

N-37

Hay カップリング反応を利用した[2]カテナン-ジインコポリマーの合成 Synthesis of Novel [2]Catenane-diyne Copolymers by Hay Coupling Reaction

○石曾根克行¹, 萩原俊紀², 星徹², 澤口孝志²Katsuyuki Ishisone¹, Toshiki Hagiwara², Toru Hoshi², Takashi Sawaguchi²

Abstract: Catenanes are mechanically interlocked molecules consisting of two or more cyclic moieties. In our previous work, synthesis of poly[2]catenanes copolymerized with linkers were investigated. However, it was difficult to obtain a high molecular weight polymer, because of forming a cyclic dimer or breaking down the equimolarity of the catenane monomer and the linkers. In this work, synthesis of novel poly[2]catenanes by Hay coupling reaction from only catenane monomers without linkers was investigated. This method will be applicable to synthesize [2]catenane-diyne random copolymers.

1. 緒言

カテナンとは環状成分が化学的結合を介することなく、機械的な結合によってつながっている分子のことである。^[1]我々は、カテナン構造が高分子に与える影響を調査するために[2]カテナンとリンカー分子が交互共重合したポリ[2]カテナンの合成を行ってきた。しかし、環状二量体が生成することや、カテナンの精製が難しいためリンカー分子との等モル性が確保できないなどの理由から高分子量化が困難であった。そこで、エチニル基を有する[2]カテナンから Hay カップリング反応を利用した重合を試み、高分子量のポリ[2]カテナンが合成できることを報告している。本研究ではジイン類をコモノマーに用いた[2]カテナン-ジインランダム共重合体を合成し、その性質を明らかにすることを目指す。

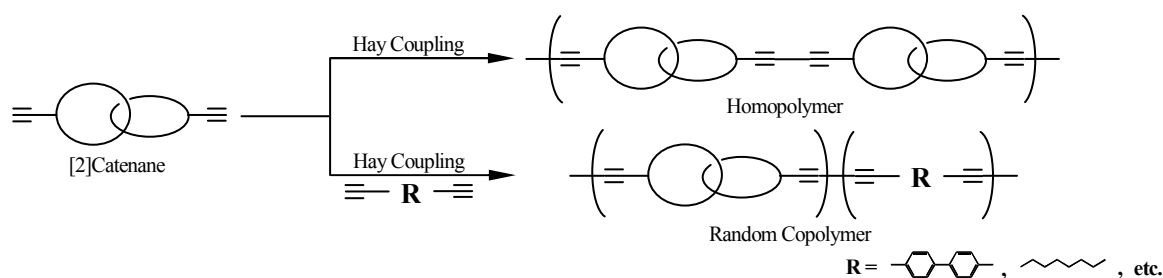


Figure 3 [2]Catenane Homopolymer and Random Copolymer with Diyne

2. 実験

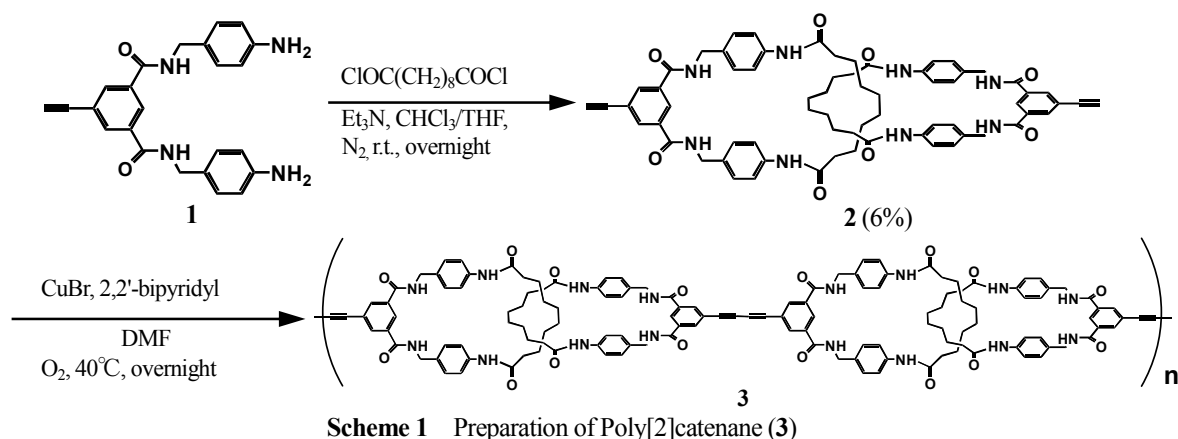
1) ジエチニル[2]カテナン(2)の合成

エチニル U 字型ジアミン(1, 0.398 g, 1.0 mmol)を THF(5 ml)に溶解し、さらに窒素雰囲気下でクロロホルム(250 ml)とトリエチルアミン(0.32 ml, 2.3 mmol)を加えた。これにセバコイルクロリド(0.21 ml, 1.0 mmol)のクロロホルム溶液(50 ml)を 5 時間かけて滴下し、窒素雰囲気下で室温で終夜攪拌した。反応後、生成した沈殿をろ過し、ろ液を 1N 塩酸および、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液の順で洗浄した。有機層の溶媒を減圧留去し、得られた残渣を分取薄層クロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=93:7)を用いて精製することにより、白色固体を得た。

