

N-19

## 環状成分に側鎖が結合した新規グラフトポリロタキサンの合成

## Synthesis of Novel Grafted Polyrotaxane Having a Side Chain on the Cyclic Moiety

○鈴木有佳里<sup>1</sup>, 星徹<sup>2</sup>, 青柳隆夫<sup>2</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>\*Yukari Suzuki<sup>1</sup>, Toru Hoshi<sup>2</sup>, Takao Aoyagi<sup>2</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>

Abstract: A rotaxane is a mechanically-interlocked molecule consisting of an axle moiety and a ring one. Especially, rotaxanes constructed from polymer chain threaded through many rings are called polyrotaxane. We have already reported about synthesis of polyrotaxane from polyurethane and macrocyclic amide by amide-urethane hydrogen bonding, and it is expected that various types of grafted polyrotaxane are synthesized by introduction of various side chains on the macrocycle. In this presentation, we report about synthesis of novel grafted polyrotaxane from polyurethane and macrocyclic amide having a side chain.

## 1. 緒言

近年、カテナンやロタキサンといった共有結合を介さずに繋がった構造を持つインターロック化合物と呼ばれる有機高次構造体が注目を集めている。カテナンは環状成分同士が鎖のように繋がっているのに対して、ロタキサンは環状成分に軸成分が貫通し、その両末端を封止することで環状成分が抜け落ちない構造を持つ化合物である。これは共有結合を介さずに機械的結合で連結しているため、環状成分の回転運動や往復運動といった様々な運動が可能であると考えられており、この運動性を利用した分子スイッチなどの分子デバイスへの応用が期待されている<sup>[1]</sup>。当研究室では以前、環状アミドを環状成分、ポリウレタンを軸成分とし、アミド基-ウレタン基間の水素結合を利用した新規ポリロタキサンの合成を報告した。この環状アミドには容易に種々の官能基を導入できるため、様々な構造のポリロタキサンを合成することが可能であると考えられる。そこで、本研究では環状成分である環状アミドに側鎖を結合させた新規グラフトポリロタキサンの合成を試みる。

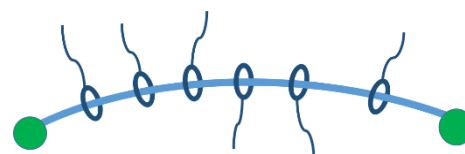
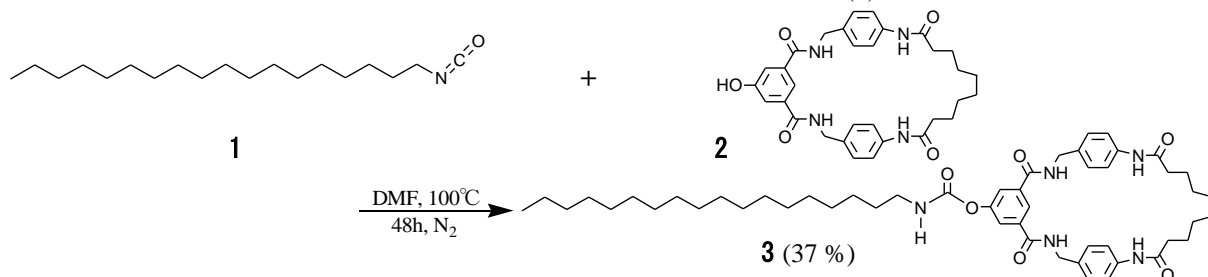


Figure 1. Grafted Polyrotaxane

## 2. 実験

## 2.1 オクタデシル基を有する環状アミド(3)の合成

イソシアン酸オクタデシル(1)と環状アミド 2 を DMF に溶解し、窒素雰囲気下、100°C で 2 日間攪拌した。反応後、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した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去して、黄白色粉末(3)を得た。

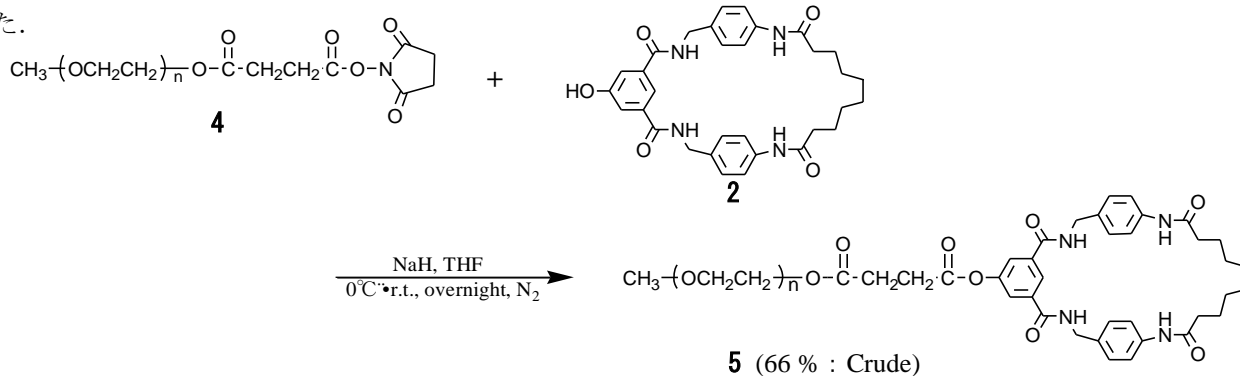


Scheme 1. Preparation of Octadecyl Grafted Macrocycle (3)

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.

