

N-11

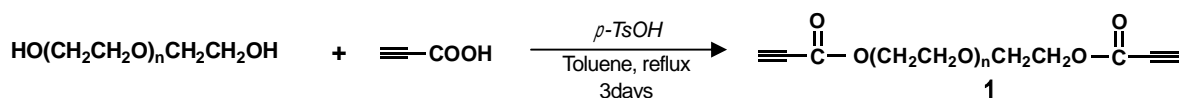
,  $\alpha,\omega$ -ジインを用いた 1,3-双極子環化付加反応によるポリ[2]カテナンの合成Synthesis of Poly[2]catenane Using  $\alpha,\omega$ -Diyne by 1,3-Dipolar Cycloaddition富田雅俊<sup>1</sup>, 萩原俊紀<sup>2</sup>, 星徹<sup>2</sup>, 澤口孝志<sup>2</sup>\*Masatoshi Tomita<sup>1</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>2</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>2</sup>

Abstract: [2]Catenanes are mechanically interlocked molecule consisting of two cyclic moieties. Poly[2]catenanes are prepared stepwise polymerization from [2]catenanes and linkers. From the unique structures, it is expected that the poly[2]catenane have some interesting mechanical characters. In this work, poly[2]catenanes were prepared by copper catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition between azido[2]catenanes and  $\alpha,\omega$ -diynes.

## 1. 緒言

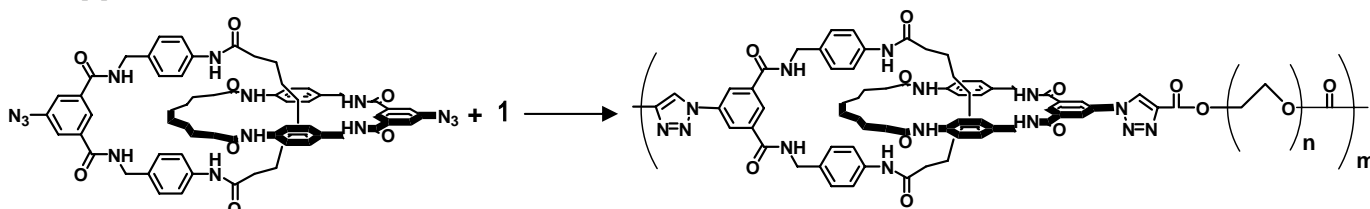
2つの環状分子が共有結合せずに鎖のように繋がった[2]カテナン<sup>[1]</sup>は、高い自由度を有することからこれをポリマー主鎖中に導入することによって新機能性材料への利用が期待される。一方、1,3-双極子であるアジド基がアセチレンと反応してトリアゾール環を形成する 1,3-双極子環化付加反応は反応性が高く化学選択性が高いことが知られている。本研究ではアジド基を有する[2]カテナンと  $\alpha,\omega$ -ジインから 1,3-双極子環化付加反応によるポリ[2]カテナンの合成を目指した。既に我々はアジド[2]カテナンを合成し、それとリンカー分子である 1,9-デカジン及びドデカフルオロ-1,9-デカジンとの 1,3-双極子環化付加反応によりポリ[2]カテナンの合成に成功した。合成したポリマーのキャスト法によるフィルム化を試みたが、非常に脆いものとなった。これは分子の絡み合いが少ないために強度の低いフィルムになったと推測された。そこで今回はリンカー分子に分子量 1000 程度のポリマーを導入し、分子の絡み合いをより効率的に形成させることを考え、ポリエチレングリコール (PEG) の両末端にエチニル基を導入し、これと合成したアジド[2]カテナンとの 1,3-双極子環化付加反応によりポリ[2]カテナンの合成を試みた。

## 2. 実験

ポリエチレングリコール ジプロピオール酸エステル (1) の合成<sup>[2]</sup>

Scheme 1 Preparation of 1

PEG (Mn=900, 1 mmol), プロピオール酸 (10 mmol), *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (0.05 mmol) をトルエン 7.5 ml に溶かし、窒素下で Dean-Stark トラップを用いて還流下で 3 日間攪拌した。反応溶液から減圧下で溶媒を除去した後、残渣をクロロホルム、炭酸水素ナトリウム水溶液により抽出した。クロロホルム相を硫酸マグネシウムにより脱水し、溶媒を減圧下で除去して、黄色固体を収率 46% で得た。

ポリ[2]カテナンの合成<sup>[3]</sup>

Scheme 2 Preparation of Poly[2]catenane

アジド[2]カテナン (0.33 mmol), 1 (0.33 mmol), 硫酸銅五水和物 (0.49 mmol) 及びアスコルビン酸ナトリウム (2.0 mmol) を DMF 11.4 ml に溶かし、2 日間攪拌した。反応後、反応溶液を純水に注いで再沈殿させ、黄色固体を収率 94% で得た。

1: 日大理工・院(前)、Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工、College of Science and Technology, Nihon Univ.

