

N-18

環状アミド - ウレタンの相互作用を利用した新規ポリ[c2]デイジーチェーンの合成 Synthesis of Novel Poly[c2]daisy Chain by Interaction of Macrocyclic Amides with Urethanes

○大崎真裕子¹, 星徹², 青柳隆夫², 萩原俊紀³*Mayuko Ohsaki¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi², Toshiki Hagiwara³

Abstract: [c2]Daisy chain is a kind of interlocked compounds, and is constructed by dimerization of two macrocycles having an axle moiety. We have already reported about synthesis of polyrotaxane by amide-urethane hydrogen bonding, and it is expected that macrocyclic amides having a urethane side chain dimerize by amide-urethane hydrogen bonding and [c2]daisy chain structure is formed. In this presentation, we report about preparation of [c2]daisy chain monomer by amide-urethane interaction and synthesis of novel poly[c2]daisy chain from the monomer.

1. 緒言

インターロクト化合物とは、環状成分が鎖のように繋がったカテナンや環状成分に軸成分が貫通したロタキサンなどの化合物のことである。これらの化合物は、共有結合を介さずに繋がった構造をしているので高い自由度を持つと考えられ、さまざまな分子デバイスへの応用が期待されている。そこで我々は新たに[c2]デイジーチェーンに注目した。これは軸部分を持つ環状化合物が二量化し、お互いの環中に軸部分が貫通したものである。[c2]デイジーチェーンの多くは静電的相互作用などを用いて合成されており、これらは溶液の pH や溶媒などの環境の変化により伸縮運動することが知られている^{[1], [2]}。この[c2]デイジーチェーンをポリマー中に導入することにより、環境によって鎖長が変化する興味深いポリマーが得られるものと期待できる^{[3], [4]}。

当研究室では軸成分にポリウレタンを、環状成分に環状アミドを用いた、ウレタン基-アミド基間の水素結合を利用する新規ロタキサンの合成に成功していることから、環状アミドにウレタン基をもつ側鎖を結合させれば、水素結合により二量化して[c2]デイジーチェーンを形成するものと期待される。そこで本研究では、この手法により新規[c2]デイジーチェーンを合成するとともに、これをモノマーとして重合することで、新規のポリ[c2]デイジーチェーンを合成することを目指す。

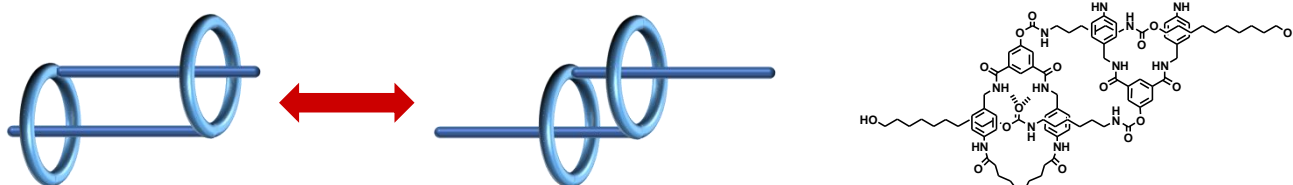
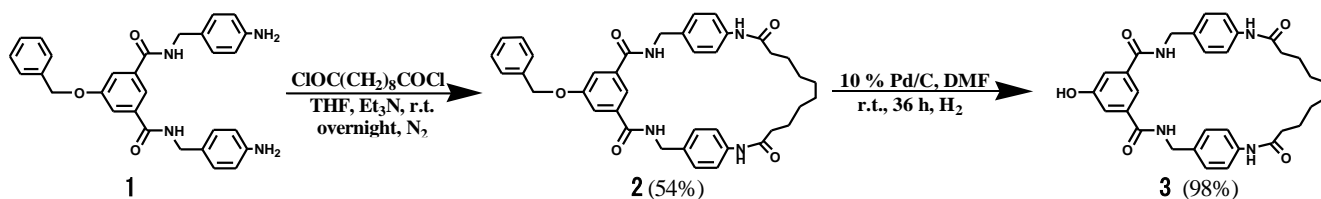


Figure 1 [c2]Daisy Chain

2. 実験

2.1 ヒドロキシ基を有する環状アミドの合成

U字型ジアミン(1)を THF に溶解し、トリエチルアミンを加えた。そこに二塩化セバコイルの THF 溶液をゆっくり滴下し、室温、窒素雰囲気下で一晩攪拌した。反応後、吸引濾過により沈殿を濾別し、濾液にクロロホルムを加え、これを 1N-塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を除去する



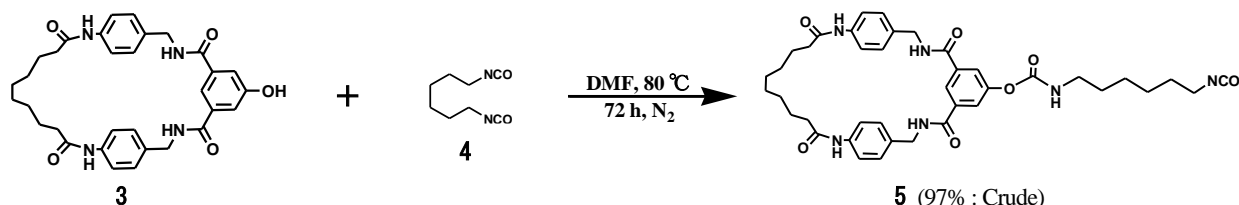
Scheme 1 Preparation of OH Macrocycle (3)

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. 3 : 日大短大・教員・化学, Junior College, Nihon Univ.

