

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	遷移金属錯体触媒を用いた高分子合成反応と超分子の構築
Title(English)	
著者(和文)	山口勲
Author(English)	ISAO YAMAGUCHI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3256号, 授与年月日:1999年1月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3256号, Conferred date:1999/1/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

遷移金属錯体触媒を用いた
高分子合成反応と超分子の構築

東京工業大学

山口 勲

目次

第1章 序論	1-19
1-1 遷移金属錯体触媒を用いた高分子合成反応	1
1-1-1 ルテニウム錯体触媒を用いたラジカル重合	2
1-1-2 ルテニウム触媒を用いた開環メタセシス重合	3
1-1-3 ルテニウム錯体触媒を用いた重縮合	4
1-2 超分子化合物	4
1-2-1 金属錯体を用いたエネルギー移動及びホトスイッチング材料	5
1-2-2 アゾベンゼンをベースとする超分子	6
1-2-3 ロタキサンとポリロタキサン	8
1-2-4 シクロデキストリン	11
1-3 研究の目的と論文構成	12
第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成	20-50
2-1 はじめに	20
2-2 3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -アルカンジオールの重合	21
2-2-1 3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの重合	21
2-2-2 3,3'-ジアミノベンジジンとHO(CH ₂) _m OH (m \leq 10)の重合	28
2-2-3 熱的性質	30
2-3 3,3'-ジアミノベンジジンと1,1'-フェロセンジメタノールの重合	31
2-3-1 3,3'-ジアミノベンジジンと1,1'-フェロセンジメタノールの重合	31
2-3-2 電気化学的性質	36
2-3-3 熱的性質	38
2-4 実験	39

第3章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンあるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -ジインの重付加によるポリベンズイミダゾール及びポリベンズオキサゾールの合成 51-61

3-1	はじめに	51
3-2	3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -ジインの重合	52
3-3	3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジインの重合	54
3-4	反応機構	56
3-5	熱的性質	57
3-6	実験	58

第4章 ポリベンズイミダゾールを配位子とする希土類錯体の合成と物性 62-71

4-1	はじめに	62
4-2	ベンズイミダゾール環窒素—ユーロピウム結合を有する錯体の合成	63
4-3	ベンズイミダゾールユーロピウム錯体の合成	65
4-4	光学的性質	67
4-5	実験	68

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とするポリロタキサンの合成 72-107

5-1	はじめに	72
5-2	主鎖型ポリロタキサンの合成	75
5-2-1	主鎖型ポリロタキサンの合成	75
5-2-2	熱的性質	79
5-3	側鎖型ポリロタキサン	81
5-3-1	ポリベンズイミダゾールのN-アルキル化反応	81
5-3-1-1	ポリ(<i>p</i> -フェニレンベンズイミダゾール)及びポリ(オクタメチレンベンズイミダゾール)と $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CPh}_3$ の反応	81

5-3-1-2	ポリ(アルキレンベンズイミダゾール)と Br(CH ₂) ₁₂ O(C=O)CH ₂ CPh ₃ の反応	85
5-3-1-3	ポリ(<i>p</i> -フェニレンベンズイミダゾール)とBr(CH ₂) ₁₂ OHの反 応	87
5-3-2	アルキル側鎖末端(ONa)へのクラウンエーテルの導入	89
5-3-3	側鎖型ポリロタキサンの合成	89
5-3-3-1	トリフェニルメチル基をブロック基とする側鎖型ポリロタ キサン	89
5-3-3-2	クラウンエーテルをブロック基とする側鎖型ポリロタキサン	92
5-4	光学的性質	92
5-5	熱的性質	93
5-6	実験	95
第6章 ジグリシジルエーテルとシクロデキストリンの包接化合物の合 成と新規開環付加及び開環重付加反応		108-122
6-1	はじめに	108
6-2	種々のジグリシジルエーテルとシクロデキストリンの包接化合物の合成	109
6-2-1	1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(BDGE)とシクロデキ ストリン(CD)の包接化合物	109
6-2-2	長鎖アルカン α, ω -ジアミン及び α, ω -ジインとCDの包接化合物	113
6-3	BDGEとビスベンズイミダゾールの開環重付加	114
6-3-1	BDGEと2,6-ビス(2-ベンズイミダゾイル)ピリジンとの開環重付加	114
6-3-2	BDGEと2,2'-ジウンデカメチレン-5,5'-ビベンズイミダゾールの開環重 付加	115
6-4	実験	117

第7章 開環重付加反応を利用したポリロタキサンの合成と光異性化	123-141
7-1 はじめに	123
7-2 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(BDGE)とアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸(ABDA)の開環重付加	124
7-3 ポリロタキサンの合成	125
7-4 アゾベンゼンの光異性化挙動とシクロデキストリンの包接位置	127
7-4-1 アゾベンゼンの光異性化挙動	127
7-4-2 シクロデキストリンの包接位置	131
7-5 光異性化に伴う物性の変化	132
7-5-1 粘度	132
7-5-2 粉末X線回折	133
7-5-3 熱的性質	135
7-6 実験	136
第8章 ルテニウム錯体触媒によるジカルボン酸と α, ω -ジインの重付加によるポリエノールエステルの合成	142-159
8-1 はじめに	142
8-2 テレフタル酸と1,7-オクタジインの重付加	143
8-3 アセチレンジカルボン酸と1,4-ジエチニルベンゼンの重付加	146
8-4 テレフタル酸と1,4-ジエチニルベンゼンの重付加	148
8-5 アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸と1,4-ジエニルベンゼンの重付加	149
8-6 反応機構	150
8-7 光学的性質	151
8-8 熱的性質	153
8-9 実験	154

第9章 ルテニウム及びサマリウム錯体触媒によるジアルデヒドの重付加
によるポリエステル合成 160-180

9-1	はじめに	160
9-2	$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ によるテレフタルアルデヒドの重合の重合	161
9-3	$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ による1,12-ドデカンジアールの重合	164
9-4	$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ によるテレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアールの共重合	165
9-5	SmI_2 によるテレフタルアルデヒドの重合	167
9-6	SmI_2 による1,12-ドデカンジアールの重合とエンドキャッピング	168
9-7	SmI_2 によるテレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアールの共重合	170
9-8	反応機構	172
9-9	熱的性質	173
9-10	実験	175

第10章 銅錯体触媒を用いたポリカーボネートの合成と高分子反応
181-196

10-1	はじめに	181
10-2	<i>p</i> -キシリレンジブロミドとアルカリ金属炭酸塩の重合	182
10-2-1	種々の条件下での重合	182
10-2-2	ポリマー末端のキャラクタリゼーション	186
10-3	ジイソシアネートとの高分子反応	187
10-4	熱的性質	190
10-5	実験	191

第11章 総括 197-201

第1章 序論

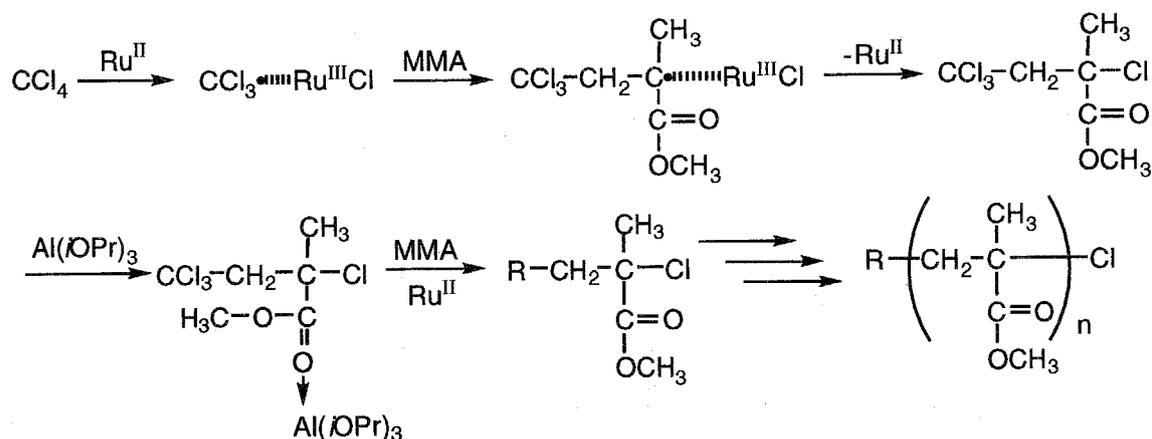
1—1 遷移金属錯体触媒を用いた高分子合成反応

遷移金属錯体を用いる有機合成反応は、温和な反応条件と高い選択性に特長があり、最近の発展にはめざましいものがある。¹ 使用される金属種も多岐にわたっており、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム及びパラジウムについては、オキソ法、レッペ反応、オレフィンの水素化、ワッカー反応などそれぞれの金属に特徴ある工業プロセスが開発されている。² 一方、高分子合成の分野の重縮合、重付加等の逐次重合反応においては遷移金属錯体触媒、反応剤の利用は最近まで限られていた。しかし、高分子に要求される機能の多様化および高度化に伴って、高分子の構造や分子量の高度な制御が必要となり、遷移金属錯体触媒を用いた新しい高分子合成反応触媒の開発が活発化しており、遷移金属錯体はその開発において重要な役割を果たしている。特に、パラジウム³、ニッケル⁴錯体触媒を用いた逐次重合反応については多くの例が報告されている。一方、上述の第8—10族遷移金属錯体のなかでルテニウム錯体は1)カルボニル錯体を除くと0価16電子錯体を発生させる安定な錯体の合成が困難であったこと、2)ルテニウムは-2価から+8価まで多種にわたる錯体を生成し、触媒反応が進行してもラジカル種等の発生により立体制御が難しいことから、有機合成への応用に関する研究は遅れていた。近年、ルテニウム錯体が1)オレフィン、ケトン、エステル、ニトリルや芳香族等への水素化反応、2)アルコールやオレフィン等の酸化反応、3)アルコールの脱水素型変換反応、4)アリルエーテルやアリルアミド等の異性化反応、5)カルボン酸の多重結合への求核付加やヒドロシリル化反応、6)有機ハロゲン化物の多重結合へのラジカル付加反応、7)オレフィンやアセチレンの二量化・縮合反応、8)COやCO₂を基質とする有機合成反応などの多種多様な反応に対して優れた触媒作用を示すことが相ついで報告された。⁵ 1)-8)の反応はいずれも温和な条件下で進行

し、錯体触媒の配位子および反応条件を適切に選択すれば、高い選択性を示す。特に、C-C, C-N等の結合生成反応は高分子合成反応に容易に応用可能であり、従来の方法では得ることのできない高分子を与える潜在性を有している。このようなルテニウム錯体に特徴的な多様な触媒反応が見い出されているにもかかわらず、これを利用した高分子合成反応に関する研究は少ない。このような背景から本研究では遷移金属錯体のなかで主としてルテニウム錯体に注目し、新しい高分子合成反応を開発することを第一の目的とした。本節では、これまでに報告されたルテニウム錯体を触媒あるいは開始剤として用いた高分子合成反応について述べる。

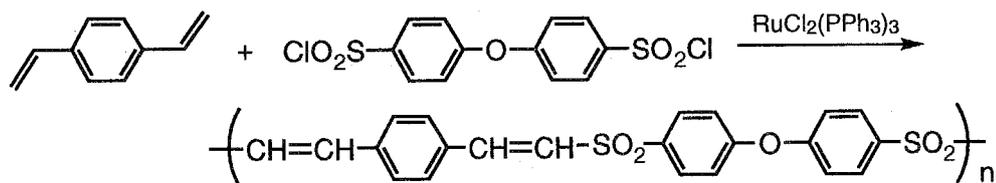
1-1-1 ルテニウム錯体触媒を用いたラジカル重合

最近まで、ビニル化合物のラジカル重合では分子量やその分布を制御することは困難であるとされてきたが、Matyjaszewskiらにより銅錯体を開始剤としたリビングラジカル重合⁶が開発されて以来、種々の金属錯体を用いた開始剤の開発が活発化した。澤本らはルテニウム(II)錯体の電子移動によってラジカル種が生成することに注目して、ルテニウム錯体を開始剤としたリビングラジカル重合を開発した。⁷つまり、 $\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ の三成分系開始剤によりメタクリル酸メチルやスチレンのリビングラジカル重合が進行することを見出した。Scheme 1-1にメタクリル酸メチル(MMA)の重合例を示す。この重合は以下の機構により進行するものと考えられている。 CCl_4 がRu(II)錯体が付加してトリクロロメチルラジカルが生成し、このラジカルへのMMAの挿入、Ru(II)種の脱離を経てC-Cl結合を有する CCl_4 とMMAの1:1の付加体が生成する。この付加体のカルボニル酸素にAl化合物が配位して、炭素—ハロゲン結合をAl化合物で可逆的・ラジカル的に活性化し、生じたラジカルがモノマーに付加する反応を繰り返して重合が進行する。



Scheme 1-1

また、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ はスルホン酸クロリドのオレフィンへのラジカル付加を触媒することが報告されており、⁸ この反応はポリスルホン合成に応用された(Scheme 1-2)。⁹

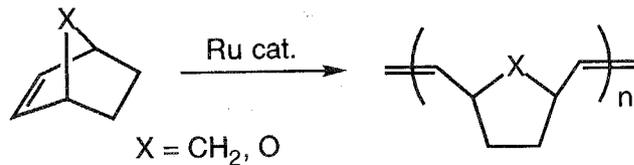


Scheme 1-2

1-1-2 ルテニウム触媒を用いた開環メタセシス重合

ノルボルネンをはじめとする環状オレフィンの開環メタセシス重合(ROMP)は $\text{WCl}_6\text{-SnR}_4$ のような触媒を用いることにより進行し、分子量分布の広いポリマーを与えることが知られていた。¹⁰ 近年、GrubbsらSchrockらはTi, W, Mo及びRuのカルベン錯体を開始剤とするリビング開環メタセシス重合を見出した。¹¹ これを契機にROMPの新しい開始剤の開発研究が活発化し、最近ではビニリデンルテニウム錯体を触媒前駆体とするノルボルネン類のROMPが報告された。¹² この反応ではChart 1-1に示す各種ビニリデンルテニウム錯体が開始剤として有効であり、ビニリデン配位子の置換基が選択的にポリマー末端に導入されることが明らかとなっ

ている。



Scheme 1-3

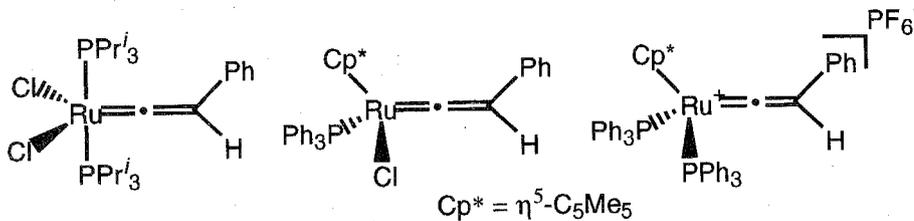
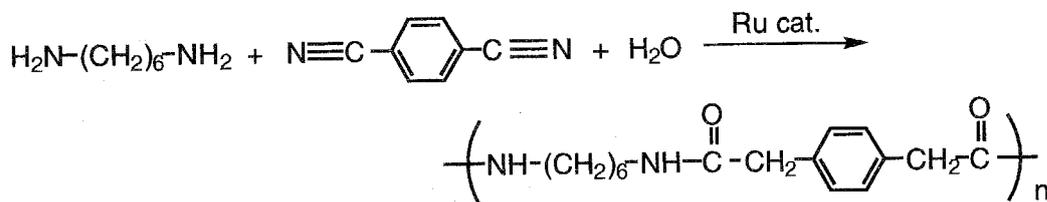


Chart 1-1

1-1-3 ルテニウム錯体触媒を用いた重縮合

ルテニウム錯体触媒を用いた重縮合反応の成功例は極めて少なく、ジアミン、ジニトリル及び水の三成分重縮合が報告されているのみである(Scheme 1-4)。¹³



Scheme 1-4

1-2 超分子化合物

静電，疎水，電荷移動，水素結合やvan der Waals力などの非共有結合性相互作用により形成された包接体や分子組織体である「超分子」は分子種個々では認められない機能を発現するため、その構築及び機能評価に大きな関心が寄せられている。超分子化学はホスト・ゲストや金属原子の配位現象に端を発しているが、単なる包接体や金属配位化合物は超分子としての条件を満たしているとは言い難

く、組織化することにより機能を発現させることが必要である。本論文では新規な超分子とその構築の原料となる高分子を遷移金属錯体を用いて合成することを目的としている。近年、このような金属錯体をベースとする種々の超分子に関する研究例が報告されている。ここでは本論文と関連のあるユーロピウム及びルテニウム錯体をベースとする超分子のエネルギー移動及びホトスイッチング機能、アゾベンゼンをベースとする超分子、およびロタキサンとポリロタキサンに関する最近の研究を例示する。

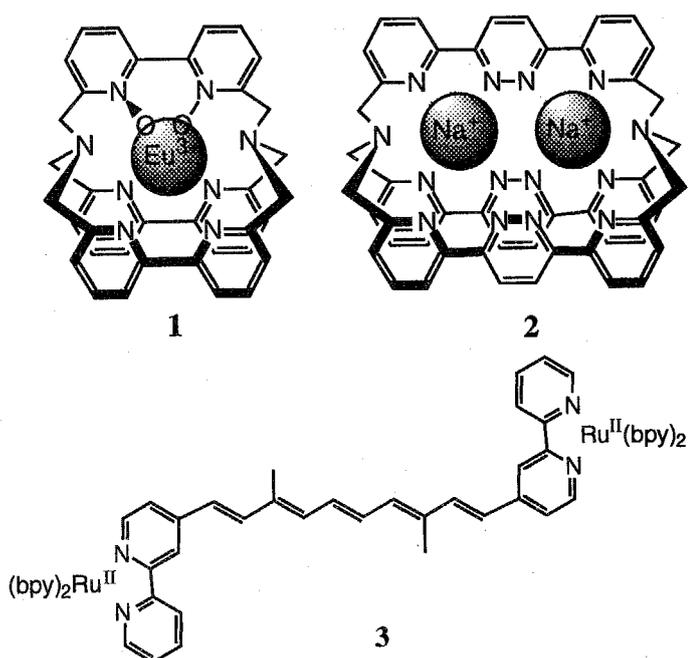
1—2—1 金属錯体をベースとするエネルギー移動及びホトスイッチング材料

遷移金属を利用したエネルギー移動化合物としては $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -ビピリジン)に端を発するが、この化合物は個々の分子が配位することによってはじめてエネルギー移動に基づく蛍光特性を発現する。¹⁴

最近では、N-オキシドを配位子に持つユーロピウムクリプテート(1)¹⁵やナトリウムクリプテート(2)¹⁶で高効率のエネルギー移動及び $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ よりも強い蛍光が観察されている。

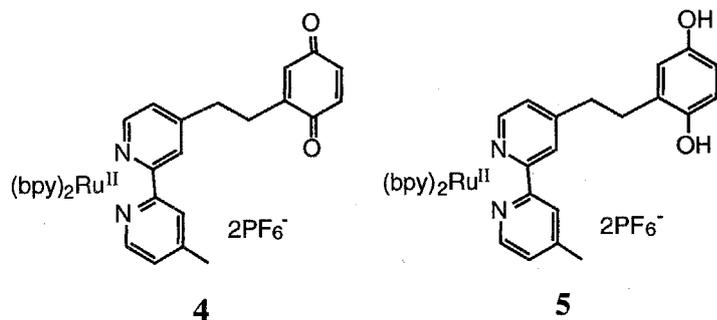
3のように金属錯体を末端に持つカテロイド鎖であるメタロカテネートは光応答性電子チャンネルとなる。つまり、

金属と金属が遠く離れているにもかかわらず、 $\text{Ru}(\text{II})\text{Ru}(\text{III})$ 混合原子価錯体にお



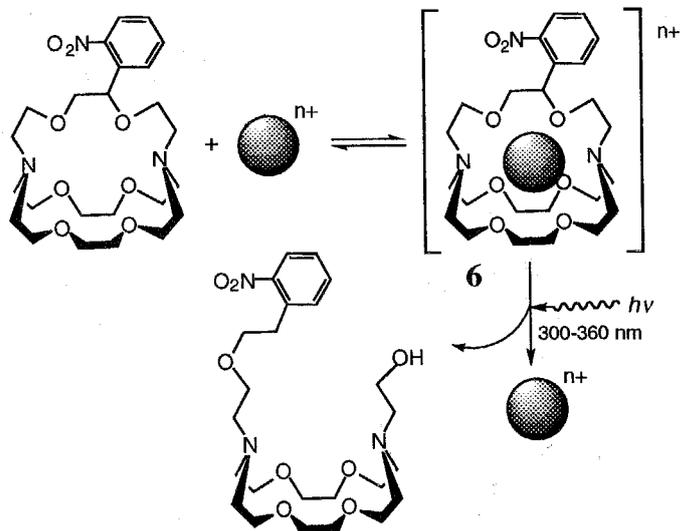
いても、ビスRu(II)錯体の三重項状態においても3は末端金属間で電氣的カップリングを示す。¹⁷

先に述べたトリスビピリジンルテニウム(II)中心がキノン単位と連結したレドックス対(4, 5)は蛍光を示すヒドロキノン(5)と、金属中心から有機アクセプターユニットへの極めて速い電子移動によって蛍光が消光された4との間の相互変換が可能となる。¹⁸ 4と5におけるキノン・ヒドロキノンレドックス対は双方ともに安定に単離可能であり、双安定な電子-ホットスイッチとしての応用が期待される。



4, 5よりもやや複雑なホトイオニック信号を生じる金属錯体がLehnらによって構築された。¹⁹ 光開裂性キレート配位子を有する6は、光照射によって二環式大

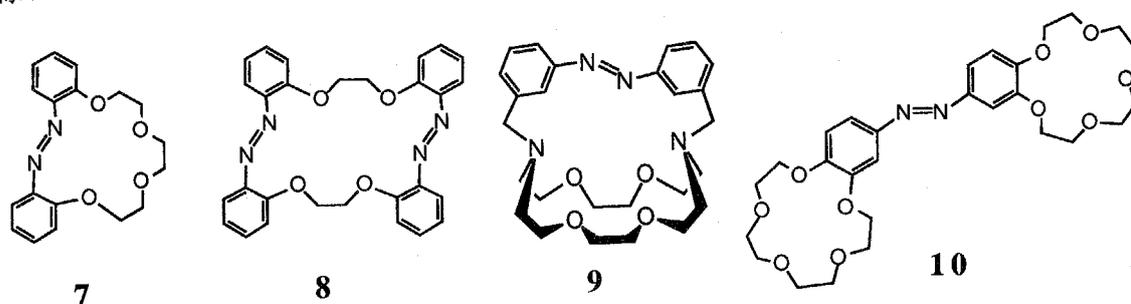
環状化合物の架橋の一部が開裂し、結合していたカチオンが放出される。クリプテートの大きな結合定数と、開裂に伴う親和力の大きな変化のため、この過程は極めて効率がよい。このメカニズムは原理的にどのようなカチオンクリプテートでも取り扱うことができ、イオン輸送と細胞イオン調節過程を光パルスによって開始させることが期待されている。



1-2-2 アゾベンゼンをベースとする超分子

アゾベンゼンをベースとする超分子としては光応答性ホスト化合物やアゾベンゼンを含む高分子薄膜を利用した光物性の制御²⁰などが知られているが、ここでは前者を中心に述べる。

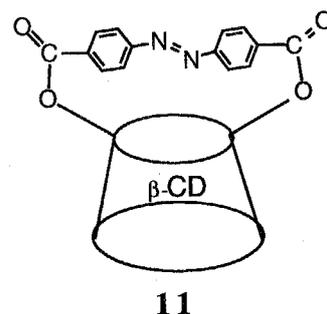
アゾベンゼンを含む光応答性ホスト化合物のほとんどは、クラウンエーテルにアゾベンゼンを導入したものである。このタイプの化合物は「イオン選択的クラウンエーテル色素」とも呼ばれ、複合体形成によって可視紫外吸収スペクトルが大きく変化する。例えば、7-9のようなアゾクラウンはクラウンエーテルと同様に Na^+ や K^+ のようなアルカリ金属カチオンを抽出するのに利用されている。²¹



さらに、新海らによって2個のクラウンエーテル構造を含むアゾベンゼン誘導体(10)が合成された。²² 10は光照射によるトランス体からシス体への異性化によって、クラウン環のイオン選択性が大きく変化する。例えば、 Na^+ 及び K^+ の選択性の比(Na^+/K^+)はトランス体の方がシス体に比べて23倍も高い、これはシス体の方が二つのクラウンエーテル環で K^+ をうまく抱き込める空間を形成するためであると考えられている。この性質を利用して液膜を通じてのイオン輸送の速度のコントロールが可能となる。

また、上野、長らはアゾベンゼンを β -シクロデキストリン(β -CD)の頭に組み入れた11を合成した。

²³ 11のアゾベンゼンはトランス構造では平面状のキャップとしてCDの空孔を浅くするが、シス構造



では外側にくぼみCDの空孔を拡大する。この原理に基づき、紫外照射によるゲストの捕捉能力の増大が実現し、錯形成の光制御が可能となった。

1—2—3 ロタキサンとポリロタキサン
—ロタキサン—

ロタキサン(rotaxane)とはラテン語の *rota* (wheel) (輪)と *axis* (axle) (軸)に由来した造語であり、Chart 1-2に示すように輪と軸、そして輪が軸から抜け出ないように軸の両端に大きな置換基(ブロック基)から形成される分子である。一方、軸の両端にブロック基を持たないものを擬ロタキサンと定義されている。

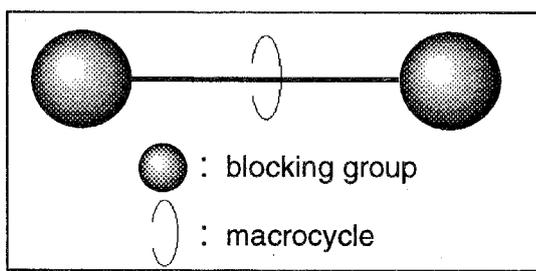
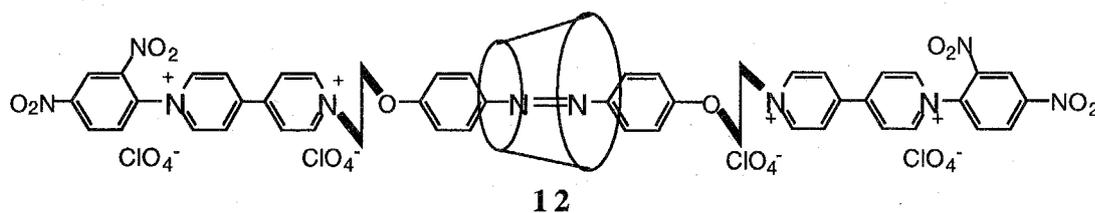
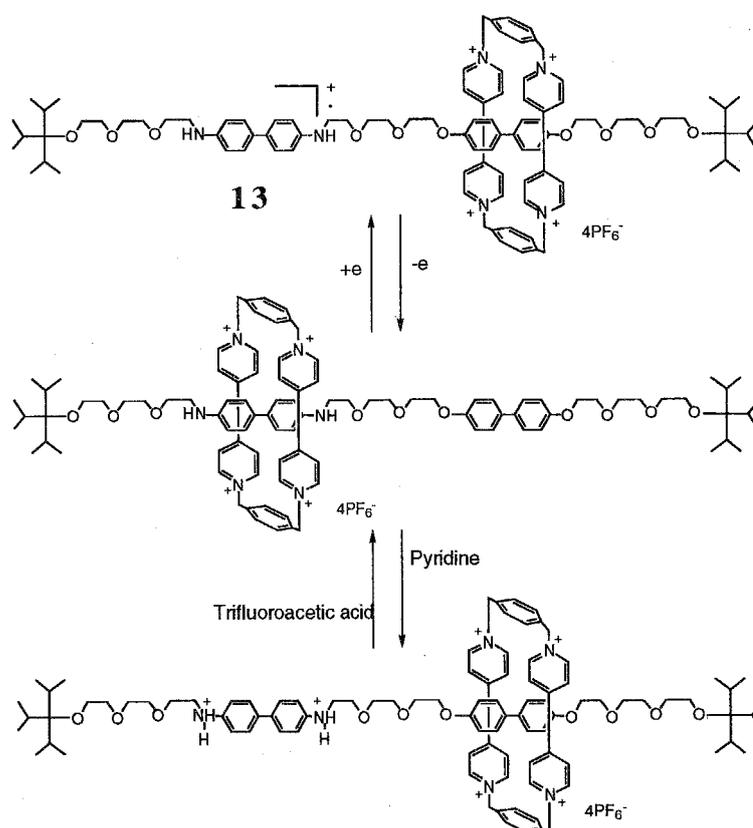