2) Hay カップリングによるポリ[2]カテナン(3)の合成

銅触媒(5 μmol)および配位子(5 μmol)に DMF 溶液(300 μl)を加え、酸素雰囲気下で一時間攪拌した。その後、[2]カテナン(2, 22.1 mg, 20 μmol)の DMF 溶液 (900 μl)と脱水剤としてモレキュラーシーブス 3A を 3 粒加え、酸素雰囲気下で 24 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を 1N 塩酸に滴下して再沈殿を行い、白色粉末のポリ[2]カテナンを得た。

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

1, 2 および 3 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Figure 2 に示す. 1 に比べて 2 では, 新たにアミド結合由来のプロトンのシグナル g' が出現した. また, セバコイルクロリド由来のプロトンのシグナル h' , i' , j' , k' が認められたことから[2]カテナンの合成を確認した. 収率は6%だった. また, 重合体 3 では 2 のエチニル基由来のプロトンのシグナル l' が消失しており, Hay カップリングの進行が確認された.

重合温度を種々変化させた結果を Table 1 に, 得られた 3 の GPC 測定結果を Figure 3 に示す. 反応温度 40°C で重合を行ったところ, [2]カテナンより高分子側にピークが出現したことから, 重合の進行が確認され, 再現性も良好であった. しかし次に, 60°C で重合を行ったところ (Table 1, run 3), 数平均分子量はやや低下し, 以前の結果との再現性も十分ではなかった. このことより, 本反応は 40°C 程度の比較的低温で行うことが適当であると考えられる. コモノマーにジインを用いたランダム共重合体の合成については当日報告する.

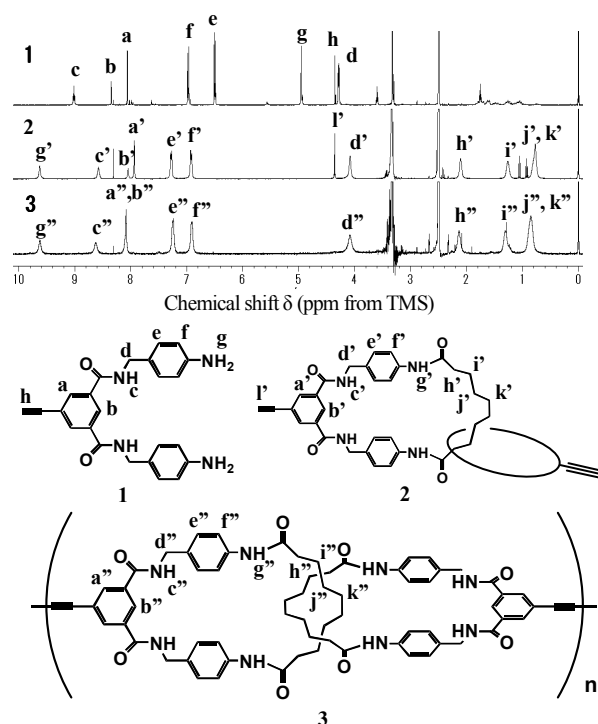


Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ Spectra of 1, 2, and 3 (400MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

run	2 (μmol)	temp. ($^\circ\text{C}$)	$M_n (\times 10^{-4})$	Mw/Mn	yield (%)
1	20	40	5.1	1.9	85
2	20	40	4.9	1.9	86
3	20	60	4.5	1.8	~ 100
4 ^a	100	60	13.5	2.3	79

a: Previous work

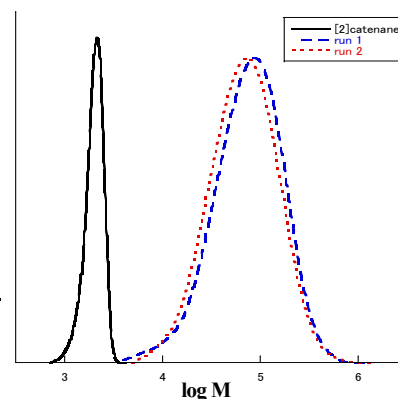


Figure 3 GPC Curves of Poly[2]catenanes(3)

5. 参考文献

[1] Leigh, D. Robertson, A. M. Z. Slawin, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2200–2207 (2003)