

# コモノマーに脂肪族ジインを用いた Hay カップリングによるカテナンコポリマーの合成

## Synthesis of Catenane Copolymers by Hay Coupling Polymerization with Aliphatic Diynes as Comonomers

○久野貴士<sup>1</sup>, 石曾根克行<sup>2</sup>, 星徹<sup>3</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>

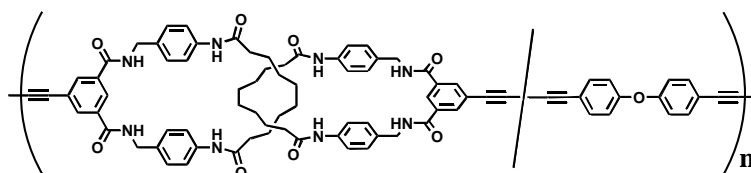
\*Takashi Kuno<sup>1</sup>, Katsuyuki Ishisone<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>

Abstract: Catenanes are mechanically interlocked molecules consisting of two or more cyclic moieties. In our previous work, it was revealed that high molecular weight [2]catenane homopolymers by Hay coupling polymerization of [2]catenane was obtained. Mechanical properties of the [2]catenane homopolymers could not be measured because of their brittleness, however, it was found that relatively flexible films were obtained from [2]catenane copolymers with aromatic diynes. In this presentation, we report syntheses and properties of the novel [2]catenane copolymers with more flexible aliphatic diynes as comonomers.

### 1. 緒言

カテナンとは環状成分が機械的な結合によってつながっている分子のことであり、環状成分同士が回転できることから、高い自由度を有すると考えられている。

当研究室ではエチニル基を有する[2]カテナンの Hay カップリング反応により高分子量の[2]カテナンホモポリマーを合成できることを既に報告している。しかし、[2]カテナンホモポリマーのフィルムは非常に脆く機械物性の測定には至らなかった。これは、カテナン構造のかさ高さによる立体障害が原因であると考えられている。そこで、コモノマーとして芳香族ジインを導入し、[2]カテナンコポリマーの合成を行ったところ比較的柔軟なフィルムが得られることがわかった。そこで、本研究では芳香族ジインより柔軟な脂肪族ジインをコモノマーに用いて、さらに柔軟な[2]カテナンコポリマーの合成と物性の測定を目指す。



**Scheme 1** [2]Catenane-Aromatic Diyne Copolymer

### 2. 実験

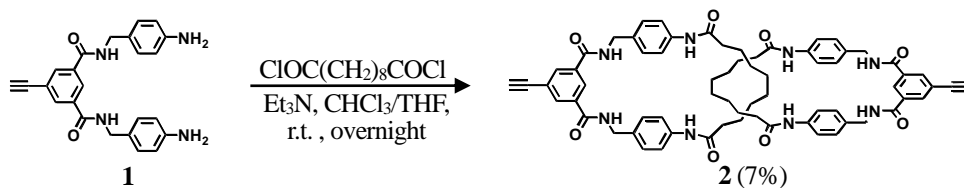
#### 1) ジエチニル[2]カテナン (2) の合成

エチニル置換 U 字型ジアミン (1) を THF に溶解し、さらに窒素雰囲気下でクロロホルムとトリエチルアミンを加えた。これにセバコイルクロリドのクロロホルム溶液を 5 時間かけて滴下し、窒素雰囲気下で室温で終夜撹拌した。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。

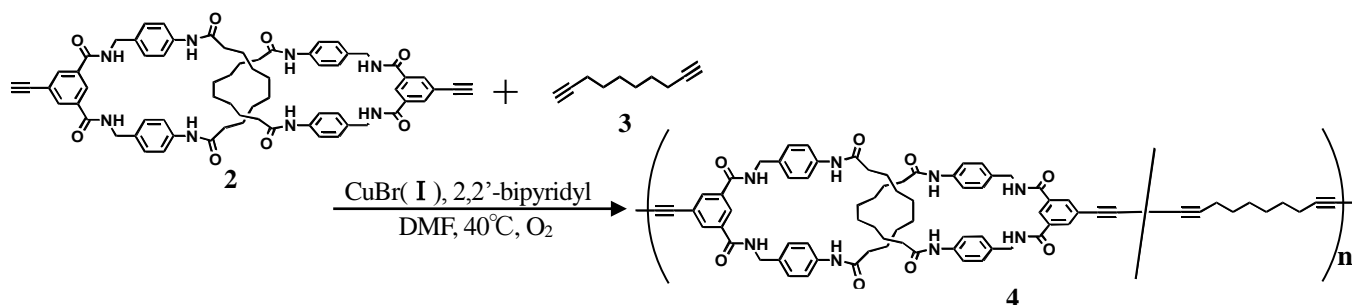
#### 2) 1,9-デカジンをコモノマーとして用いた Hay カップリングによる[2]カテナンコポリマー (4) の合成