Chart 1-2

ロタキサン合成の初期には輪となる分子と軸となる分子を混合し、後者の両端にブロック基を結合させることにより合成が行われており、軸と輪の相互作用が十分考慮されなかったため、目的化合物の収率はきわめて低かった。近年では、分子認識に基づく超分子の効率よい合成や、機能性を考慮して分子設計されたロタキサンの合成も行われている。例えば、アゾベンゼンとビオロゲン基を軸とし、 α -CDを大環状化合物とする擬ロタキサン(**12**)が合成された。²⁴ **12**において、アゾベンゼンがトランス体のときは α -CDはアゾベンゼン部位に包接しているが、紫外光照射によりアゾベンゼンがシス体になると α -CDはメチレン鎖近傍に包接していることが明らかとなった。つまり、紫外光照射により α -CDはアゾベンゼン部位とメチレン鎖部位を往復するシャトリングが起こる。



同様の分子シャトルは π -ドナー性の大きいベンジジン基と π -ドナー性のより小さいビフェノール基を持つロタキサン(**13**)でも起こることがKaiferらによって見出されている。²⁵ つまり、重アセトニトリル中、 $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$ においては84%のピオローゲン型シクロファンはベンジジン部位に包接しているが、トリフルオロ酢酸を加えるとベンジジンがプロトン化し、シクロファンはビフェノール部分へ移動する(Scheme 1-5)。彼らは**13**において、ベンジジン基が電気化学的に酸化されカチオンラジカルが生成し、これに伴いシクロファンがビフェノール部位に移動することをサイクリックボルタモグラムにより推定している。



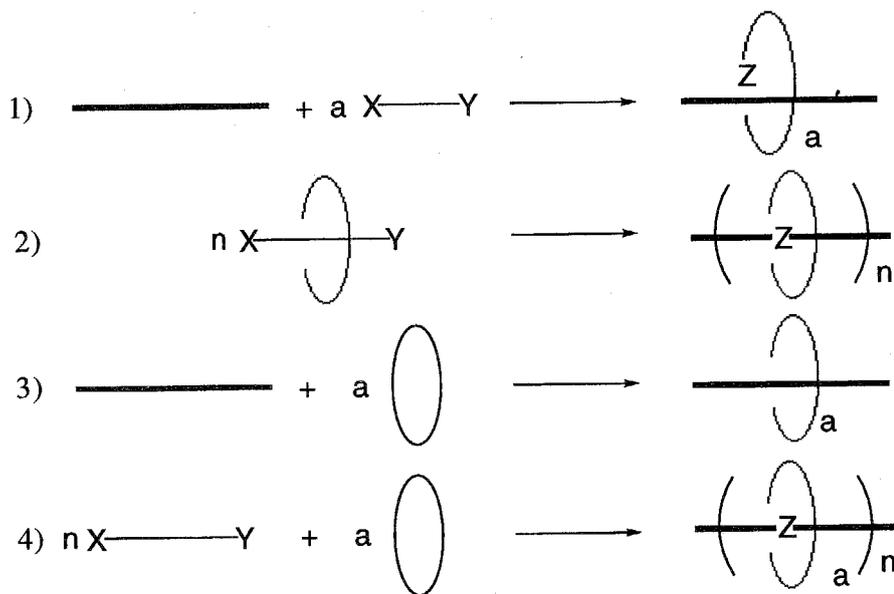
Scheme 1-5

—ポリロタキサン—

ポリロタキサンの定義については提唱者により異なる。つまり、ポリマー鎖に大環状化合物が一つでも包接していればよいとするものと、複数個の大環状化合

物が包接してはじめてポリロタキサンとする二つの定義がある。^{26,27} これまでに報告されたポリロタキサンのほとんどは、ポリマー鎖に大環状化合物が複数個含まれているので、後者の定義が支配的である。擬ロタキサンと同様にポリマー末端にブロック基を持たないものを擬ポリロタキサンと言う。

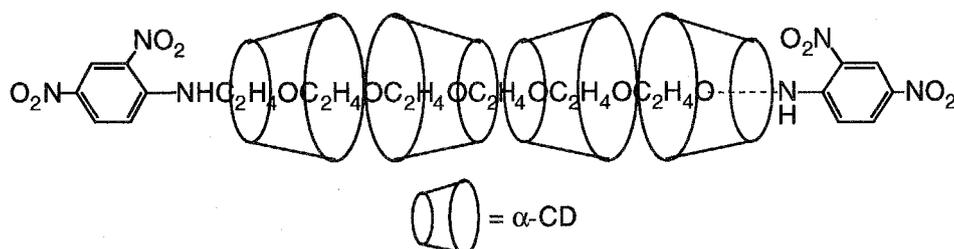
ポリロタキサンはポリマー主鎖に大環状化合物が包接した主鎖型ポリロタキサンとポリマー側鎖に大環状化合物が包接した側鎖型ポリロタキサンに分類される。主鎖型ポリロタキサンの合成法としては1) 直鎖ポリマー存在下での環状化反応、2) モノメリックなロタキサンの重合、3) 直鎖ポリマーに大環状化合物を包接させる方法、4) 大環状化合物存在下での直鎖ポリマーを合成する方法に大別される (Scheme 1-6)。



Scheme 1-6

これらのうち3)と4)が主鎖型ポリロタキサン合成によく用いられている。例えば、ポリエチレングリコールと α -CDの水中での反応による包接錯体(14)の合成が報告されており、ポリマー末端は α -CDの脱離を防ぐためジニトロフェニル基でブロックされている。²⁸ このポリロタキサンにおいて、隣接したCDをエピクロロヒ

ドリンで架橋した後、強塩基で処理してブロック基を除去することにより、チューブ状のポリマーが得られる。²⁹



14

側鎖型ポリロタキサンの合成にもいくつかの方法が可能であるが、主鎖型ポリロタキサンに比べて合成例は少なく、これまでRitterらの研究グループによってポリエーテルエーテルケトン (PEEK) やポリメチルメタクリレート (PMMA) を軸とした側鎖型CD含有ポリロタキサンの合成が行われているにすぎない。³⁰ これらの合成は大環状化合物存在下でポリマー主鎖に側鎖を導入する方法により合成されている。

1-2-3 シクロデキストリン

本研究で合成するロタキサン及びポリロタキサンにおいては、大環状化合物としてシクロデキストリン(CD)を用いている。ここでは、CDについて簡単に説明する。CDはグルコピラノース単位からなる α -1,4-結合の環状オリゴ糖であり、一分子に含まれるグルコース単位数により α -(6量体)、 β -(7量体)、 γ -(8量体)CDと呼ばれている。CDは毒性のない結晶性の化合物で、結晶中あるいは溶液中でも環状の円筒構造を持つ(Chart 1-3)。CDの環の深さは α -、 β -、 γ -CDのいずれも約7.0 Åであるが、空孔の内径は α -、 β -、 γ -CDにより異なるためCDはゲスト分子を認識することが可能となる(Table 1-1)。空孔の内部は疎水的であるが、CD自身は外部に多くの水酸基を持つため水によく溶解する。また、CDの大きな特徴は、固体状態でも溶液状態でも、その空孔内に他の有機化合物を取り込むことが可能な点で

あり、クラスレート(結晶格子中にもものを取り込む複合体)が固体状態でのみ生成することとは明確に異なる。

Table 1-1

	グルコース基 の数	空孔の内径 / Å	環の深さ / Å
α -CD	6	4.5	7.0
β -CD	7	7.0	7.0
γ -CD	8	8.5	7.0

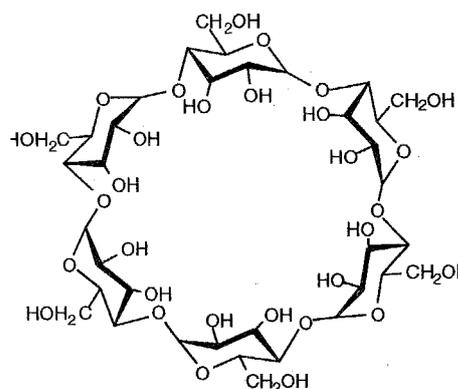


Chart 1-3

1-3 研究の目的と論文構成

1-2に示したように、結合形成反応に対するルテニウム錯体の優れた触媒作用やラジカル生成作用は興味深い構造の高分子や汎用性高分子の合成に応用されている。しかし、冒頭で述べたルテニウム錯体の多様な触媒作用を考慮すると、新しい高分子合成反応への適用の余地は十分にある。また、遷移金属錯体触媒は他法では得ることができない高分子の合成を可能とし、反応条件や基質に対する制約が少ないという面で、既存の合成手法にはないメリットがある。さらに、遷移金属錯体触媒を用いた温和な条件下での反応を利用すれば、高温や強酸・強塩基に対してデリケートな大環状化合物をポリマー中に組み入れた超分子を合成することも可能となる。このような背景から本研究では、遷移金属錯体のなかで主としてルテニウム錯体に注目し、新しい高分子合成反応を開発することを第一の目的とした。さらに、新たに開発した高分子合成反応を利用したポリロタキサン合成や光機能性分子デバイスへの応用を考慮してホトクロミック分子を含むポリロタキサン及びその前駆体を独自の方法で合成し、その構造決定や機能を評価することを目的とした。

以下に本論文(全11章)の構成を示す。

第2章では $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -アルカンジオールあるいは1,1'-フェロセンジメタノールの重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成を行い、熱的性質や電気・磁氣的性質について調べた。

第3章では $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 触媒による3,3'-ジアミノベンジジンあるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -ジインの重縮合によりポリベンズイミダゾール及びポリベンズオキサゾールの合成を行い、既報の方法により合成したポリマーとの熱的性質の比較を行った。

第4章ではポリベンズイミダゾールのNH水素をユーロピウムで置換した新規高分子希土類錯体を合成し、その光学的性質を明らかにした。また、同様の方法により2-置換ベンズイミダゾールを配位子とするユーロピウム錯体の合成も行った。

第5章では第2章で開発したポリベンズイミダゾールの合成手法を利用して、シクロデキストリンを大環状化合物に用いた直鎖型ポリベンズイミダゾールロタキサンの合成を行った。さらに、ポリベンズイミダゾールを軸成分とする側鎖型ポリロタキサンを、イミダゾール環NHへのNアルキル化反応を基本反応とし、側鎖末端へのストッパーの導入法の異なる二つの合成アプローチで合成した。

第6章では種々の二官能性化合物とシクロデキストリンとの包接化合物を合成し、包接挙動や固体構造を明らかにした。さらに、ジグリシジルエーテルとビスベンズイミダゾール化合物の開環重付加反応を検討した。

第7章では第6章で合成したジグリシジルエーテルと γ -シクロデキストリン(γ -CD)の包接化合物とアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸との開環重付加反応によりポリエステルロタキサンを合成し、光異性挙動やポリマー鎖上の γ -CD包接位置を調べた。

第8章では $\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒によるジカルボン酸とジエチニル化合物の重付加反応によりポリエノールエステルの合成を行い、反応条件や基質による付加配向への

第1章 序論

影響を調べた。

第9章では $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 及び SmI_2 を触媒に用いたジアルデヒドのTishchenko型重付加反応によりポリエステルを合成した。

第10章では銅化合物を触媒に用いた*p*-キシリレンジブロミドとアルカリ金属炭酸塩との重縮合により、ホスゲンフリーのポリカーボネートの合成法を開発した。

第11章では本論文を総括した。

References

1. J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, and R. G. Finke, *Principle and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, 100 (1987). 2. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon (1982).
3. 鈴木将人, 有合化, **51**, 69 (1993).
4. 今井淑夫, 米山 賢, 有合化, **51**, 794 (1993).
5. (a) 渡部良久, 光藤武明, 辻 康之, 有合化, **46**, 789 (1988). (b) 村橋俊一, 直田 健, 有合化, **46**, 930 (1988). (c) 上方宣政, 亀山雅之, 有合化, **47**, 436 (1989). (d) 渡部良久, 近藤輝幸, 有合化, **47**, 1132 (1989). (e) 渡部良久, 光藤武明, 近藤輝幸, 触媒, **34**, 173 (1992).
6. (a) T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, and K. Matyjaszewski, *Science*, **272**, 866 (1996). (b) K. Matyjaszewski, T. E. Patten, and J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674 (1997).
7. (a) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995). (b) T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996). (c) T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997). (d) T. Hashimoto, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Katayama, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 6819 (1997). (e) H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 2249 (1997). (f) T. Nishikawa, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 2244 (1997).
8. (a) N. Kamigata, H. Sawada, and M. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **48**, 3793 (1983). (b) N. Kamigata, J. Ozaki, and M. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **50**, 5045 (1985). (c)

- M. Kameyama, N. Kamigata, and M. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **52**, 3312 (1987).
(d) M. Kameyama and N. Kamigata, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **60**, 3687 (1987)
9. J. -C. Lim, J. Kotani, M. Suzuki, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **24**, 2698 (1991).
10. (a) H. H. Thoi, K. J. Ivin, and J. J. Rooney, *J. Mol. Catal.*, **15**, 245 (1982). (b) W. J. Feast and K. Harper, *J. Mol. Catal.*, **28**, 293 (1985). (c) S. Ramakrishnan and T. C. Chung, *Macromolecules*, **22**, 3181 (1989).
11. (a) L. R. Gilliom and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733 (1986). (b) R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **20**, 1172 (1987). (c) L. F. Cannizzo and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **21**, 1961 (1988). (d) W. Risse and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **22**, 1022 (1989). (e) Z. Wu and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **27**, 6700 (1994). (f) A. D. Benedicto, J. P. Claverie, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **28**, 500 (1995). (g) Z. -R. Chen, J. P. Claverie, R. H. Grubbs, and J. A. Kornfield, *Macromolecules*, **28**, 2147 (1995). (h) Z. Wu and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **28**, 3502 (1995). (i) S. Kanaoka and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **28**, 4707 (1995). (j) M. A. Hillmyer, W. R. Laredo, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **28**, 6311 (1995). (k) C. Fraser and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **28**, 7248 (1995). (l) M. A. Hillmyer and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **28**, 8662 (1995). (m) C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erikson, and M. L. McLaughlin, *Macromolecules*, **28**, 8713 (1995). (n) L. Pu, M. W. Wagaman, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **29**, 1138 (1996). (o) M. Weck, P. Schwab, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **29**, 1789 (1996). (p) B. R. Maughon and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **29**, 5765 (1996). (q) B. R. Maughon, M. Weck, B. Mohr, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 257 (1997). (r) M. A. Hillmyer, S. T. Nguyen,

- and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 718 (1997). (s) B. R. Maughon and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 3469 (1997). (t) M. W. Wagaman and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 3978 (1997). (u) M. Weck, B. Mohr, B. R. Maughon, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 6430 (1997).
12. H. Katayama and F. Ozawa, *Chem. Lett.*, 67 (1998).
 13. S. Murahashi, T. Naota, and E. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7846 (1986).
 14. (a) C. -T. Lin, W. Bottcher, M. Chou, C. Creutz, and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6536 (1976). (b) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campaga, and S. Serroni, *Chem. Rev.*, **96**, 759 (1996).
 15. (a) J. -M. Lehn and C. O. Roth, *Helv. Chim. Acta*, **74**, 572 (1991). (b) L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J. -M. Lehn, and C. O. Roth, *Chem. Phys., Lett.*, **180**, 45 (1991).
 16. K. Watson and J. -M. Lehn, *These de Doctorat, Universite Louis Pasteur, Strasbourg*, (1992).
 17. A. C. Benniston, V. Goulle, A. Harriman, L. -M. Lehn, and B. Marczinke, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7798 (1994).
 18. V. Goulle, A. Harriman, and J. -M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1034 (1993).
 19. (a) R. Warmuth, E. Grell, and J. -M. Lehn, *Soc. Gen. Physiol. Ser.*, **46**, 437 (1978). (b) E. Grell and R. Warmuth, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 583 (1987).
 20. (a) 池田富樹, *高分子*, **40**, 520 (1991). (b) 池田富樹, *繊維学会誌*, **47**, 371 (1991). (c) 池田富樹, *日本写真学会誌*, **56**, 372 (1993). (d) 市村國宏, *季刊化学総説 有機ホトクロミズムの化学*, 学会出版センター, 193 (1996). (e) 市村國宏, *化学と工業*, **48**, 260 (1997).
 21. (a) J. P. Dix and F. Vogtle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 857 (1978). (b) T.

- Yamashita, H. Nakamura, M. Takagi, and K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1550 (1980). (c) J. P. Dix and F. Vogtle, *Chem. Ber.*, **113**, 457 (1980). (d) T. Kaneda, K. Sugihara, H. Kamiya, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 4407 (1981). (e) K. Nakashima, S. Nakatsuji, S. Akiyama, T. Kaneda, and S. Misumi, *Chem. Lett.*, 1781 (1982). (f) S. Shinkai and O. Manabe, *Top. Curr. Chem.*, **121**, 67 (1984).
22. (a) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Jusano, O. Manabe, K. Kikukakwa, T. Goto, and T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1960 (1982). (b) S. Shinkai, K. Shigamatsu, M. Sato, and O. Manabe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2735 (1982).
23. (a) A. Ueno, H. Yoshimura, R. Saka, and T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2779 (1979). (b) A. Ueno, R. Saka, and T. Osa, *Chem. Lett.*, 841 and 1007 (1979). (c) A. Ueno, R. Saka, and T. Osa, *Chem. Lett.*, 29 (1980). (d) A. Ueno, R. Saka, K. Takahashi, and T. Osa, *Heterocycles*, **15**, 671 (1981). (e) A. Ueno, K. Takahashi, and T. Osa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 94 (1981).
24. H. Murahashi, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, and N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7605 (1997).
25. R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, and J. F. Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994).
26. H. W. Gibson, M. C. Bheda, and P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 843 (1994).
27. 原田 明, *高分子*, **44**, 390 (1995).
28. (a) A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules*, **23**, 2823 (1990). (b) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992). (c) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **26**, 5698 (1993). (d) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **370**, 126 (1994). (e) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **27**, 4538 (1994).

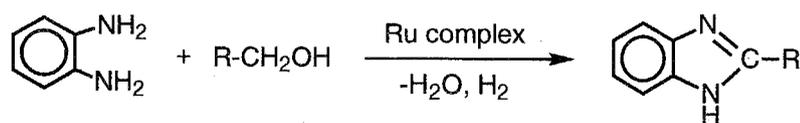
29. A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **364**, 516 (1993).
30. (a) M. Born and H. Ritter, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 471 (1991).
(b) M. Born, T. Koch, and H. Ritter, *Acta Polym.*, **45**, 68 (1994). (c) T. Koch and H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1709 (1994). (d) M. Born, T. Koch, and H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1761 (1995). (e) M. Born and H. Ritter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 309 (1995). (f) M. Born and H. Ritter, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **17**, 197 (1996).

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω - ジオールの重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

2-1 はじめに

ポリベンズイミダゾールは高い熱安定性を有し、電気伝導性や非線形光学特性を示すことが知られており¹、一部は耐熱繊維や耐熱接着剤として工業的に利用されている。² しかし、ポリベンズイミダゾールの従来の合成反応には厳しい反応条件や高反応性のモノマーを必要とする。例えば、ポリベンズイミダゾールは3,3'-ジアミノベンジジンと芳香族ジカルボン酸エステルとの熔融重縮合³やポリリン酸を縮合剤に用いる3,3'-ジアミノベンジジン四塩酸塩と脂肪族ジカルボン酸の重縮合により合成されている。⁴

近年、ルテニウム錯体触媒を用いた温和な条件下での NH_2 と OH の縮合に基づくC-N結合生成反応が報告されている。⁵ 例えば、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による o -フェニレンジアミンと一級アルコールとのC-N結合生成反応を経る閉環反応によって2位が置換されたベンズイミダゾール化合物が合成された (Scheme 2-1)。⁶



Scheme 2-1

この反応を3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの重縮合反応に適用すれば、ポリリン酸等を用いることなくポリベンズイミダゾールが得られることが期待される。この重縮合反応では有機溶媒中で反応を行うこと、ポリリン酸等の酸性縮合反応剤を用いずに反応を行うことのためにジオールの構造に対する制約が少なく、メタロセンジメタノール等をジオールとして用いることも可能である。メタロセンポリマーを始めとする有機金属ポリマーは通常の有機ポリマーとは異なる

物性を示すことから機能性高分子材料として注目されている。⁷⁻¹⁴ メタロセン構造を含むポリマーの中ではフェロセン含有ポリマーが一般的であり、このことはフェロセンの優れた安定性やフェロセン分子の多様な修飾が可能であることに起因する。また、フェロセン含有ポリマーはフェロセニルユニットに特徴的なレドックス($\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}$)を示し、電気伝導性¹⁵⁻¹⁸、磁性¹⁹、熱安定性²⁰、高い非線形光学感受率²¹を有する材料として有用であることが報告されている。フェロセンジメタノールを基質とした本重合反応により得られることが期待されるポリ(フェロセニレンベンズイミダゾール)は極性のイミダゾール環に直接フェロセニレン基が結合しており、他の π -共役フェロセンポリマーとは異なる物性を示すことが期待される。

そこで本章では、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと種々の α, ω -アルカンジオールの重合を行い、ポリマー構造と反応条件の関係を明らかにすることを第一の目的とした。さらに、1,1'-フェロセンジメタノールをモノマーに用いてポリ(フェロセニレンベンズイミダゾール)を合成し、その諸物性を調べることを目的とした。

2-2 3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -アルカンジオールの重合

2-2-1 3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの重合

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒存在下で3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールを仕込み比1:3でN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中、200℃で反応させることにより、薄茶色の粉末としてポリ(アルキレンベンズイミダゾール)(**1a**)が収率89%で得られた。**1a**は元素分析、IR、¹H及び¹³C{¹H} NMRスペクトルにより $\text{Im}(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}$ (Im = 2,2'-ビスベンズイミダゾール-5,5'-ジイル) (**unit A**)と $\text{Im}(\text{CH}_2)_{10}$ (**unit B**)から成る主鎖構造を有していることが明らかとなった(eq. 2-1)。

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

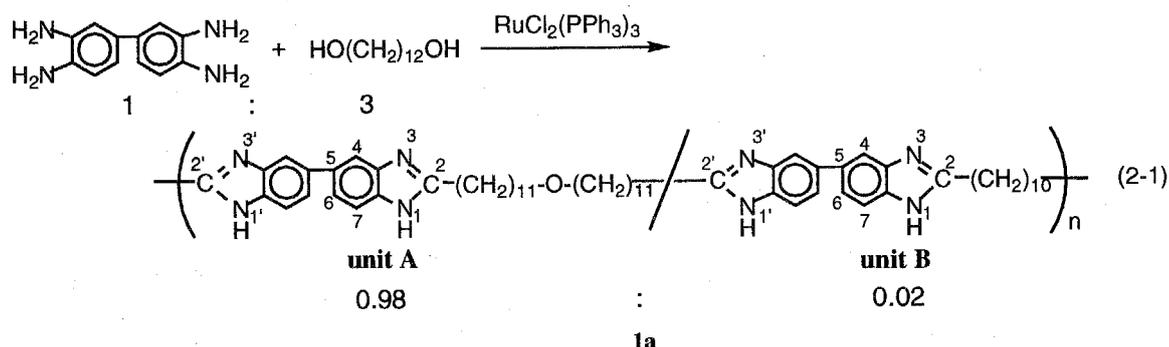


Figure 2-1に示す**1a**のIRスペクトルはポリリン酸溶媒中でセバシン酸と3,3'-ジアミノベンジジン四塩酸塩の重合により得られたポリ(2,2'-オクタメチレン-5,5'-ビベンズイミダゾール)のIRスペクトル⁴と1100から3500 cm⁻¹の範囲ではほぼ同様であるが、

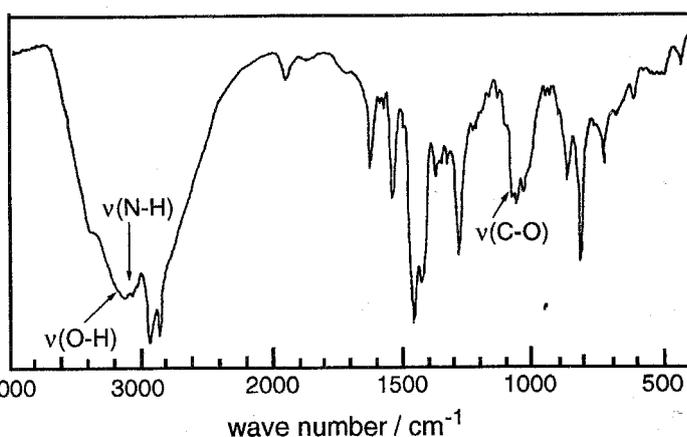


Figure 2-1 IR spectrum of **1a**.

1aでは**unit A**のCH₂-O-CH₂のv(C-O)に由来する吸収が1080 cm⁻¹に観測された。ポリベンズイミダゾールは一般に水和物として得られることが知られており、⁴ 本研究で得られたポリベンズイミダゾール中に含まれた水分子は3100 cm⁻¹にv(O-H)由来のブロードな吸収を与え、この吸収のショルダーとして3080 cm⁻¹にイミダゾール環のv(N-H)由来の吸収が観測された。**1a**の¹H及び¹³C{¹H} NMRスペクトルをFigure 2-2に示す。Figure 2-2aの2.80 ppmと3.36 ppmのピークは各々ベンズイミダゾール環に結合したCH₂水素及びエーテル酸素隣接のCH₂水素に帰属される。両ピークの積分比は1.0 : 0.98であり、**1a**中の**unit A**と**unit B**の組成比は0.98 : 0.02であることがわかった。また、イミダゾール環のNH水素は室温では1,3位間での速いNH水素の交換によりブロード化しており観測されなかったが、交換速度が

より小さい-50 °C(DMF-*d*₇)では12.51 ppmに観測された。¹³C{¹H} NMRスペクトルではunit AのCH₂-O及びイミダゾール環炭素由来のピークがそれぞれ60.7 ppmと155.7 ppmに観測され、芳香族炭素とCH₂炭素はそれぞれ112.2-139.1と25.5-32.5 ppmの範囲に観測された。

3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの仕込み比1:2.5、1:1.8及び1:1.0の反応によりunit Aとunit Bを組成比0.50:0.50、0.33:0.67及び0.25:0.75で含むポリマー**1b**、**1c**、**1d**がそれぞれ収率71、92、91%で得られた。

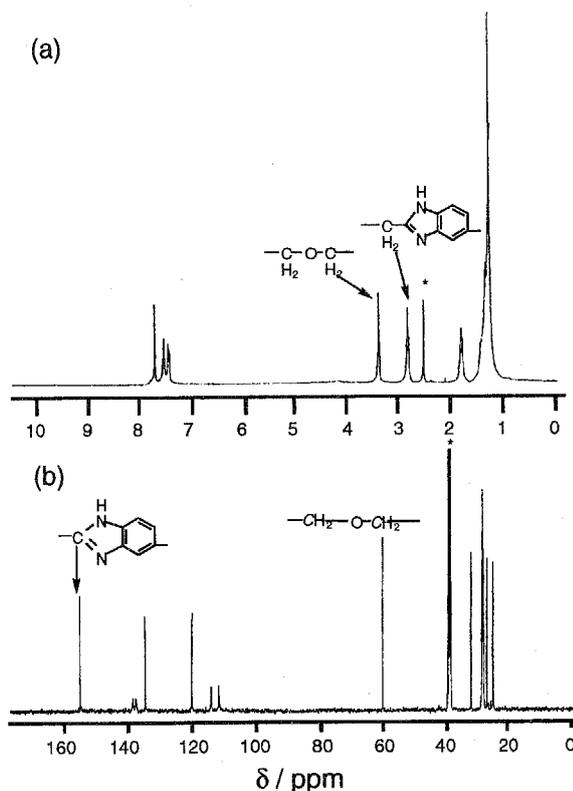


Figure 2-2 ¹H (400 MHz) and ¹³C{¹H} (100 MHz) NMR spectra of **1a** in DMSO-*d*₆. Peaks with asterisks are due to the solvent.

Table 2-1 Results of the reaction of 3,3'-diaminobenzidine with 1,12-dodecanediol in several molar ratios.

monomers ratio ^a	polymer	yield (%) ^b	ratio of unit A ^c	$M_n, M_w \times 10^{-3}$ ^d	solubility ^e	E.A. [calcd.] (%) ^f		
						C	H	N
3.0	1a	89	0.98	4.8, 6.5	++	73.4 [72.9]	9.1 [9.5]	9.4 [9.5]
2.5	1b	71	0.50	4.7, 5.5	++	74.0 [74.0]	8.9 [8.8]	10.5 [11.5]
1.8	1c	92	0.33	4.7, 5.2	++	73.8 [73.6]	8.7 [8.5]	10.5 [12.3]
1.0	1d	91	0.25	4.2, 4.8	++	73.4 [73.5]	7.7 [8.3]	13.2 [12.7]
4.0	1e	— ^g	>0.90	3.7, 5.5 ^h	+–	74.5	10.3	6.4
5.0	1f	— ^g	>0.90	3.9, 5.5 ^h	+–	74.9	10.4	6.2

^a Molar ratio of 1,12-dodecanediol to 3,3'-diaminobenzidine. ^b Based on 3,3'-diaminobenzidine.

