

N-6

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とその物性 Synthesis of Novel [2]Catenane-diyne Copolymers by Hay Coupling Reaction and there Properties

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

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. Hay coupling reaction between two alkynes is applicable to synthesize poly[2]catenanes. In this work, synthesis of [2]catenane-diyne random copolymers from poly[2]catenanes and aromatic diynes by Hay coupling reaction was investigated.

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]カテナンは環状成分の数によって分類され、[2]カテナン (Figure 1) は環状成分 2 つからなる最も簡単なカテナンである。環状成分同士が自由に回転できることから、カテナンは従来にない新規機能性材料への応用が期待されているが、合成が煩雑かつ低収率であることから、ポリマーへの応用に関する研究は少ない。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、ポリ[2]カテナンをはじめとする主鎖中にカテナン構造を有するポリマーの合成を行ってきた。その一環として、Hay カップリング反応を利用した重合に着目し、[2]カテナンホモポリマーの合成を試みたところ、高分子量のポリ[2]カテナンは得られたものの、非常に脆く機械物性の測定には至らなかった。そこで本研究では、Hay カップリング反応を利用した[2]カテナンと芳香族ジインのランダムコポリマーを合成し、[2]カテナンコポリマーの物性測定を目指す。

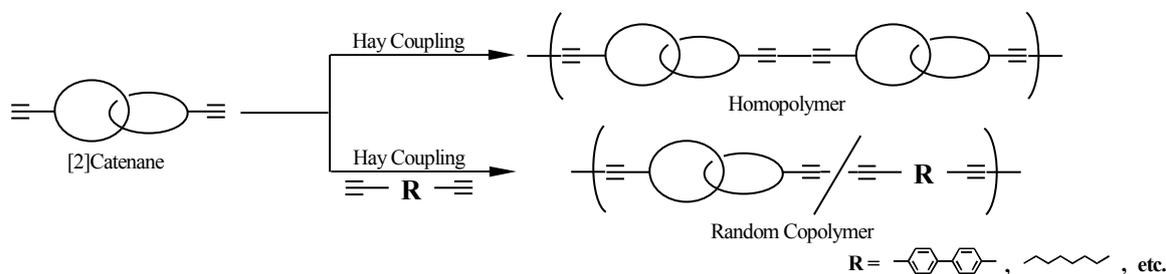


Figure 1 [2]Catenane Homopolymer and Random Copolymer with Diyne

2. 実験

1) Hay カップリングによる[2]カテナンコポリマー (3) の合成

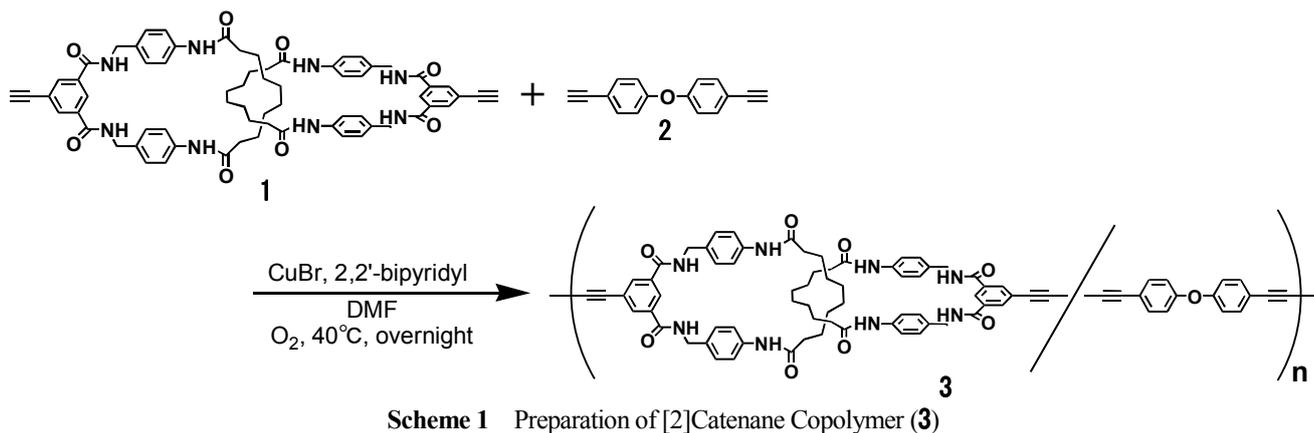
銅触媒および配位子に DMF を加え、酸素雰囲気下で 1 時間攪拌した。その後、ジエチニル[2]カテナン (1) と 4,4'-ジエチニルジフェニルエーテル (2) の DMF 溶液と脱水剤としてモレキュラーシーブス 3A を加え、酸素雰囲気下で終夜攪拌した。反応終了後、反応溶液を 1N 塩酸に滴下して再沈殿を行い、[2]カテナンコポリマーを得た。

