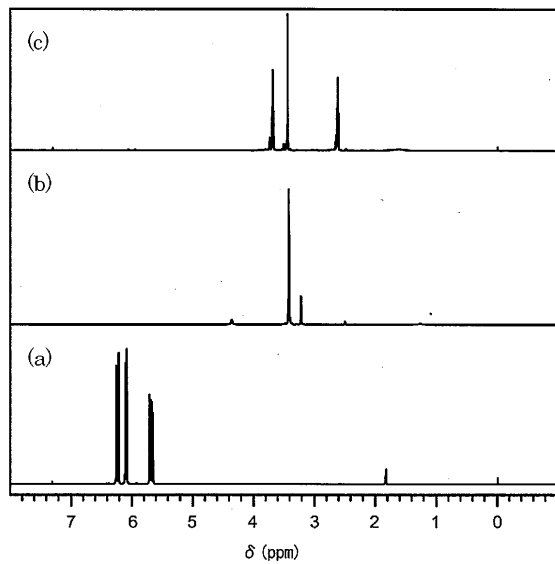


Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) acrylonitrile, (b) tris(hydroxymethyl)aminomethane and (c) TCEMAM

【 3 】

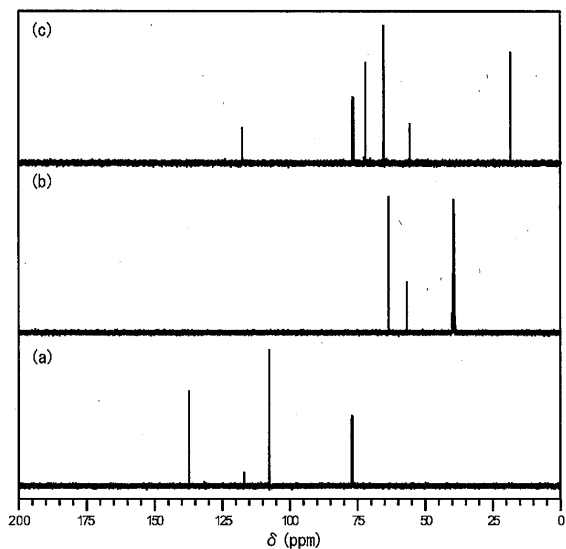


Fig.3 <sup>13</sup>C NMR spectra of (a) acrylonitrile, (b) tris(hydroxymethyl)aminomethane and (c) TCEMAM