^c Estimated from peak intensity ratio in ¹H NMR spectrum. ^d Measured by GPC (polystyrene standards, eluent; DMF containing 0.01 M LiBr). ^e Solubility in DMF, DMSO, and NMP. ++: soluble at r.t., +–: partially soluble at 80 °C. ^f Calculated as containing x water molecules in a polymer unit (x = 1.25; **1b**, **1c**, and **1d**, and x = 2.0; **1a**). ^g Not determined because the product is cross-linked. ^h DMF soluble part.

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

Table 2-1に3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの様々な仕込み比での重合結果を示す。元素分析結果からポリマーが構造単位あたり1から2分子の水分子を含んでいることが明らかとなった。また、ポリマー**1a-1d**はN,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)やNMPのような極性溶媒に可溶であり、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC)測定により数平均分子量 (M_n)及び重量平均分子量 (M_w)はそれぞれ4200-4800、4800-6500であることがわかった。

3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの仕込み比1:1.0から1:3.0までの範囲の重合ではジオールの仕込み量の増大とともにunit Aの割合が増加し、直鎖状ポリマーを与えた。仕込み比1:4.0及び1:5.0の同様の反応ではポリマー**1e**及び**1f**が得られた。**1e**及び**1f**は ^1H NMRスペクトルにおけるベンズイミダゾール環に結合した CH_2 と $\text{CH}_2\text{-O}$ 水素のシグナル強度が同じであることからその主鎖はunit Aのみを含み、unit Bを含まないことが明らかとなった。一方、その ^1H NMRスペクトルには4.0-4.3 ppmにイミダゾール環の1位のN原子に結合した CH_2 由来のピークが観測された。N CH_2 由来のピークの存在は**1e**及び**1f**のイミダゾール環NHと過剰の $\text{HO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ あるいはポリマー末端のOH基とが縮合することにより生成した架橋構造を含んでいることを示唆している

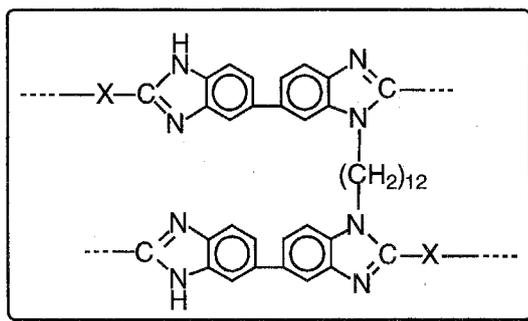
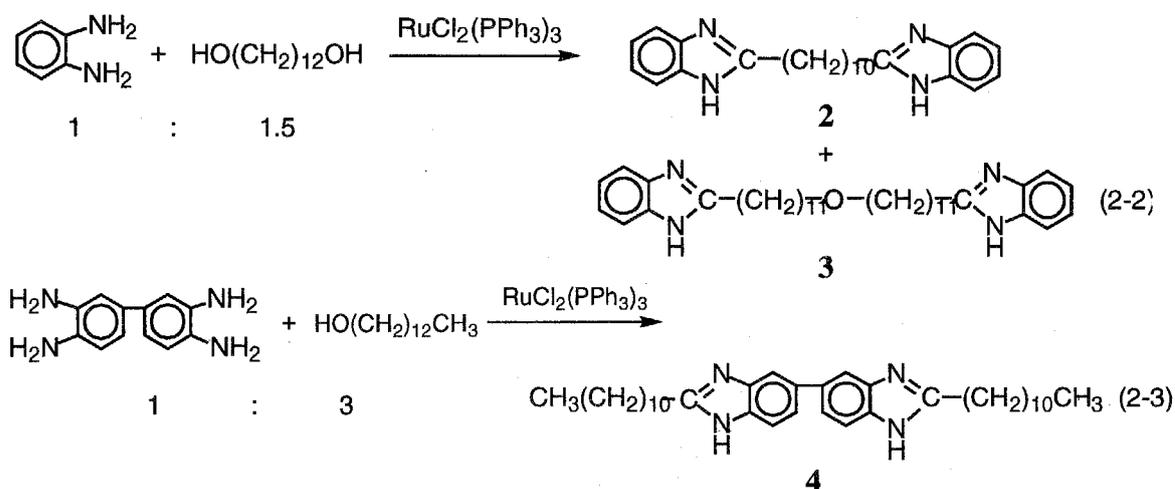


Chart 2-1

(Chart 2-1)。このような一級アルコールと二級アミンの縮合はルテニウム錯体により触媒されることが報告されている。²³ 実際には、ポリマー**1c**と1,12-ドデカンジオールの反応を $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 存在下で行ったところ架橋反応が進行したことを ^1H NMRスペクトルにより確認した。また、ポリマー**1e**及び**1f**は架橋構造のためは**1a-1d**と比べてDMF、DMSO及びNMPに対する溶解性が低下した。

o -フェニレンジアミンと1,12-ドデカンジオール及び3,3'-ジアミノベンジジン

と1-ドデカノールの2つのモデル反応を行った。 α -フェニレンジアミンと1,12-ドデカンジオールの仕込み比1 : 1.5の反応ではモデル化合物2及び3が0.33 : 0.67の割合の混合物として収率15%で得られた(eq. 2-2)。また、3,3'-ジアミノベンジジンと1-ドデカノールの仕込み比1 : 3の反応ではモデル化合物4が収率86%で得られた(eq. 2-3)。



モデル化合物2と3の
混合物及び4の¹H
NMRスペクトル

(Figure 2-3a, b)ではNH
水素、エーテル酸素隣
接のCH₂及びベンズイ
ミダゾール環に結合し
たCH₂水素がそれぞれ
12.1, 3.4, 2.8 ppmに
観測された。これらの
ケミカルシフトはポリ
マー1a-1dの対応する

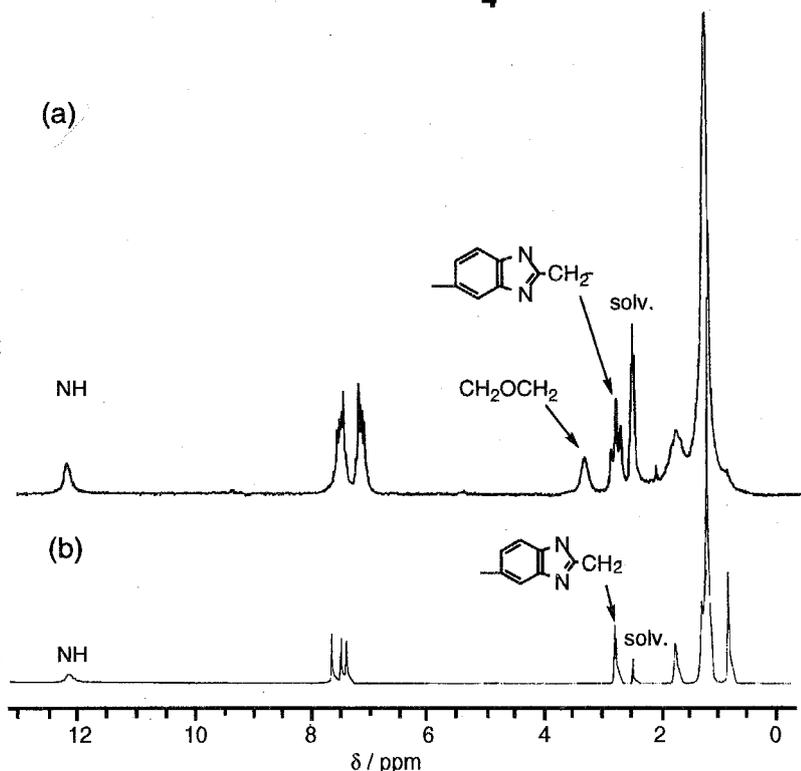
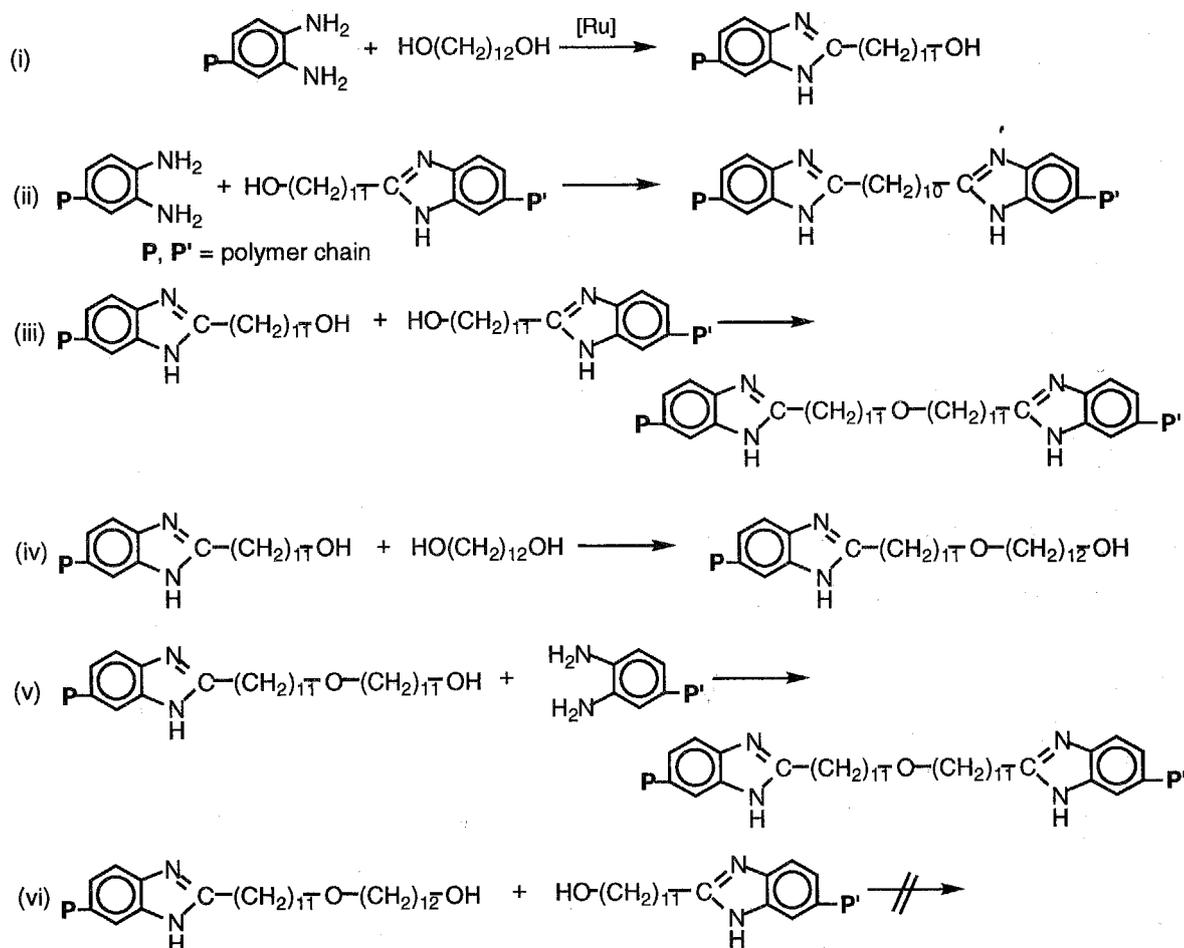


Figure 2-3 ¹H NMR (400 MHz) spectra of a mixture of 2 and 3 (a) and 4 (b) in DMSO-*d*₆

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

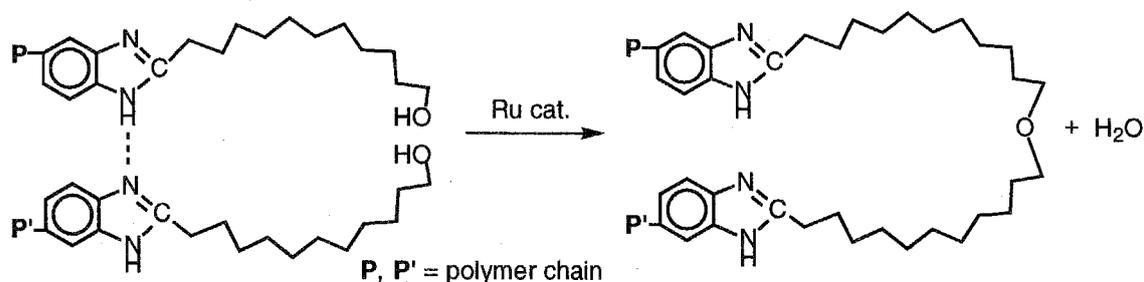
ピークのケミカルシフトとほぼ一致した。

3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの反応では1:2の縮合により生成したunit Aと1:1の縮合により生成したunit Bから成るものであるが、1:3以上の縮合により生成する $\text{Im-O}-(\text{CH}_2)_{11}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}]_m$ ($m \geq 2$)は全く生成していない。このことは $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいてエーテル酸素隣接の CH_2 水素の積分値がベンズイミダゾール環に結合した CH_2 水素の積分値より常に小さいことと元素分析結果から支持される。この結果から3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの重合プロセスはScheme 2-2に示すステップにより進行しているものと考えられる。



Scheme 2-2

つまり、反応ステップ(ii)と(iii)-(v)によりそれぞれunit Bとunit Aが生成するが、生成ポリマーは $\text{Im-O-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-[-O-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-]}_m$ ($m \geq 2$)を含んでいないことから、反応(vi)は進行しないことになる。ここで、ルテニウム錯体触媒による第一級アルコールとフェニレンジアミンからのイミダゾール環形成縮合反応が知られていることから、本重合反応条件でも閉環反応(i), (ii)及び(v)が同様に進行していると考えられる。⁶ また、 CH_2OH 基の脱水による $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 結合の生成反応は加熱するだけで進行することは考えにくい。一方、重合生成物の構造からジオールのOH基同士の縮合やポリマーの生長末端のOH基とジオールのOH基の縮合は起きていないことになる。これらの事実から、上記の脱水縮合によるエーテル結合の形成はルテニウム錯体が関与した特殊な反応場で進行しているものと考えられる。つまり、Scheme 2-3に一例を挙げるが、ポリマー生長末端のイミダゾール環のNHプロトンとイミン窒素とが分子間水素結合を形成することによるテンプレート効果により高分子末端の CH_2OH 基同士の脱水反応が起こりやすくなったものと説明することができる。



Scheme 2-3

これに従えば3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの1:1及び1:2の重縮合が化学量論量以外の条件下で円滑に進行することが合理的に説明される。

ところで、*t*-BuOHは $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による脱水反応により*t*-Bu-O-*t*-Buを与えることが報告されているが、²⁴ 一級アルコールは同様の条件下では通常 CH_2OH 基の

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

酸化的縮合反応により $-C(=O)-O-CH_2$ に変換される。例えば、1,10-デカンジオールは水素受容体として作用するジフェニルアセチレン存在下で $Ru_3(CO)_{12}$ 触媒によって重合し、ポリエステルを与えることが報告されている。²⁵ そこで、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 触媒による1,12-ドデカンジオールの反応を検討したところ、 $[C(=O)-O-(CH_2)_{11}]$ と $[(CH_2)_{12}-O-(CH_2)_{12}]$ の二つのユニットを含むポリエステルが生成した。しかし、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの重合反応により得られたポリベンズイミダゾールではエステル結合を含むユニットは生成していないことから、本重合条件下では α, ω -ジオールの単独重合は起こっていないことがわかった。

2—2—2 3,3'-ジアミノベンジジンと $HO(CH_2)_mOH$ ($m \leq 10$)の重合

3,3'-ジアミノベンジジンと $HO(CH_2)_mOH$ (m : 10-7; 1,10-デカンジオール, 1,9-ノナンジオール, 1,8-オクタンジオール, 1,7-ヘプタンジオール)の仕込み比1:3の重合を行ったところ、ポリマー5, 6, 7及び8が得られた。ポリマー5-8は¹H NMRスペクトルにより $[-(CH_2)_{m-1}-O-(CH_2)_{m-1}-Im-]$ と $[-(CH_2)_{m-2}-Im-]$ ユニット及び架橋ユニット(Pc)から構成されていることが明らかとなった(eq. 2-4)。

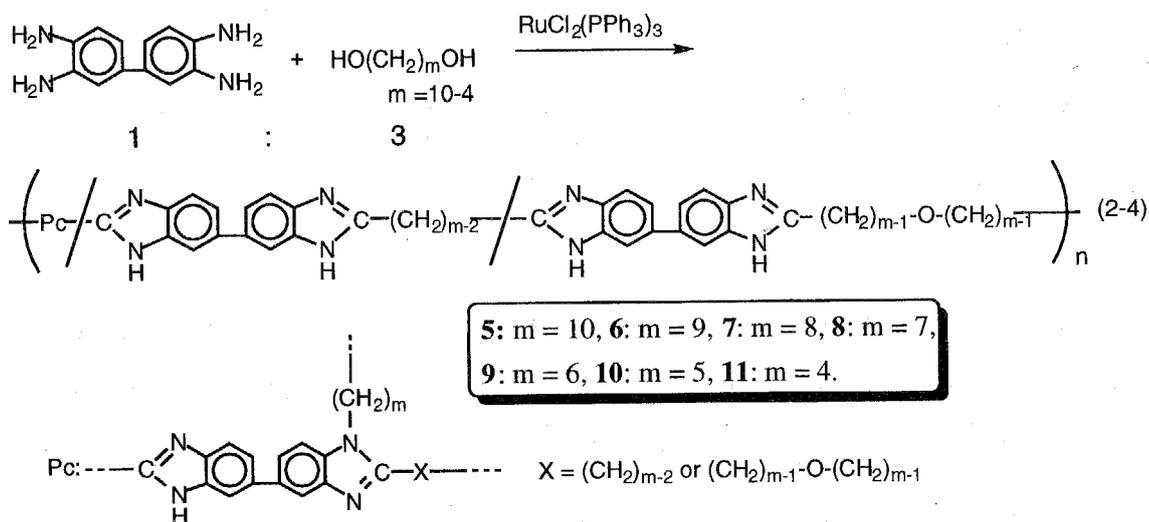


Figure 2-4に5の ^1H NMRスペクトルを示す。このスペクトルではイミダゾール環に結合した CH_2 水素及び CH_2O 水素がそれぞれ2.80 ppmと3.37 ppmに観測され、これらの化学シフトはポリマー1a-1dのものとはほぼ同じである。また、5のNH水素は室温で12.20 ppmに観測されるが、重水をNMRサンプル中に添加するとH-D交換によって、NH水素由来のピークは消失した。これらのピークの他に4.0-4.3 ppmにPcユニットのN- CH_2 由来のシグナルが数本観測され、これらのシグナルとベンズイミダゾール環隣接の CH_2 水素の積分比から5に含まれる架橋ユニットPcはポリマー全体の約10%であることがわかった。

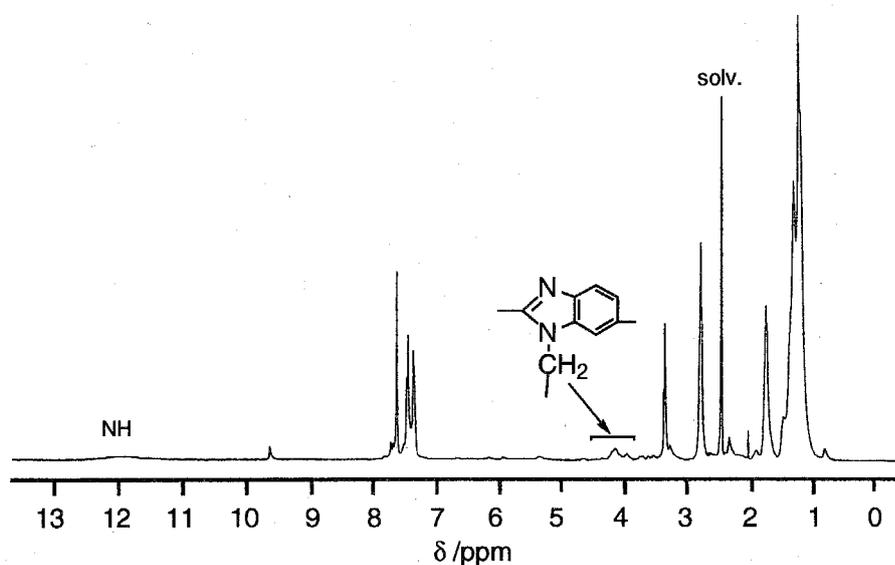


Figure 2-4 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of 5 in $\text{DMSO}-d_6$.

ポリマー6-8の ^1H NMRスペクトルも5と同様であり、部分的に架橋したユニットを含むことがわかった。また、ポリマー5-8の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルでは NCH_2 、 CH_2O 及びイミダゾール環炭素がそれぞれ43 ppm、61 ppmと156 ppmに観測された。ポリマー5-8はあまり架橋度が高くないためDMF、DMSOやNMPに可溶であった。

3,3'-ジアミノベンジジンと $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ (m : 6-4; 1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオール)の仕込み比1:3の重合からも $[-(\text{CH}_2)_{m-1}\text{-O}-(\text{CH}_2)_{m-1}\text{-Im-}]$ と $[-(\text{CH}_2)_{m-2}\text{-Im-}]$ ユニット及びPcユニットから構成される

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

ポリマー**9-11**が得られた。Table 2-2に重合結果を示す。ポリマー**9-11**の ^1H NMRスペクトルではイミダゾール環に結合した CH_2 (2.8-2.9 ppm)と CH_2O (3.3 ppm)の他に3.6-4.7 ppmに NCH_2 由来のピークが観測された。ポリマー**9-11**の NCH_2 由来のピーク強度は**5-8**と比べて大きく、高度に架橋していることがわかった。**9-11**は高度に架橋しているためDMF、DMSOやNMPに不溶であった。

Table 2-2 Results of the reaction of 3,3-diaminobenzidine with diols, $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$.

diol, m	monomers/ g		polymer ^a	$M_n, M_w \times 10^{-3}$ ^b	$[\eta] / \text{dL g}^{-1}$ ^c	solubility ^d
	3,3'-diamino benzidine	1,12-dodecane diol				
12	0.64	1.82	1a (1.39)	4.8, 6.5	0.10	++
10	0.65	1.58	5 (1.45)	2.9, 9.8		++
9	0.64	1.45	6 (1.28)	1.6, 8.3	0.12	++
8	0.67	1.37	7 (1.21)	1.2, 7.2		++
7	0.63	1.14	5 (0.95)	1.1, 5.8	0.08	++
6	0.63	1.05	9 (0.75)	1.5, 4.8 ^e	— ^f	+-
5	0.64	0.94	10 (0.56)	<1.0, 1.7 ^c	— ^f	+-
4	0.64	0.94	11 (0.66)	<1.0, 2.1 ^e	— ^f	+-

^a Amounts of the isolated polymers (g) are in parentheses. ^b Measured by GPC (polystyrene standards, eluent; DMF containing 0.01 M LiBr). ^c In DMSO at 30 °C. ^d Solubility in DMF, DMSO, and NMP. ++: soluble at r.t., +/-: partially soluble at 80 °C. ^e DMF soluble part.

^f Not measured.

3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオール及び1,6-ヘキサジオールの混合物の1:3の重合反応でも部分的に架橋したポリ(アルキレンベンズイミダゾール)が得られたが、そのポリマーの架橋度は3,3'-ジアミノベンジジンと1,6-ヘキサジオールから得られたポリマー**9**よりも低いことがわかった。この結果は3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの重合が優先的に進行し、直鎖状

のポリマーを与えることを示唆している。

2-2-3 熱的性質

Figure 2-5にポリマー1a、5及び7の熱重量分析結果を示す。ポリマー1aは100-300℃の範囲で徐々に重量が減少しており、これはポリマー中に含まれている水分子の脱離に基づくものである。この減少量はポリマー構造単位あたり2分子分の水分に相当し、これは元素分析の結果と一致している。ポリマー1a、5及び7の800℃までの重量減少度はそれぞれ67、64、41%であった。5に比べて7の減少度が大きくなっているが、これは5よりも7の方の架橋度が高いことに起因する。

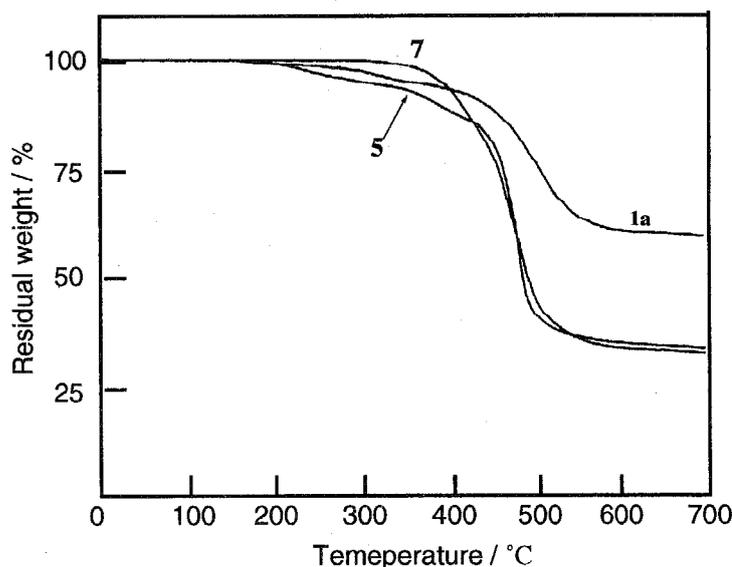


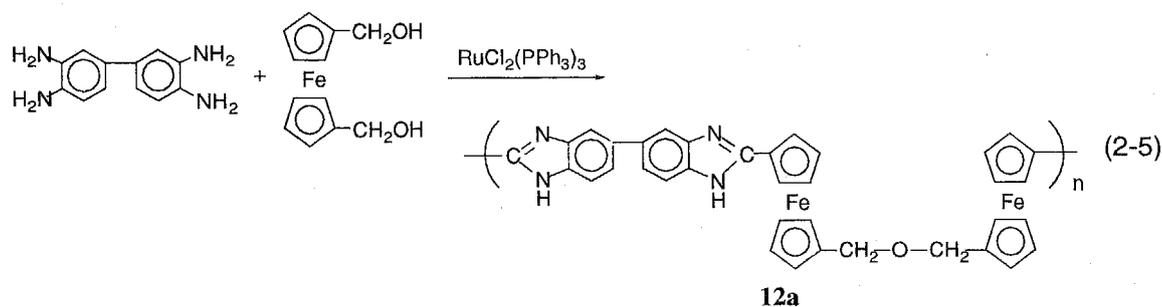
Figure 2-5 TG curves of the polymers 1a, 5, and 7.

2-3 3,3'-ジアミノベンジジンと1,1'-フェロセンジメタノールの重合

2-3-1 3,3'-ジアミノベンジジンと1,1'-フェロセンジメタノールの重合

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒存在下で3,3'-ジアミノベンジジンと1,1'-フェロセンジメタノールを仕込み比1:2でNMP中で反応させることにより、薄茶色の粉末としてポリマー(12a)が収率98%で得られた(eq. 2-5)。

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成



ポリマー**12a**はDMF、DMSOやNMPに可溶であった。分子量はGPC測定により $M_n = 21,000$ 、 $M_w = 45,000$ であり、 1 mg mL^{-1} のDMSO溶液の粘度は 0.08 dL g^{-1} ($30 \text{ }^\circ\text{C}$)であった。

IRスペクトルにおいて 3340 cm^{-1} と 1280 cm^{-1} にイミダゾール環の $\nu(\text{N-H})$ 及び $\nu(\text{C-N})$ 由来の吸収が観測され、フェロセニレン基に挟まれた $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ の

$\nu_{\text{asym}}(\text{C-O-C})$ 由来の吸収は 1250 cm^{-1} に観測

された。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは CH_2 水素が 4.2 ppm 、シクロペンタジエニル環とベンゼン環水素が 6.8 ppm 付近に半値幅がそれぞれ 400 Hz と 420 Hz の非常にブロードなシグナルを示した(Figure 2-6)。

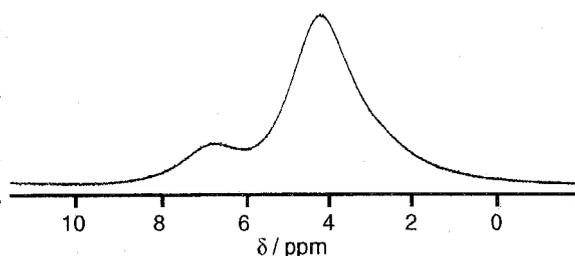


Figure 2-6 $^1\text{H NMR}$ spectrum (400 MHz) of **12a** in $\text{DMSO-}d_6$.

