

N-8

主鎖中に数ユニットのカテナン構造を導入したポリスチレンの合成を目指して

Toward Synthesis of Several Catenanes Containing Polystyrene

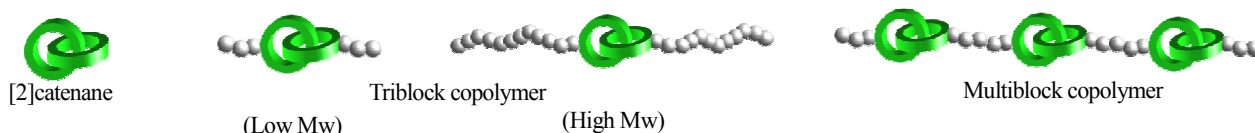
○鞠子尚¹, 佐々木大輔², 萩原俊紀³, 星徹³, 澤口孝志³*Sho Mariko¹, Daisuke Sasaki², Toshiki Hagiwara³, Toru Hoshi³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Catenanes, mechanically interlocked compounds consisting of two or more cyclic molecules, have been noted because of their unique structure. Especially, *N*-methylated catenane containing polymers are expected as novel functional materials because of the high mobility of the *N*-methylated catenane structure, but there are few reports about physical properties of the catenane polymers. In this study, we tried to synthesis a catenane-styrene multiblock copolymer by ATRP followed by benzyl-benzyl coupling for measurement of physical properties of a catenane polymer.

1. 緒言

カテナンとは環状の化合物が共有結合を介さずに鎖のように機械的に連結したものであり、環状化合物が2つ繋がったものを[2]カテナンという。我々は高分子鎖中のカテナン構造の挙動を明らかにするために、原子移動ラジカル重合(ATRP)を利用し構造制御されたカテナン含有トリブロック共重合体の合成を行い、種々の物性を評価してきた。これはポリマー鎖中にカテナン構造を1ユニットしか持たないため、カテナン構造の効果をシンプルに評価する手法である。さらに我々はカテナン環間の水素結合を *N*-メチル化^[1]により切断したところ、高分子鎖中のカテナンの運動性が向上することを明らかにした。しかし、動的粘弾性をはじめとする力学物性の測定を目指して合成した高分子量のカテナン含有トリブロック共重合体では、カテナン構造由来の物性を観察することはできなかった。これは、高分子量の共重合体では、カテナン構造がポリマー鎖全体に占める割合が相対的に低下するためであると考えられる。

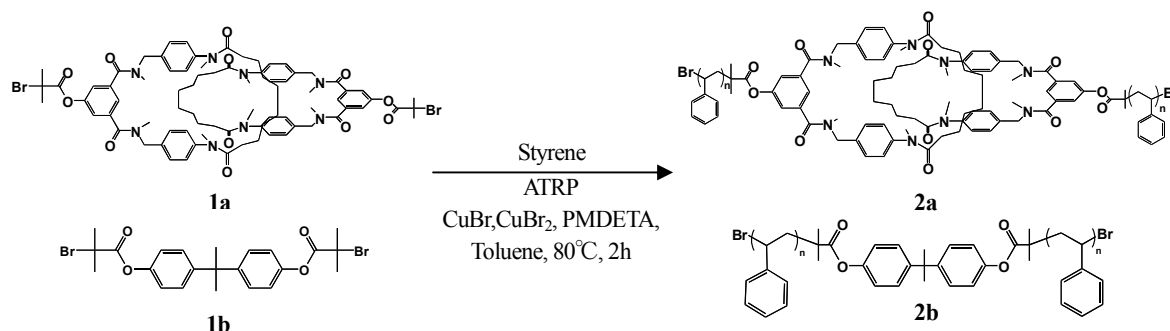
そこで本研究では、カテナン含有共重合体の力学物性の測定を目指し、Me-[2]カテナン-ポリスチレントリブロック共重合体をマクロモノマーとし、末端の臭化ベンジル部位のホモカップリング反応による、カテナン含有量の高いMe-[2]カテナン-ポリスチレンマルチブロック共重合体の合成を試みる。



2. 実験、結果及び考察

①マクロモノマーの合成

Me-Br-[2]カテナン **1a** およびモデル化合物としてビスフェノールA誘導体 **1b** を重合開始剤に用い、スチレンとの ATRP によってそれぞれのマクロモノマー **2** を得た。



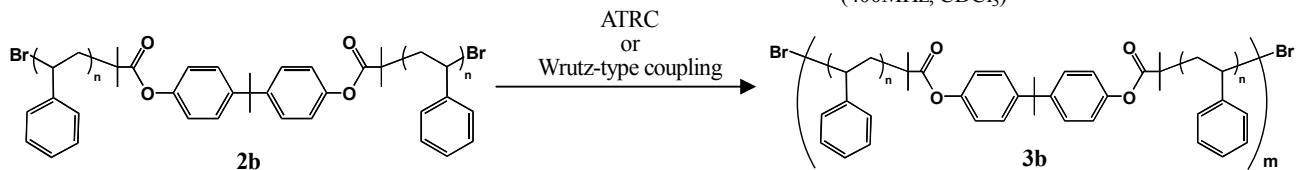
Scheme 1 Synthesis of macromonomers by ATRP

1 : 日大理工・院(前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U. 2 : 日大理工・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U. 3 : 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U.

カテナン **1a** および合成したマクロモノマー **2a** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを **Fig. 1** に示す. すべてのシグナルの帰属により, **2a** の合成を確認した. また **2a** 末端のベンジル位のプロトン **a** の定量を行ったところ, 末端が定量的に臭素化されており, マルチブロック共重合体の合成に利用可能であることが明らかになった. また, 同様にモデルマクロモノマー **2b** についても, $^1\text{H-NMR}$ 等で合成を確認した.

