

分岐点にカテナン構造を有する新規ネットワークポリマーの合成

Synthesis of Novel Network Polymers Cross-linked by Catenane

○大久保洋佑¹, 萩原俊紀², 星徹², 澤口孝志²*Yosuke Okubo¹, Toshiki Hagiwara², Toru Hoshi², Takashi Sawaguchi²

Abstract: Catenanes are mechanically interlocked molecules consisting of two or more cyclic moieties. Each cyclic components interlock like the chain rings, without any covalent bonds. Polycatenanes, constructed with many rings, have been noted as a unique polymer, but they have not been synthesized. In this study, [2]catenanes, consisting of two rings, were introduced in commodity polymer chain in order to reveal the characteristics of the catenane-containing polymers.

1, 緒言

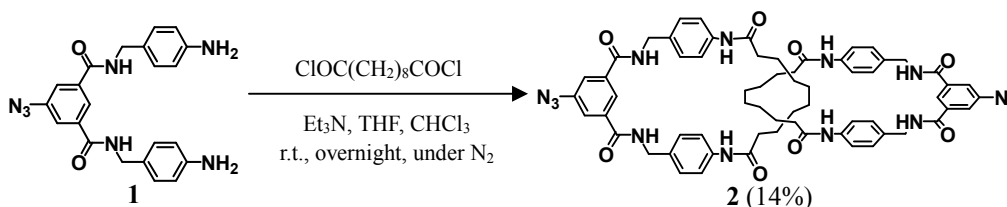
カテナンとは複数の環状分子が共有結合せずに鎖のように繋がった化合物で、環が 2 つ繋がったものを[2]カテナン、多数繋がったものをポリカテナンという。ポリカテナンは環化効率が低いため合成が非常に困難であり、いまだ合成されていない。そこで比較的合成が容易な[2]カテナンを合成し、ポリマー中に導入することによりカテナン構造がポリマーに与える物性を類推することを考えた。

本研究ではエチニル基を有するポリマーを、アジド基を有する[2]カテナンを用いた 1, 3-双極子環化付加反応(クリック反応)により架橋した、カテナン架橋ポリマーの合成を検討した。

2, 実験

①アジド[2]カテナンの合成

アジドU字型ジアミン (**1**: 0.42 g, 1 mmol) を THF (8 ml) に溶解し、そこに脱水クロロホルム (250 ml), トリエチルアミン (315 μ l, 2.26 mmol) を加え、二塩化セバコイル (215 μ l, 1 mmol) のクロロホルム溶液 (50 ml) を 5 時間かけて滴下し、一晚撹拌した。沈殿を吸引濾過後、濾液を 1N・HCl 及び飽和 NaHCO₃ 水溶液で洗浄して溶媒を除去し、分取薄層クロマトグラフィーで精製して、カテナン **2** を収率 14% で得た。

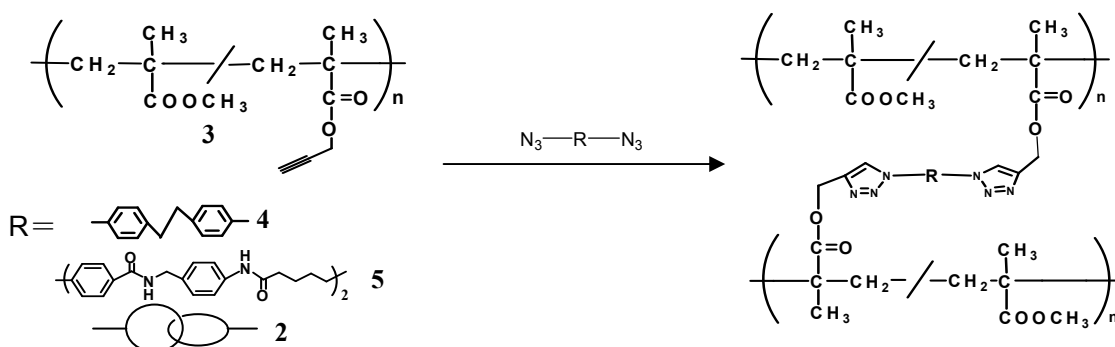


Scheme 1 Preparation of Azido[2]catenane (2)

②MMA-PgMA 共重合体の合成^[1]

メタクリル酸プロパルギル (PgMA: 72.6 μ l, 1.154 mmol) とメタクリル酸メチル (MMA: 6.14 ml, 57.7 mmol), 開始剤 AIBN (0.0473 g, 0.289 mmol) を 2-ブタノン (12.3 ml) に溶解し、80°C で 5 時間撹拌した。反応後、ヘキサンで再沈殿して MMA-PgMA 共重合体 **3** を収率 89% で得た。

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

はじめに合成したアジド[2]カテナン **2** の ¹H-NMR 測定結果を Fig.1 に示す. 新たに **g** のアミド基由来のシグナルの出現を確認したこと, また全てのシグナルを帰属できたことからカテナン **2** の合成を確認した.

