



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	トポポリマー：主鎖にカテナン構造やロータキサン構造を有する高分子
Author(s)	Tamaoki, Nobuyuki; Shimada, Satoru
Citation	物質研news, 24, 1-2
Issue Date	1997-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81974
Type	journal article
File Information	topo-polymer_text.pdf





物質研

NEWS

No.24

1997—3

トポポリマー

—主鎖にカテナン構造やロータキサン構造を有する高分子—

高分子化学部 高分子相関研究室
玉置 信之, 島田 悟

従来の高分子はモノマーと呼ばれる単位ユニットが何らかの化学結合で連結されて成り立っている。すなわち、分子の上を末端から別の末端まで指で辿れば、途切れることのない一通り以上の化学結合の連鎖が存在する。これに対し、われわれはマクロの世界ではよく目にする犬と首輪や牛と鼻輪の関係のような機械的な結びつきに着目し（図1）、この結合が主鎖の構造に入った高分子（“トポポリマー”）を合成することを目指した。われわれがターゲットとした高分子の構造を模式的に示すと図2a,bのようになる。図2aでは見掛け上メガネ型ユニットが基本骨格となり、メガネの二つの輪がそれぞれ別のメガネ型ユニットとインターロックして高分子の主鎖を形成している。また、図2bではダンベル状の部分と輪の部分を持つL字型のユニットが基本骨格になり、隣のユニットとは犬と首輪の関係で連結して高分子の主鎖を形成している。高分子の主鎖構造が熱物性や溶液物性、さらには光・電子物性に

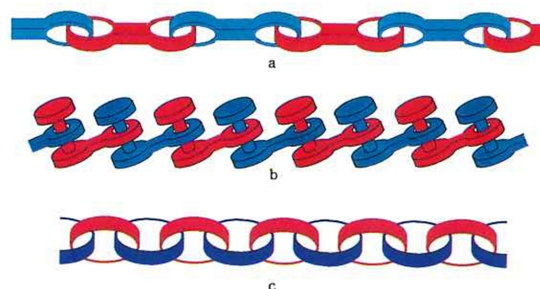


図2 トポポリマー

まで大きく影響することは言うまでもない。図2に示した高分子は全く新しい主鎖構造を有するため、合成化学的な観点からだけでなく種々の物性に関しても興味を持たれる。

牛と鼻輪や犬と首輪の構造を有する物質はそれぞれカテナン、ロータキサンと呼ばれ、合成化学の分野では古くからターゲットになっていた化合物である。近年、超分子的な相互作用を利用した多くの合成戦略が開発され、2つまたは3つの構成ユニットからなる[2]または[3]カテナン及び[2]または[3]ロータキサンが高収率で合成されるようになってきた¹⁾。また、イギリスのStoddartらは、この数年で輪を一つ一つ連結させる方法を大きく発展させ、最大で5つの輪がインターロックした[5]カテナンの合成に成功している²⁾。無数の輪をインターロックした[n]カテナン（図2c）も古くからの合成のターゲットである。しかし、この無数の輪が繋がっ



図1 ロータキサン構造とカテナン構造

目次

1. トポポリマー —主鎖にカテナン構造やロータキサン構造を有する高分子—
2. プロジェクト紹介
3. リチウムマンガン酸化物の新しい合成法とその電極への応用
4. ポリシランの表面誘起型クロミズム
5. レーザーアブレーションによる複合酸化物ナノ粒子の調製
6. 独創的高機能材料創製技術（1）精密制御高分子
7. 所内研究発表会報告 物質研フォーラム37報告
8. お知らせ