両シグナルの積分値はeq. 2-5に示した構造を支持している。ピークのブロード化はポリマー中に常磁性ユニットを含むた

めであると考えられる。窒素ガス下で調整した**12a**のNMRサンプルは空气中で調製したサンプルと同一の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを示したことから、 Fe(III) は Fe(II) の空気酸化より生成したのではなく、反応中あるいは重合反応終了後に系中で生成した Ru(III) により酸化されたものと考えられる。また、**12a**はSQUID (Superconductive Quantative Interference Devices)による磁化率測定により、 300 K で $2.0 \times 10^{-2} \text{ emu mol}^{-1}$ の磁化率を持つことがわかった。

上述の常磁性ユニットを含む原因として、ポリマー中のフェロセンのFe(II)が一部酸化されてFe(III)を含むフェリシニウム生成が考えられる。Feの原子価を決定する手段として有用なメスbauer測定を行った。Figure 2-6に示す12aのメ

スbauerスペクトルではIS (異性体シフト) = 0.42 mm s^{-1} , QS (四極分裂) = 2.34 mm s^{-1} と IS = 2.34 mm s^{-1} , QS = 0.56 mm s^{-1} の二つのダブルットピークが観測された。内側の二つのピークはFe(II)、外側の二つのピークは低スピンのFe(III)に帰属される²⁶。

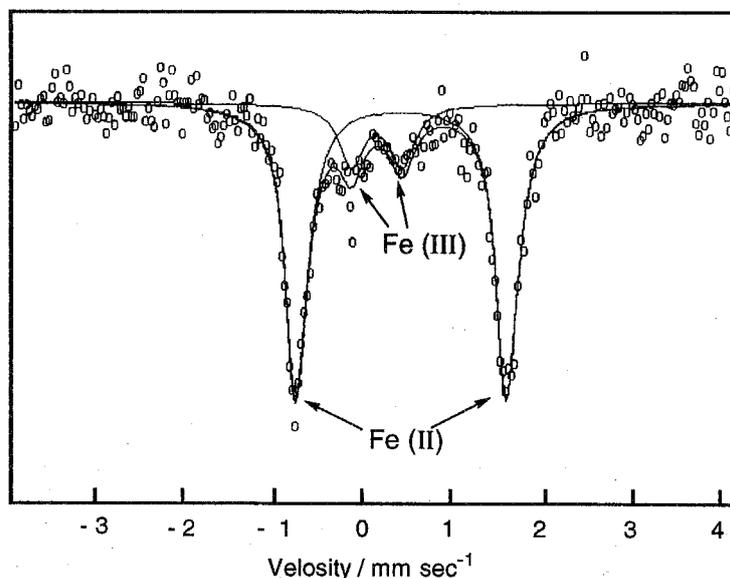


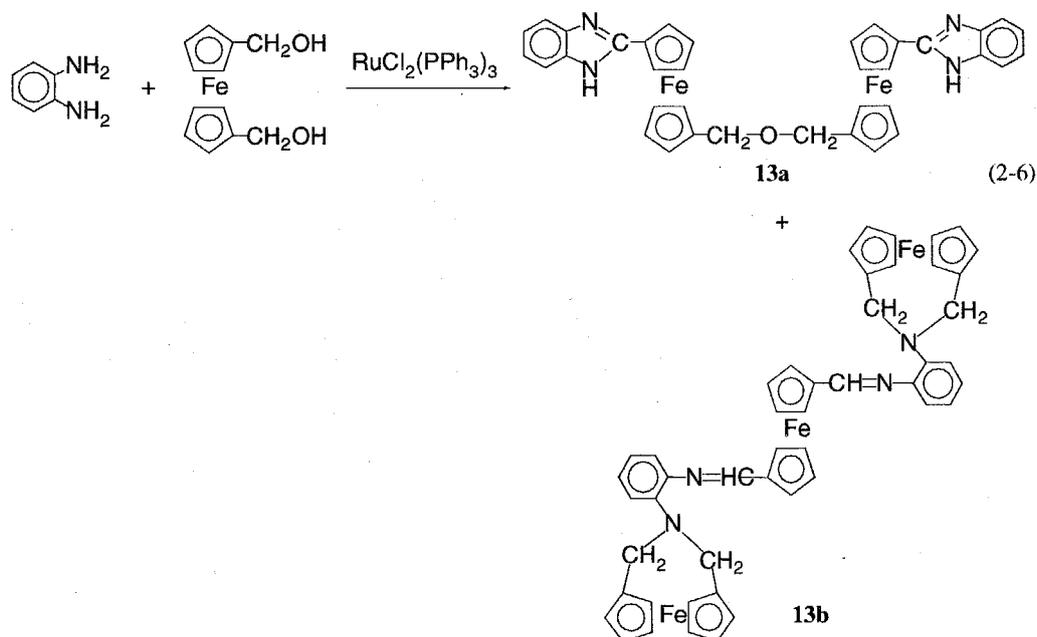
Figure 2-7 Mössbauer spectrum of 12a at room temperature.

両ピークの強度比からポリマー12a中には約20%のFe(III)を含むユニットが存在しており、このため¹H NMRシグナルがブロードなシグナルとして観測されたものと考えられる。

12aのESRスペクトルは非常に広い半値幅 (180 mT) を持つ強い対称なピークを示した。

o-フェニレンジアミンと1,1'-フェロセンジメタノールの反応を行ったところ、モデル化合物となるビス{(1-ベンズイミダゾイルフェロセン)-1'-メチル}エーテル(13a)とフェロセノファン構造を含む化合物(13b)がそれぞれ収率60%と4%(再結晶収率)で得られた(eq. 2-6)。13aと13bの構造決定は元素分析、IR、¹H及び¹³C{¹H} NMRスペクトルにより行い、13bについてはX線結晶構造解析も行った。

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α,ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成



13aのIRスペクトルではイミダゾール環の $\nu(\text{N-H})$ 及び $\nu(\text{C-N})$ 由来の吸収がそれぞれ 3426 cm^{-1} と 1260 cm^{-1} に観測され、エーテル結合の $\nu(\text{C-O})$ が 1028 cm^{-1} に観測された。**13a**の $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは CH_2 水素が 3.35 ppm に観測され、シクロペンタジエニル環とベンゼン環の水素がそれぞれ $4.15\text{-}4.20$ と $6.83\text{-}7.26\text{ ppm}$ に観測された(Figure 2-8)。また、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルではイミダゾール環炭素及びエーテル炭素が 141.9 ppm と 51.7 ppm に観測され、シクロペンタジエニル(Cp)環の α 及び β 炭素がそれぞれ 83.0 ppm と 69.0 ppm に観測された(Figure 2-9)。

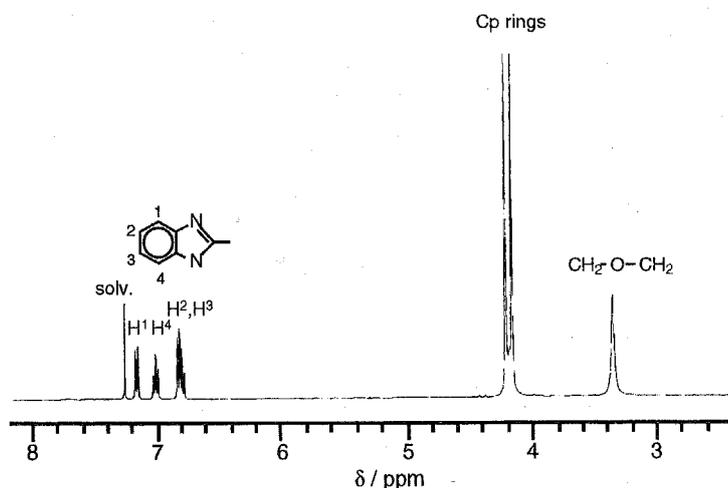


Figure 2-8 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) spectrum of **13a** in CDCl_3

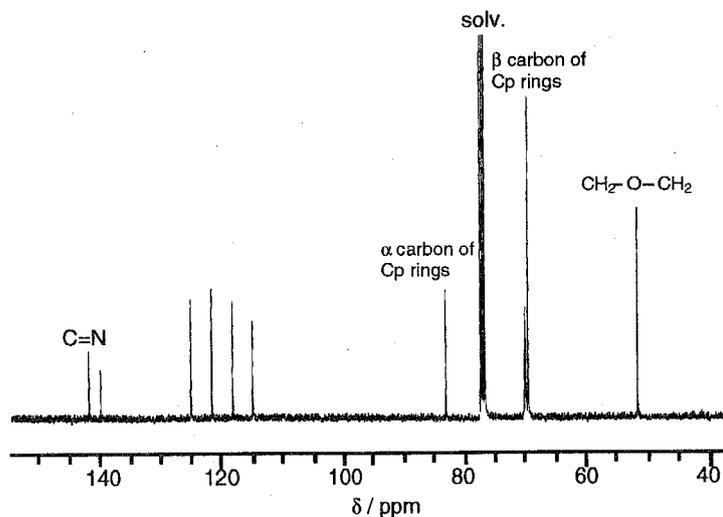


Figure 2-9 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz) spectrum of **13a** in CDCl_3

13bのX線結晶構造解析の結果をFigure 2-10に示す。**13b**は二つのフェロセノファン構造とフェロセニル基を含み、フェロセニル基はベンゼン環とイミン結合を形成している。フェロセノファン構造は α -フェニレンジアミンの NH_2 とフェロセンジメタノールの二つの CH_2OH から二分子の脱水反応により生成したものと考えられる。フェロセノファンのC-N-Cの結合角は 108° 、N2とC13及びC14の原子間距離は1.43, 1.56 Åであり、N2-C14の結合距離は通常のC-N結合距離よりも長くなっている。また、C14-C20とC13-C15の結合距離 (各々1.47, 1.49 Å)に差がないことから、フェロセンノファンに含まれる二つのCp環が通常のフェロセン分子よりも傾いていることがわかる。

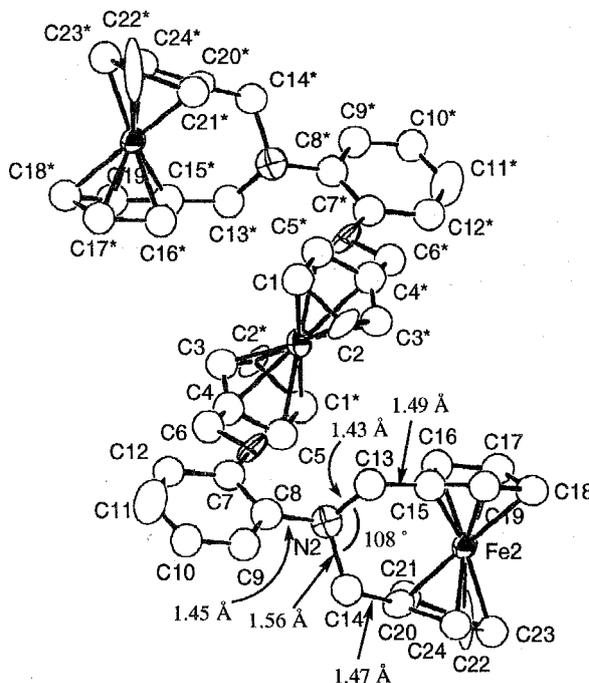


Figure 2-10 Molecular structure of **13b**.

モデル化合物**13a**は反磁性であり、Figure 2-8, 9に示したようにシャープなNMRシグナルを与えた。モデル反応では酸化生成物が得られず、ポリマー**13a**はFe(III)を含む原因として、**13a**は主鎖中の5あるいは5'位に電子供与性基が存在するためイミダゾール環NHの脱プロトンが起りやすくなっている点が挙げられる。高分子鎖中のFeの酸化挙動を調べるためにサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。

2-3-2 電気化学的性質

Figure 2-11aにポリマー**12a**のPt電極上のキャスト膜のサイクリックボルタモグラムを示す。

Fe(II)からFe(III)への酸化ピークは1stスキャンでは0.21 V (vs. Ag/Ag⁺)に観測されたが (Figure 2-11a)、掃引を繰り返すにつれて酸化ピークは電流量の減少を伴い高電位にシフトした(Figure 2-11b)。また、いずれの掃引においてもFe(III)からFe(II)への還元ピークは観測されなかった。

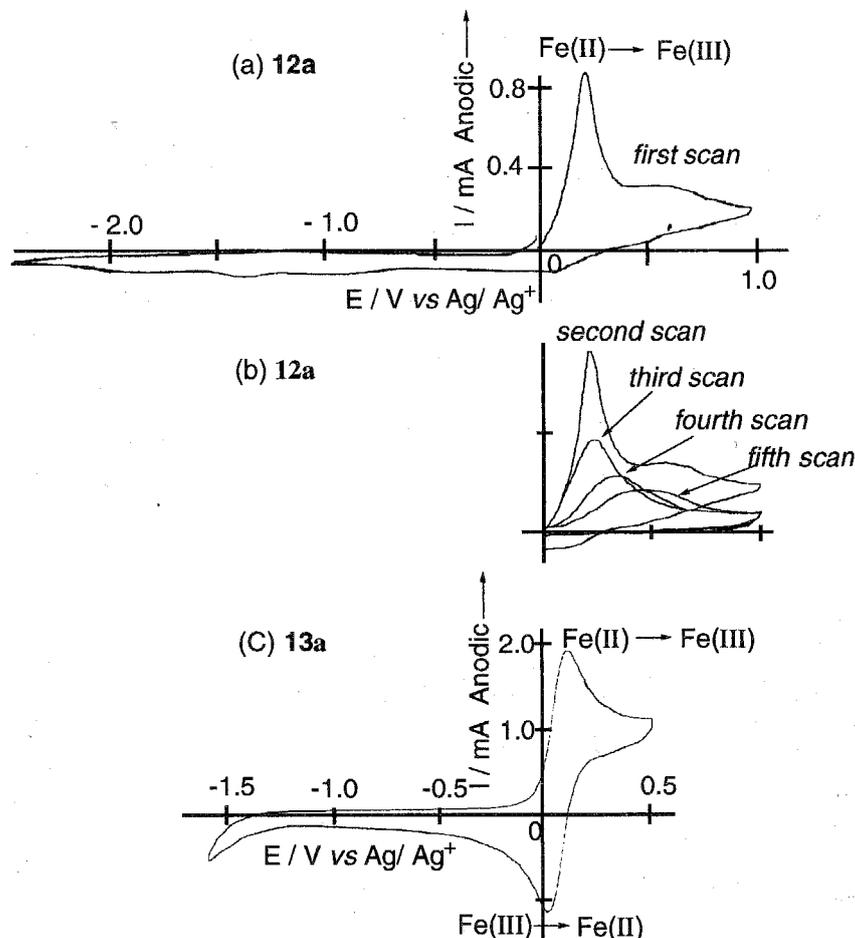
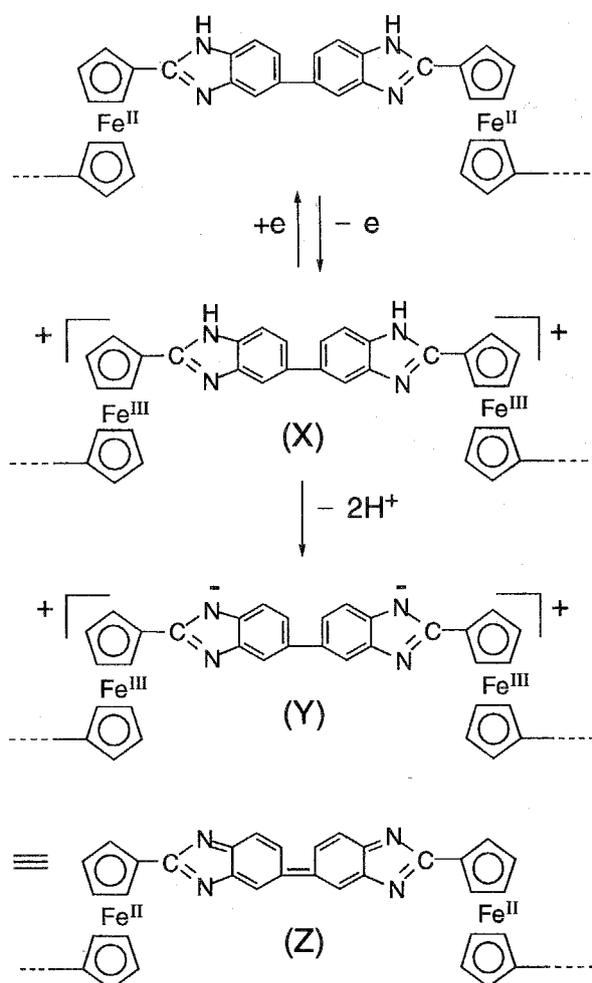


Figure 2-11 Cyclic voltammograms of **12a** film on a Pt electrode (a and b) and **13a** (c) under N₂ in acetonitrile solution containing 0.1 M [N(n-C₄H₉)₄][ClO₄]. Scan rates were 20 mV s⁻¹ (a and b) and 100 mV s⁻¹ (c).

このポリマー**12a**の電気化学的挙動は以下のように説明される。**12a**は電気化学的に酸化されることによりFe(III)種(X)を生成し、電気化学的に還元される前にイミダゾール環のNHプロトンの脱離によりNアニオン種(Y)を生成するものと考えられる。このNアニオンがビスベンズイミダゾール基に2個生成した場合にはキノイド構造(Z)へと変換される。このときFe(III)がFe(II)に変換されるため、サイクリックボルタモグラムではFe(III)→Fe(II)の還元ピークが観測されなかったものと考えられる。ここで、中性状態のポリマー**12a**が明確な $\nu(\text{N-H})$ 由来のIR吸収を示したのに対し、電気化学的に酸化された

ものは $\nu(\text{N-H})$ 由来の吸収が観測されなかったことからキノイド構造の生成が確認された。

モデル化合物**13a**のサイクリックボルタモグラムではポリマー**12a**とは対照的にフェロセンのレドックスピークが観測された(Figure 2-11c)。このレドックスピークは掃引を繰り返しても変化しなかった。モデル化合物**13a**ではポリマー**12a**のように電気化学的酸化後にキノイド構造を形成することがないため、レドックスピークを示したものと考えられる。



Scheme 2-3

2-3-3 熱的性質

熱重量分析によりポリマー**12a**は280 °Cから熱分解が始まり、500 °Cで70%の重量減少が見られた。3,3'-ジアミノベンジジンと1,1'-フェロセンジカルボン酸の重縮合により合成したポリ(2,2'-ピベンズイミダゾール-5,5'-フェロセニレン)は500 °Cで23%の重量減少を示すにすぎない。ポリ(2,2'-ピベンズイミダゾール-5,5'-フェロセニレン)に比べて**12a**の熱安定性の低下はポリマー**12a**主鎖中のフレキシブルな $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 構造によるものと考えられる。

2-4 実験

1aの合成

窒素置換したシュレンク管にRuCl₂(PPh₃)₃ (0.11 g, 0.12 mmol)をはかり取りNMP (10 mL)を加えて約5分間攪拌した後、3,3'-ジアミノベンジジン (0.65 g, 3.0 mmol)と1,12-ドデカンジオール (1.83 g, 9.0 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下190 °Cで14時間攪拌した。NMPの約半分を100 °Cに加熱しながら留去して得られた茶色の粘状物をアセトン(約400 mL)中に少しづつ加えて沈殿物を生成させた。これをろ取後、真空乾燥することにより灰白色の粉末 (**1a**, 1.48 g, 89% : 3,3'-ジアミノベンジジンを基準)を得た。

IR (KBr, cm⁻¹): 3110 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1610 (w), 1540 (m), 1450 (s), 1410 (s), 1280 (m), 1080 (w), 810 (w). 元素分析、¹H及び¹³C NMRデータはそれぞれTable 2-1, 13-1, 13-2を参照。

1b-1f, 5-11の合成

1b-1f, 5-11は**1a**と同様の方法により合成した。**1b-1f**と**5-11**の元素分析結果はTable 2-1, 2-3を参照。**1b-1f**と**5-11**のNMRデータはTable 2-4, 2-5を参照。以下に**1b-1f, 2-8**のIRデータを示す。

IR data of **1b** (KBr, cm⁻¹): 3133 (s), 2922 (s), 2850 (s), 1700 (w), 1620 (w), 1550 (m), 1450 (s), 1410 (s), 1282 (m), 1095 (w), 802 (m).

IR data of **1c** (KBr, cm⁻¹): 3150 (s), 2920 (s), 2850 (s), 1720 (w), 1660 (w), 1530 (m), 1450 (s), 1410 (s), 1280 (m), 800 (m).

IR data of **1d** (KBr, cm⁻¹): 3130 (s), 2920 (s), 2850 (s), 1700 (w), 1620 (w), 1540 (m), 1450 (s), 1410 (s), 1280 (m), 1090 (w), 800 (m).

IR data of **1e** (KBr, cm⁻¹): 3130 (s), 2920 (m), 2855 (m), 1700 (w), 1620 (w), 1540 (m), 1450 (s), 1410 (s), 1280 (m), 801 (m).

IR data of **5** (KBr, cm⁻¹): 3130 (s), 2920 (m), 2855 (m), 1710 (w), 1620 (w), 1540 (m),

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α,ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

1450 (s), 1410 (s), 1280 (m), 801 (m).

IR data of **6** (KBr, cm^{-1}): 3131 (s), 2920 (m), 2855 (m), 1710 (m), 1661 (m), 1621 (w),
1538 (m), 1443 (s), 1410 (s), 1279 (m), 1055 (m), 1020 (m), 801 (m).

IR data of **7** (KBr, cm^{-1}): 3131 (s), 2920 (m), 2855 (m), 1702 (m), 1658 (w), 1621 (m),
1538 (m), 1443 (s), 1410 (s), 1279 (m), 1055 (m), 1020 (m), 801 (m).

IR data of **8** (KBr, cm^{-1}): 3131 (s), 2920 (m), 2855 (m), 1700 (m), 1621 (m), 1538 (m),
1443 (s), 1410 (s), 1279 (m), 1058 (m), 801 (m).

IR data of **9** (KBr, cm^{-1}): 3131 (s), 2920 (m), 2855 (m), 1700 (w), 1621 (m), 1538 (m),
1443 (s), 1411 (s), 1280 (m), 1058 (m), 800 (m).

IR data of **10** (KBr, cm^{-1}): 3131 (s), 2920 (m), 1621 (m), 1538 (m), 1443 (s), 1411 (s),
1280 (m), 1058 (w), 801 (m).

IR data of **11** (KBr, cm^{-1}): 3131 (s), 2920 (m), 1620 (m), 1523 (m), 1443 (s), 1409 (s),
1280 (m), 800 (m).

Table 2-3 Elemental analysis data of polymers

Polymer	Found (%)		
	C	H	N
5	73.4	9.4	10.0
6	71.7	8.6	10.6
7	71.0	8.2	11.7
8	69.9	7.3	12.6
9	69.4	6.8	13.2
10	66.8	5.7	15.0
11	66.2	5.4	16.7

Table 2-4 ^1H NMR data of polymers.

polymer	δ / ppm [coupling pattern, J / Hz]						
	NH	aromatic hydrogens		N-CH ₂	O-CH ₂	N-C(=N)CH ₂	(CH ₂) _{m-2} , (CH ₂) _{m-1}
1 _a	12.51 [br]	7.68 [s]	7.51, 7.41 [ABq, 8]	—	3.36 [t, 6]	2.80 [t, 7]	1.79, 1.32 [br]
1 _b	—	7.70 [s]	7.50, 7.33 [ABq, 7]	—	3.40 [t, 6]	2.80 [t, 7]	1.10—1.85 [br]
1 _c	—	7.70 [s]	7.50, 7.40 [ABq, 7]	—	3.43 [t, 7]	2.80 [t, 7]	1.01—1.89 [br]
1 _d	—	7.70 [s]	7.49, 7.40 [ABq, 7]	—	3.42 [t, 6]	2.84 [t, 7]	1.05—1.89 [br]
1 _e	—	7.70 [s]	7.53, 7.44 [ABq, 6]	4.30—4.00 [br]	3.39 [t, 7]	2.84 [t, 7]	1.07—1.80 [br]
1 _f	—	7.74 [s]	7.51, 7.40 [ABq, 6]	4.31—4.05 [br]	3.33 [t, 7]	2.79 [t, 7]	1.21—1.76 [br]
5	12.20 [br]	7.71 [s]	7.58, 7.48 [ABq, 6]	4.44—4.01 [m]	3.37 [t, 7]	2.80 [t, 7]	1.05—1.88 [m]
6	12.23 [br]	7.70 [s]	7.51, 7.43 [ABq, 6]	4.42—3.90 [m]	3.34 [t, 7]	2.80 [t, 7]	1.05—1.83 [m]
7	12.28 [br]	7.74 [s]	7.50, 7.40 [ABq, 6]	4.55—3.70 [m]	3.37 [t, 7]	2.82 [t, 7]	1.05—1.83 [m]
8	12.40 [br]	7.74 [s]	7.50, 7.43 [ABq, 6]	4.60—3.55 [m]	3.33 [t, 7]	2.81 [t, 7]	1.00—2.03 [m]
9	12.48 [br]	7.75 [s]	7.54, 7.41 [ABq, 6]	4.65—3.55 [m]	3.33 [t, 7]	2.82 [t, 7]	1.01—2.03 [m]
10	12.45 [br]	7.73—7.41 [m]		4.66—3.55 [m]	3.36 [t, 7]	2.93 [t, 7]	1.53—2.31 [m]
11	12.40 [br]	7.77—7.41 [m]		4.70—3.55 [m]	3.35 [t, 7]	2.55—3.00 [m]	1.31—2.27 [m]

Table 2-5 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR data of polymers.

polymer	δ / ppm					
	N-C(=N)	aromatic carbons		N-CH ₂	O-CH ₂	polymethylene carbons
1 _a	155.7	139.1, 138.1, 135.1, 120.8, 114.6, 112.2		—	60.7	32.5, 29.1, 29.0, 28.9 28.7, 28.6, 28.5, 27.6, 25.5
5	155.8	135.5, 122.3		43.3	61.1	32.7, 28.9, 28.7, 28.6, 28.5, 27.7, 25.4
6	156.1	135.2, 120.7		43.1	61.0	31.9, 29.2, 28.7, 28.6, 28.5, 27.6, 25.5
7	156.0	135.6, 122.7		43.0	60.9	32.0, 29.1, 29.0, 27.7, 27.5, 27.0, 25.0
8	155.0	150.1, 143.0, 135.5, 120.7,		42.8	61.0	32.5, 29.1, 29.0, 28.7, 28.6, 28.5, 27.6, 25.5
9	158.1 154.9	150.0, 143.7, 136.6, 121.1		42.7	61.2	33.4, 32.7, 30.2, 29.7, 29.0, 28.7 28.6, 28.1, 27.6, 25.5, 23.7
10	155.0 152.3	152.9, 143.2, 142.2, 136.1, 135.6, 133.7, 121.0, 118.7, 116.6, 109.3, 107.0		42.8	—	28.6, 25.5, 24.8, 22.6, 20.1
11	162.2 155.1	136.3, 135.7, 135.4, 133.0, 121.9, 121.0		42.8	—	31.5, 27.5, 27.3, 25.5, 23.3, 22.4, 21.5

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

o-フェニレンジアミンと1,12-ドデカンジオールの反応

窒素置換したシュレンク管にRuCl₂(PPh₃)₃ (0.12 g, 0.13 mmol)をはかり取りNMP (10 mL)を加えて約5分間攪拌した後、*o*-フェニレンジアミン (0.36 g, 3.3 mmol)と1,12-ドデカンジオール (1.10 g, 5.0 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下200 °Cで14時間攪拌した。NMPを100 °Cに加熱しながら留去して得られた茶色の粘状物をカラムクロマトグラフィー(中性アルミナ, 展開溶媒: クロロホルム)で精製することにより白色粉末として2と3の混合物を得た(15%)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3110 (m), 2920 (s), 2850 (s), 1610 (w), 1540 (m), 1450 (s), 1410 (s), 1280 (m), 1080 (w), 810 (w).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 12.15 (br, NH), 7.15 and 7.40 (ABq, $J = 9$ and 32 Hz, C₆H₄), 3.42 (t, $J = 5$ Hz, CH₂-O), 2.80 (t, $J = 8$ Hz, CH₂ bonded to the imidazole ring), 1.65 and 1.20 (br, (CH₂)₉ and (CH₂)₈).

Mass(m/e): 559 [M + H⁺], 473, 471, 375, 289, 287, 271.

3,3'-ジアミノベンジジンと1-ドデカノールの反応

窒素置換したシュレンク管にRuCl₂(PPh₃)₃ (0.096 g, 0.10 mmol)をはかり取りNMP (10 mL)を加えて約5分間攪拌した後、3,3'-ジアミノベンジジン (0.65 g, 3.0 mmol)と1-ドデカノール (1.67 g, 9.0 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下200 °Cで10時間攪拌した。NMPを100 °Cに加熱しながら留去して得られた茶色の粘状物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル, 展開溶媒: クロロホルム)で精製することにより白色粉末として4を得た(1.39 g, 86%)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3050 (w), 2925 (s), 2860 (s), 1670 (w), 1630 (w), 1540 (w), 1452 (m), 1420 (m), 801 (m), 750 (m).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 12.16 (br, NH), 7.65 (s, C₆H₃), 7.10 and 7.42

(ABq, $J = 9$ and 18 Hz, C_6H_3), 2.72 (t, $J = 8$ Hz, CH_2 bonded to the imidazole ring), 1.65 and 1.37 (br, $(CH_2)_9$), 0.98 (br, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz in $DMSO-d_6$): δ 155.9 ($C=N$), 138.5, 135.3, 120.9, 114.6, 112.2 (aromatic carbons), 31.5, 29.2, 29.1, 28.9, 28.8, 27.8, 22.3, 14.1.

