

## 屈曲リンカーを用いた菌頭カップリングによるポリ[2]カテナンの合成

### Synthesis of Poly[2]catenanes by Sonogashira Coupling with Bent Linkers

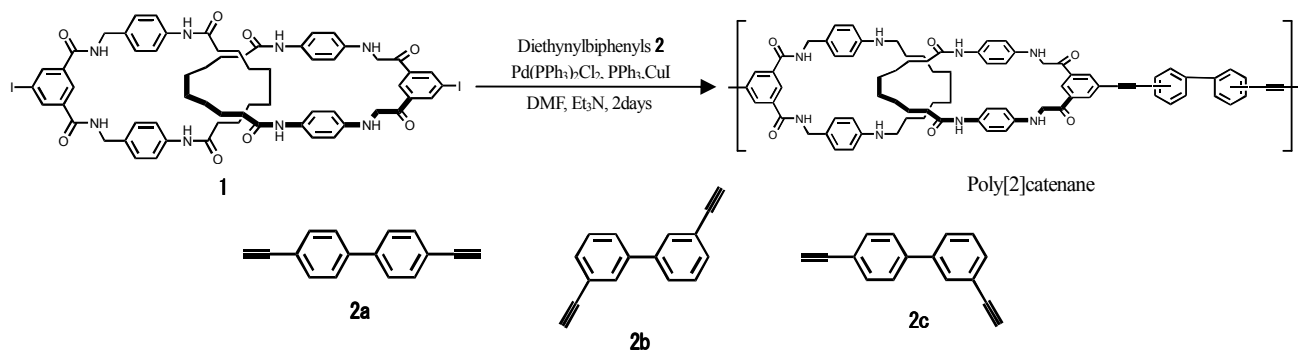
○金野一希<sup>1</sup>, 萩原俊紀<sup>2</sup>, 星徹<sup>2</sup>, 澤口孝志<sup>2</sup>\*Kazuki Kinno<sup>1</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>2</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>2</sup>

Abstract: Catenanes are mechanically interlocked molecules consisting of two or more cyclic moieties. In our previous work, it was revealed that Sonogashira coupling polymerization of [2]catenane with 4,4'-diethynylbiphenyl as a linear linker proceeded and high molecular weight poly[2]catenane was obtained. However, solubility and moldability of the poly[2]catenane were low. In this work, synthesis of novel poly[2]catenanes by Sonogashira coupling with bent linkers such as 3,3'-diethynylbiphenyl was investigated.

#### 1. 緒言

カテナンとは環状分子同士が共有結合を介さずに機械的に結合した分子のことを言う。これは、お互いの分子の中で回転することが可能であるため高い自由度を有しており、新規機能性分子への応用が期待されている。この例として、環が鎖状に多数連結し高分子化したものをポリカテナンと呼び、高い屈曲性、伸縮性を持った高分子になると期待されている。しかし、未だにポリカテナンの合成例はない。そこで、我が研究室では、環と環が2つ連結している[2]カテナン同士の間をリンカーを挟んだポリ[2]カテナンの研究を行ってきた。

菌頭カップリングを用いたポリ[2]カテナンの合成については、リンカーに直線状の4,4'-ジエチニルビフェニルを用いると環状二量体の生成を抑制することができ、非常に高い分子量のポリマーが合成できることを既に報告している。しかし、このポリマーは溶解性、成形性が低く物性測定には至ってない。そこで本研究では、3,3'-ジエチニルビフェニルを始めとする屈曲構造を有するリンカーを用いてポリ[2]カテナンの合成を行い、リンカー分子がポリマーに及ぼす影響を調査する。

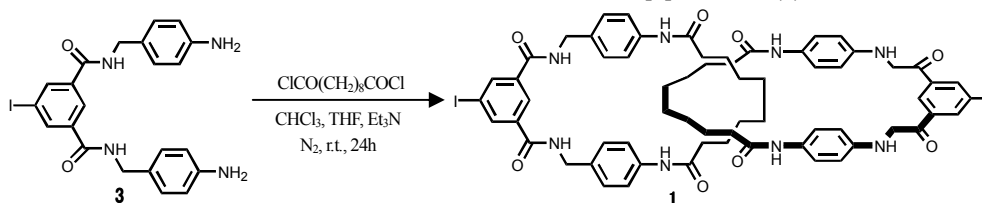


Scheme 1 Preparation of Poly[2]catenanes

#### 2. 実験

##### 2.1 ジョード[2]カテナンの合成

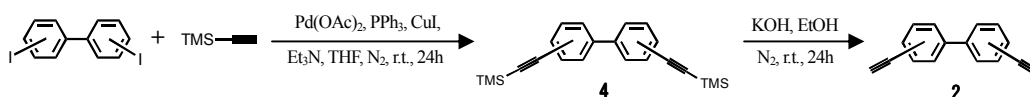
U字型ジアミン(3)を少量のTHFに溶解した後クロロホルムで希釈し、トリエチルアミンを加えたのち、クロロホルムに溶解した二塩化セバコイルをゆっくりと滴下して室温、窒素下で24時間反応した。反応後、塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、カラムクロマトグラフィーで単離を行いジョード[2]カテナン(1)を得た。収率は14%であった。