## 3. 結果・考察

Fig. 1 に PEG (Mn=900), 及び 1 の  $^1\text{H-NMR}$  測定の結果を示す。PEG では 3.6 ppm, 3.7 ppm に現れる鎖末端のシグナル c, d が 1 のスペクトルでは低磁場にシフトし, 新たに 3.7 ppm, 4.3 ppm に c', d' のシグナルが出現したことからエステル化が進行したと推測される。また新たにエチニル基に由来する e のシグナルが 3.0 ppm 付近に出現した。さらに生成物の IR 測定を行ったところ, PEG で見られた  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近のヒドロキシル基の吸収が消失し, 新たに  $2100\text{ cm}^{-1}$  付近にエチニル基の吸収と  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近にカルボニル基の吸収が確認された。これらのことから 1 の合成を確認した。

Fig. 2 に 1, 1,9-デカジン及びドデカフルオロ-1,9-デカジンをそれぞれリンカー分子に用いて合成したポリ[2]カテナンの GPC 測定の結果を示す。1,9-デカジン及びドデカフルオロ-1,9-デカジンをリンカーに用いたポリ[2]カテナンはそれぞれ数平均分子量  $M_n=1.7 \times 10^4$ ,  $2.2 \times 10^4$  であり, 二量体や三量体などのオリゴマーが多く生成していることが確認された。これはカテナンとリンカー分子により環状化合物を形成しているものと推測された。一方, 1 をリンカーとして合成したポリ[2]カテナンは, オリゴマーの生成が抑制され, 効率的に重合が進行した。これは  $M_n=900$  のポリマーをリンカーに用いることで, オリゴマーのアジド基とエチニル基の距離が遠くなり, 環状オリゴマーが生成しにくくなったものと考えられる。

1 をリンカーとしたポリ[2]カテナンのキャスト法によるフィルムの調製を試みた。以前, 1,9-デカジン及びドデカフルオロ-1,9-デカジンをを用いて合成したポリ[2]カテナンについても同様にフィルム化を試みたが, 非常に脆いものとなり, これはリンカー分子の鎖長が短く, 絡み合いが少なかったためであると考えられた。それに比べ, 今回は強靱なフィルムが得られた。1 を用いたポリ[2]カテナンは 1,9-デカジン及びドデカフルオロ-1,9-デカジンをを用いたものよりもリンカー分子の鎖長が長いことや剛直性が低いことから, 分子がより複雑に絡み合いを起しやすくなり, 強靱なフィルムとなったものと推測される。

得られたポリ[2]カテナンの物性については当日報告する。

## 4. 参考文献

- [1] Fustin Charles-Andre et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8, 2200-2207 (2003)  
 [2] Alan R. Katritzky et al., *ARKIVOC*, 5, 43-62 (2006)  
 [3] Vincent Aucagne et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7, 2186-2187 (2006)

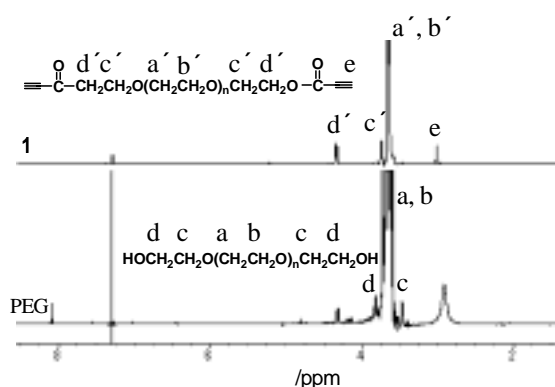


Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PEG(Mn=900) and 1

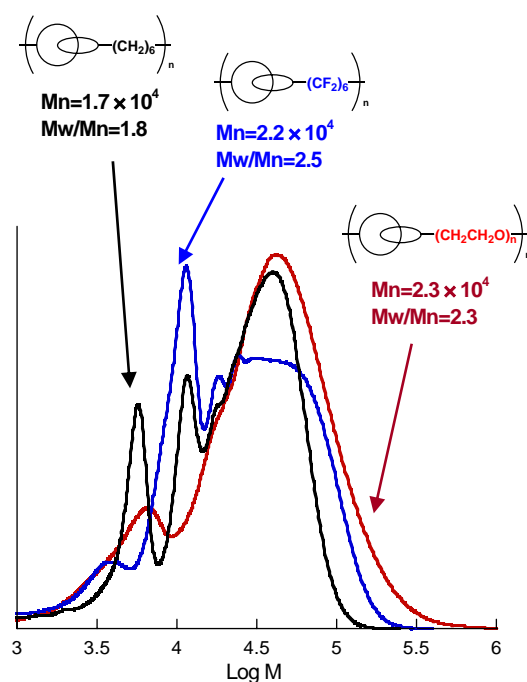


Fig. 2 GPC curves of Poly[2]catenanes



Fig. 3 Film of Poly[2]catenane-alt-PEG