Anal. Calcd for $C_{36}H_{54}N_4$: C, 79.7%; H, 10.0%; N, 10.3%. Found: C, 79.0%; H, 9.4%; N, 9.9%.

$RuCl_2(PPh_3)_3$ による1,12-ドデカンジオールの重合

窒素置換したシュレンク管に $RuCl_2(PPh_3)_3$ (0.10 g, 0.10 mmol)をはかり取りNMP (1 mL)を加えて約5分間攪拌した後、1,12-ドデカンジオール (0.61 g, 3.0 mmol)と1-ドデカノール (1.67 g, 9.0 mmol)を加え、窒素ガス気流下 $200^\circ C$ で14時間攪拌した。反応溶液をメタノール(約100 mL)中に少しずつ注ぐことにより沈殿物を生成させた。これをろ取後、真空乾燥することにより黄色の粉末を得た(0.21 g, 35%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 2918 (s), 2850 (s), 1732 (s), 1176 (m), 1116 (m).

1H NMR (400 MHz in $CDCl_3$): δ 4.01 (t, $J = 7$ Hz, $CH_2OC(=O)$), 3.35 (t, $J = 6$ Hz, CH_2OCH_2), 2.22 (t, $J = 8$ Hz, $OC(=O)CH_2$), 1.66-1.20 (br, $(CH_2)_9$ and $(CH_2)_{10}$).

Anal Calcd. for $(C_{12}H_{22}O_2)_{0.64}(C_{12}H_{24}O)_{0.36}$: C, 74.6%; H, 11.8%. Found: C, 72.0%; H, 9.8%.

1cと1,12-ドデカンジオールの反応

窒素置換したシュレンク管に $RuCl_2(PPh_3)_3$ (0.10 g, 0.040 mmol)をはかり取りNMP (3 mL)を加えた後、1,12-ドデカンジオール (0.23 g, 1.0 mmol)を加え、窒素ガス気流下 $200^\circ C$ で14時間攪拌した。反応溶液をアセトン(約300 mL)中に少しずつ注ぐことにより沈殿物を生成させた。これをろ取後、真空乾燥することにより灰白色の粉末を得た(0.48 g)。

12aの合成

窒素置換したシュレンク管にRuCl₂(PPh₃)₃ (0.019 g, 0.020 mmol)をはかり取りNMP (2 mL)を加えて約5分間攪拌した後、3,3'-ジアミノベンジジン(0.11 g, 0.5 mmol)と1,1'-フェロセンジメタノール (0.25 g, 1.0 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下180 °Cで5時間攪拌した。NMPを100 °Cに加熱しながら留去して得られた茶色の粘状物をメタノールで洗浄後、真空乾燥することにより茶色の粉末として**12a**を得た(0.32 g, 98% : 3,3'-ジアミノベンジジンを基準)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3340 (w), 3110 (w), 2920 (s), 2850 (s), 1610 (w), 1540 (m), 1450 (s), 1410 (s), 1280 (m), 1080 (w), 810 (w).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 6.8 (hydrogens of benzene rings), 4.2 (hydrogens of Cp rings and CH₂).

Anal. Calcd for C₃₆H₃₀N₄OFe₂: C, 66.9%; H, 4.7%; N, 8.7%. Found: C, 66.6%; H, 5.4%; N, 8.5%.

3,3'-ジアミノベンジジンと1,1'-フェロセンジメタノールの1 : 1の重合も同様の操作により行い、茶色の粉末として**12b**を得た(38%)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3340 (w), 3111 (w), 2922 (s), 2850 (s), 1609 (w), 1541 (m), 1453 (s), 1410 (s), 1280 (m), 1080 (w), 810 (w).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 6.8 (hydrogens of benzene rings), 4.2 (hydrogens of Cp rings and CH₂).

13a, 13bの合成

窒素置換したシュレンク管にRuCl₂(PPh₃)₃ (0.034 g, 0.036 mmol)をはかり取りNMP (2 mL)を加えて約5分間攪拌した後、*o*-フェニレンジアミン (0.11 g, 1.0 mmol)と1,1'-フェロセンジメタノール (0.25 g, 1.0 mmol)を加えた。溶液が均一に

なるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下180℃で6時間攪拌した。NMPを100℃に加熱しながら留去して得られた茶色の粘状物をカラムクロマトグラフィー(中性アルミナ, 展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=5)で精製することにより黄色の固体として**13a** ($R_f=0.39$, 60%)及び**13b** ($R_f=0.46$, 4%)を得た。

Data of 13a:

IR (KBr, cm^{-1}): 3426 (w), 3024 (w), 2962 (w), 2870 (w), 2814 (w), 1603 (m), 1496 (s), 1260 (s), 1093 (m), 1028 (s), 799 (s), 741 (s), 511 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 6.83-7.26 (C_6H_4), 4.15-4.20 (Cp rings), 3.35 (CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 141.9 (C=N), 133.5, 128.1, 125.2, 121.8, 118.7, 115.2 (carbons of benzene rings), 83.0, 69.9, 69.1, 68.5 (carbons of Cp rings), 51.7 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{OFe}_2$: C, 66.9%; H, 4.7%; N, 8.7%. Found: C, 67.6%; H, 5.4%; N, 8.6%.

Data of 13b:

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.07 and 7.12 (dd, $J=8$ and 12 Hz, C_6H_4), 4.98 (t, $J=5$ Hz, N=HC), 4.60 (br, Cp of ferrocenophane group), 4.30 and 4.18 (t, $J=2$ Hz, -N=HC- C_6H_4).

13bについてはX結晶構造解析も行った。その結果をTable 2-6に示す。

第2章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの
重縮合によるポリベンズイミダゾールの合成

Table 2-6 Crystallographic data and details of refinement of **13b**.

Empirical formula	$C_{23}H_{21}N_2Fe_{1.50}$	ρ_{calcd} , $g\ cm^{-1}$	1.467
Formula weight	409.20	Crystal size, mm	$0.2 \times 0.2 \times 0.3$
Crystal system	monoclinic	2θ range, deg	5.0 - 55.0
Space group	$P2_1/n$ (No. 15)	Scan rate, $deg\ min^{-1}$	16
a , Å	7.398(2)	hkl	$0 < h < 8$
b , Å	14.161(5)		$0 < k < 17$
c , Å	17.688(6)		$-14 < l < 19$
β , deg	90.43(3)	No. of unique reflections	3806
V , Å ³	1853(1)	No. of reflections used	723
Z	4	($I > 3.00\sigma(I)$)	
μ , cm^{-1}	11.97	No. of variables	250
$F(000)$	848	$R(F_0); R_w(F_0)$	0.101; 0.080

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, R_w = \left[\frac{\sum w|F_o - F_c|^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2}; \text{weighting scheme } [\{\rho(F_o)\}^2]^{-1}$$

References

1. (a) J. E. Mulvaney and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **L**, 541 (1961). (b) F. D. Trischler and H. H. Levine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 101 (1969). (c) S.-G. Chu, S. Venkatraman, G. C. Berry, and Y. Einaga, *Macromolecules*, **14**, 939 (1981). (d) G. C. Berry, P. M. Cotts, and S.-G. Chu, *Br. Polym. J.*, **13**, 47 (1981). (e) A. W. Chow and J. F. Sandell, *Polymer*, **29**, 1307 (1988). (f) B. A. Reinhardt, M. R. Unroe, R. C. Evers, M. Zho, M. Samoc, P. N. Prasad, and M. Sinsky, *Chem. Mater.*, **3**, 864 (1991). (g) N. W. Brooks, R. A. Duckett, J. Rose, I. M. Ward, and J. Clements, *Polymer*, **34**, 4038 (1993). (h) J. A. Osaheni and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **28**, 1172 (1995).
2. H. Lee, D. Stoffey, and K. Neville, *New Linear Polymers*, (1967).
3. (a) H. Vogel and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **1**, 1531 (1963). (b) Y. Iwakura, K. Uno, and Y. Imai, *J. Polym. Sci.*, **1**, 33 (1963). (c) L. Plummer and C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **2**, 2559 (1964). (d) Y. Iwakura, K. Uno, and Y. Imai, *J. Polym. Sci.: Part A*, **2**, 260, (1964).
4. Y. Iwakura, K. Uno, and Y. Imai, *Makromol. Chem.*, **77**, 33 (1964).
5. (a) Y. Watanabe, Y. Tsuji, and Y. Ohsugi, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2667 (1981). (b) Y. Watanabe, Y. Tsuji, H. Ige, Y. Ohsugi, and T. Ohta, *J. Org. Chem.*, **49**, 3559 (1984). (c) Y. Tsuji, K.-T. Huh, Y. Ohsugi, and Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **50**, 1365 (1985). (d) Y. Tsuji, K.-T. Huh, and Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 377 (1986). (e) Y. Tsuji, K.-T. Huh, and Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **52**, 1673 (1987). (f) Y. Tsuji, Y. Yokoyama, K.-T. Huh, and Y. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3456 (1987). (g) K.-T. Huh, Y. Tsuji, M. Kobayashi, F. Okuda, and Y. Watanabe, *Chem. Lett.*, 449 (1988).
6. T. Kondo, S. Yang, K. T. Hub, M. Kobayashi, S. Kotachi, and Y. Watanabe, *Chem.*

Lett., 1275 (1991).

7. For a general review of organometallic polymers see: (a) *Organometallic Polymers*, Academic Press, New York, 1978. (b) E. W. Neuse and H. Rosenberg, H. *Metallocene Polymers*, Marcel-Dekker, New York, 1970. (c) E. W. Neuse and H. J. Rosenberg, *Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, **1**, C4 (1970). (d) N. Hagiwara, K. Sonogashira, and S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.*, **41**, 149 (1980). (e) J. E. Sheats, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Wiley, New York, 15 (1981). (f) B. M. Cullberston, C. V. Pittman Jr., *New Monomers & Polymers*, Plenum, New York, 1984. (g) *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symp. Ser., 360 (1988). (h) K. E. Gonsalves, X. Chen, in *Ferrocenes*, A. Togni, T. Hayashi eds. VCH, Weinheim, 497 (1995). (i) I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1602 (1996).
8. (a) I. Tomita, A. Nishio, and T. Endo, *Macromolecules*, **28**, 3042 (1995). (b) I. L. Rozhanskii, I. Tomita, and T. Endo, *Macromolecules*, **29**, 1934 (1996). (c) I. L. Rozhanskii, I. Tomita, and T. Endo, *Chem. Lett.*, 477 (1997).
9. A. Ohkubo, K. Aramaki, and H. Nishihara, *Chem. Lett.*, 271 (1993). (b) H. Nishihara, T. Shimura, A. Ohkubo, N. Matsuda, and K. Aramaki, *Adv. Mater.*, **5**, 752 (1993). (c) T. Shimura, A. Ohkubo, K. Aramaki, H. Uekusa, T. Fujita, S. Ohba, and H. Nishihara, *Inorg. Chim. Acta.*, **230**, 215 (1995). (d) J. Matsuda, K. Aramaki, and H. Nishihara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1477 (1995). (e) T. Shimura, A. Ohkubo, N. Matsuda, I. Matsuoka, K. Aramaki, and H. Nishikubo, *Chem. Mater.*, **8**, 1307 (1996). (f) T. Hirano, M. Kurashina, K. Aramaki, and H. Nishihara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2929 (1996).
10. (a) S. Takahashi, H. Morimoto, E. Murata, S. Kataoka, and K. Sonogashira, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 565 (1982). (b) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, and N. Hagihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **82**, 139

- (1982). (c) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, and S. Takahashi, *Chem. Lett.*, 871 (1996).
11. (a) A. A. Dembek, P. J. Fagan, and M. Marsi, *Macromolecules*, **26**, 2992 (1993). (b) A. A. Dembek, R. R. Burch, and A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2087 (1993).
12. C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chen, M. P. Cockerman, P. L. Porter, E. A. Chauchard, and C. H. Lee, *Polymer*, **24**, 553 (1987).
13. H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zarganian, N. J. Taylor, and T. B. Marder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 188 (1991).
14. G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, Cargill, A. M. W. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 925 (1993).
15. (a) W. J. Patterson, S. McManus, and C. V. Pittman, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **12**, 837 (1974). (b) E. W. Neuse and L. Bednarik, *Macromolecules*, **12**, 187 (1979). (c) H. P. Withers Jr., D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, and S. Martin, *Organometallics*, **1**, 1283 (1982). (d) K. Gonsalves, L. Zhanru, and M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3862 (1984).
16. U. T. Mueller-Westerhoff and P. Eilbracht, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 9272 (1972).
17. (a) D. O. Coman, J. Park, C. U. Pittman Jr., Y. Sasaki, T. K. Mukherjee, and N. A. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5111 (1972). (b) C. U. Pittman Jr. and B. Suryanarayanan, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7916 (1974). (c) C. U. Pittman Jr., Y. Sasaki, and T. K. Mukherjee, *Chem. Lett.*, 393 (1975).
18. (a) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, M. Katada, I. Motoyama, and H. Sano, *Inorg. Chim. Acta*, **73**, 75 (1983). (b) N. Oyama, Y. Takizawa, H. Matsuda, T. Yamamoto, and K. Sanechika, *Denki Kagaku*, **56**, 781 (1988). (c) K. Seki, H. Tanaka, T. Ohta, K. Sanechika, and T. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 311 (1991).

19. M. Tanaka and T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 334 (1993).
20. M. Hmyene, A. Yassoar, M. Escorre, A. Percheron-Guegan, and F. Garnier, *Adv. Mater.*, **6**, 564 (1994).
21. (a) E. W. Neuse, *Advances in Macromolecular Chemistry*, Academic Press, New York, **1**, 1 (1968). (b) D. A. Foucher, B. Z. Tang, and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6246 (1992). (c) D. A. Foucher and I. Manners, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, **14**, 63 (1993). (d) A. Foucher, R. Ziembinski, B. Tang, P. M. MacDonald, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, and I. Manners, *Macromolecules*, **26**, 2878 (1993). (e) I. Manners, J. M. Nelson, and H. Rensel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7035 (1993).
22. (a) M. H. Chisholm, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 673 (1991). (b) P. N. Prasad and D. R. Ulrich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum Press, New York, 1988. (c) M. E. Wright and E. G. Toplikar, *Macromolecules*, **25**, 1838 and 6050 (1992). (d) M. E. Wright and M. S. Sigman, *Macromolecules*, **25**, 6055 (1992). (e) M. E. Wright, E. G. Toplikar, H. S. Lackritz, and J. J. Kerney, *Macromolecules*, **27**, 3016 (1994).
23. Y. Watanabe, Y. Tsuji, H. Ige, Y. Ohsugi, and T. Ohta, *J. Org. Chem.*, **49**, 3359 (1984).
24. Y. Sasson and J. Blum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 309 (1974).
25. (a) Y. Shvo, Y. Blum, D. Reshef, and M. Menzin, *J. Organomet. Chem.*, **226**, C21 (1982). (b) Y. Blum and Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, **263**, 93 (1984).

第3章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンあるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -ジインの重付加によるポリベンズイミダゾール及びポリベンズオキサゾールの合成

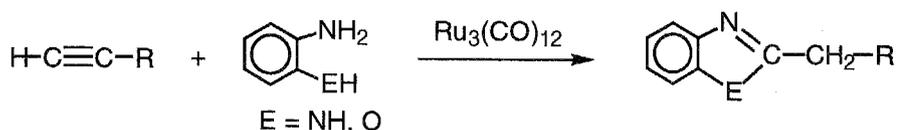
3-1 はじめに

前章で述べたルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの重縮合は主鎖に長鎖アルカンを持つユニークな構造のポリアルキレンベンズイミダゾールの合成に有用である一方で、工業的に合成されている比較的熱安定性のよい既存のポリアルキレンベンズイミダゾール $[-\{\text{Im}(\text{CH}_2)_m\}_n]$, $\text{Im}=2,2'$ -ピベンズイミダゾール-5,5'-ジイル]の合成には適用できないことがわかった。このタイプのポリアルキレンベンズイミダゾールを金属錯体触媒を用いた1:1の重合により得るためには、効率よくC-N結合を形成する触媒システムを利用することが必要である。

ところで、ポリベンズイミダゾールと共に古くから知られている代表的な耐熱性高分子であり、最近では比較的大きな三次非線形光学感受率(χ^3)を示すことが報告された¹ポリベンズオキサゾールはポリベンズイミダゾールと同様に、熔融重縮合やポリリン酸溶媒中での反応により合成されている。² また、ポリアルキレンベンズオキサゾールの合成に関する報告は非常に少なく、その物性に関する知見も十分に得られていない。

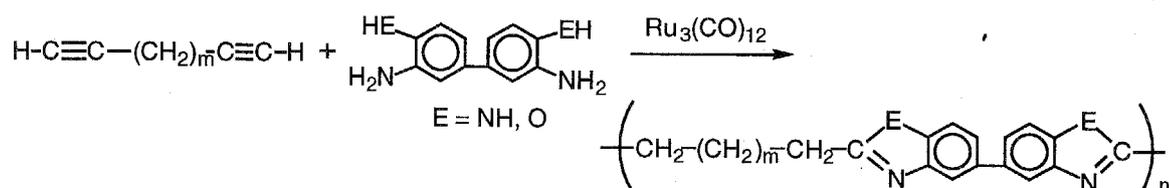
ここで、ルテニウム錯体は特異な触媒作用を示し、特に優れた水素移動能を有することが近年報告された。³⁷ 例えば、ホスフィン配位子共存下の $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 錯体は o -フェニレンジアミンあるいは o -アミノフェノールと1-アルキンの反応において、ヒドロアミノ化によるC-N結合の形成を経てベンズイミダゾール及びベンズオキサゾールを与える触媒として有効であることが報告されている(Scheme 3-1)。⁸

第3章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジン
 あるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -
 ジインの重付加によるポリベンズイミダゾール及びポリベンズ
 オキサゾールの合成



Scheme 3-1

1-アルキンはアルコールとは異なりRu錯体によるホモカップリング反応($2\text{R-C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{R-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-R}$)が起こりにくいことから、Scheme 3-1に示す反応を3,3'-ジアミノベンジジンあるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -ジインの重付加に適応すれば、 $-\{\text{Im}(\text{CH}_2)_m\}_n$ -タイプのポリアルキレンベンズイミダゾールあるいはポリアルキレンベンズオキサゾールが得られことが期待される(Scheme 3-2)。

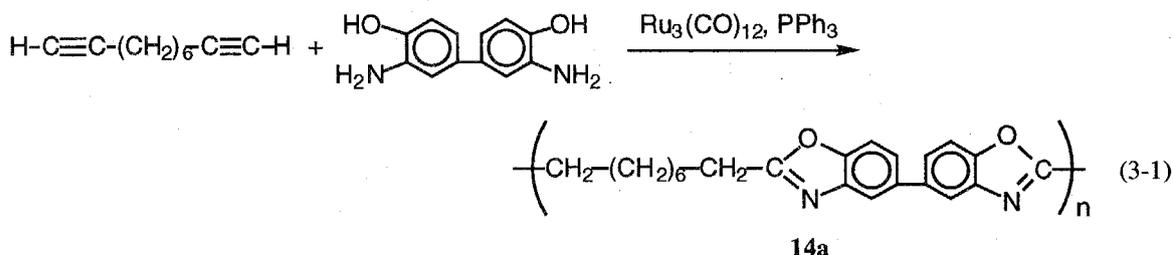


Scheme 3-2

そこで、本章では $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 触媒を用いた重付加によるポリアルキレンベンズイミダゾール及びポリアルキレンベンズオキサゾールを合成し、既報の方法により合成した対応するポリマーとの物性を比較することを目的とした。

3-2 3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -ジインの重合

触媒量の $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と PPh_3 存在下で3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと1,9-デカジンをNMP中、180℃で反応させることにより、薄緑色の粉末としてポリ(2,2'-オクタメチレン-5,5'-ビベンズオキサゾール)(14a)が収率61%で得られた(eq. 3-1)。



14aのIRスペクトルでは 1410 cm^{-1} にオキサゾール環の $\nu(\text{C}=\text{N})$ 由来の吸収が観測された。 ^1H NMRスペクトルではオキサゾール環に結合した CH_2 水素が 2.80 ppm に、その他の CH_2 水素及び芳香族水素がそれぞれ 1.32 ppm と $6.5\text{--}7.5\text{ ppm}$ にブロードなピークとして観測された。14aは有機溶媒への溶解性が低かったため固体状態の

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR測定を行った(Figure 3-1)。Figure 3-1ではオキサゾール環炭素が 160.3 ppm に、芳香族及び脂肪族炭素がそれぞれ $110\text{--}145\text{ ppm}$ 及び 29 ppm に観測された。3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと1,9-デカジインの仕込み比1:2の重合でもポリ(2,2'-オクタメチレン-5,5'-ビベンズオキサゾール)(14b)が収率59%で得られた。14bのIR及び ^1H NMRスペクトルは14aのものと同様であった。また、過剰のジインを用いてもアセチレンどうしのカッ

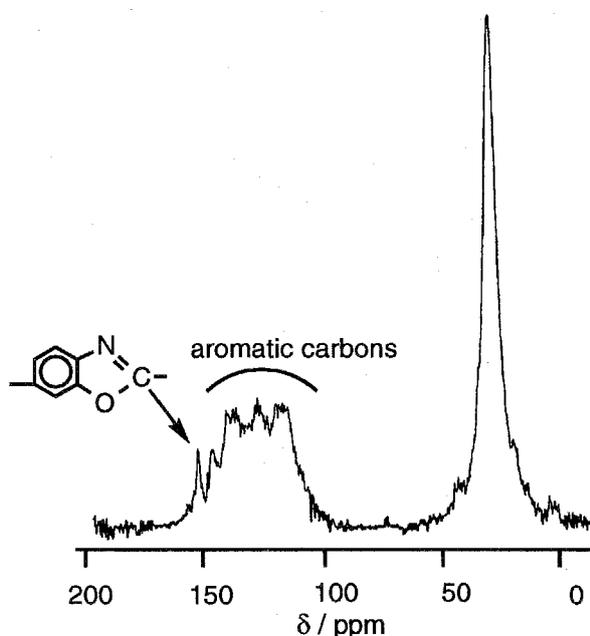


Figure 3-1 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of 14a (67.5 MHz in the solid state with a CP-MAS technique).

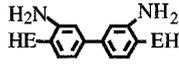
プリングによる $-\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -基はポリマー構造に含まれていないことがIR及び ^{13}C NMRスペクトルから明かとなった。

3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと1,11-ドデカジインの重合ではポリ(2,2'-デカメチレン-5,5'-ビベンズオキサゾール)(15)が収率51%で得られた。15

第3章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジン
あるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -
ジインの重付加によるポリベンズイミダゾール及びポリベンズ
オキサゾールの合成

の同定は元素分析、IR及び ^1H NMRにより行った。Table 3-1に以上の反応結果を示す。ポリマー**14b**は100 °CでDMF、DMSOやNMPのような極性溶媒に可溶なのに対して、**14a**及び**15**はこれらの溶媒に難溶であった。GPC測定により**14b**の分子量は $M_n=14,100$ 、 $M_w=19,700$ であり、**14a**及び**15**のDMF可溶部の分子量はそれぞれ $M_n=4,800$ 、 $5,700$ 、 $M_w=6,400$ 、 $8,300$ であった。**14b**は両モノマーの仕込み量バランスが大きくずれているため重合度が抑えられ溶媒に可溶となったが、**14a**及び**15**では当量反応であるため重合度が高くなり、溶媒に難溶となったものと考えられる。

Table 3-1 Results of the polycondensations.

run	conditions ^a		products			
	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{C}\equiv\text{CH}$		polymer	yield (%)	$M_n, M_w \times 10^{-3}$ ^b	$[\eta]/\text{dL g}^{-1}$ ^c
1	m = 6 (3)	E = O (3)	14a	61	4.8, 6.4 ^c	
2	6 (4)	O (2)	14b	59	14.1, 19.7	0.18
3	8 (3)	O (3)	15	51	5.7, 8.3 ^c	
4	6 (3)	NH (3)	16a	55	8.6, 9.4 ^c	
5	6 (4)	NH (2)	16b	41	9.2, 9.9	
6 ^d	6 (4)	NH (2)	16c	34	8.9, 9.8	0.07
7	8 (3)	NH (3)	18	60	11.7, 18.2	

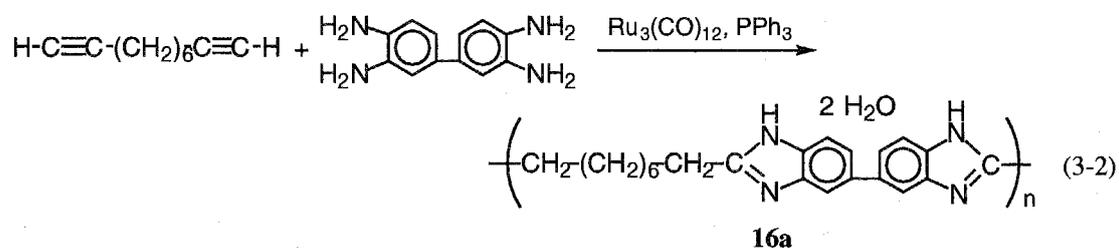
^a Amounts of the substrates (mmol) are shown. Catalyst = 0.15 mmol (run 1, 3, 4, and 7), 0.013 mmol (run 2, 5, and 6). ^b Measured by GPC (eluent: DMF containing 0.01 M LiBr; polystyrene standards). ^c Measured in DMSO at 30 °C. ^d Use of PCy_3 instead of PPh_3 .

^e DMF soluble part.

3-3 3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジインの重合

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 触媒及び PPh_3 存在下で3,3'-ジアミノベンジジンと1,9-デカジンをNMP中、150 °Cで反応させることにより、薄茶色の粉末としてポリ(2,2'-オクタメチレン-5,5'-ビベンズイミダゾール) (**16a**)が収率55%で得られた(eq. 3-2)。 Ru_3

(CO)₁₂触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと1,9-デカジインの仕込み比1:2の重合もPCy₃ (Cy:シクロヘキシル)あるいはPPh₃存在下で進行し、ポリ(2,2'-オクタメチレン-5,5'-ピベンズイミダゾール) (**16b**、**16c**)がそれぞれ収率41%と32%で得られた(runs 5, 6 in Table 3-1)。



ポリマー**16a-16c**を3,3'-ジアミノベンジジン四塩酸塩とセバシン酸のポリリン酸中での重合により得られたポリマー(**16d**)と比較した。**16a-16c**のIRスペクトルにおいてイミダゾール環のν(N-H)及びν(C-N)由来の吸収はそれぞれ3270 cm⁻¹と1278 cm⁻¹に観測され、これらの吸収位置及びその他の吸収パターンは**16d**は一致した。Figure 3-2aに**16b**の¹H NMRスペクトルを示す。

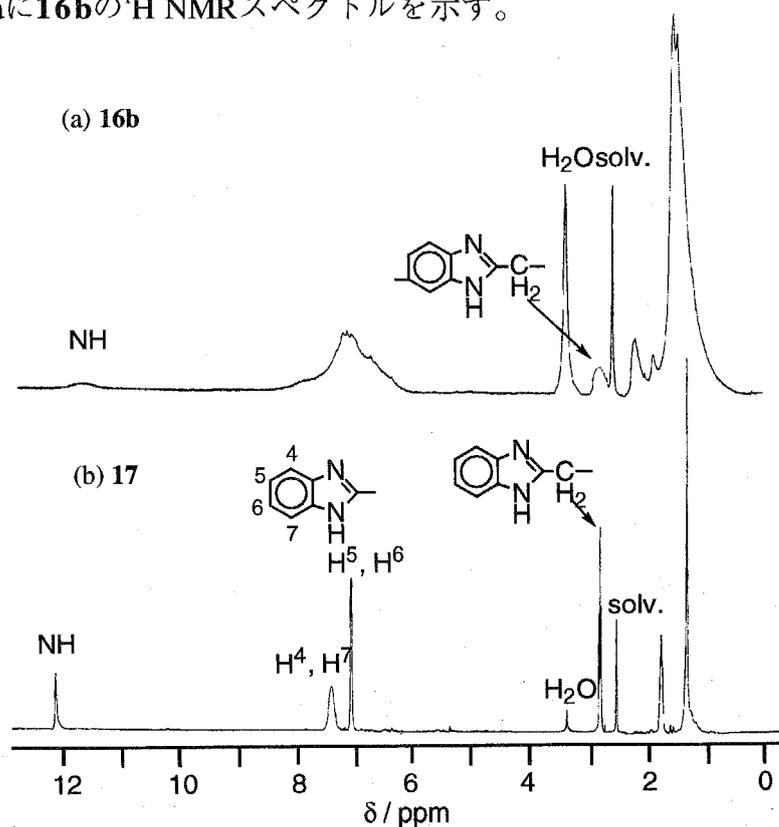


Figure 3-2 ¹H NMR spectra (400 MHz) of **16b** and **17** in DMSO-d₆.