2) [2]カテナンコポリマー (3) のフィルム化

ランダム共重合体 (35 mg) を DMF (4 mL) に溶解し、90°C で 24 時間静置することでキャストフィルムを得た。

1 : 日大理工・院(前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U.

2 : 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.



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. **3** では **1**, **2** のエチニル基由来のプロトンのシグナル **l**, **o** が消失しており, Hay カップリングの進行が確認された. また, **1**, **2** の積分比から仕込み比通り反応が進行していることを確認した.

1, **2** のモル比を種々変化させて合成した **3** の結果を Table 1 に示す. 分子量が高く, **2** のモル比が **1** に対して 2 倍以上の時に柔軟なフィルムが得られることが示唆された.

3 の DSC 測定結果を Figure 2 に示す. **1**, **2** のモル比, 分子量に関わらず熱転移は確認できなかった. これは **1** のアミド基による分子内水素結合により, 環の可動性が乏しくなっているためであると考えられる. したがって, 環の可動性を向上させるために水素結合を切断する必要がある. アミド基の N-メチル化を行い水素結合を切断した[2]カテナンコポリマーについては当日報告する.

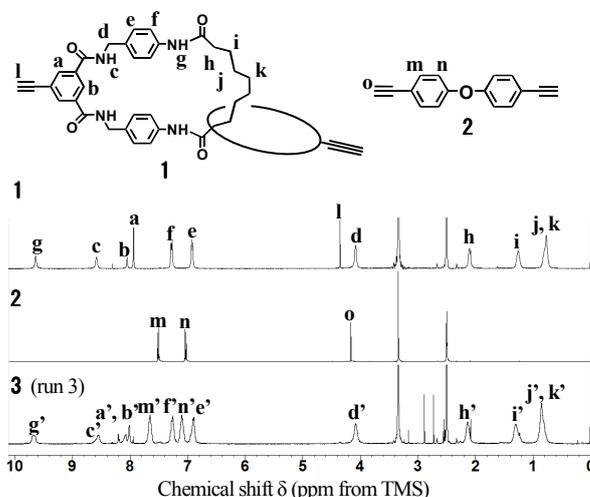


Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ Spectra of **1**, **2**, and **3**
(400MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

Table 1 Reaction Conditions of [2]Catenane Copolymers

run	molar ratio(1:2)	$\text{Mn}(\times 10^{-4})$	Mw/Mn	yield (%)	cast film
1	1:1	2.7	2.7	99	not obtained
2	1:1	4.4	2.9	97	brittle
3	1:2	2.3	2.3	84	not obtained
4	1:2	6.2	3.5	94	flexible
5	1:4	2.8	2.6	96	not obtained
6	1:4	6.3	2.7	93	flexible
7	1:6	1.9	3.2	87	not obtained
8	1:6	7.5	3.2	96	flexible

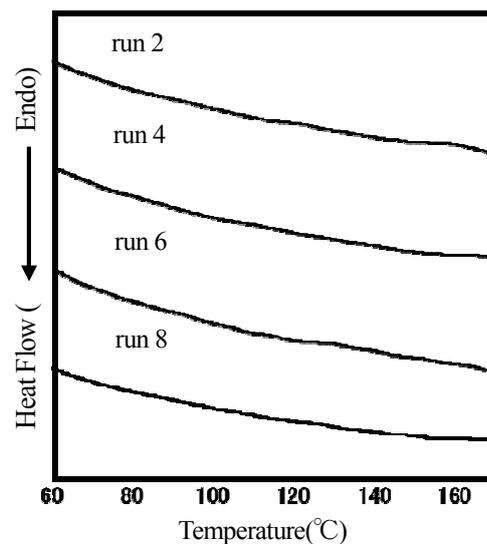


Figure 3 DSC Curves of **3**
(2nd Heating)

4. 参考文献

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