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

## 2.2 ジエチニルビフェニルの合成

4,4'-ジヨードビフェニルを THF に溶解し、そこに 5 mol% の触媒とトリエチルアミンを加え、トリメチルシリルアセチレンとの菌頭カップリングを行って 4,4'-ビス(トリメチルシリルエチニル)ビフェニル(**4**) を合成した。次に、**4** をエタノールに溶解し、そこに水酸化カリウムを加え 24 時間加水分解を行った。その後、溶液に同量のクロロホルムを加え水で洗浄後、溶媒を除去してカラムクロマトグラフィーで単離を行い 4,4'-ジエチニルビフェニル(**2a**)を得た。収率は 68% であった。また、同様の方法で 3,3'-ジヨードビフェニルから 3,3'-ジエチニルビフェニル(**2b**)を合成した。



Scheme 3 Preparation of Diethynylbiphenyl (**2**)

## 2.3 ポリ[2]カテナンの合成

キャップ付き試験管にカテナン **1** とリンカー **2** を 100  $\mu\text{mol}$  仕込み、それに対して触媒を 1 mol% 加え窒素下、脱水 DMF 中で二日間、菌頭カップリング反応を行ってポリ[2]カテナンを合成した。

## 3. 結果・考察

Fig. 1 に U 字型ジアミン(**3**)および Scheme 2 の生成物の  $^1\text{H-NMR}$  測定結果を示す。生成物では **3** に比べて高磁場側に二塩化セバコイル由来の **o-r** のシグナルが、低磁場側にはアミド結合由来のシグナル **n** が出現していること、および過去の報告と一致したことからジヨード[2]カテナン(**1**)の合成を確認した。

次に、Fig. 2 に Scheme 3 の各生成物の  $^1\text{H-NMR}$  測定結果を示す。まず、**4a** では高磁場側にトリメチルシリル基特有のシグナルである **c** が出現した。次に、**2a** では **4a** のトリメチルシリル基のシグナル **c** が消失し 4ppm 付近に新たなシグナル **f** が出現した。これはトリメチルシリルエチニル基が加水分解されたことによって生成したエチニル基のシグナルである。以上のことにより **2a** の合成を確認した。

カテナン **1** とリンカー **2a** の菌頭カップリングを試みたところ反応は進行してゲル状の生成物が得られた。ゲルの DMF 可溶部の GPC 測定結果を Fig. 3 に示す。モノマーである[2]カテナンのピークはほとんど見られず、高分子量体のピークが出現していることからポリ[2]カテナンが生成していることが明らかになった。

屈曲リンカーを用いたポリ[2]カテナンの合成については当日報告する。

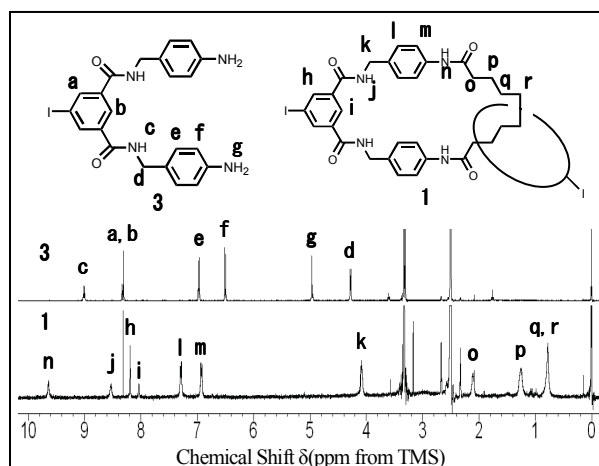


Fig.1  $^1\text{H-NMR}$  spectra of **3** and **1** (400MHz in  $\text{DMSO-d}_6$ )

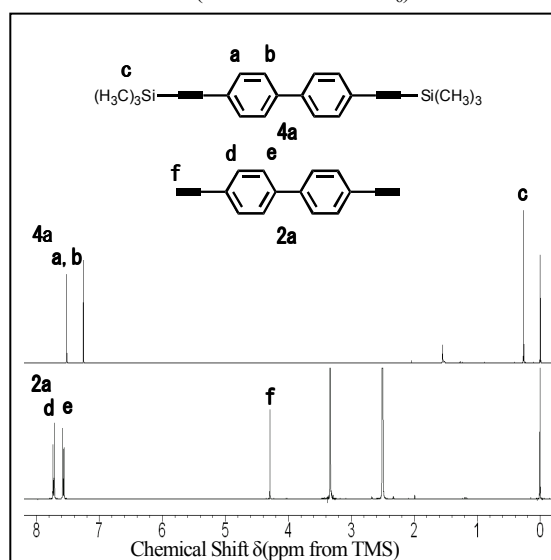


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of **4a** and **2a** (400MHz in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{DMSO-d}_6$ )

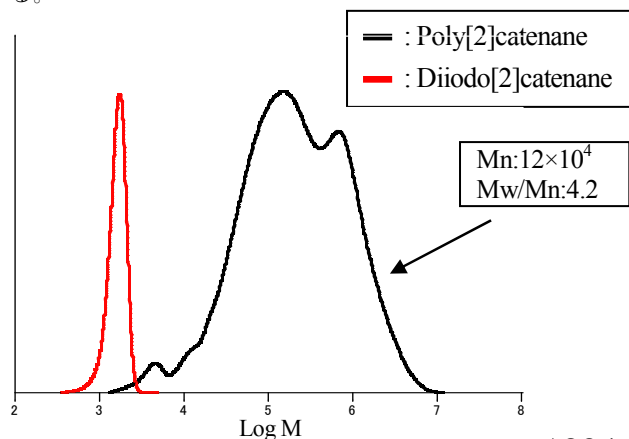


Fig.3 GPC Curves of Poly[2]catenane and Diiodo[2]catenane