第3章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジン
あるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -
ジインの重付加によるポリベンズイミダゾール及びポリベンズ
オキサゾールの合成

Figure 3-2aではイミダゾール環のNH水素とイミダゾール環に結合したCH₂水素がそれぞれ12.10 ppmと2.80 ppmに観測された。前章で述べたポリ(アルキレンベンズイミダゾール)と同様にポリマー**16a-16c**も水和しており、その水分子由来のシグナルは3.3 ppmに観測された。**16b**のケミカルシフトは**16d**の対応するピークのケミカルシフトと一致した。また、¹³C{¹H} NMRスペクトルにおいてはイミダゾール炭素が155.2 ppmに、芳香族炭素と脂肪族炭素は各々112.0-134.1 ppmと17.9-32.4 ppmの範囲に観測された。

Ru₃(CO)₁₂触媒及びPPh₃存在下で o -フェニレンジアミンと1,9-デカジインの反応によりポリマー**16a-16c**のモデル化合物となる1,8-ビス(2-ベンズイミダゾイル)オクタン (**17**) (Chart 3-1)が得られた。

17の¹H NMRスペクトルにおけるイミダゾール環のNH及びイミダゾール環に結合したCH₂水素のシグナルはポリマー**16a-16c**

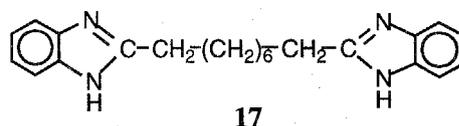


Chart 3-1

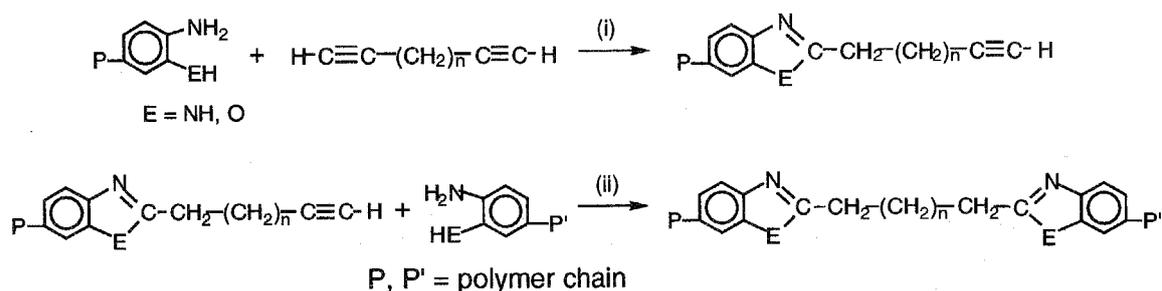
の対応するピークとほぼ同位置に観測された(Figure 3-2b)。

Ru₃(CO)₁₂触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと1,11-ドデカジインの重合ではポリ(2,2'-デカメチレン-5,5'-ビベンズイミダゾール) (**18**)が収率60%で得られた。ポリマー**16a-16c**及び**18**はDMF、DMSO、NMPに可溶であり、GPC測定による分子量はM_n = 8,600-11,700、M_w = 9,400-18,200であった。また、**16c**の固有粘度はDMSO中、30 °Cで0.07 dL g⁻¹であった。

3-4 反応機構

本重合は α, ω -ジインと3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルあるいは3,3'-ジアミノベンジジンの2:1の仕込み比でも1:1の重合体を与えたが、これはジインのアルケニル基とポリマーの成長末端のアルケニル基の反応性の差により説明される。つまり、Scheme 3-3の予想成長機構において、反応(ii)の方が(i)よりも速く進行するため、両モノマーの当量バランスがずれていても重合反応が進行

し、1:1の重合体を与えるものと考えられる。



Scheme 3-3

3-5 熱的性質

Figure 3-3に14a, 16a及び16dのTG曲線を示す。14aと16aは分解開始温度及び400℃までの重量減少量にほとんど差がなかったが、400℃以上は16aの方が14aよりも熱安定性が高かった。この結果はポリマー構造の違いよりも、16aの方が分子量が高いためであると考えられる。また、16dは

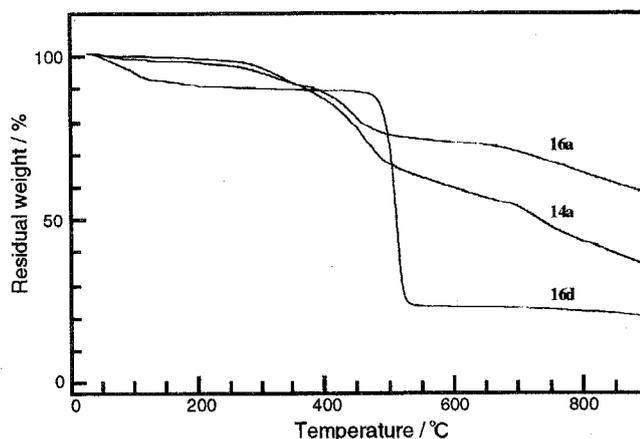


Figure 3-3 TG curves of 14a, 16a, and 16d.

460℃までの重量減少は約10%であったが、500℃付近から大きな重量減少が観測された。

第3章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジン
あるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α, ω -
ジインの重付加によるポリベンズイミダゾール及びポリベンズ
オキサゾールの合成

460 °Cまでの重量減少は約10%であったが、500 °C付近から大きな重量減少が観測された。

3-6 実験

14aの合成

窒素置換したシュレンク管に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (70 mg, 0.15 mmol)と PPh_3 (60 mg, 0.22 mmol)をはかり取りNMP (5 mL)を加えて約5分間攪拌した後、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル (0.41 g, 3.0 mmol)と1,9-デカジイン (0.65 g, 3.0 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下180 °Cで15時間攪拌した。反応溶液をアセトン(約400 mL)中に少しずつ加えて沈殿物を生成させた。これをろ取後、真空乾燥することにより薄緑色の粉末として**14a**を得た (0.64 g, 61%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3300 (w), 3040 (w), 2925 (s), 2851 (s), 1623 (m), 1478 (s), 1280 (m), 805 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 6.55-7.49 (aromatic), 2.80 (br, CH_2 bonded to oxazole rings), 1.32 (br, $(\text{CH}_2)_6$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 160.3 (N=C-O), 146.1, 140.0, 137.5, 128.3, 113.9 (aromatic carbons), 28.9 ($(\text{CH}_2)_8$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C, 72.3%; H, 6.9%; N, 7.7%. Found: C, 72.2%; H, 7.1%; N, 5.5%.

14b, **15**, **16a**, **16b**の合成も**14a**と同様の操作により行った。

Data of **14b**: Found: C, 76.6%; H, 8.1%; N, 5.0%.

Data of **15**: Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 70.2%; H, 7.4%; N, 6.8%. Found: C, 70.3%; H, 7.2%; N, 5.5%.

Data of **16a**: Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 69.4%; H, 7.4%; N, 14.7%. Found: C,

69.5%; H, 7.2%; N, 10.2%.

Data for **16b**: IR (KBr, cm^{-1}): 3270 (m), 3050 (w), 2926 (s), 2854 (m), 1622 (s), 1499 (s), 1277 (s), 807 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 12.10 (br, NH), 6.5-8.1 (br, aromatic), 2.80 (br, CH_2 bonded to imidazole rings), 2.05 and 1.32 (br, $(\text{CH}_2)_6$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 155.2 (N=C-N), 131.4, 130.6, 124.7, 123.7, 122.1, 122.0 (aromatic carbons), 32.4, 29.4, 29.2, 28.8, 28.2, 17.9 ($(\text{CH}_2)_8$).

Found: C, 69.9%; H, 6.4%; N, 14.2%.

Data for **16c**: Found: C, 70.7%; H, 6.5%; N, 14.8%.

o-フェニレンジアミンと1,9-デカジインの反応

窒素置換したシュレンク管に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (9.4 mg, 0.021 mmol)と PPh_3 (8.2 mg, 0.031 mmol)をはかり取りNMP (5 mL)を加えて約5分間攪拌した後、*o*-フェニレンジアミン (0.43 g, 4.0 mmol)と1,9-デカジイン (0.27 g, 2.0 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下150 $^\circ\text{C}$ で15時間攪拌した。NMPを100 $^\circ\text{C}$ に加熱しながら留去して得られた茶色の粘状物をベンゼン(約20 mL)中に投入し沈殿物を生成させ、この沈殿物をベンゼンで再沈殿精製することにより薄紫色の粉末(**17**, 0.21 g, 30% : *o*-フェニレンジアミンを基準)を得た。

IR (KBr, cm^{-1}): 3090 (w), 2930 (m), 2852 (m), 1623 (s), 1540 (w), 1454 (s), 1422 (s), 1270 (s), 744 (s).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 12.10 (br, NH), 7.39 (br, aromatic hydrogens at H^4 and H^7 positions), 7.12 (dd, $J = 3$ and 6 Hz, aromatic hydrogens at H^5 and H^6 positions), 2.81 (t, $J = 7$ Hz, CH_2 bonded to imidazole rings), 1.75 and 1.32 (s, $(\text{CH}_2)_6$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 155.1 (N=C-N), 143.3, 134.3, 121.0, 117.8, 110.5 (aromatic carbons), 28.6, 28.5, 27.5 ($(\text{CH}_2)_6$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$: C, 76.3%; H, 7.6%; N, 16.2%. Found: C, 75.4%; H, 7.7%;

第3章 ルテニウム錯体触媒による3,3'-ジアミノベンジジン
あるいは3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルと α,ω -
ジインの重付加によるポリベンズイミダゾール及びポリベンズ
オキサゾールの合成

N, 16.0%.

MS (FAB, m/z): 347 ($M+H^+$).

References

1. S. A. Jenekhe and J. A. Osaheni, *Chem. Mater.*, **4**, 683 (1992).
2. T. Kubota and R. Nakanishi, *J. Polym. Sci.*, **B 2**, 655 (1964).
3. M. A. Bennett and T. W. Matheson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **4**, 931 (1982).
4. (a) T. A. Smith and P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, **289**, 385 (1985). (b) R. Bar and Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1790 (1982). (c) Y. Watanabe, T. Ohta, and Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2441 (1982). (d) A. Basu, S. Bhaduri, K. Sharma, and P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1126 (1987). (e) Y. Watanabe, T. Ohta, Y. Tsuji, T. Hiyoshi, and Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2440 (1984). (f) Y. Sasson, H. Eiener, and S. Bashir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1574 (1987).
5. H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, Y. Gault, R. Holmes-Smith, and J. Zakrzewski, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1279 (1984).
6. M. Bianchi, U. Matteoli, P. Frediani, G. Menchi, and F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, **236**, 375 (1982).
7. (a) H. Matsumoto, Y. Hoshino, and Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1279 (1981). (b) M. F. Semmelhack and R. N. Miara, *J. Org. Chem.*, **47**, 2469 (1982). (c) H. Kono, H. Matsumoto, and Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, **148**, 267 (1978).
8. S. Kotachi, A. Tanaka, T. Kondo, and Y. Watanabe, *Preprints of the 63 Th. Conference of Jpn. Chem. Soc.*, 336 (1993).

第4章 ポリベンズイミダゾールを配位子とする

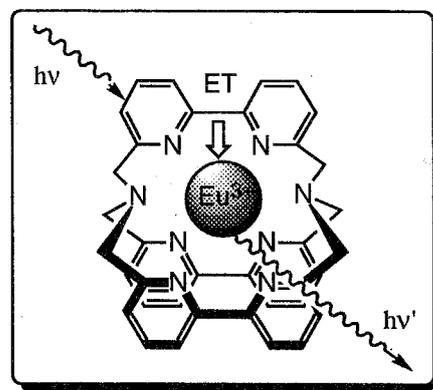
希土類錯体の合成と物性

第4章 ポリベンズイミダゾールを配位子とする希土類錯体の合成と物性

4-1 はじめに

高分子錯体は金属錯体の持つ機能を高分子を用いて素材化するという側面から、高分子試薬¹、気体分離材料²³ 及びエネルギー変換材料⁴⁵ 等への応用が検討されている。特に、希土類高分子錯体は無機希土類化合物にはない特性をもつ蛍光材料⁶⁷ や希土類金属の特異な反応性を利用した高分子触媒⁸ として利用されており、近年ではセラミックスへの応用⁹ も検討される等、大きな関心を集めている。現在、基盤となる高分子としてはキレート配位能を有するものが主に用いられており、また金属錯体形成反応と高分子反応とを同時に行わせる新しい希土類高分子錯体の合成プロセスの開発も行われている。⁹ いずれにしても、希土類高分子錯体を合成するうえで、基盤となる高分子の性質や反応性が重要点となる。本章では、新規な希土類高分子錯体の合成を第一の目的として、希土類金属の導入可能な反応性基を有し、かつ耐熱性を兼ね備えたポリベンズイミダゾール (PBI) に注目した。

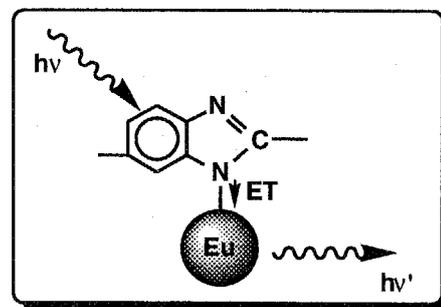
ここで、希土類金属の一つであるユーロピウムは600 nm付近にスペクトル幅の狭い強い発光を示すため、テレビ画面の赤色蛍光材料として利用されている優れた発光特性を示す金属である。¹⁰ さらに、Eu(III)は還元されやすく、電子トラップとして機能する。例えば、Euを含む半導体母体において、Euは母体中に生成した自由電子あるいは正孔のいずれかをトラップし、次に逆符号のキャリアを捕えて、その再結合エネルギーをEuイオン内の励起エネルギーに変換するという光エネルギー移動材料¹¹ として利用されている。一方、有機化合物を母体として、Euを用いたエネルギー移動材料に関する研究も行われている。例えば、Scheme 4-1に示すEu(III)クリップ



Scheme 4-1

テート錯体では、紫外光を照射するとピピリジンユニットがアンテナとなりエネルギーを吸収し、このエネルギーがEuに移動して励起され、Euからの発光が起こることが報告されている。¹¹

Euを高分子を組み入れた高分子錯体については上述のように希土類金属をキレート配位させることにより錯体化したものが報告されているが、高分子主鎖に共有結合により希土類金属を組み入れたものに関する報告例はない。そこで、本章ではPBIとしてポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール)及びポリ(アルキレンベンズイミダゾール)のNアニオンとユーロピウム金属塩を反応させることにより共有結合によってEuを組み入れた高分子錯体の合成を行うことを目的とした。この高分子錯体ではScheme 4-1に示したクリプテートと同様に適当な波長の光を照射するとベンズイミダゾール環がアンテナとなり、ユーロピウムへのエネルギー移動によるユーロピウムからの発光が起こるエネルギー移動デバイスへの応用が期待される (Scheme 4-2)。



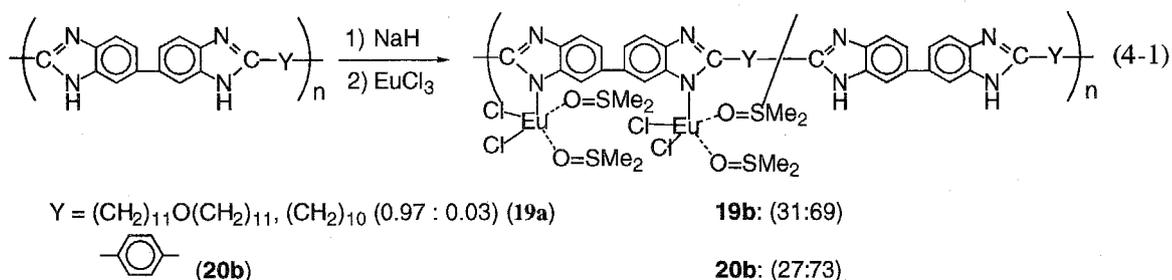
Scheme 4-2

4-2 ベンズイミダゾール環窒素—ユーロピウム結合を有する高分子錯体の合成

ポリ(アルキレンベンズイミダゾール), $\{\text{Im}-(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}-/\text{Im}-(\text{CH}_2)_{10}\}_n$ (0.97:0.03) (**19a**, Im=5,5'-ビベンズイミダゾール-2,2'-ジイル)とポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール) (**20a**)を前章と同様の方法でポリアニオンとし、これと4倍モルのEuCl₃を反応させることによりN-Eu結合を有する高分子錯体(**19b**, **20b**)を各々収率38, 79%で得た(eq. 4-1)。

第4章 ポリベンズイミダゾールを配位子とする

希土類錯体の合成と物性



メスバウアースペクトル測定により**19b**に含まれるEuの原子価は3価であることがわかったので、Euにはイミダゾール環のN原子と二つのCl原子がσ結合で配位していると考えられる。ところで、希土類錯体では5~8配位程度の配位状態を形成しているのが一般的である。**19b**と**20b**中のEuには以下に示す結果から反応溶媒であるDMSOが配位していることが明らかとなった。**19b**と**20b**のDMSO-*d*₆溶液の¹H NMRスペクトルではポリマー骨格以外のピークの他に、DMSO-*d*₆ (99.8%D)に含まれるDMSO由来のピーク(2.49 ppm)とは別に2.50 ppmにEuに配位したDMSO由来のピークが観測された。**19b**と**20b**のIRスペクトルでは**19a**及び**20a**にはないν(S=O)由来の強い吸収が1090 cm⁻¹付近に観測された。元素分析では、Euにイミダゾール環の他にClが2原子とDMSOが2分子配位しているとし計算したところ、**19b**及び**20b**のユーロピウム含有ユニットと非含有ユニットの組成比は各々31:69, 27:73と算出された。

Figure 4-1に**20a**及び**20b**の芳香族領域の¹H NMRスペクトルを示す。両者を比較すると、**20b**ではユーロピウムの導入によりベンズイミダゾールのベンゼン環水素由来のシグナルのケミカルシフトが*p*-フェニレン由来のシグナルよりも、**20a**の対応するピークからの変化の割合が大きくなっており、これはユーロピウムの導入によりベンズイミダゾール環の電子状態が変化していることを示唆する。また、Ru非含有ユニットのイミダゾール環のNH由来のシグナルは**20b**ではブロード化しているが、**20a**と比較して化学シフトの変化が認められないことから、ユーロピウムによる擬コンタクトシフトは起こっていないことがわかる。このことは**20b**にはユーロピウムがπ配位したユニットが含まれていないことを示唆する。

一方、**19a**の ^1H NMRスペクトルにおいてベンゼン環水素は7.7 ppmにシングレット

ト、7.5 ppmと7.4 ppmにAB四重線のシグナルを示したが、**19b**では対応するピークは9.1, 8.3, 7.9 ppmと低磁場シフトし、それぞれのピークはブロード化して観測された。この結果もユーロピウムの導入によりベンズイミダゾール環の電子状態が変化したこと

に起因すると考えられる。

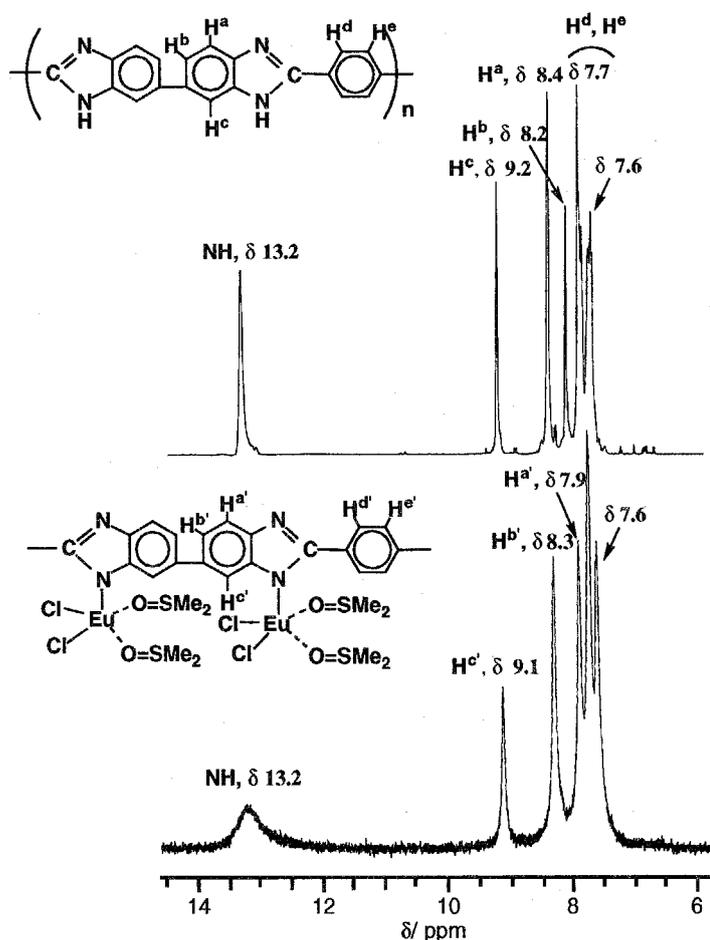
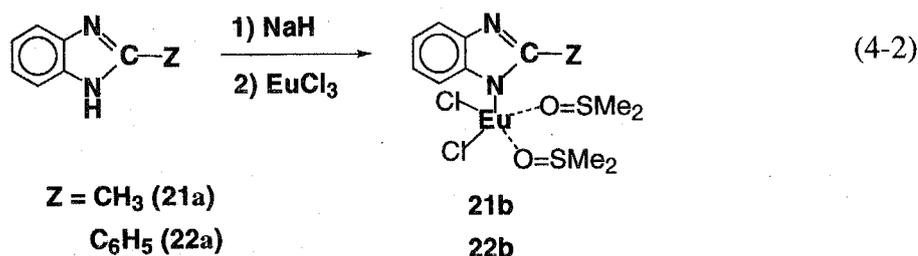


Figure 4-1 ^1H NMR (400 MHz) spectra of **20a** and **20b** in $\text{DMSO}-d_6$.

4-3 ベンズイミダゾールユーロピウム錯体の合成

2-メチルベンズイミダゾール(**21a**)及び2-フェニルベンズイミダゾール(**22a**)とともに、高分子錯体**19b**と**20b**の合成と同様の方法によってユーロピウム錯体(**21b**, **22b**)が各々収率64, 50%で得られた(eq. 4-2)。



21b及び**22b**の ^1H NMRスペクトルでも2.50 ppmにDMSO由来のピークが観測され、IRスペクトルでも 1050 cm^{-1} 付近に $\nu(\text{S}=\text{O})$ 由来の強い吸収が観測されたことから、**21b**及び**22b**のEuにもDMSOが配位しているものと考えられる。また、**21b**のメスバウアースペクトルから、Euの原子価は3価であることがわかった。

Figure 4-2に**21a**と**21b**の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルを示す。**21a**ではイミダゾール環のNHの1, 3-移動が起こるため C^4 , C^9 及び C^5 , C^8 由来のシグナルがブロード化しており、また C^6 , C^7 由来のシグナルは単一ピークとして観測された (Figure 4-2a)。一方、NHがユーロピウムで置換された**21b**ではNH水素の移動は起こらず、全てのシグナルは単一のピークとしてシャープに観測された (Figure 4-2b)。ユーロピウム錯体**22b**に含まれる全ての炭素も単一のピークを示した。この

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルから**21b**及び**22b**はN-Eu結合を有し、その配位結合は溶液中でも安定に保たれていることが明らかとなった。

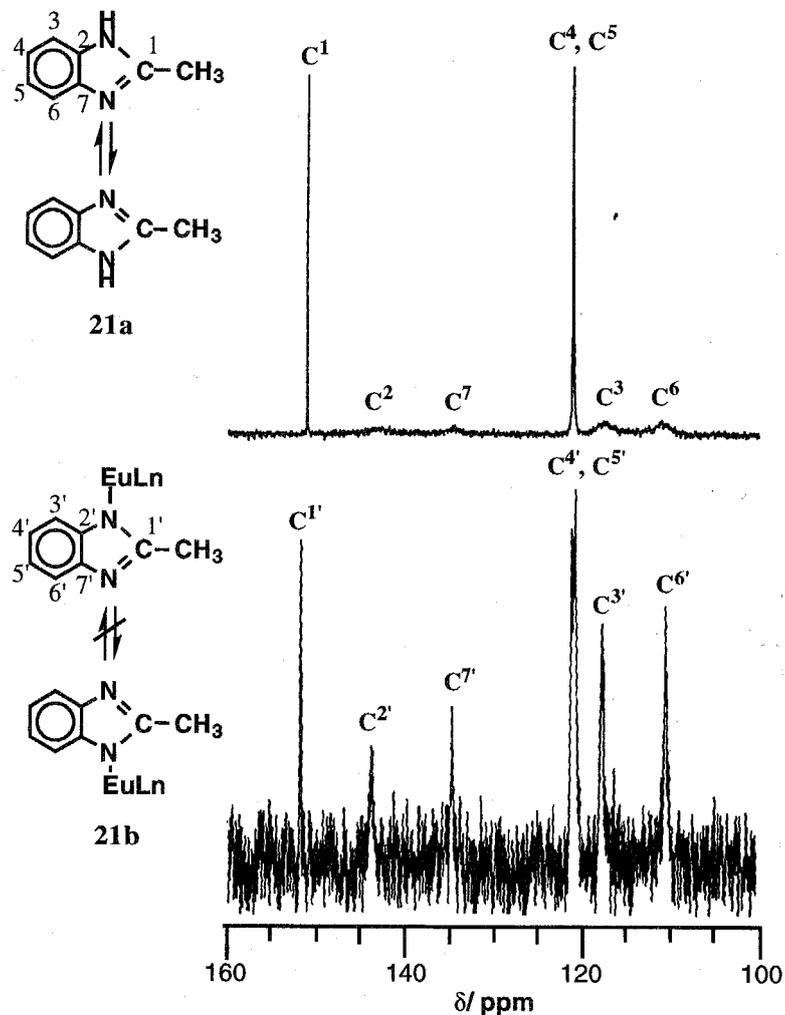


Figure 4-2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz) spectra of **21a** and **21b** in $\text{DMSO-}d_6$.

4-4 光学的性質

Figure 4-3に高分子錯体**19b**の蛍光及び励起スペクトルを示す。**19b**は335 nmの励起光で励起すると382 nmにポリマー骨格からの発光と600 nm付近にユーロピウムからの特徴的な発光が観測にされた。382 nmの発光はユーロピウムフリーの原料ポリマー**19a**の発光位置とほぼ一致した。EuCl₃は335 nmの励起光ではほとんど蛍光を示さないことから、**19b**の600 nm付近の発光はScheme 4-2に示したベンズイミダゾール環からユーロピウムへのエネルギー移動に基づくものであると考えられる。また、382 nm及び614 nmに対応する励起スペクトルは335 nmに最大吸収を示すことも、上記のエネルギー移動の存在を示唆する。

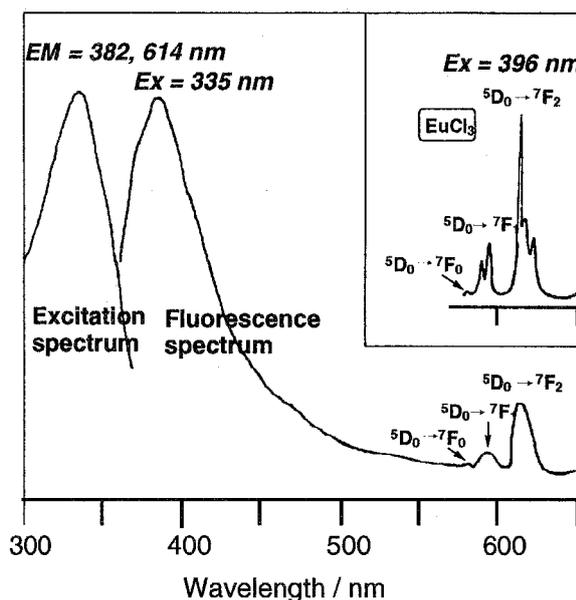


Figure 4-3 Fluorescence and excitation spectra of **19b** in solid state. (inset) Fluorescence spectrum of EuCl₃ in solid state.

