

N-20

大環状アミドを可動性架橋点とする新規架橋ポリマーの合成

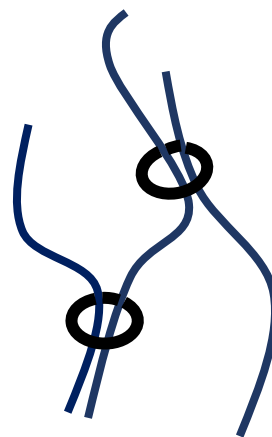
Synthesis of Novel Network Polymer Using [2+2]Macrocyclic Amides as Movable Cross-linking Point

○金田青¹, 星徹², 青柳隆夫², 萩原俊紀³*Sei Kaneda¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi², Toshiki Hagiwara³

Abstract: Polyrotaxanes are constructed from polymer chain threaded through many rings, and the ring moieties have high mobility. Slide ring gel, reported by Ito, was synthesized by forming movable cross-linking points between ring moieties of the polyrotaxane. We have already reported about synthesis of polyrotaxane from polyurethane and macrocyclic amide by amide-urethane hydrogen bonding. By using larger macrocyclic amide which interact with two polymers as the movable cross-linking point, it is expected that a novel slide ring network polymer is synthesized. In this presentation, we report about synthesis of novel network polymer using [2+2]macrocyclic amides as cross-linking point.

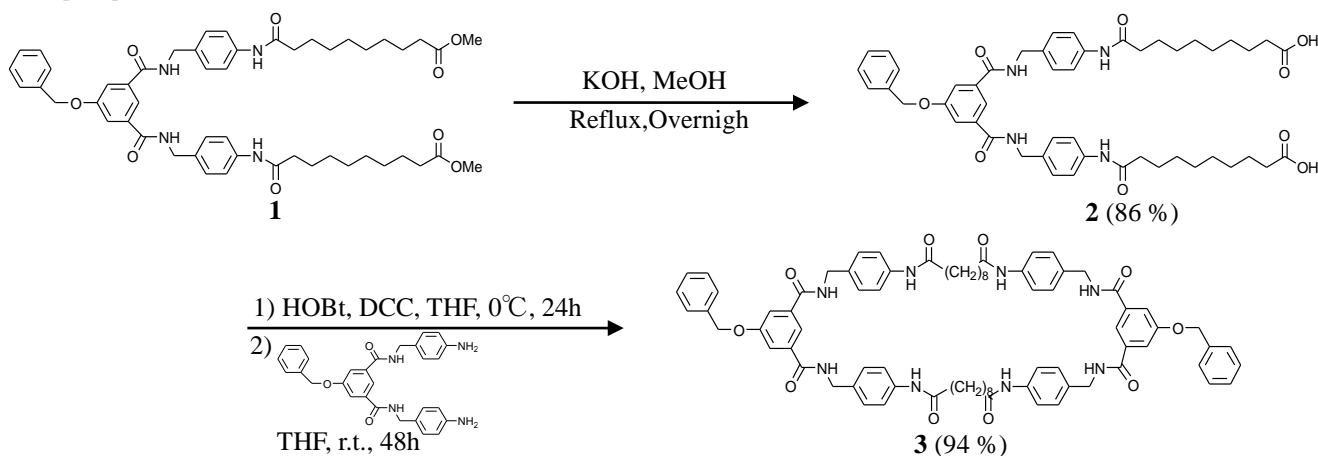
1. 緒言

インターロクト化合物であるロタキサンは、環状分子に軸成分が貫通した機械的な構造を持つため高い自由度を有している^[1]。伊藤らは環状のシクロデキストリンに親水性ポリマーを貫通させたポリロタキサンの環状部分どうしを架橋させた環動ゲルの合成を報告しており、これを用いた材料は自己修復性があるため自動車や携帯電話の表面塗装などに実用化されている^[2]。当研究室では、分子内に水素結合点を有する環状アミドを環状分子に用いると疎水性のポリウレタンを主鎖とするポリロタキサンが簡便に合成できることを見出した。そこで環状分子として2か所の水素結合点を有する大環状アミドを用いれば、これに2本のポリウレタン鎖が貫通して可動性の架橋点を構築できると期待される。本研究では、大環状アミドを可動性架橋点とする新規インターロクト架橋ポリマーを合成し、その物性を調査する。



2. 実験

・[2+2]大環状アミドの合成



Scheme 1 Synthesis of [2+2]Macrocyclic Amide (3)

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: 日大短大・教員・化学, Junior College, Nihon Univ.

