

N-25

カテナン/リンカー比を変化させた菌頭カップリングによるカテナンポリマーの合成

Synthesis of Novel Catenane polymers with Various Catenane/Linker Ratio
by Ternary Sonogashira Coupling Polymerization○新保光祐¹, 星徹², 澤口孝志², 萩原俊紀²*Kosuke Shimbo¹, Toru Hoshi², Takashi Sawaguchi², Toshiki Hagiwara²

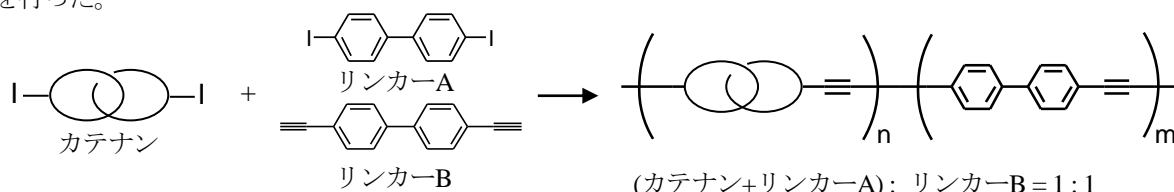
Abstract: Catenanes are mechanically interlocked molecules consisting of two or more cyclic moieties. In our previous work, it was revealed that Sonogashira coupling polymerization of diiodo[2]catenane with 4,4'-diethynylbiphenyl as a linear linker proceeded and high molecular weight poly[2]catenane was obtained. However, solubility and moldability of the poly[2]catenane were low. To change the catenane/linker ratio of the poly[2]catenane, we designed a ternary polymerization of diiodo[2]catenane, diiodobiphenyl, and diethynylbiphenyl. In this presentation, we report syntheses and properties of the novel ternary catenane polymers.

1. 緒言

カテナンとは環状化合物同士が鎖のように連なった構造をしている。カテナンの環同士は、互いの分子の中を回転できることから高い自由度を有するものと考えられる。

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、本研究室で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、成形性が低くリンカーをさまざまに変化させて用いてポリ[2]カテナンの合成を試みたが機械的物性が測定できるような柔軟なポリマーを得るには至らなかった。

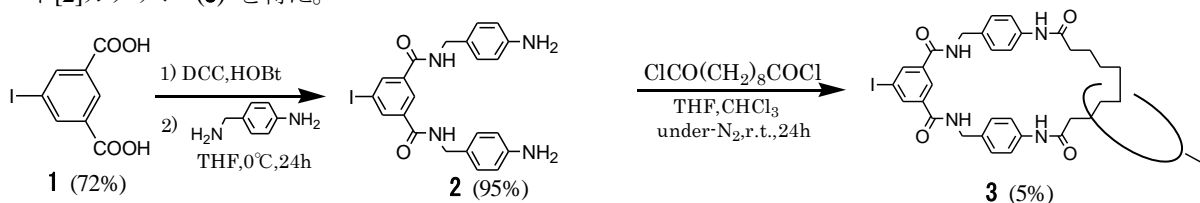
一方、Hayカップリングによるカテナンポリマーの合成においては、カテナンとリンカーの比を変化させることにより、柔軟なポリマーが得られるという結果が得られている。そこで本研究では、菌頭カップリングにおいてもカテナンとリンカーの比を変化させて重合を行えば、高分子量かつ柔軟なカテナンポリマーが合成できるのではないかと考えて検討を行った。



2. 実験

2.1 ジョード[2]カテナンの合成

5-アミノイソフタル酸をヨード化して得た5-ヨードイソフタル酸(1)をDCC、HOBtを用いて活性エステルとし、4-アミノベンジルアミンによりアミド化しU字型ジアミン(2)を得た。2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、分取薄層クロマトグラフィーで単離を行いジョード[2]カテナン(3)を得た。

