

N-8

カテナン構造によって枝分かれした新規グラフトポリマーの合成

Synthesis of Novel Graft Polymer Branched by Catenane Structure

○新保光祐¹, 星徹², 青柳隆夫², 萩原俊紀³*Kosuke Shimbo¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi², Toshiki Hagiwara³

Abstract: Catenanes are mechanically interlocked molecules consisting of two or more cyclic moieties, and it is expected to have a high mobility. In our laboratory, many catenane polymers have been synthesized by introduction of [2] catenanes into polymers. In the case of catenane cross-linked network polymer, it was found that some physical properties are changed as compared to those of polymer without catenane. In this presentation, synthesis of novel graft polymer having a catenane structure at branch point is reported. It is expected that the physical properties of the polymer are affected by the mobility of the catenane structure.

1. 緒言

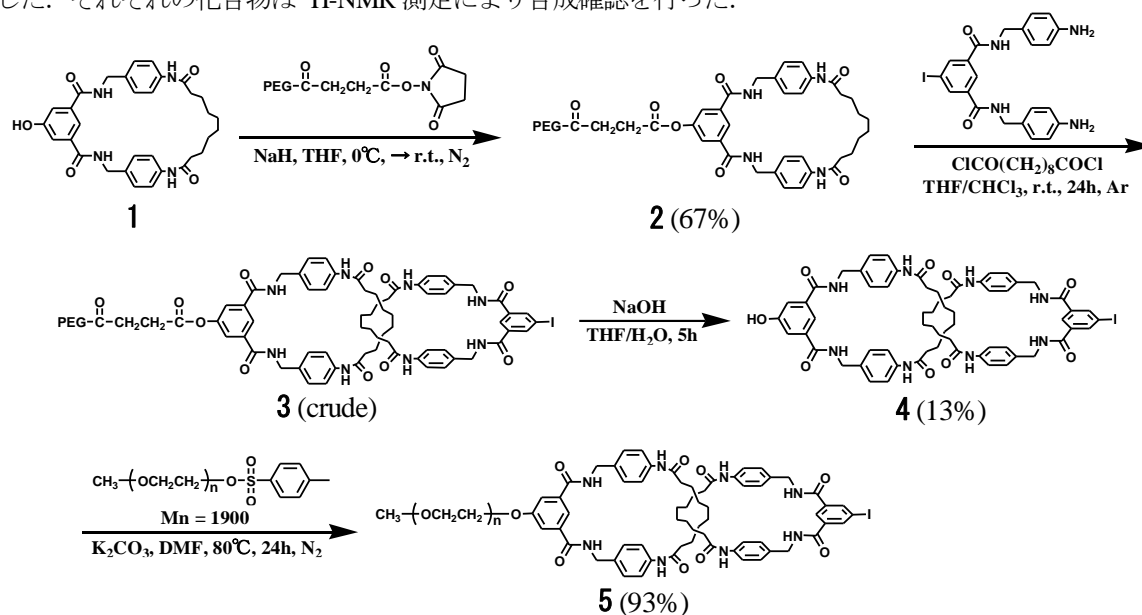
カテナンとは複数の環状分子が共有結合を介さずに鎖のように繋がった化合物であるため、高い運動性を持つものと期待されている。当研究室では、その運動性を明らかにするため、比較的合成が容易な[2]カテナンをリンカーで連結したポリ[2]カテナンを合成し、カテナン構造がポリマーの物性に与える影響を調査してきた。しかし、カテナンの運動性由来すると思われる物性はいまだ観察されておらず、また、ポリ[2]カテナンを材料として利用するには合成の煩雑なカテナンが大量に必要となるという大きな障害があった。

我々はこれまでに、カテナンの量が少量であってもその性質が材料全体の物性に影響を及ぼすことができると期待されるカテナン架橋ポリマーについて検討を行い、実際にカテナン構造をもたないものと比べて物性が変化することを見出した。そこで本研究では、カテナン構造の運動性由来する物性がより明確に発現すると考えられる、分岐点にカテナン構造を持つカテナングラフトポリマーを合成し、その物性を評価することを目的とする。

2. 実験

2.1 ポリエチレングリコール鎖とヨウ素を有する新規[2]カテナン(5)の合成

2種の官能基を持つヘテロファンクショナル[2]カテナン(4)を合成した後、ポリエチレングリコール側鎖を導入し 5 を合成した。それぞれの化合物は¹H-NMR測定により合成確認を行った。

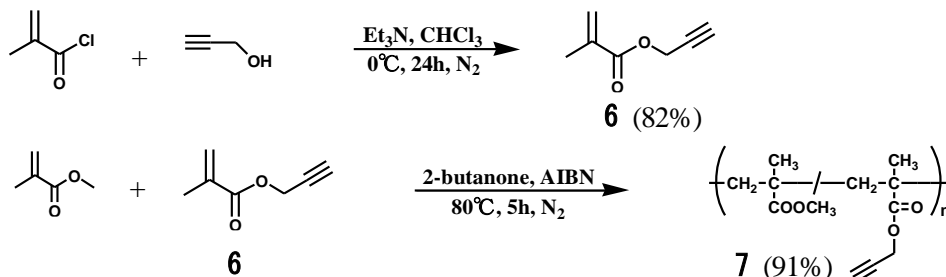


Scheme 1 Preparation of Polyethyleneglycol-Iodo[2]catenane (5)

1 : 日大院理工, Graduate School of Science and Technology, Nihon University. 2 : 日大理工, College of Science and Technology, Nihon University. 3 : 日大短大, Junior College, Nihon University.