水酸化カリウム (3.2 mmol)をメタノールに溶解し、これにベンジルオキシ U 字型ジアミンとセバシン酸モノメチルから合成した[1+2]U字型ジエステル (**1**, 1.0 mmol)を THF に溶解させたものを加え、終夜加熱還流した。反応後、反応溶液を室温に戻し、氷浴中で 1N 塩酸を加え溶液を酸性にした。生成した沈殿を吸引濾過し、沈殿として黄色固体の[1+2]U字型ジカルボン酸 (**2**)を得た。次に、**2** (0.2 mmol)と HOBt (0.48 mmol)を THF に溶解させ、これに DCC (0.48 mmol)の THF 溶液を滴下し、窒素雰囲気下、氷浴中で3時間攪拌した。反応後の溶液とベンジルオキシ U 字型ジアミン (0.2 mmol)の THF 溶液のそれぞれを、THF にゆっくり同時滴下し、窒素雰囲気下、室温で 48 時間攪拌した後生成した沈殿を濾別した。濾液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で再沈殿し、得られた析出物に THF を加え、2 日間攪拌した後沈殿物を濾取して白色固体の[2+2]大環状アミド (**3**)を得た。その後分取薄層クロマトグラフィー(PLC, 展開溶媒; クロロホルム: メタノール=93:7)を用いて単離を試みた。

3. 結果・考察

Scheme 1 で得られた **2** 及び **3** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Figure 1 に示す。これより **2** の合成を確認した。また、**2** と U 字型ジアミンのアミド化反応によって得た **3** については、**2** のカルボキシ基に最も近いメチレン基のシグナル **q** とカルボン酸由来のプロトンのシグナル **r** が消失していることからアミド化の進行を確認した。

しかし GPC を測定したところ、目的物の他に重合によって生成したと考えられる高分子量体が含まれていることが明らかとなった(Figure 2)。そこで PLC による単離を試みた。その結果、単離前は多く含まれていた高分子量体、単離後は減少しており、PLC である程度の精製が可能であることが明らかになった。この大環状アミドを用いたインターロクト架橋ポリマーの合成については当日報告する。

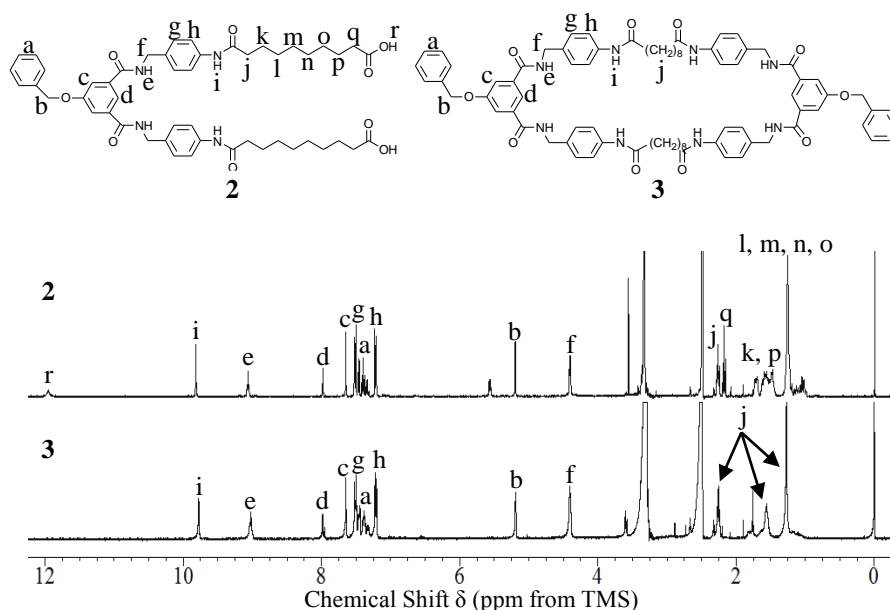


Figure 1 $^1\text{H-NMR}$ Spectra of **2** and **3** (400MHz, DMSO-d_6)

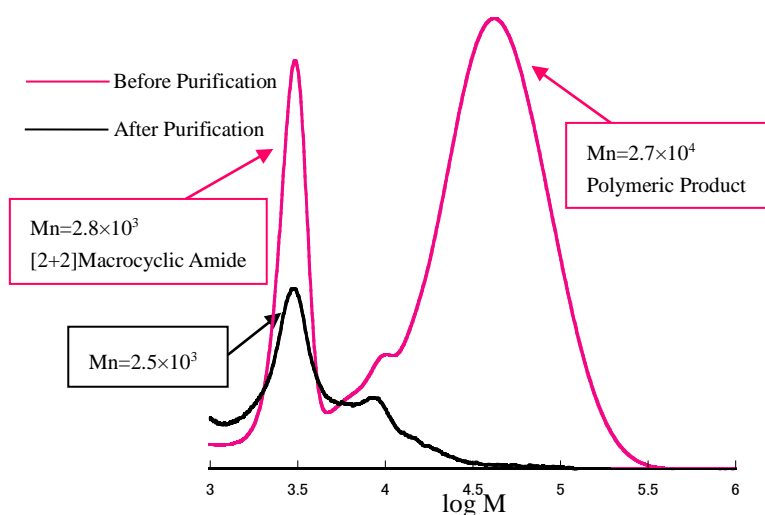


Figure 2 GPC Curves of **3** before Purification and after Purification

4. 参考文献

- [1] 高田十志和：「環状・筒状超分子新素材の応用技術」，シーエムシー出版，pp.20, 2006
- [2] 高田十志和：「環状・筒状超分子新素材の応用技術」，シーエムシー出版，pp.90~93, 2006