

N-27

ポリウレタンを主鎖とする新規ポリロタキサンの合成 Synthesis of Novel Polyrotaxane Using Polyurethane as a Main Chain

○川口健太¹, 星徹², 澤口孝志², 萩原俊紀²*Kenta Kawaguchi¹, Toru Hoshi², Takashi Sawaguchi², Toshiki Hagiwara²

Abstract: A rotaxane is a mechanically-interlocked molecule consisting of an axle moiety and a ring moiety. Especially, rotaxanes constructed from polymer chain threaded through many rings are called polyrotaxane. In our laboratory, many investigations about supermolecular structure formation by hydrogen bonding between macrocyclic amides have been in progress. From this knowledge, we planned a polymerization of polyurethane in macrocyclic amide solution. By this method, polyrotaxane structure formation by amide-urethane hydrogen bonding was expected. In this presentation, we report syntheses of novel polyrotaxanes constructed from polyurethane axles and macrocyclic amides as rings.

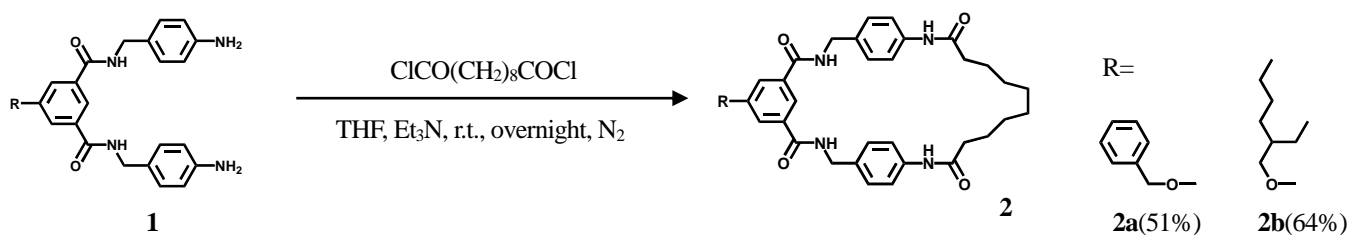
1. 緒言

ロタキサンとは、共有結合を介さずに繋がった構造を持つインターロック化合物の一種で、環状成分に軸成分が貫通した構造を持つ化合物である。特に軸成分に高分子を利用していくつもの環状成分に貫通しているロタキサンをポリロタキサンと呼ぶ。ロタキサンは、分子を形作っている構成要素が機械的結合で連結しているため、回転運動や往復運動といった様々な運動が可能であり、この運動性を利用した、分子スイッチや分子マシンなどのナノスケールの分子デバイスへの応用が期待されている。当研究室ではこれまで、カテナンをはじめとする大環状アミドの水素結合を利用した超分子構造形成について、様々な研究を行ってきた。そこで本研究では、大環状アミドの存在下でポリウレタンを重合することによる、アミド基-ウレタン基間の水素結合を利用した新規ポリロタキサンの合成を目指す。

2. 実験

①アミド型環状化合物 (2) の合成

トリエチルアミンを溶解した THF に、ベンジルオキシ U 字型ジアミン (1) を溶解した THF と、二塩化セバコイルを溶解した THF ををゆっくりと同時滴下し、室温、窒素雰囲気下で 24 時間攪拌した、反応後、吸引濾過により沈殿を濾別し、濾液を減圧除去した後、得られた固体を 1N 塩酸及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、吸引濾過により白色固体を得た。

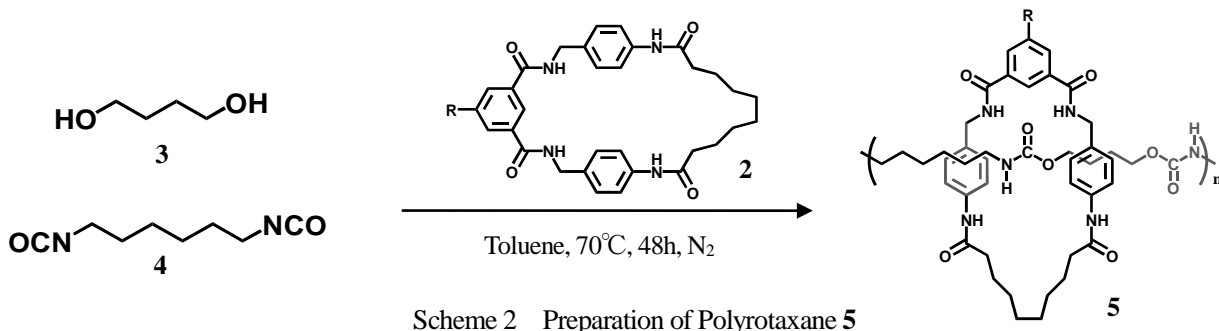


Scheme 1 Preparation of Macrocyclic Amides 2

②アミド型環状化合物を用いたポリロタキサン (5) の合成

1,4-ブタンジオール (3) のトルエン溶液に環状アミドを加え、これにヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI : 4) のトルエン溶液の半量を滴下漏斗から一気に滴下した。その後、残りの半量をアルゴン雰囲気下、70°Cで約 2 時間かけてゆっくりと滴下した。滴下後はそのままの温度で 48 時間攪拌し、重合を行った。反応後、冷却して析出した沈澱物を濾取し、DMF に溶解、メタノールで再沈殿して白色固体を得た。

1 : 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.