## 2.2 ポリエチレングリコール鎖を有する環状アミド(5)の合成

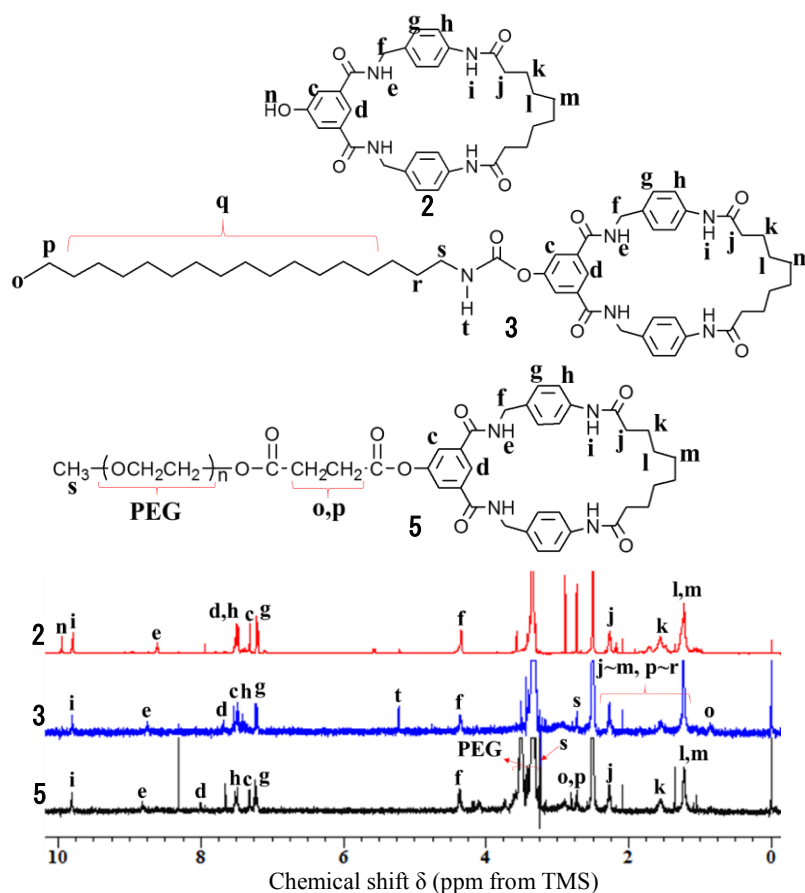
環状アミド **2** を THF に溶解し、水素化ナトリウムを氷浴中で加えた後、室温で 1 時間攪拌した。攪拌後、反応溶液にポリエチレングリコール鎖導入試薬(4) [2] の THF 溶液を加え、氷浴中で窒素雰囲気下 30 分間攪拌後、さらに室温で終夜攪拌した。反応後クロロホルムを加え、これを塩化アンモニウム水溶液で洗浄した。得られた有機層をさらに純水と飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去することにより白色固体(5)を得た。



Scheme 2. Preparation of PEG Grafted Macrocycle (5)

## 3. 結果・考察

Scheme 1 及び Scheme 2 で得られた生成物の  $^1\text{H-NMR}$  の測定結果を Figure 2 に示す。3 では 2 のヒドロキシ基のプロトンに由来する 10.0ppm のシグナル n が消失し、新たにオクタデシル基由来のシグナル o~r が 0.8~2.3ppm 付近に、ウレタン結合由来のシグナル t が 5ppm 付近に現れた。また、5 では 2 のヒドロキシ基由来のシグナル n が消失し、新たにポリエチレングリコール鎖由来のシグナル(PEG)が出現した。これらのことから、目的とするオクタデシル基を有する環状アミド、及びポリエチレングリコール鎖を有する環状アミドの合成が確認できた。今回得られた 2 種類の環状アミド 3, 5 を用いたグラフトポリロタキサン合成についての結果は当日報告する。

Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of **2,3** and **5** (400MHz, DMSO- $d_6$ )

## 4. 参考文献

- [1] 高田十志和：「環状・筒状超分子新素材の応用技術」，シーエムシー出版，pp.14, 2006  
 [2] Moser, R.; Ghorai, S.; Lipshutz, B. H., *J.Org.Chem.*, **2012**, 77, 3143-3148