次に MMA-PgMA 共重合体の合成を行った. 合成した MMA-PgMA の ¹H-NMR の測定の結果(Fig.2), プロパルギル基由来のシグナル **o** と **p** が出現した. また MMA と PgMA の仕込みモル比 100:2 に対して, MMA のメチルエステル基由来の **f** と PgMA のエチニル基由来の **j** のシグナルの積分比より, ポリマー中の比率が 100:2 であることが明らかとなり, 仕込み比通りのモノマー比の共重合体の合成を確認した. また GPC 曲線(Fig.3)より, 共重合体の分子量特性は, Mn = 2.0 × 10⁴, Mw/Mn = 2.0 であった.

カテナン架橋ポリマーの合成に先立って, カテナン構造を持たない鎖状ジアジド化合物を用いた架橋反応を試みた. MMA-PgMA(**3**)に 1mol%のジアジド **4** もしくは **5** を加えてクリック反応をおこなったところ, **4** では反応は進行しなかったものの, **5** では架橋が形成されて生成物はゲル化した. これは **4** ではアジド基間距離が短く, 高分子鎖間での架橋が進行しにくいのに対し, カテナンと類似の構造を有する **5** ではアジド基間が十分長いので架橋構造を形成しやすくなったものと考えられ, カテナン架橋ポリマーの合成に期待がもたれる. カテナンを用いた架橋反応については当日報告する.

【参考文献】

[1] Jin Geng, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15156-15163 (2007)

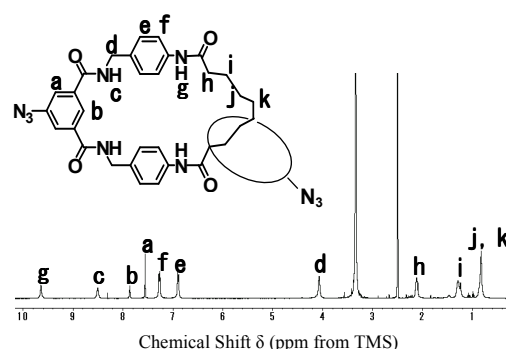


Fig.1 ¹H-NMR Spectrum of Azido[2]catenane (2) (400MHz, DMSO-d₆)

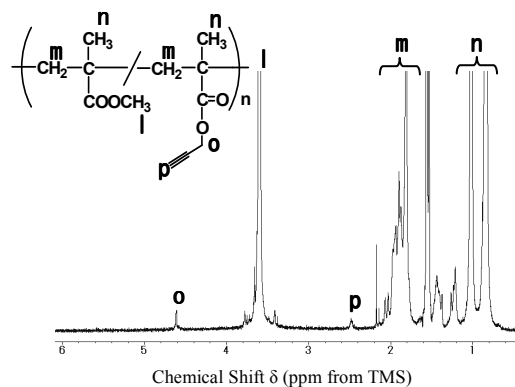


Fig.2 ¹H-NMR Spectrum of MMA-PgMA Copolymer (3) (400MHz, CDCl₃)

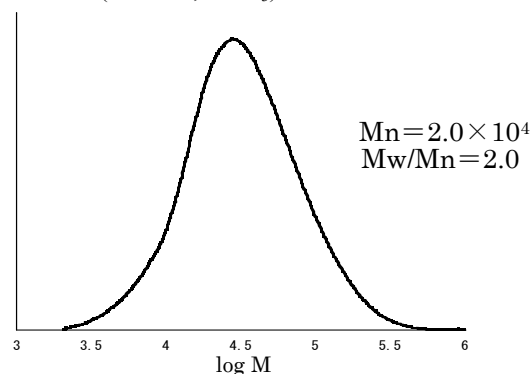


Fig.3 GPC Curve of MMA-PgMA Copolymer (3)