ことにより、BnO 環状アミド(**2**)を得た。得られた **2** に 10 %パラジウム炭素を加え、DMF 中、水素雰囲気下、室温で一日半攪拌した。反応後、触媒を濾別し、濾液から減圧下で溶媒を除去することにより、OH 環状アミド(**3**)を得た。

2.2 イソシアナトアルキル基を有する環状アミドの合成

ヘキサメチレンジイソシアネート(**4**)をDMFに溶解し、これにOH環状アミド(**3**)のDMF溶液を窒素雰囲気下、80℃で滴下し、そのまま三日間攪拌した。反応後、反応溶液にクロロホルムを加え、これを1N-塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下で溶媒を除去することにより、イソシアナトアルキル環状アミド(**5**)を得た。



Scheme 2 Preparation of Isocyanatoalkyl Macrocycle (**5**)

3. 結果・考察

Scheme 1 の化合物 **2** および **3** の¹H-NMRの測定結果をFigure 2に示す。**2**の5.4 ppmおよび7.4 ppm付近のベンジルオキシ基由来のシグナル **a**, **b** が消失し、10.0 ppm付近にヒドロキシ基に由来するシグナル **A** が出現していることから、ヒドロキシ環状アミド(**3**)の合成を確認した。

次に、Scheme 2 の化合物 **3** および生成物 **5** の¹H-NMRの測定結果をFigure 3に示す。生成物 **5** の1.0 ppm, 3.0 ppm付近にヘキサメチレンジイソシアネート由来のシグナル **m**~**r** が確認でき、さらに6.0 ppm付近にウレタン結合由来のシグナル **A** が出現したことより、イソシアナトアルキル環状アミド(**5**)の合成を確認した。

この側鎖を有する環状アミドを用いた[c2]デージーチェーンの合成については当日報告する。

4. 参考文献

- [1] Coutrot, F.; Romuald, C.; Busseron, E., *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3741-3744
- [2] Wu, J.; Leung, K. F.; Benítez, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7470-7474
- [3] Hmadeh, M.; Fang, L.; Trabolsi, A., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 3422-3430
- [4] Guidry, E. N.; Li, J.; Stoddart, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8944-8945

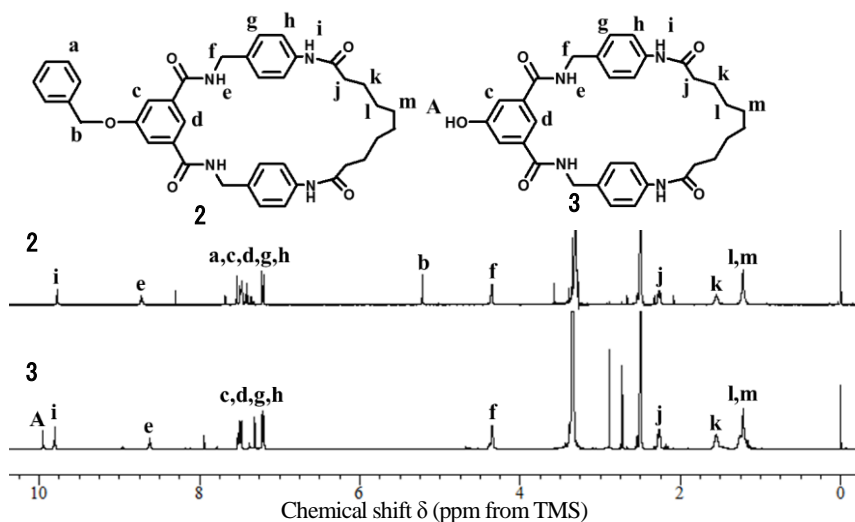


Figure 2 ¹H-NMR Spectra of BnO Macrocycle (**2**), and OH Macrocycle (**3**) (400MHz, DMSO-*d*₆)

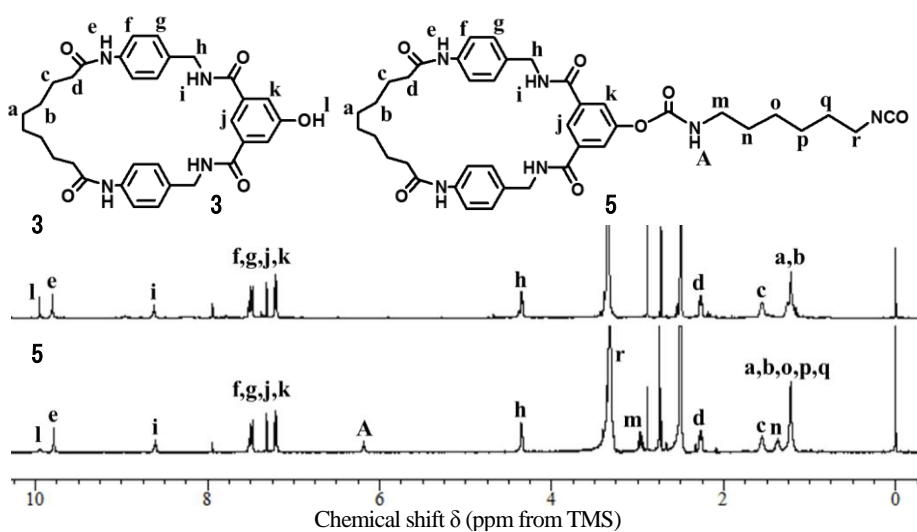


Figure 3 ¹H-NMR Spectra of OH Macrocycle (**3**), and Isocyanatoalkyl Macrocycle (**5**) (400MHz, DMSO-*d*₆)