【 4 】

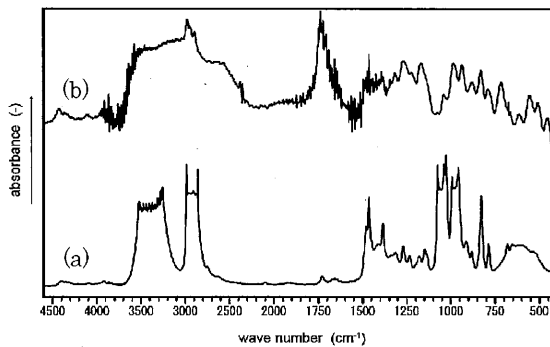


Fig.4 FT-IR spectra of (a) EHO and (b) ECO

【 5 】

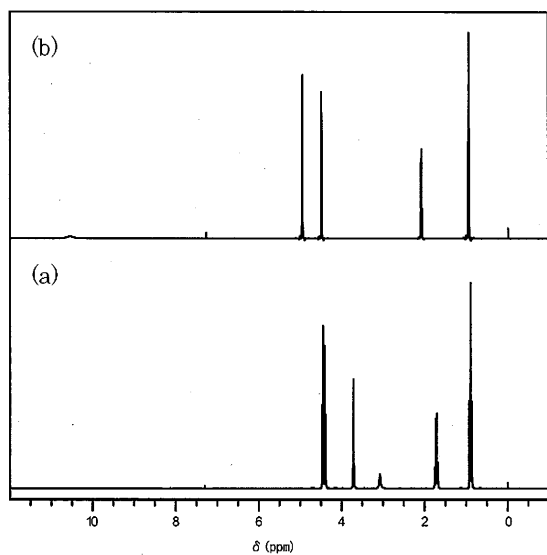


Fig.5 <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) EHO and (b) ECO

【 6 】

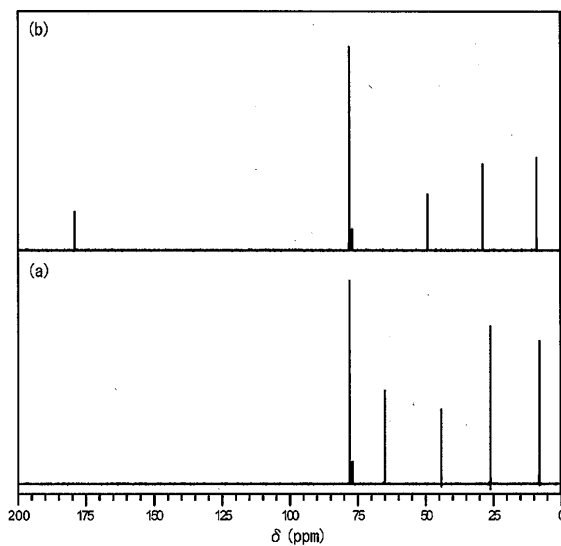


Fig.6 <sup>13</sup>C NMR spectra of (a) EHO, (b) ECO

【 図 7 】

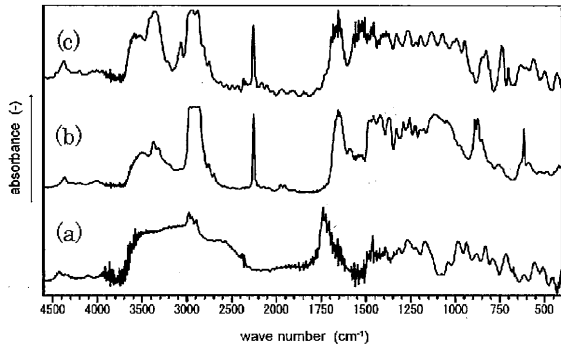


Fig.7 FT-IR spectra of (a) ECO, (b) TGEMAM and (c) COA

【 図 8 】

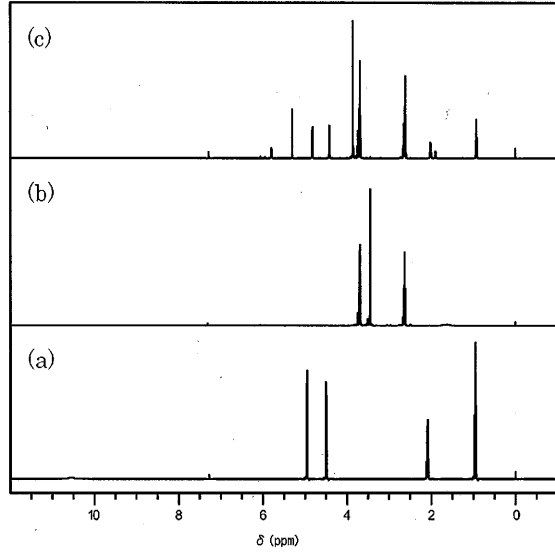


Fig. 8 <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) ECO, (b) TGEMAM and (c) COA

【 図 9 】

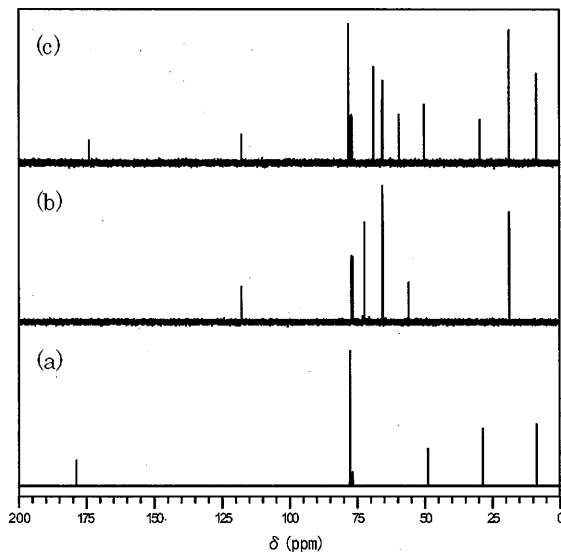


Fig.9 <sup>13</sup>C NMR spectra of (a) ECO, (b) TGEMAM and (c) COA

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07D 305/08

C08G 65/18

H01B 1/06

H01G 11/54

CAplus/REGISTRY(STN)