4-5 実験

高分子錯体**19b**の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (33 mg, 1.5 mmol)とDMSO (5 mL)を加え室温で30分、70 °Cで1時間攪拌した後、ポリ(アルキレンベンズイミダゾール) (**19a**) (0.26 g, 0.50 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。続けて、EuCl₃·0.5H₂O (0.27 g, 1.0 mmol)を加えて、30 °Cで24時間攪拌した。生成した沈殿物をろ取り、水で洗浄後真空乾燥することにより黄土色の粉末として高分子錯体(**19b**)を得た(0.15 g, 38%)。

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 12.3 (br, NH), 7.3-7.7 (m, C₆H₃), 4.3 and 3.3 (s, CH₂OCH₂), 2.8 (s, CH₂ adjacent to imidazole group), 2.5 (s, DMSO).

Anal. Calcd for (C₄₄H₇₄N₄O₅S₄Eu₂Cl₄)_{0.31}(C₃₆H₅₂N₄O)_{0.67}(C₂₄H₂₈N₄)_{0.02}: C, 58.4%; H, 7.5%; N, 7.1%. Found: C, 58.4%; H, 6.9%; N, 7.6%.

高分子錯体**20b**の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (37 mg, 1.5 mmol)とDMSO (3 mL)を加え40 °Cで30分、75 °Cで1時間攪拌した後、ポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール) (**20a**) (0.15 g, 0.50 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。続けて、EuCl₃ (0.27 g, 1.0 mmol)を加えて、30 °Cで24時間攪拌した。溶媒を70 °Cで留去後、生成物をメタノールで洗浄し、不溶部を真空乾燥することにより茶色の粉末として高分子錯体(**20b**)を得た(0.19 g, 79%)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3200 (w), 1623 (m), 1528 (w), 1458 (s), 1287 (m), 1013 (s), 951 (m), 849 (w), 799 (s), 689 (m).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 13.2 (br, NH), 9.1, 8.3, and 7.9 (s, C₆H₃), 7.7 and 7.6 (s, C₆H₄), 2.50 (s, DMSO).

Anal. Calcd for (C₂₈H₃₄N₄O₄S₄Eu₂Cl₄)_{0.27}(C₂₀H₁₂N₄)_{0.73}: C, 55.2%; H, 4.5%; N, 11.6%, Cl, 7.9%. Found: C, 55.5%; H, 4.1%; N, 11.4%, Cl, 5.7%.

ユーロピウム錯体**21b**の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (120 mg, 5.2 mmol)とDMSO (5 mL)を加え40 °Cで30分、75 °Cで1時間攪拌した後、2-メチルベンズイミダゾール (**21a**) (370 mg, 2.8 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。続けて、EuCl₃·0.5H₂O (640 mg, 2.8 mmol)を加えて、30 °Cで24時間攪拌した。溶媒を70 °Cで留去後、昇華により未反応の2-メチルベンズイミダゾールを除去することにより薄茶色の粉末としてユーロピウム錯体(**21b**)を得た(860 mg, 64%)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3000 (w), 2860 (w), 2840 (w), 2810 (w), 2605 (w), 1610 (s), 1459 (m), 1410 (m), 1220 (m), 105 (s), 961 (m), 742 (s).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ, 12.5 (br, NH), 7.4 and 7.1 (br, C₆H₃), 2.5 (s, Me).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz in DMF-*d*₇): δ 152.5 (C=N), 144.3, 135.0, 121.9, 112.1 (C₆H₄).

ユーロピウム錯体**22b**の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (36 mg, 1.5 mmol)とDMSO (3 mL)を加え40 °Cで30分、75 °Cで1時間攪拌した後、2-フェニルベンズイミダゾール (**22a**) (190 mg, 1.0 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。続けて、EuCl₃ (260 mg, 1.0 mmol)を加えて、30 °Cで24時間攪拌した。溶媒を80 °Cで留去後、生成物を水 (25 mL)で洗浄することにより薄茶色の粉末としてユーロピウム錯体(**22b**)を得た(270 mg, 50%)。

References

1. (a) 池原森男, 上田 亨, 大塚栄子, 核酸有機化学 (1979). (b) 畑 辻明, 松 淳一, 有機合成協会誌, **42**, 429 (1984). (c) 泉谷信男, 加藤哲夫, 青柳東彦, 脇道典, ペプチド合成の基礎と実験 (1985). (d) 矢島治明, 船越 奨, 有機合成協会誌, **43**, 1083 (1985).
2. (a) 西出宏之, 高分子, **36**, 594 (1987). (b) 平井英史, 浅沼浩之, 表面, **25**, 40 (1987). (c) 土田英俊, 日本化学会協会誌, 845 (1988). (c) 平井英史, 高分子, **38**, 828 (1988).
3. Y. Kurimura, *Adv. Polym. Sci.*, **90**, 106 (1989).
4. (a) 金子正夫, 化学教育, **31**, 461 (1983). (b) 山田 瑛, 戸島直樹, 金子正夫, 光エネルギー変換 (1983).
5. (a) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972). (b) Kaneko, T. Okada, S. Teratani, and K. Taya, *Electrochim. Acta*, **32**, 1405 (1987). (c) N. Toshima, T. Takahashi, and H. Hirai, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A25**, 669 (1988).
6. H. Ohno, K. Ito, and H. Ikeda, *Solid State Ionics*, **68**, 227 (1994).
7. (a) Y. Hirashima and J. Shiokawa, *Chem. Lett.*, 463 (1979). (b) Y. Hirashima, Y. Morikawa, and J. Shiokawa, *Chem. Lett.*, 1181 (1980). (c) Y. Hirashima, T. Tsutsui, and J. Shiokawa, *Chem. Lett.*, 1501 (1981).
8. (a) T. Teranishi and N. Toshima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2967 (1994). (b) T. Teranishi, M. Harada, K. Asakawa, H. Asanuma, Y. Saito, and N. Toshima, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7967 (1994). (c) N. Toshima and Y. Wang, *Langmuir*, **10**, 4574 (1994).
9. (a) M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **6**, 7 (1996). (b) M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, and H. Yasuoka, *Report of Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Tech.*, **17**, 63 (1992). (c) 垣花真人, 吉村昌弘, 間崎啓匡, 粉体粉末冶金協会誌, **43**, 168 (1996) 及びその参考文献.

10. W. D. Smith and C. E. Land, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 15 (1972).
11. (a) D. J. Robbins, B. Cockyne, B. Lent, and J. L. Glasper, *The Electrochem. Soc. Extended Abst.*, **77-1**, 365 (1977). (b) L. Ozawa, *The Electrochem. Soc. Extended Abst.*, **78-1**, 850 (1978). (c) H. Yamamoto and K. Kano, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 305 (1979).

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とするポリロタキサンの合成

5-1 はじめに

既報の主鎖型ポリロタキサンはシクロデキストリンやクラウンエーテル等の大環状化合物がポリエチレングリコール¹、脂肪族ポリエステル^{2,3}、ポリウレタン⁴等の直鎖ポリマーに包接したものであり、いずれもポリマー鎖上に大環状化合物がランダムに包接したものである。また、ポリマー末端に嵩高いブロック基を導入していない擬ポリロタキサンでは大環状化合物がポリマー鎖から抜け出る可能性があり、特にクラウンエーテルの場合は軸となるポリマー鎖とクラウンエーテルの間に相互作用がないため、溶液中ではクラウンエーテルはポリマー鎖から分離した状態となる。したがって、クラウンエーテル含有ポリロタキサンはクラウンエーテルを溶媒としたバルク状態でモノマーを重合させて合成している。これに対してシクロデキストリン(CD)はポリマー鎖との疎水性相互作用が働くため安定な包接状態を形成する。

ところで、ブロック基をポリマーユニットごとに含むポリロタキサン (Chart 5-1)では、大環状化合物がユニットごとに閉じ

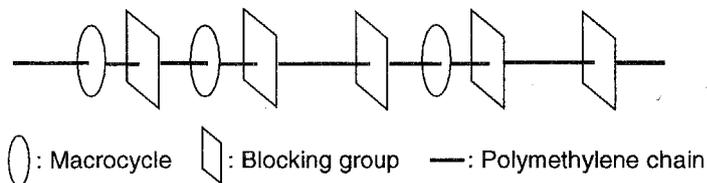


Chart 5-1

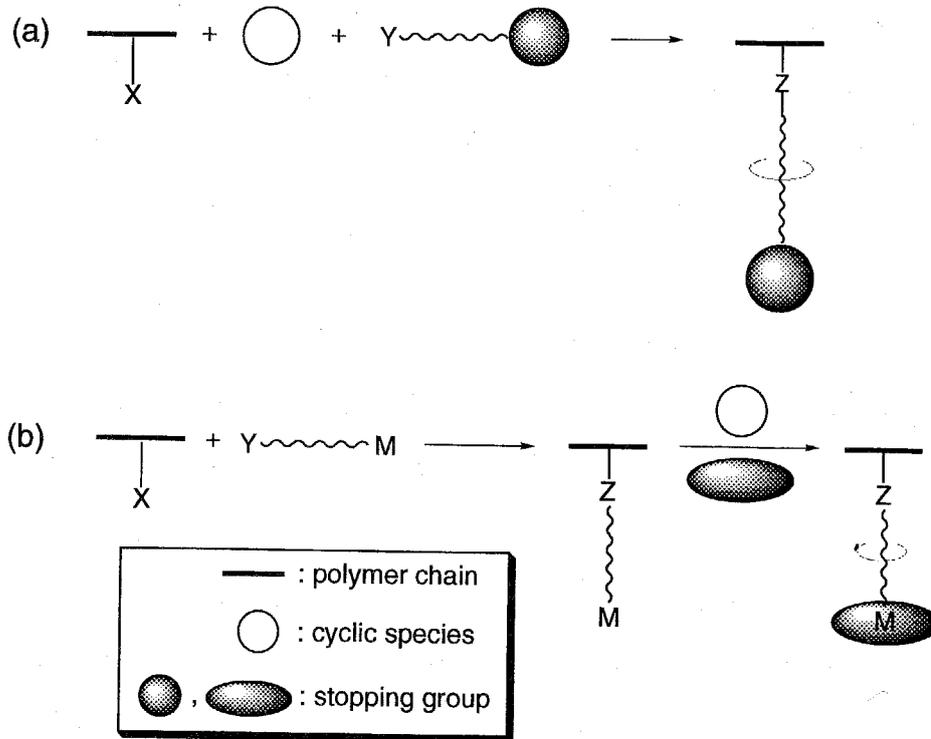
込められるため、これまでの大環状化合物がランダムにポリマー鎖に包接していた主鎖型ポリロタキサンとは異なり、ポリロタキサンの特性を構造単位レベルで調べることが可能となる。この結果に基づき分子設計を行えば、精密な分子スイッチへの応用も期待される。

ここで、ベンズイミダゾール基は α -シクロデキストリン(α -CD)の包接半径 (ca. 4.5 Å) よりも大きいのでポリアルキレンベンズイミダゾールを軸とすれば、ベンズイミダゾール基がブロック基となり、アルキレン部分に α -CDが包接したChart 4-1に示すタイプのポリロタキサンを与えることが期待される。しかし、第2, 3章

でも述べたように通常のポリベンズイミダゾール類の合成には厳しい反応条件やポリリン酸などの縮合剤が必要であり、水酸基を多数有する α -CDをホスト分子とするポリロタキサンの合成には適用できない。そこで本章ではまずはじめに、第2章で述べたルテニウム錯体触媒を用いる温和な条件下でのポリアルキレンベンズイミダゾールの合成法を利用して目的とする主鎖型ポリロタキサン合成を行うこととした。つまり、 α -CD存在下で $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの重合を行うことにより一段階でポリロタキサンを合成する。

一方、側鎖型ポリロタキサンはユニークな構造を有していると共に、シクロデキストリン(CD)ロタキサン構造を持つ側鎖型ポリロタキサンは高分子鎖間隙がロタキサン部分により適度に広げられ、かつキラルなCD分子を含むためクロマトグラフィーの分野で有用性の高いキラルな組成を持つ新しい素材として期待される。しかし、主鎖型ポリロタキサンに比べて側鎖型ポリロタキサンの合成例は非常に少なく、Ritterらの研究グループによってポリエーテルエーテルケトン(PEEK)やポリメチルメタクリレート(PMMA)を軸とした側鎖型CD含有ポリロタキサンの合成が行われているにすぎない。⁵ これらの合成は大環状化合物存在下でポリマー主鎖に側鎖を導入する方法(Scheme 5-1a)により合成されている。一方、ブロック基を共有結合の形成を伴わず導入し、かつ容易に側鎖から取り外すことができれば大環状化合物の含有率の制御が可能となり、得られる側鎖型ポリロタキサンはリリースコントロールマテリアルとしての応用が期待される。このようなブロックシステムを構築する一つの手段としてアルカリ金属のクラウンエーテルへの包接現象⁶⁻¹⁰の利用が考えられる。つまり、側鎖の末端にゲスト分子(アルカリ金属)を持つグラフトポリマーを合成し、この側鎖に大環状化合物を包接させた後、大きなホスト分子(クラウンエーテル)をブロック基として包接させることにより側鎖型ポリロタキサンを合成する方法である(Scheme 5-1b)。Scheme 5-1のどちらの方法を適用するにせよ、新しい側鎖型ポリロタキサンを合成するうえで、嵩高

いブロック基を持つ側鎖となる化合物の合成や側鎖の導入可能な反応性基を有するポリマー主鎖の選択が重要点となる。



Scheme 5-1

ポリベンズイミダゾールのイミダゾール環NHはNaHによる脱プロトン化によりポリアニオンを与え、これと4-(ブロモメチル)ベンゼンスルホネートあるいは1,4-ブタンサルトンとの反応によってNアルキル化が起こり、水溶性のポリマーが得られることが報告された。^{11,12} 本章ではこのNアルキル化反応を利用して、Scheme 5-1に示す両方法に基づいた2種類の新しい側鎖型ポリロタキサンの合成を行うことを目的とした。

Scheme 5-1aに示す方法を利用するものとして、トリフェニルメチル基をブロック基に含むブロモアルキルエステル $[\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CPh}_3]$ を側鎖として合成し、大環状化合物存在下で上記のNアルキル化反応を利用して側鎖型ポリロタキ

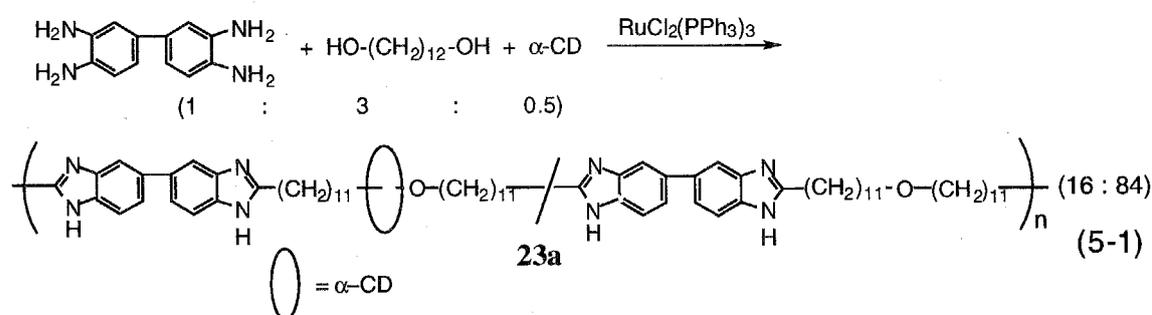
サンの合成を検討した。なお、大環状化合物にはNaHによる副反応を防ぐため全てのOHをOMeとしたパーメチル-β-シクロデキストリン (PMe-β-CD)を用いた。

一方Scheme 5-1bに示す方法を利用するものとして、Nアルキル化反応によりポリベンズイミダゾールの側鎖に-(CH₂)₁₂ONa基を導入し、CDを側鎖に包接させた後、クラウンエーテルをONa部に包接させることによりブロック基を導入した側鎖型ポリロタキサンの合成を検討した。

5-2 主鎖型ポリロタキサン

5-2-1 主鎖型ポリロタキサンの合成

RuCl₂(PPh₃)₃触媒による3,3'-ジアミノベンジン、1,12-ドデカンジオール及びα-CDの仕込み比1:3:0.5の反応により、アルキレン部分にα-CDが包接したロタキサンunit Aとα-CD未包接のunit Bからなるポリロタキサン(23a)が収率90%で得られた(eq. 5-1)。



23aのIRスペクトルにおいて、イミダゾール環のν(C-N)由来の吸収が806 cm⁻¹に観測され、ポリマー主鎖のエーテル結合のν(C-O)はα-CDのν(C-O)由来の大きな吸収と重なって1034 cm⁻¹に観測された。Figure 5-1に23aの¹H NMRスペクトルを示す。

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

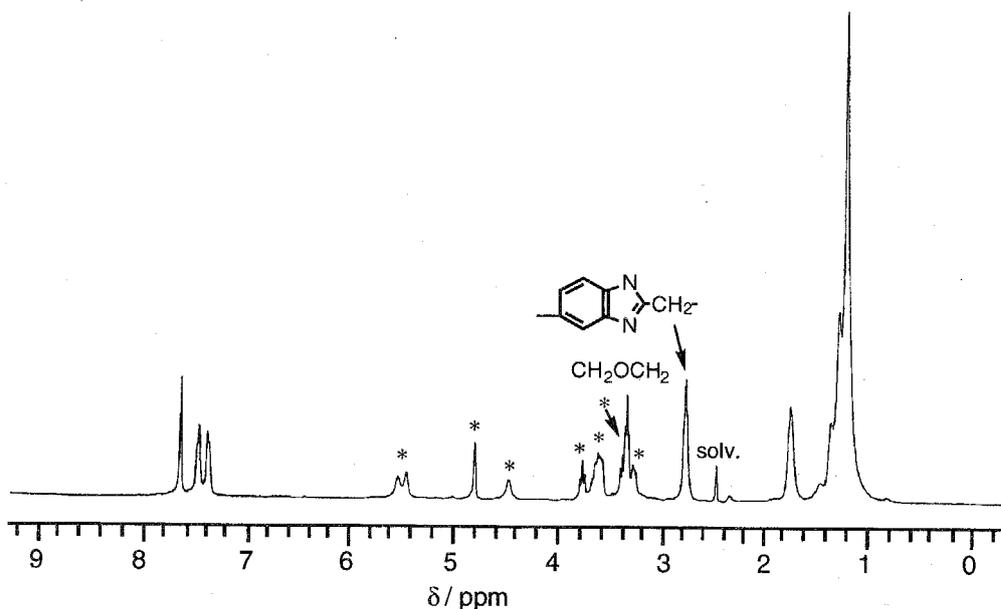


Figure 5-1 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **23a** in $\text{DMSO-}d_6$.
Peaks with asterisks are due to hydrogens of α -CD.

高分子主鎖中のベンズイミダゾール環に結合した CH_2 水素及び CH_2O 水素は第2章におけるポリマー**1a-1d**とほぼ同じ位置である2.80 ppmと3.36 ppmに観測され、両ピークの積分値が等しいことから、ポリマー**1a-1d**とは異なり、 $-\text{Im}-(\text{CH}_2)_{10}-$ のユニットは全く生成していないことが明らかとなった。Figure 5-1のアスタリスクを付したピークは α -CD由来のものであり、これらのピークとポリマー骨格由来のシグナルとの積分比からunit Aとunit Aの組成比は16:84であることがわかった。また、**23a**中の α -CD由来のシグナルのケミカルシフトはポリマーフリーの α -CDのケミカルシフトと一致しており、このことはポリエチレングリコールとCDとのポリロタキサンの場合¹と同様の結果である。ここで、Figure 5-1の4.5 ppmのシグナルは α -CDの CH_2OH に帰属されるが、このシグナルと他の α -CDのシグナルの積分比が α -CD本来のもので変化しないことから、重合反応中に α -CDの CH_2OH とフェニレンジアミンの反応は起こっていないことがわかった。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトル(Figure 5-2)においてはポリマー骨格のイミダゾール環炭素及び CH_2O 炭素がそれぞれ155.7 ppmと60.1 ppmに観測され、これらとその他のシグナ

ルの化学シフトは2章で述べたCDフリーのポリマー**1a**とほぼ一致した。

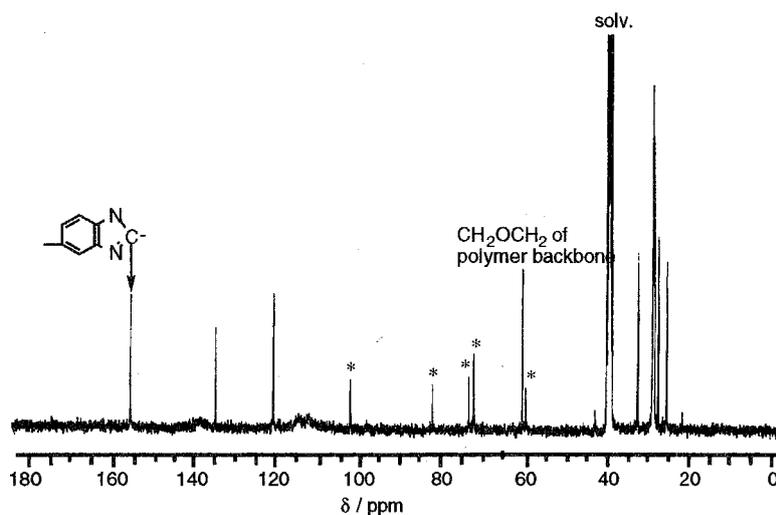


Figure 5-2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz) spectrum of **23a** in $\text{DMSO}-d_6$. Peaks with asterisks are due to carbon of α -CD.

Table 5-1に α -CD存在下での様々なモノマー仕込み比の反応と β -CD存在下での反応の結果を示す。

Table 5-1 Preparation of main chain polyrotaxanes.^a

conditions ^b			products				
3,3'-diamino-benzidine	1,12-dodecane-diol	CD	polymer	yield, % ^c	$M_n, M_w \times 10^{-3}$ ^d	CD/monomeric unit ^e	(A+B):C ^f
3.0	9.0	α -, 1.5	23a	90	4.0, 7.2	14:86	100:0
3.0	6.0	α -, 1.5	23b	81	4.3, 6.5	13:87	69:31
3.0	3.0	α -, 1.5	23c	37	1.0, 4.9	10:90	100:0
3.0	9.0	β -, 1.5	23d	70	4.2, 7.5	9:81	100:0

^a Reactions were carried out for 19 h at 200 °C in NMP using 0.10 mmol of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

^b Amounts of the substrates (mmol) are shown. ^c Based on 3,3'-diaminobenzidine.

^d GPC using DMF containing 0.01 M LiBr as eluent. Polystyrene standards.

^e Determined by ^1H NMR peak area ratio. ^f Ratio between the structural units in the polymer chain. Determined by ^1H NMR peak area ratio.

Table 5-1から生成物の収率と分子量は3,3'-ジアミノベンジジンに対して2倍モル以上の1,12-ドデカンジオールを用いた場合はほとんど変化しないことがわかった。また、 β -CDを用いた場合もポリロタキサンが得られたが、ロタキサンユニット含有率は α -CDの場合に比べて低いものとなった。これは β -CDのキャビティーサイズが α -CDのよりも大きいため、反応中に一度包接したCDがポリマー鎖から抜け出てしまったか、あるいはポリマー骨格のアルキレン部分とのサイズフィッティングが α -CDに比べて低いため包接が起こりにくいことが原因として考えられる。

Table 5-2に α -CD存在下での3,3'-ジアミノベンジジンと種々の α, ω -ジオール $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$ (m=10, 9, 8, 7)の仕込み比1:3:0.5での反応結果を示す。第2章で述べたように $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ (m=10, 9, 8, 7)の反応では部分的に架橋構造を含むポリ(アルキレンベン

ズイミダゾール) (5-8)が得られた。 α -CD存在下での反応でもポリロタキサン(24-28)が得られたが、一部架橋した構造を含むものであった。しかし、24-28の架橋度は5-8と比べて低く、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの積分値から算出したところ約5%程度であった。また、ロタキサンユニット含有率は10-19%と23a-23cとほぼ同じであった。

Table 5-2 Reactions of 3,3'-diaminobenzidine with α, ω -diols $[\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}]$ in the presence of α -CD^a

$\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$	polymer	yield, % ^b	$M_n, M_w \times 10^{-3}$ ^c	CD/ monomeric unit ^d
10	24	87	6.0, 12.0	10:90
9	25	82	3.2, 12.0	19:81
8	26	89	4.7, 9.9	13:87
7	27	88	2.5, 5.3	13:87
6	28	69	1.4, 4.7	5:95

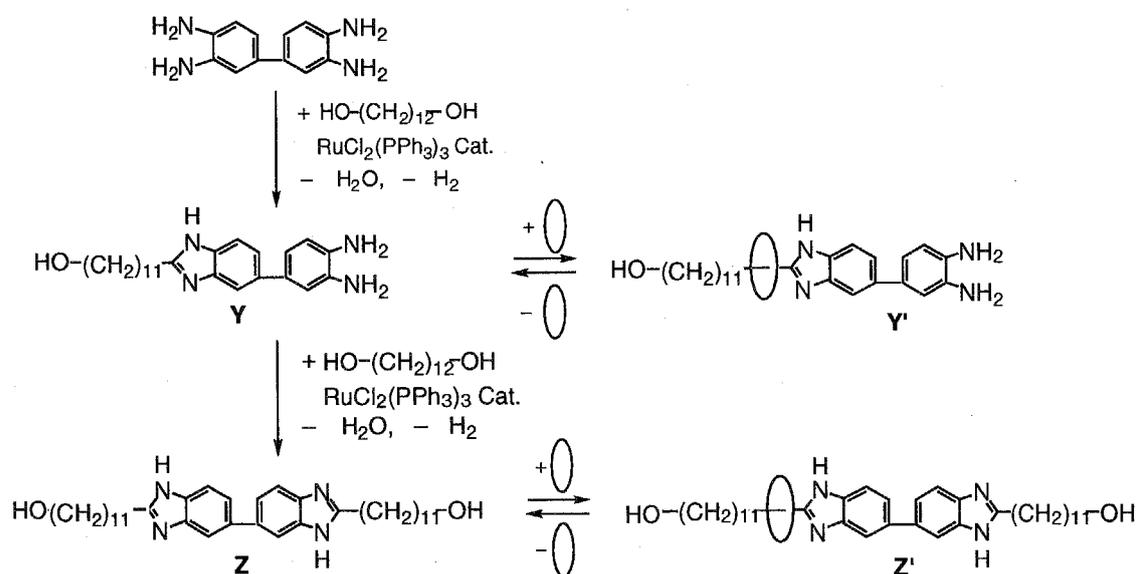
^a Reactions of 3,3'-diaminobenzidine (3.0 mmol) with diols (9.0 mmol) were carried out for 10 h at 190 °C in NMP using 0.10 mmol of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

^b Based on 3,3'-diaminobenzidine.

^c GPC using DMF containing 0.01 M LiBr as eluent.

^d Determined by $^1\text{H NMR}$ peak area ratio.

Scheme 5-2にロタキサンの推定生成機構を示す。3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの1:1の環化縮合反応により中間体Yが生成し、1:2の環化縮合反応により中間体Zが生成するが、Y及びZは反応系中では中間体Y'及びZ'と平衡にあるものと考えられる。ここで、中間体ZまたはZ'のヒドロキシメチル基あるいは中間体YまたはY'のヒドロキシメチル基と中間体ZまたはZ'のヒドロキシメチル基の脱水反応によりポリマー骨格のウンデカメチレンエーテル構造を選択的に与えるものと考えられる。



5-2-2 熱的性質

Figure 4-3にポリロタキサン**23a**とCDフリーのポリマーおよびCDフリーのポリマーと α -CDの物理的混合物の差走査熱量分析(DSC)測定結果を示す。ポリロタキサンのDSC曲線はシクロデキストリンフリーのポリマーと α -CDの混合物のDSC曲線とは大きく異なり、今回得られたポリロタキサンが単にシクロデキストリンフリーのポリマーと α -CDの混合物ではないことが示唆される。特に、**23a**のガラス転移温度は51℃とシクロデキストリンフリーのポリマーのそれに比べて約20℃高くなっているが、これはシクロデキストリンがポリマー鎖に包接する

ことによってポリマー主鎖の柔軟性が低下したためであると考えらる。

Figure 5-4に**23a**とCDフリーのポリマーのTG曲線を示す。**23a**の分解開始温度はCDフリーのポリマーよりも柔軟性が低下したために約50℃高くなった。また、**23a**のTG曲線には300℃から450℃付近の範囲にCDフリーのポリアルキレンベンズイミダゾールにはない重量減少が観測された。

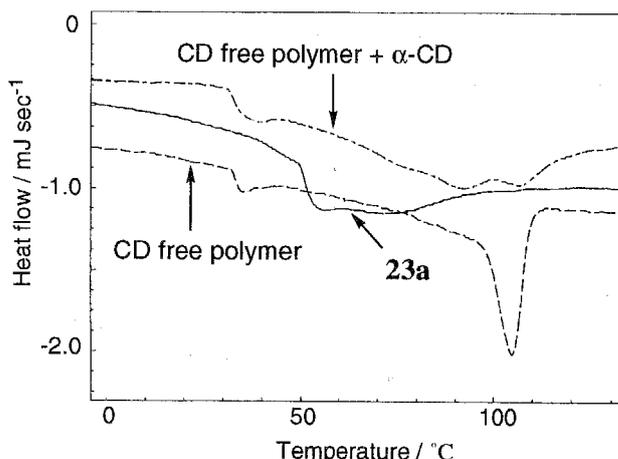


Figure 5-3 DSC traces of **23a**, CD free polymer, and a physical mixture of CD free polymer and α-CD.

