

2A2b 立体制御されたアクリルアミド系高分子の赤外分光法による局所構造の研究 (広島大院理) ○小山美沙緒, 勝本之晶, 大野啓一

【序論】Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPA) 水溶液は温度変化、溶媒変化、塩添加、pH など様々な摂動によってコイル・グロビュール転移を起こすことが知られている。この転移現象においては、高分子の局所構造と溶媒との相互作用が重要であると考えられており、赤外分光法を用いたアミド基の水和の研究もさかんに行われてきた。一方、PNiPA 水溶液に関して、高分子鎖の立体規則性が相転移温度に大きな影響を及ぼすことが報告されている。これは、高分子の溶解性が高分子鎖の局所的なコンホメーションに依存することを示していると考えられる。我々は、これまで官能基レベルの変化に鋭敏な赤外分光法を用いて、PNiPA のコイル・グロビュール転移を溶媒和や局所構造の観点から研究してきた。本研究では、立体制御した PNiPA を合成し、局所構造の変化が赤外スペクトルにどのような影響を与えるか議論する。

【実験】 PNiPA はメタノール中で開始剤に \cdot , α -azobisisobutyronitrile を使い、60°C で *N*-isopropylacrylamide をラジカル重合して得た。タクティシティの制御は、Okamoto らの方法を用い¹、ポリマー合成時にルイス酸を 0.20M となるように添加した。溶液の IR スペクトル測定は全反射吸収測定法を用い、BRUKER 社製 IFS66 (検出器：MCT) にて行った。フィルム状態の測定については Nicolet 社製 Impact400 (検出器：TGS) を用いた。

【結果と考察】 図 1. に PNiPA のフィルム状態での IR スペクトルを示す。(a)、(b)、(c) のスペクトルはそれぞれ合成時に、ルイス酸未添加、Sc(OTf)₃ 添加、Y(OTf)₃ 添加した PNiPA のものである。¹H NMR 測定によりダイアド比を確認したところ、c>b>a の順に meso の割合が大きくなっていった。図 1. よりアミド I のバンドに少なくとも 2 つのピークが存在し、meso の割合が大きくなるにつれて 1650 cm⁻¹ の強度が小さくなり、1630 cm⁻¹ のピークは大きくなっていった。アミド II のバンドについては meso の割合が増加するにつれ

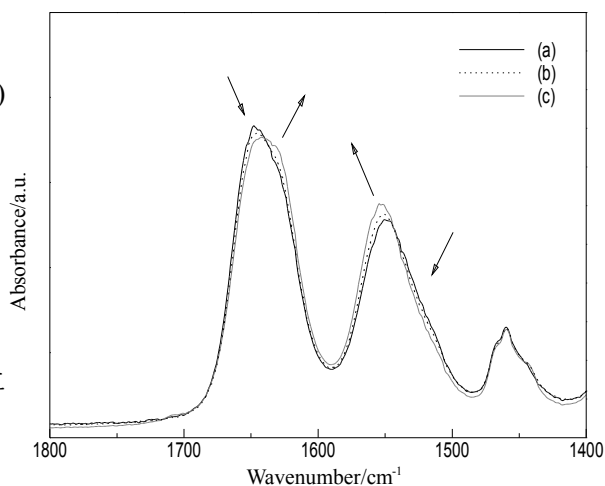


図 1. PNiPA の IR スペクトル
(a) Lewis acid 未添加、(b) Sc(OTf)₃ 添加
(c) Y(OTf)₃ 添加

て 1550 cm⁻¹ のピークが強くなり、1520 cm⁻¹ 辺りのピークは小さくなった。これらの結果から高分子の局所構造の違いが IR バンドの変化として観測されることが明らかになった。当日は溶液中における立体制御された PNiPA の赤外スペクトルについても議論する。

1. Y. Okamoto, S. Habaue, Y. Isobe, and Y. Suito, *Macromol. Symp.* **195**, 75–80 (2003)