

[2] カテナンとメタクリル酸エステル系共重合体の合成と物性

Synthesis and Physical Properties of [2]catenane-Metacrylate Ester Block Copolymer

○近藤駿平¹, 鞠子尚², 佐々木大輔³, 星徹⁴, 萩原俊紀⁴, 澤口孝志⁴*Shunpei Kondo¹, Sho Mariko², Daisuke Sasaki³, Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴

Abstract: Catenane is compound that cyclic molecules are mechanically interlocked. [2]catenane consists of two cyclic molecules. The polymer including catenanes is expected as novel functional molecule by utilizing versatility of catenanes. However, there is hardly the report on physical properties of catenanes. In this study, the research on hydrogen bond was carried out using variable ATR-IR spectrum methods at BnO[2]catenane which is a precursor of [2] catenanes temperature.

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。我々はカテナン構造の物性を調査するために、[2]カテナンを単位構造に持つポリ[2]カテナンの逐次重合系での合成を検討してきたが、逐次重合系で行われるため純度や等モル性の確保などの問題のために高分子量体の合成は難しい。そこでリビング重合法である原子移動ラジカル重合(ATRP)に着目し、構造制御されたカテナン含有ポリマーを合成した。このポリマーは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として期待できる。これまで[2]カテナンをマクロ開始剤とした ATRP により、[2]カテナンとガラス転移温度(T_g)の異なるビニルポリマーとのトリブロック共重合体を合成し、カテナン構造が高分子鎖のミクロブラウン運動(T_g)に与える影響について検討してきた。その結果、カテナンの機械的結合の運動は 120°C 付近で開始されると考察した^[1]。これは、カテナンの構造が嵩高い構造を持っていること、空間結合の狭さ、コンポーネント間の水素結合に由来すると考えられる。本研究では水素結合に着目し、その温度依存性を調査するため、[2]カテナンマクロ開始剤の前駆体である BnO[2]Catenane の温度可変 ATR-IR スペクトルを解析した。

2. 実験方法

①[BnO[2]Catenane の温度可変 ATR-IR 測定]

BnO[2]Catenane の温度可変 ATR-IR は温度範囲 50°C から 160°C で測定した。最初に昇温過程での測定を行い、次に降温過程を行った。昇降温レートは 1°C/min で行った。サンプリング間隔は 1°C に対して 3 点であった。

② [IR スペクトル解析]

3300 cm^{-1} の N-H 結合の伸縮運動に由来する吸収ピークと 1600 cm^{-1} 付近の吸収ピークの解析を行った。N-H \cdots O=C 水素結合の温度依存性を調査する際、この領域のピークのシフト値または吸光度の傾向を観察することは定法手段^[2]である。そこで、ピークトップの吸光度対温度のグラフを昇温過程、降温過程共に作成し、傾向を調査した。

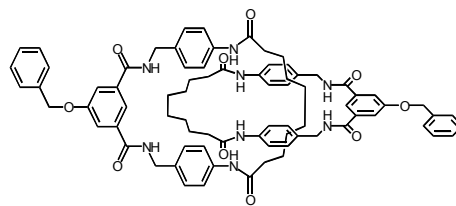


Figure1. BnO[2]Catenane

3. 結果・考察

(I) 3300 cm^{-1} 付近の解析

BnO[2]カテナンの温度可変 ATR-IR スペクトル 3300 cm^{-1} を Fig. 2 (I) に示す。昇温、降温過程それぞれについて、N-H 伸縮振動に由来する 3300 cm^{-1} 付近のピークトップの吸光度を温度ごとにプロットした。昇温及び降温過程における温度

1: 日大理工・学部・応化、Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工・院(前)・応化、Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3: 日大理工・客員研究員・応化、College of Science and Technology, Nihon Univ. 4: 日大理工・教員・応化、College of Science and Technology, Nihon Univ.

対吸光度のグラフをFigs. 3 及び 4 に示す. Fig. 3 では変曲点を持つ曲線となったが, Fig. 4 では直線となった. 昇温過程については, 低温側の近似直線 (50℃~86℃) と高温側の近似直線 (128℃~160℃) との交点から変曲点を算出し, この値は 111℃ 付近に現れた.

(II) 1600cm⁻¹ 付近の解析

1600cm⁻¹ 付近にはカルボニル基に由来する吸収やベンゼン環に由来する吸収が発現することが期待されるため, 1600cm⁻¹ 付近の解析を行った. 1600cm⁻¹ 付近は Fig. 2 の (II) の高波数側の①のピークと低波数側の②のピークについて昇温, 降温過程について解析した. ①についてはピークトップの吸光度を温度ごとにプロットした. ②についてはピークトップの追跡のみを行った. 結果は Table. 1 に示す. ①の昇温過程においては, 3300cm⁻¹ と同様の解析を行い, 変曲点は 113℃であったが, ①の降温過程では低温側の近似直線 (52℃~82℃) と高温側の近似直線 (127℃~160℃) との交点からの変曲点は 104℃ (Table. 1) であった. 低波数側のピークでは, 昇温過程の変曲点は 110℃ (Table. 1), 降温過程の変曲点は 101℃となった.