3. 結果・考察

Figure 2 に、ベンジルオキシ基を持つ環状アミド (**2a**)、ポリウレタン (**6**)、**2a** + **6** 混合物ならびにベンジルオキシロタキサン (**5a**) の ¹H-NMR スペクトルの測定結果を示す。**5a** においては**2a**と**6**に由来するシグナルがそれぞれ確認できたが、**2a**+**6**混合物に比べてd, e のシグナルがd', e' にシフトしていることが確認できた。また Figure 3 には**5a**と**6**のGPC測定結果を示す。**6**はRI検出器ではピークが検出されるものの、UV検出器では検出されない。しかし**5a**ではRI検出器ばかりではなくUV検出器でも高分子量が検出されており、このことから、**5a**がポリウレタンと環状アミドの単なる混合物ではなく、両者が一体となったロタキサンであることが強く示唆される。また、¹H-NMR スペクトルの積分値から**5**中の**2**の含有量を見積もったところ、ポリウレタンの繰り返し単位70当たり1個の環しか含まれていないことが明らかになった。この数値は予想外に低く、低極性溶媒に対して**2a**の溶解性が低いことが原因であると考えられる。そこで、比較的高い溶解性を持つことが期待できる2-エチルヘキシルオキシ基を持つ環状アミド**2b**を用いて同様にロタキサン**5b**の合成を行った。その結果、¹H-NMRの積分値から算出した環状アミド含有量は、ポリウレタン繰り返し単位10あたり1個であり、ベンジルオキシロタキサン**5a**と比較すると、エチルヘキシルオキシロタキサン**5b**の方が多くの環状アミドを含んでいることが確認できた。この結果より、低極性溶媒に対して高い溶解性を持つ環状アミドを用いた方が、より多くの環状アミドを含んだロタキサンが合成出来ることが示唆された。

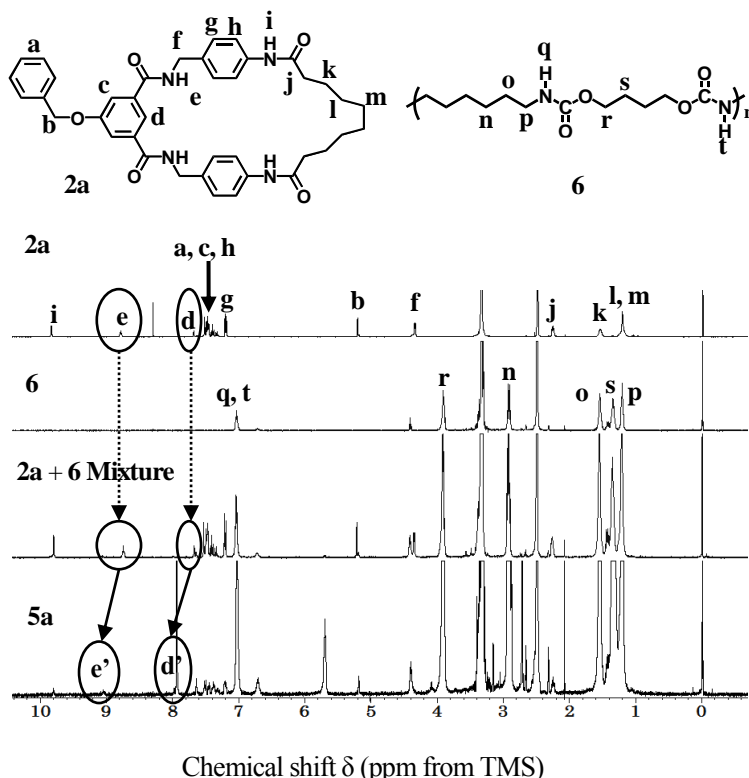


Figure 2 ¹H-NMR Spectra of **2a**, Polyurethane (**6**), **2a** + **6** Mixture and **5a** (400MHz, DMSO-*d*₆)

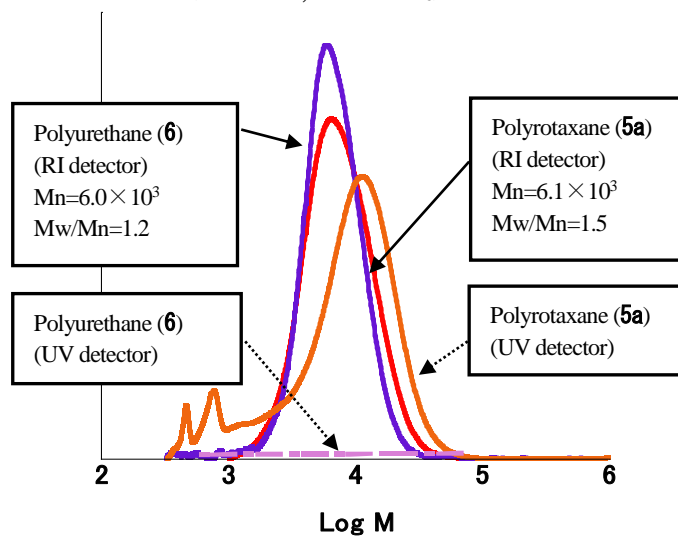


Figure 3 GPC curves of **5a** and **6** of RI detector and UV detector