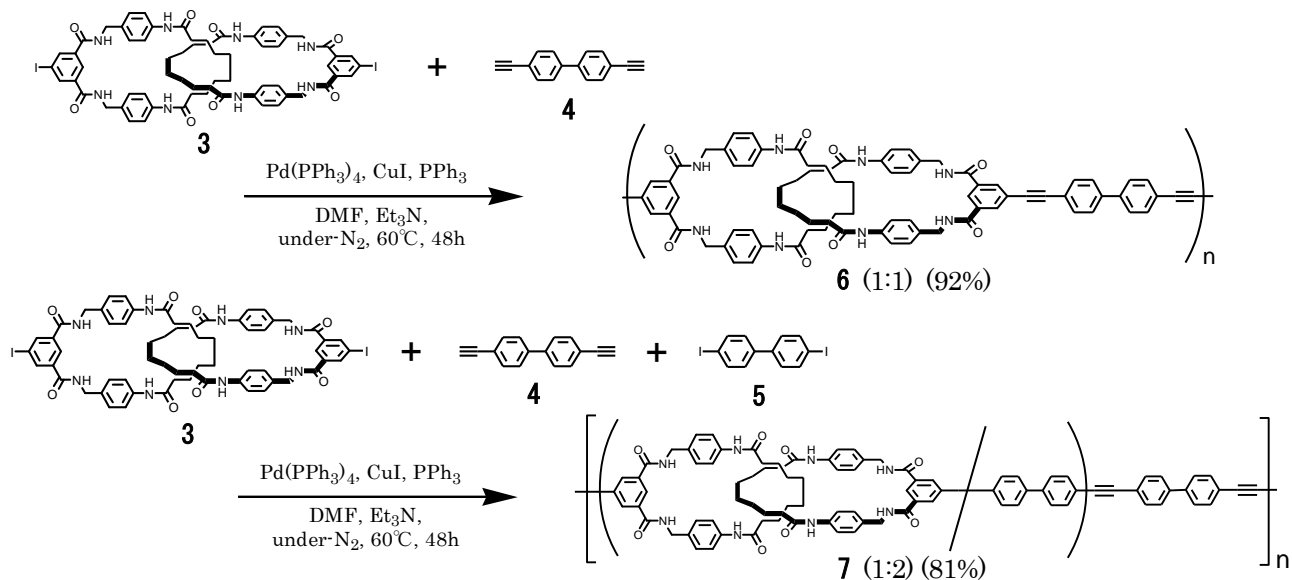


Scheme 1 Preparation of Diiodo[2]catenane (3)

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.

2.2 ポリ[2]カテナンの合成

シュレンク管にジヨード[2]カテナン (**3**) と 4,4'-ジエチニルビフェニル (**4**) を 100 μmol 仕込み、それに対して触媒を 2 mol% 加え窒素下 DMF 中で二日間、菌頭カップリング反応を行いポリ[2]カテナン(1:1) (**6**) を合成した。また、4,4'-ジエチニルビフェニル (**4**) と 4,4'-ジヨードビフェニル (**5**) をリンカーに用い、同条件で菌頭カップリングを行いポリ[2]カテナン (1:2) (**7**) を合成した。


 Scheme 2 Preparation of Poly[2]catenane (**6**) and (**7**)

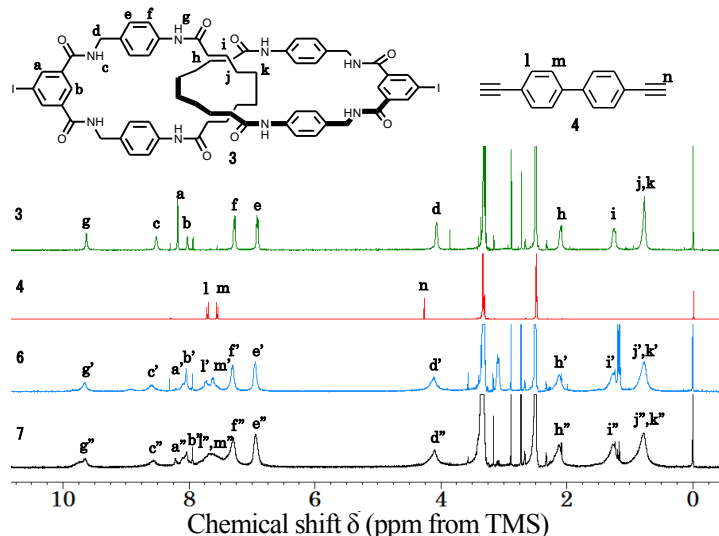
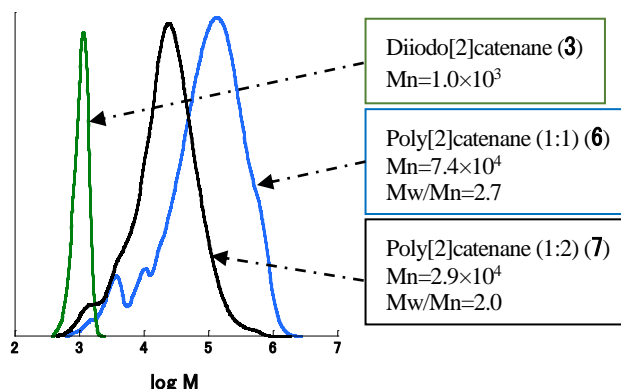
3. 結果・考察

合成した **3** の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を Figure 1 に示す。二塩化セバコイルのプロトンに由来する **h-k** および、アミド結合による **g** のシグナルが出現し、さらに過去の報告と完全に一致したことから合成を確認した。

合成した **3** と **4** の菌頭カップリングを行って得られた生成物 **6**、**7** の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルもあわせて Figure 1 に示す。リンカー-**4** の末端エチニル基のプロトン **n** が消失した他は、**3** および **4** に由来するすべてのプロトンが帰属でき、なおかつ積分比から、**6** では **3** と **4** が 1:1 で、**7** では 1:2 で含まれていることが明らかになったことから、ポリ[2]カテナン (1:1) および (1:2) の合成を確認した。

3、**6**、**7** の GPC 測定結果を Figure 2 に示す。**6** と **7** を比較すると、**7** は数平均分子量が小さいことが分かる。これは、今回新たに用いたリンカーである、4,4'-ジヨードビフェニルが溶媒への溶解性が低いことが原因であると考えられ、今後合成条件のさらなる検討が必要である。

条件検討の結果および得られたポリ[2]カテナンのフィルム化については当日報告する。


 Figure 1 $^1\text{H-NMR}$ Spectra of **3**, **4**, **6** and **7** (400MHz, DMSO- d_6)

 Figure 2 GPC Curve of **3**, **6** and **7**