4. 結言

(I), (II) の結果は, 以前にカテナンの機械的結合の運動が顕著になる温度が 120℃付近と考察したことと密接な関係があると考えられる. 特に (I) においては, 変曲点が降温過程において観察されないこと, 昇温過程の高温側と降温過程の近似直線は傾きがほぼ一致したこと, 昇温過程における変曲点は試料中に残存する水の影響が考えられる. このことは BnO[2]catenane の TG 曲線 (Fig. 5) における 100℃付近での約 4%の重量減少となって現れた.

6. 参考文献

- [1] 鞠子尚ら, 第 61 回高分子学会年次大会予稿集 61,(1),535(2012)
[2] D.J. Skrovanek, et al., *Macromolecules* **1985**, 18, 1676–1683

Table.1 Results of curve fitting for absorbance above 1600cm⁻¹ and 1633cm⁻¹

wave number	50~86℃	128~160℃	Inflection point(℃)
1600cm ⁻¹ ①	$y = -2.4 \times 10^{-4}x + 0.3139$ $R^2 = 0.99$	$y = -5.9 \times 10^{-4}x + 0.350$ $R^2 = 0.99$	104
1633cm ⁻¹ ②	$y = -9.4 \times 10^{-4}x + 0.111$ $R^2 = 0.99$	$y = -2.6 \times 10^{-4}x + 0.186$ $R^2 = 0.95$	110

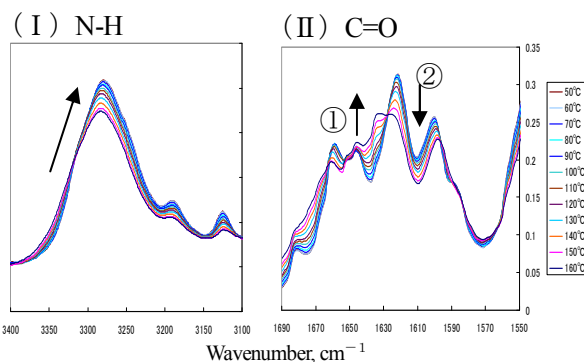


Fig.2 IR spectra of BnO[2]catenane at heating process

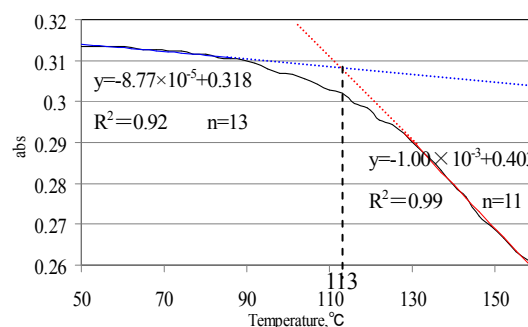


Fig.3 Plot of temperature vs. absorbance of BnO[2]catenane at heating process

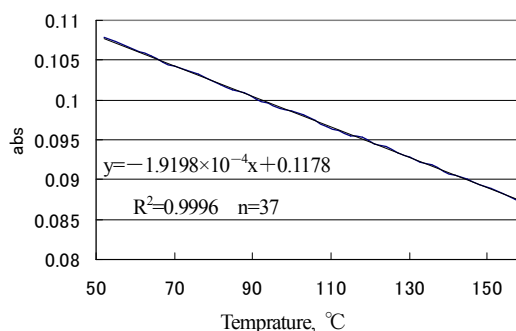


Fig.4 Plot of temperature vs. absorbance of BnO[2]catenane at cooling process

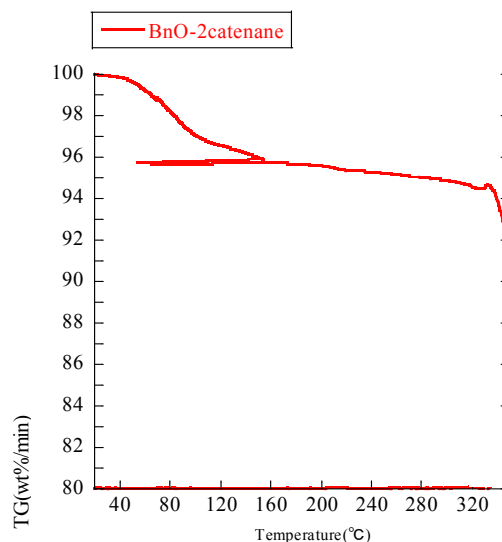


Fig.5 TG Curves of BnO-2catenane