銅触媒 (0.4 mol%) および配位子を DMF に溶解し、酸素雰囲気下で 1 時間撹拌した。その後、[2]カテナン (2) と 1,9-デカジン (3) の DMF 溶液と脱水剤としてモレキュラーシーブス 3A を加え、酸素雰囲気下で撹拌し 24 時間ごとにサンプリングを行った。反応終了後、反応溶液を 1N 塩酸に滴下して再沈殿を行い、白色粉末のポリマーを得た。

1 : 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・院・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ



Scheme 2 Preparation of Diethynyl[2]catenane (2)



Scheme 3 Preparation of [2]Catenane Copolymer (4)

### 3. 結果・考察

1, 2, 3 および 4 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを Figure 1 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  $\text{h}'$  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  $\text{i}'$ ,  $\text{j}'$ ,  $\text{k}'$ ,  $\text{l}'$  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 7% だった. 重合体 4 では 2 ならびに 3 のエチニル基由来のプロトンのシグナル  $\text{a}'$ ,  $\text{m}$  が消失しており, Hay カップリングの進行が確認された. 積分値から 4 には 2 と 3 が 1.3 : 1 の比で含まれていることが明らかになった.

4 の重合中の 24 時間ごとの GPC 曲線の変化を Figure 2 に示す. 24 時間, 48 時間, 72 時間反応時の 4 のピークを比較すると, 時間と共に低分子量側のピークが減少しているのが確認できる. このため, 低分子量成分は反応途中のオリゴマーであることがわかる. また 48 時間, 72 時間反応させた 4 の数平均分子量 ( $M_n$ ) は  $1.0 \times 10^4$ , 分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 2.0 であり, [2]カテナンコポリマーは得られたものの 48 時間で高分子量化が停止していることが確認できる. 分子量向上のための条件検討をおこなった結果については当日報告する.

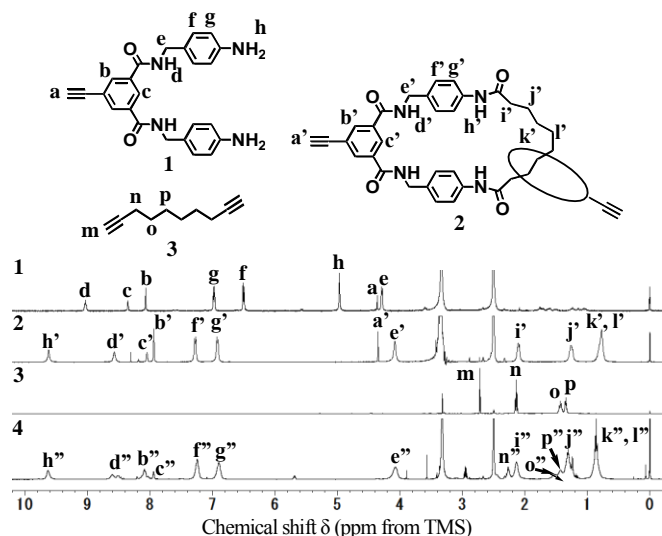
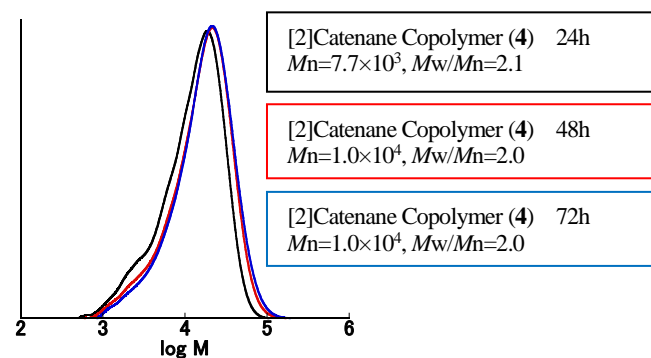
Figure 1  $^1\text{H-NMR}$  Spectra of 1, 2, 3 and 4 (400MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

Figure 2 GPC Curves of 4 (24h), 4 (48h) and 4 (72h)