2.2 メタクリル酸メチル(MMA)-メタクリル酸プロパルギル(PgMA)共重合体(7)の合成

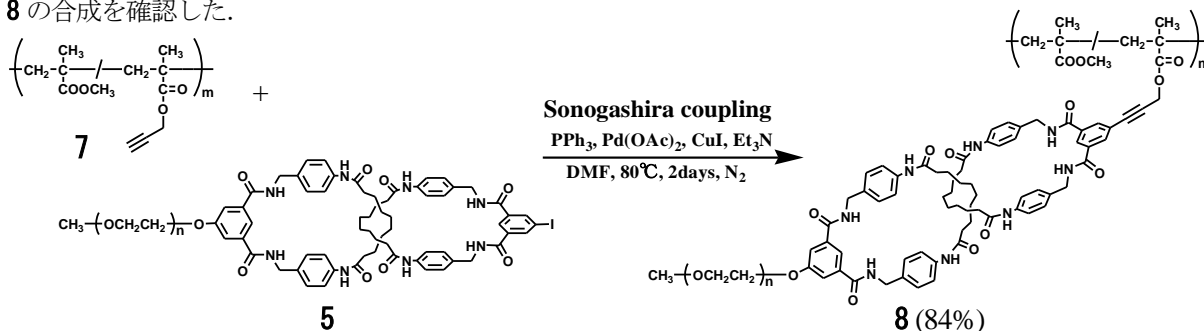
塩化メタクリロイルとプロパルギルアルコールのエステル化によりメタクリル酸プロパルギル(6: PgMA)を合成した後、メタクリル酸メチル(MMA)との共重合を行うことで、MMA/PgMA 共重合体(7: MMA/PgMA=100:2)を得た。¹H-NMR 測定により合成を確認し組成比を算出した。また、GPC 測定を行ったところ、数平均分子量 $M_n=2.0 \times 10^4$ であった。



Scheme 2 Preparation of MMA/PgMA Copolymer (100:2) (7)

2.3 カテナングラフトポリマー(8)の合成

合成した 7 を主鎖とし、これに上記の 5 をグラフトして、側鎖にポリエチレングリコールを持ち、グラフト点に[2]カテナンを有するカテナングラフトポリマー(8)の合成を行った。¹H-NMR 測定および GPC 測定によって、反応の進行と 8 の合成を確認した。



Scheme 3 Preparation of Catenane Graft Polymer (8)

3. カテナングラフトポリマーの物性評価

合成したカテナングラフトポリマーを極性が異なる 2 種の溶媒(高極性: DMF, 低極性: THF)中にて GPC による分子量測定を行った(Figure 1)。その結果、溶液の極性の違いによってグラフトポリマーの保持時間に変化がみられた。これは低極性溶媒中ではカテナンの分子内水素結合が強まり、カテナンの運動性が低下することによって側鎖の運動性も低下し、また、高極性溶媒中ではカテナンの分子内水素結合が弱まり、カテナン構造によって側鎖が自由な運動をしているためであると考えられ(Figure 2)、そのためポリマー全体の流体力学半径に変化が現れたためであると推察される。このことから、カテナン構造がポリマー全体の物性に影響を与えていることが示唆された。

カテナン構造をもたないグラフトポリマーとの物性の比較および、側鎖のグラフト数の違いによるポリマーの物性の変化については当日報告する。

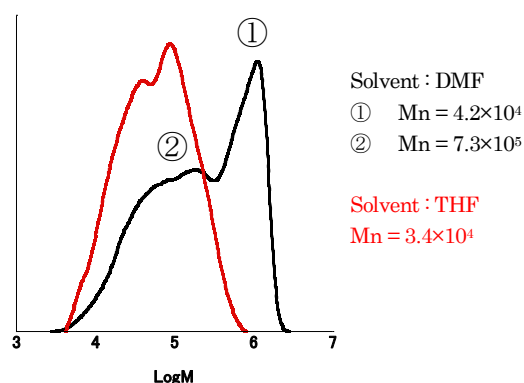


Figure 1 GPC Curves of Catenane Graft Polymer (8) using DMF and THF as the Eluents.

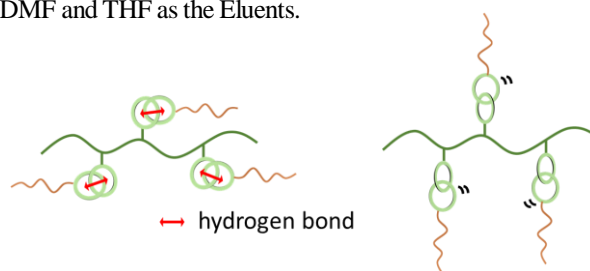


Figure 2 Catenane Graft Polymer (8) in Low Polar Solvent (Left) and Polar Solvent (Right)