②カップリング反応を用いたマルチブロック共重合体の合成

合成条件の探索を目指してモデルマクロモノマー **2b** の原子移動ラジカルカップリング (ATRC)^[2]およびニッケル触媒を用いた Wurtz 型カップリング^[3]によってマルチブロック共重合体を合成した. 結果を **Table 2** に示す. カロザースの式(1)^[2]により重合進行度を算出したところ, いずれの重合においても, 重合進行度は 0.8



Scheme 2 Synthesis of multiblock copolymer **3b** from macromonomer **2b**

以上であった. Wurtz 型カップリングと比較して ATRC では重合度の高いポリマーが得られたが, 分散度が大きい. これらの反応は鎖末端間の反応であるため, 反応が不均一な拡散律速で進行し分子量の増加と共に分散度が上昇したと考えられる. 分子量変化から ATRC では 10 量体, Wurtz 型カップリングによる鎖延長では 6 量体程度のマルチブロック共重合体が生成したと推算される. したがって, カテナン-ポリスチレンマクロモノマー **2a** のマルチブロック化において, カテナンが 6~10 ユニット程度含有したマルチブロック共重合体の合成が期待できる. これらの合成および物性評価の結果は当日報告する.

3. 参考文献

- [1] Nobuhiro Watanabe, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 149-155 (2001)
- [2] Traian Sarbu, et al., *Macromolecules*, **37**, 3120-3127 (2004)
- [3] Michael R. Prinsell, et al., *Chem. Commun.*, **46**, 5743-5745 (2010)

Table 1 Results of macromonomer synthesis by ATRP^a

| Initiator | macromonomer | Conv. (%) | $M_n \times 10^{-3}$ | $M_w \times 10^{-3}$ | M_w/M_n |
|-----------|--------------|-----------|----------------------|----------------------|-----------|
| 1a | 2a | 30 | 4.3 | 4.8 | 1.1 |
| 1b | 2b | 38 | 2.3 | 2.5 | 1.1 |

^a: $[\text{I}]_0 = 120 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{I}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{CuBr}_2]_0/[\text{PMDETA}]_0/[\text{Styrene}]_0 = 1/1/0.05/1.1/50$, M_n and M_w were estimated by GPC (THF) based on monodisperse PS standard

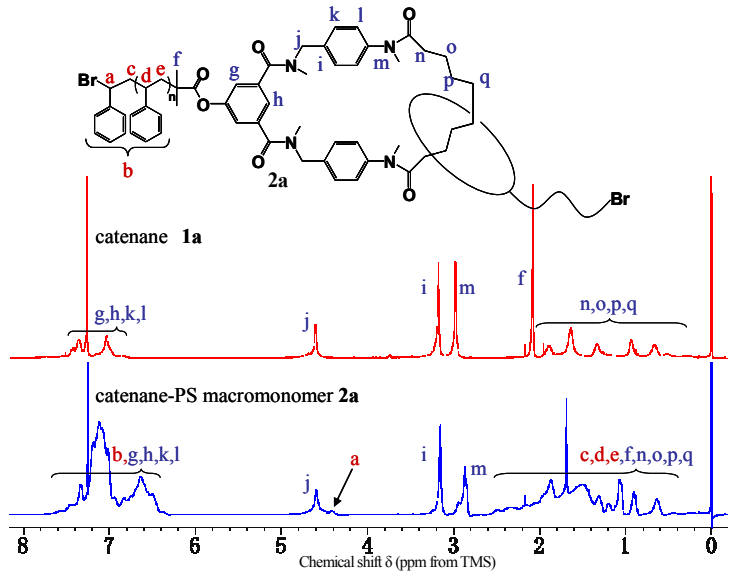


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of catenane **1a** and catenane-PS macromonomer **2a** (400MHz, CDCl_3)

Table 2 Conditions and results of multiblock copolymer synthesis from **2b**^a

| run | method | $[\text{2b}]_0/[\text{Catalyst}]_0/[\text{L}]_0/[\text{M}^0]_0$ | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w \times 10^{-4}$ | M_w/M_n | x |
|----------------|-------------------------|---|----------------------|----------------------|-----------|------|
| 1 | ATRC ^b | 1/4/6/4 | 2.1 | 13 | 5.9 | 0.89 |
| 2 | ATRC ^b | 1/2/10/8 | 2.8 | 12 | 4.3 | 0.91 |
| 3 | Wurtz-type ^c | 1/2/10/8 | 1.2 | 3.8 | 3.1 | 0.80 |
| 4 ^d | Wurtz-type ^c | 1/2/10/8 | 1.3 | 3.8 | 3.0 | 0.82 |

^a: $[\text{2b}]_0 = 40 \text{ mmol L}^{-1}$, $M_n(M_n \text{ of } \text{2b}) = 2.3 \times 10^3$, M_n and M_w were estimated by GPC (THF) based on monodisperse PS standard

^b: $\text{CuBr}/\text{PMDETA}/\text{Cu}^0$ system was used as Catalyst/Ligand/ M^0

^c: $\text{NiCl}_2(\text{glyme})/\text{PMDETA}/\text{Mn}^0$ system was used as Catalyst/Ligand/ M^0

^d: $[\text{2b}]_0 = 80 \text{ mmol L}^{-1}$

$$x = 1 - \frac{M_{n0}}{M_n} \quad (1)$$

M_{n0} : number- average molecular weight of macromonomer

M_n : number- average molecular weight of multiblock copolymer