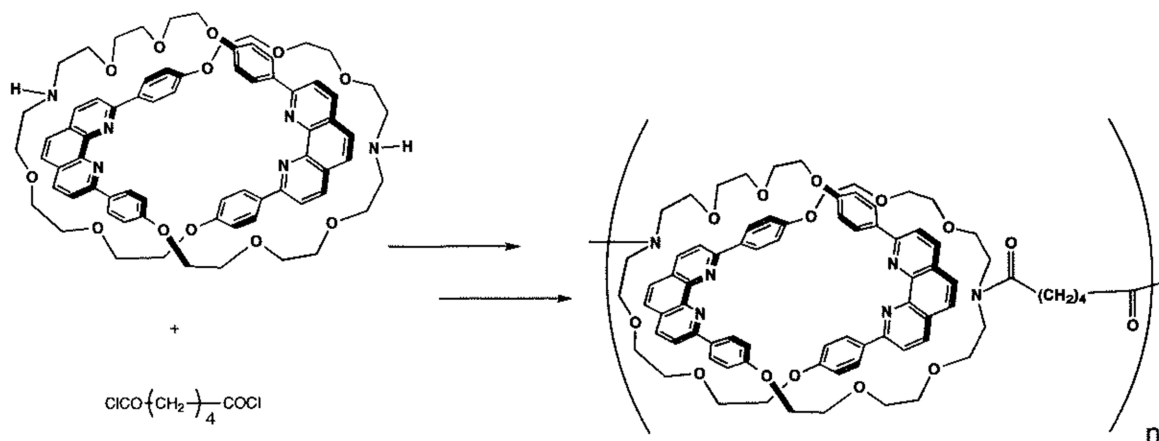


図3 二官能性の[2]カテナンの構造とその重合反応スキーム

た構造を連鎖反応もしくは連続して起こる逐次反応に展開できないため、現在のところ合成は不可能である。

われわれは、[n] カテナンに比べて合成が容易であるという観点から図2 a,bの分子構造を設計した。さらにその合成に必要なモノマーとして、すでに種々の合成手法が確立された[2] カテナンや[2] ロータキサンの中の二つのユニットの一つずつの縮合系の官能基を付与した化合物を考えた。これらの化合物を直接もしくは他の二官能性の単量体と一緒に重縮合することで、図2 a,bに示す構造の高分子が合成できるはずである。

図3に我々が合成した二官能性の[2] カテナンの構造とそれを用いた重合反応のスキームを示す。まず、輪の一部にベンジルオキシカルボニル基で保護したアミノ基を含むヘキサエチレングリコール鎖を用いてカテナン構造を構築し、最後に脱保護して、一分子中の二つの輪のそれぞれに二級のアミノ基を一つずつ有する二官能性の[2] カテナンを合成した。これとアジピン酸ジクロリドとの重縮合反応を銅イオンの存在下で行い、分子量数十万（GPC/ポリスチレン換算）の高分子を得た^{3, 4, 5}。銅イオンを添加せずに同様の反応を行うと分子内で環化し、プレツェル（ドイツのパンの一種）型の分子が生成した。銅イオンは二つのフェナントロリン環と錯体を形成し、カテナン中のアミノ基同士を遠ざけるものと考えられる⁴。

一方、図2 bの高分子のモノマーとして合成された二官能性の[2] ロータキサンの構造を図4に示

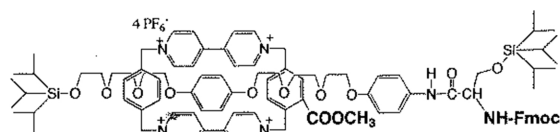


図4 二官能性の[2]ロータキサンの構造

す。輪の部分にカルボキシレート基を、ダンベル部にフルオレニルメチルオキシカルボニル（Fmoc）基で保護したアミノ基を有しており、一種のアミノ酸である。両保護基を脱保護してそのまま重縮合反応に用いたり、カルボキシレート基のみをカルボン酸基に変換後ペプチド固相重合に適用して、ポリペプチド鎖の任意の位置にロータキサン構造を導入することを現在検討中である⁶。

有機化合物の物性が分子構造に大きく依存することは言うまでもない。しかし、全く新しい物性を生み出すためには、分子構造をただ修飾するのではなく概念的なところから変えていくことが必要である。本研究ではカテナン構造やロータキサン構造を高分子の主鎖に導入する試みについて紹介した。今後、さらに合成研究を進めるとともに種々の物性測定を行う予定である。

- 1) D. Philp and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1154.
- 2) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1286.
- 3) S. Shimada, N. Tamaoki and K. Ishikawa, *Proceedings of XXth International Symposium on Macrocyclic Chemistry*, 1995, 6.
- 4) S. Shimada, K. Ishikawa and N. Tamaoki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, submitted.
- 5) 最近、別のグループが独立に類似の構造の高分子の合成を発表した。
J. -L. Weidmann, J. -M. Kern, J. -P. Sauvage, Y. Geerts, D. Muscat and Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 1243.
- 6) N. Tamaoki and S. Shimada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, submitted.