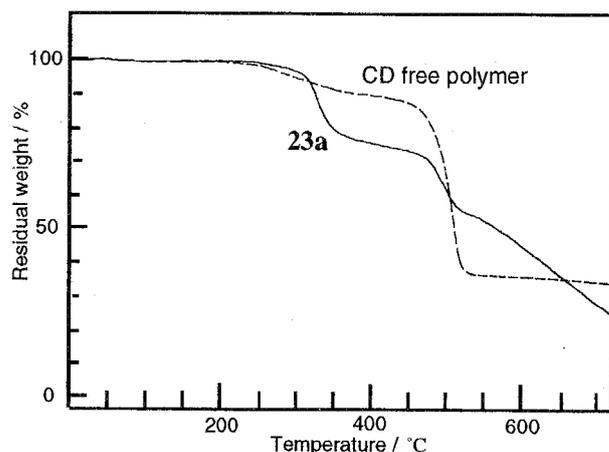


Figure 5-4 TGA curves of **23a** and CD free polymer.

Figure 5-5に熱分析前(a)の**23a**と250℃、300℃、及び400℃まで熱分析を行ったときの残査のIRスペクトルを示す。これらのスペクトルにおいて熱分析終了温度が高

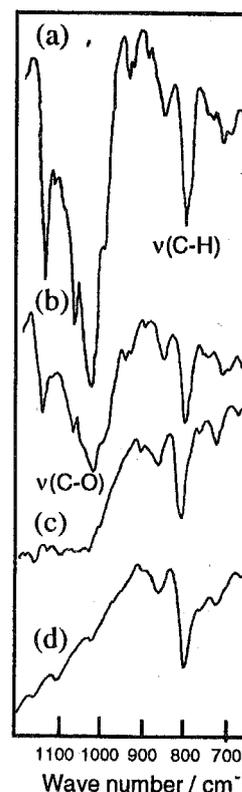


Figure 5-5 Change of the IR spectrum of **23a** during TG measurement with the temperature raising rate of 10 °C min⁻¹. The spectra are at (a) 25 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C.

くなるにつれて1100 cm^{-1} 付近の α -CDの $\nu(\text{C-O})$ に由来する吸収が減少し、400 $^{\circ}\text{C}$ では完全に消失した。一方、800 cm^{-1} 付近のイミダゾール環の $\nu(\text{C-N})$ に由来する吸収は400 $^{\circ}\text{C}$ でも吸収強度に変化が見られなかった。これら結果とCDは単独で300 $^{\circ}\text{C}$ 付近から熱分解を開始すること及びこの温度範囲の重量減少量は18%と**23a**中の α -CD含有量と一致していることから、Figure 4-4に示した**23a**における300 $^{\circ}\text{C}$ から450 $^{\circ}\text{C}$ 付近の重量減少は主としてポリマー鎖に包接した α -CDの分解によるものであるものと考えられる。

5-3 側鎖型ポリロタキサン

5-3-1 ポリベンズイミダゾールのN-アルキル化反応

側鎖型ポリベンズイミダゾールロタキサンの合成に先立ち、ポリベンズイミダゾールのN-アルキル化反応を利用した嵩高いトリフェニルメチル基を有する $-(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CPh}_3$ 及び $(\text{CH}_2)_{12}\text{ONa}$ の導入とアルキル鎖末端(ONa)へのブロック基となるクラウンエーテルの包接反応を行った。

5-3-1-1 ポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール) (**29a**)及びポリ(オクタメチレンベンズイミダゾール) (**30a**)と

$\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CPh}_3$ の反応

29aと**30a**をDMSO中、水素化ナトリウムでイミダゾール環のNHを脱プロトン化することによりNアニオンとし、続けて $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CPh}_3$ と反応させることによりN-アルキル化ポリマー**29b**及び**30b**を収率66%及び58%で得た(eq. 5-2)。

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

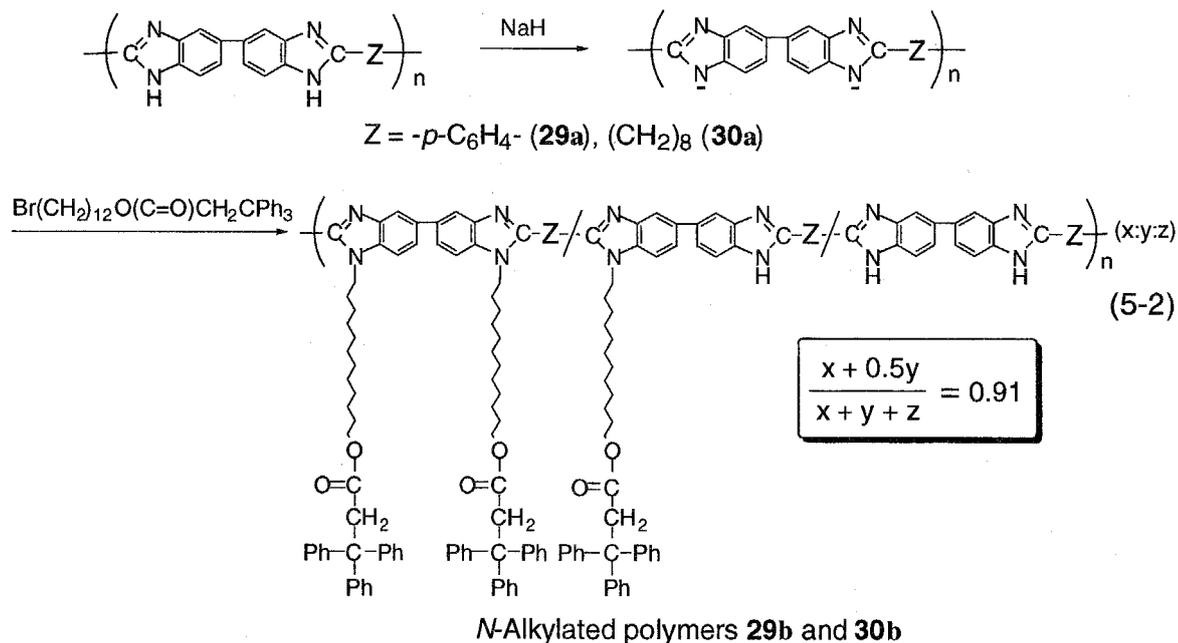


Figure 5-6に29bと30bのIRスペクトルを示す。このIRスペクトルでは側鎖に導入したエステル基の $\nu(\text{C=O})$ 及び $\nu(\text{C-O})$ 由来の吸収がそれぞれ 1730 cm^{-1} と 1145 cm^{-1} 付近に観測された。 698 cm^{-1} の強い吸収は CPh_3 基の $\delta(\text{C-H})$ に帰属される。29a及び30aのIRスペクトルでは 3300 cm^{-1} 付近に $\nu(\text{N-H})$ 由来の吸収がはっきりと観測されていたが、29bと30bではそのピークは消失した。

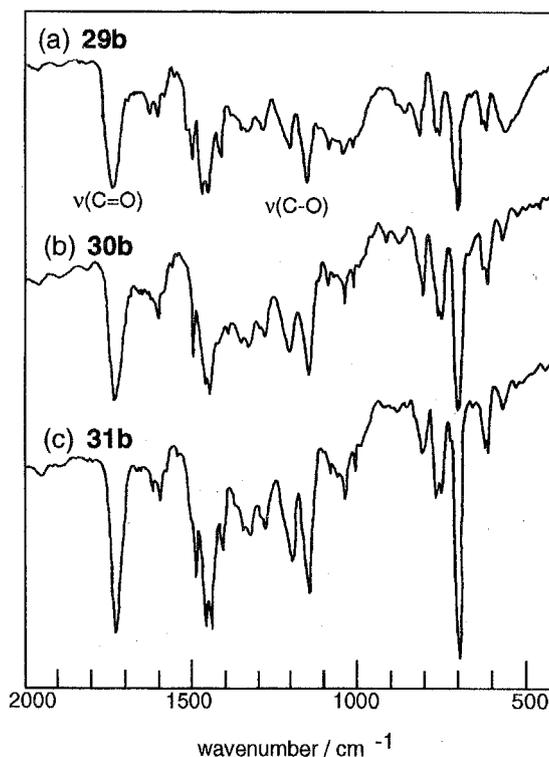


Figure 5-6 IR spectra of 29b, 30b, and 31b

Figure 5-7に**29b**の ^1H NMRスペクトルを示す。N-アルキル化により4.3、3.73及び3.72 ppmに NCH_2 、 OCH_2 及び CH_2CPh_3 に帰属される新たなピークが観測された。 NCH_2 とベンズイミダゾール環の芳香族水素の積分比によりN-アルキル化率は91%であることがわかった。

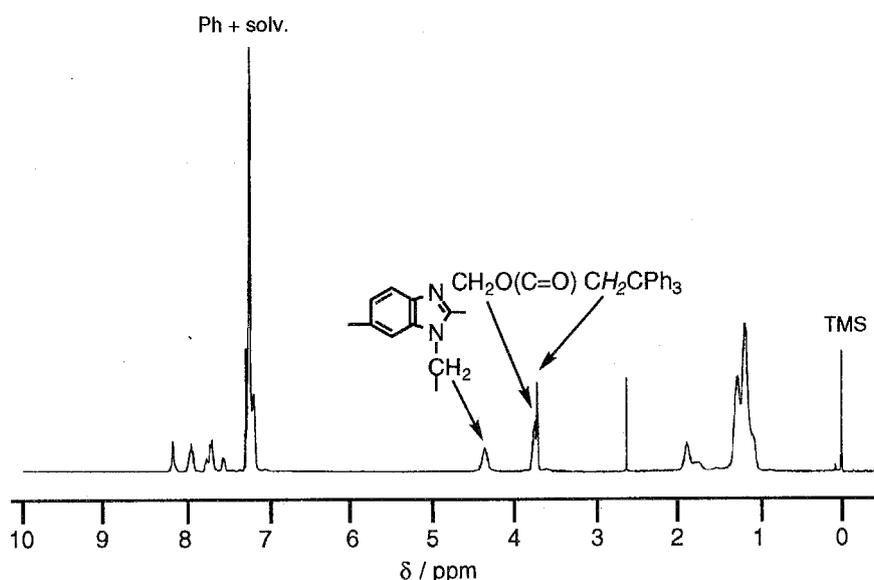
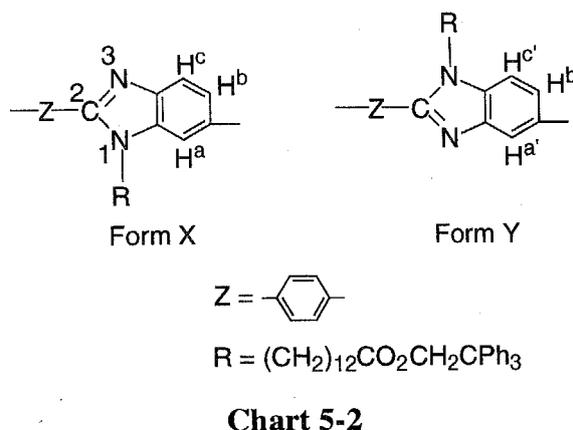


Figure 5-7 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **29b** in CDCl_3 .

また、**29a**のベンゼン環の芳香環水素は9.2、8.3及び8.0 ppmに3種類のピークを示したが、**29b**では7.5-8.1 ppmの範囲に数本ピークを示した。この**29b**のベンズイミダゾール環水素由来のシグナルが複雑化した原因として、Chart 5-2に示すように2つのタイプのN-アルキル化が進行

したことによるものと考えられる。一方、**29a**ではベンズイミダゾール環のNH水素の1,3位間での移動により、Chart 5-2 (R=H)に示したような二つの異性体構造はNMR測定では観測できない。つまり、**29a**の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルでは1,3位間でのNH水素の速



第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

い移動によりNMRの時間スケールでは二つの異性体を識別することはできず、ベンズイミダゾール基の芳香族炭素は3種のシグナルとして観測された。一方、N-アルキル化ポリマー**29b**では二つのN-アルキル化異性体構造はNMRで識別され、¹H NMRスペクトルにおいて芳香族水素H^b+H^{b'}, H^a+H^c, H^c及びH^aはそれぞれ8.1、7.9、7.7と7.5 ppmに観測された(Figure 5-7)。これらのシグナルの積分値から**29b**はForm XとForm Yを6:4の割合で含むことがわかった。¹³C{¹H} NMRスペクトルにおいてはベンズイミダゾール基の芳香族炭素由来のシグナルは6本観測された。また、N-アルキル化ポリマー**30b**も同様の¹H NMRスペクトルを示し、N-アルキル化率は高く91%であることがわかった。Table 5-3にN-アルキル化反応及びPMe-β-CD存在下でのN-アルキル化反応の結果をまとめた。

Table 5-3 Preparation of N-alkylated poly(benzimidazole)s and side Chain polyrotaxanes.

polymers	yield (%)	$M_n, M_w \times 10^{-3}$	$[\eta], \text{dL g}^{-1}$ ^b	degree of N-alkylation (%) ^c	molar ratio of TM-β-CD	
					TM-β-CD/ imidazole ring (%) ^c	TM-β-CD/ side chain (%) ^c
29a	—	— ^d	0.20	—	—	—
30a	—	— ^d	0.17	—	—	—
31a	—	2.2, 4.0	0.07	—	—	—
29b	66	46.7, 95.3	0.38	91	—	—
30b	58	25.4, 42.1	0.34	91	—	—
31b	53	5.7, 6.5	0.10	85	—	—
29c	95	30.8, 61.1	0.08	29	6	1
30c	45	15.9, 41.5	0.11	54	31	57
31c	85	7.0, 9.5	0.06	62	124	200

^a Measured by GPC (eluent; DMF containing 0.01 M LiBr; polystyrene standards).

^b Measured in DMSO (**29a**, **30a**, **31a**, **30b**, and **30c**) or CHCl₃ (**29b**, **31b**, **29c**, and **31c**) at 30 °C.

^c Estimated from peak area ratio of the ¹H NMR spectra.

^d -: Not measured due to insufficient solubility.

Table 5-4に本章で用いたポリマーの溶解性を示す。

Table 5-4 Solubility of the polymers ^a

solvent	poly(benzimidazole)			N-alkylated polymer			polyrotaxane		
	29a	30a	31a	29b	30b	31b	29c	30c	31c
DMF	-	-	++	+	+	++	±	++	++
DMSO	+	+	++	+	-	++	+	-	++
NMP	+	+	++	+	+	++	+	+	++
acetone	-	-	-	±	±	±	-	-	±
chloroform	-	-	-	++	++	++	+	++	++
THF	-	-	-	±	±	±	-	-	±

^a Solubility (ca. 2 mg mL⁻¹): ++, soluble at room temperature, +, soluble at 80 °C, ±, partially soluble at 80 °C, -, insoluble

N-アルキル化ポリマー**29b**と**30b**はクロロホルム、テトラヒドロフラン、アセトン等の一般的な溶媒に可溶であるのに対し、**29a**及び**30a**はDMSOやNMPのような高極性溶媒のみに可溶であった。GPC測定により**29b**及び**30b**の分子量は各々 $M_n=46,700$, $25,400$ 、 $M_w=95,300$, $42,100$ であった。また、**29b**及び**30b**の固有粘度は各々0.38, 0.34 dL g⁻¹であり、N-アルキル化前の**29a**, **30a**と比べて高くなった。

5-3-1-2 ポリ(アルキレンベンズイミダゾール) (**31a**)と

Br(CH₂)₁₂O(C=O)CH₂CPh₃の反応

RuCl₂(PPh₃)₃触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの重合により合成したポリ(アルキレンベンズイミダゾール), {Im-(CH₂)₁₁O(CH₂)₁₁-/Im-(CH₂)₁₀}_n (0.91:0.09) (**31a**, Im=5,5'-ビベンズイミダゾール-2,2'-ジイル)を上記の方法によりポリアニオンとし、これとBr(CH₂)₁₂O(C=O)CH₂CPh₃を反応させることによりN-アルキル化ポリマー(**31b**)を取

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

率53%で得た(eq. 5-3)。

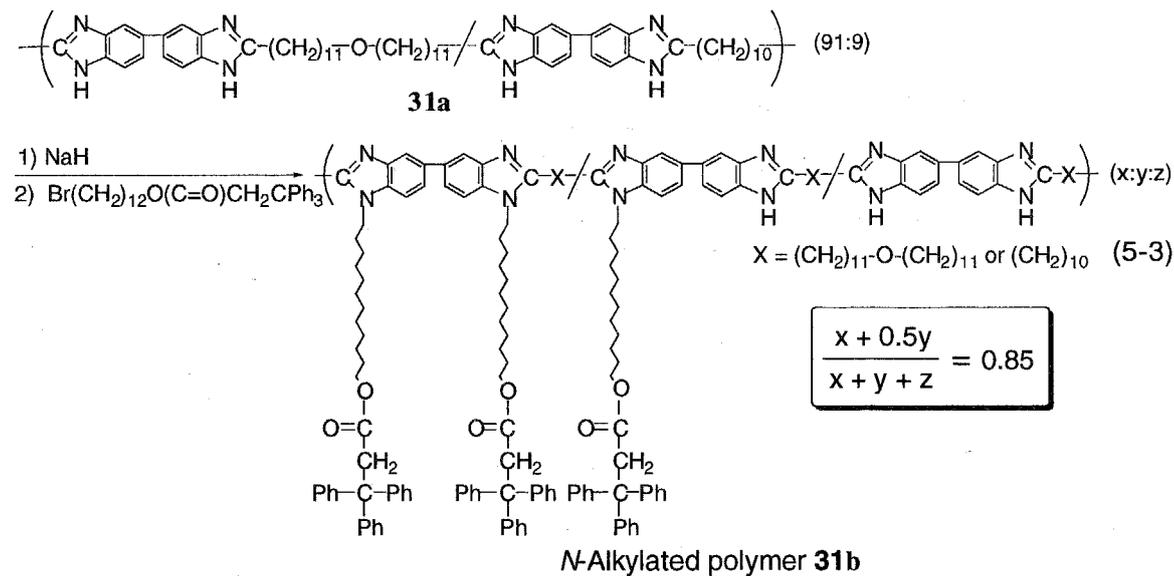


Figure 5-8に**31b**の¹H NMRスペクトルを示す。側鎖のNCH₂、CH₂OCO及びCH₂CPh₃に由来のシグナルがそれぞれ4.30, 3.76, 3.71 ppmに観測された。主鎖のイミダゾール環に結合したCH₂水素とエーテル酸素隣接のCH₂水素は各々2.86 ppmと3.63 ppmに観測され、この二つのシグナル位置は**31a**と比べて低磁場シフトしている。

31bは**29b**及び**30b**と同様のIRスペクトルを示した(Figure 5-6c)。

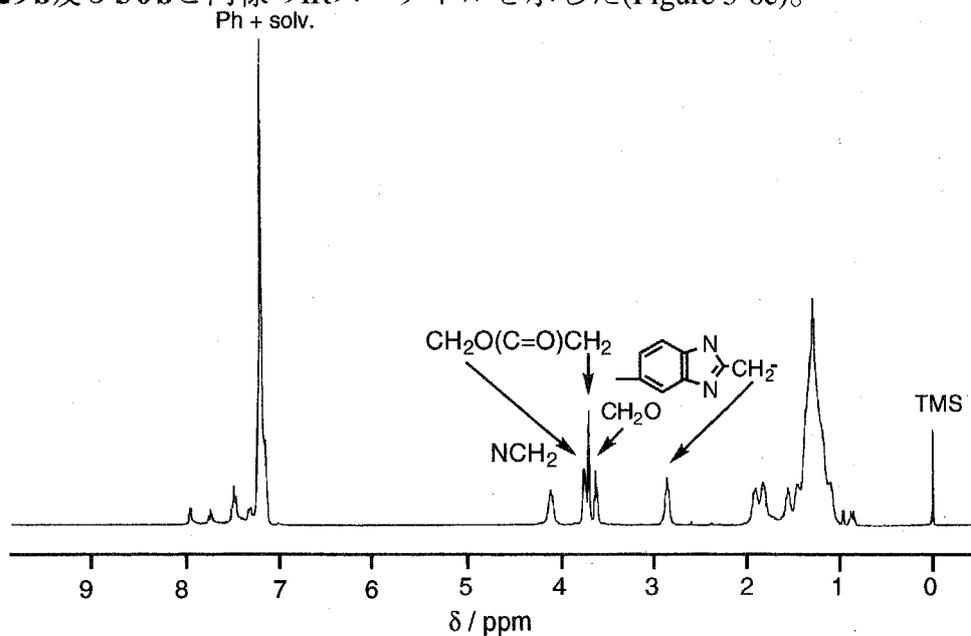


Figure 5-8 ¹H NMR (400 MHz) spectrum of **31b** in CDCl₃.

5-3-1-3 ポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール)とBr(CH₂)₁₂OHの反応
29aのポリアニオンを前述と同様の方法により合成し、これと1-ブロモ-12-ドデカ
 ノールとのN-アルキル化反応により茶色の粉末としてグラフトポリマー(**29d**)を
 収率76%で得た (eq. 5-4)。

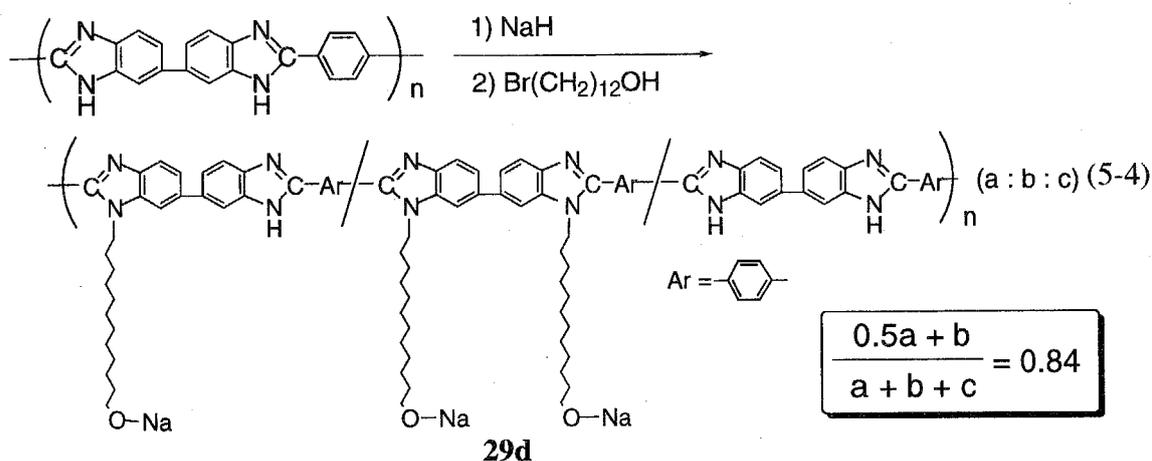


Figure 5-9に示す**29d**の¹H NMRスペクトルでは4.59 ppmと3.48 ppmにNCH₂及びCH₂ONaのCH₂水素由来するピークが観測された。また、OH由来のピークは観測されず、CH₂ONaのCH₂水素由来のピークはCH₂OH由来のピークよりも高磁場に観測されたことからグラフト鎖末端は反応途中でOH基からONa基へと変換されていることが明かとなった。芳香族水素は7.6-8.4 ppmの範囲に複雑なシグナルを示したが、これもポリマー**29b**と同様にN-アルキル化ベンズイミダゾールユニットに異性体が存在することに起因する。NCH₂由来のピークと芳香族水素由来のピークの積分比からNアルキル化率は84%であることがわかった。

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

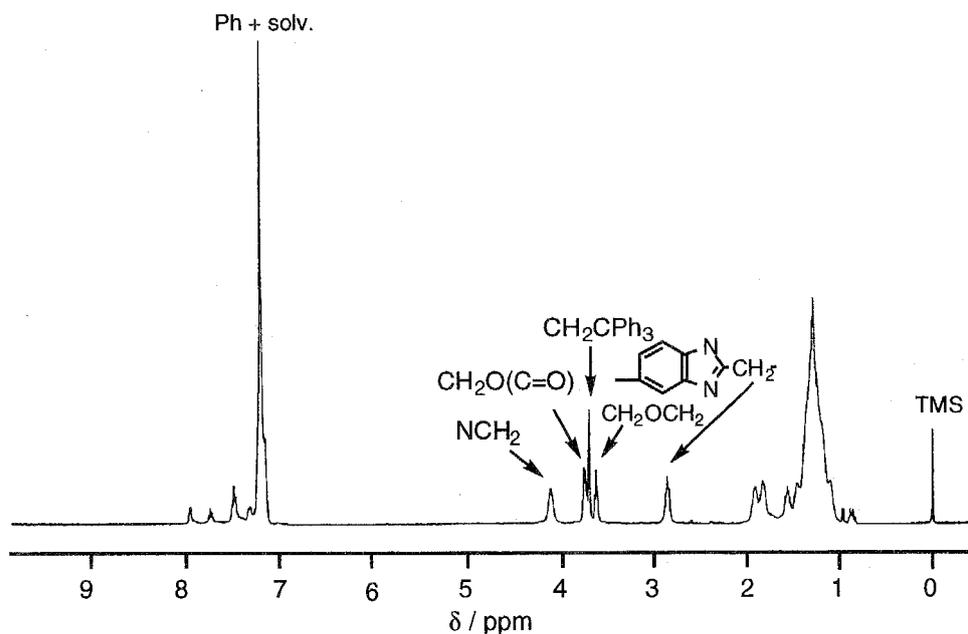


Figure 5-9 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **29d** in $\text{DMF-}d_7$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルでは NCH_2 及び CH_2ONa の CH_2 炭素は各々49.5 ppmと62.0 ppmに観測された。**29d**のIRスペクトルでは側鎖の $\nu(\text{C-H})$ が2852, 2926 cm^{-1} に観測された。**29a**のIRスペクトルでは3300 cm^{-1} に $\nu(\text{N-H})$ 由来の吸収がはっきりと観測されたが、**29d**では $\nu(\text{N-H})$ 及び $\nu(\text{O-H})$ 由来の吸収が観測されなかったことから、Nアルキル化及びOH基からONa基への変換反応が起こったことが示唆される。

Table 5-5にポリマーの溶解性を示す。**29a**は80 $^{\circ}\text{C}$ でDMSOとNMPに可溶であったのに対し、**29d**は側鎖の導入により室温でDMFに可溶となった。

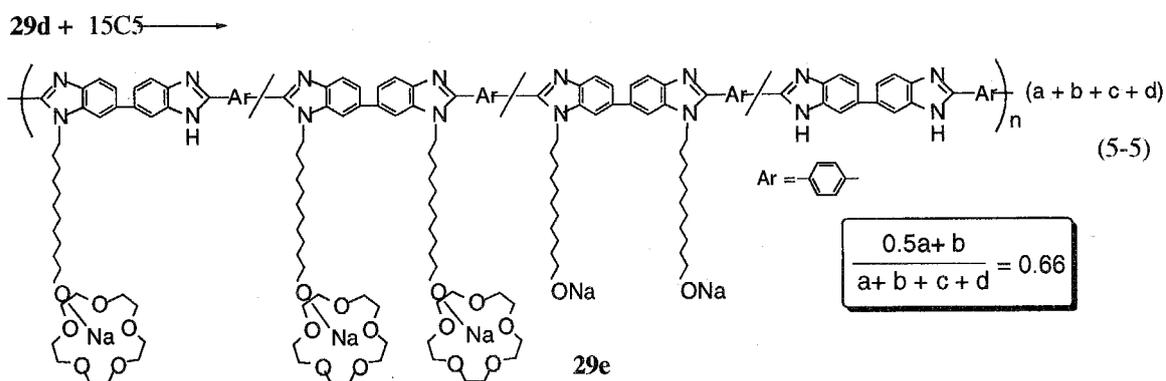
Table 5-5 Solubility of polymers **29a-29f**

	29a	29d	29e	29f
DMF	×	⊙	○	○
DMSO	○	×	○	○
NMP	○	×	○	○
CHCl_3	×	×	×	×
acetone	×	×	○	×

⊙: Soluble at room temperature
○: Soluble at 80 $^{\circ}\text{C}$
×: Insoluble

5-3-2 アルキル側鎖末端(ONa)へのクラウンエーテルの導入

29dと1,4,7,10,13-ペンタオキサシクロペンタデカン (15-クラウン-5)との反応を行ったところ、ONa部分への15-クラウン-5の包接が起こり茶色の粉末として鎖型のポリマー(**29e**)が収率81%で得られた(eq. 5-5)。

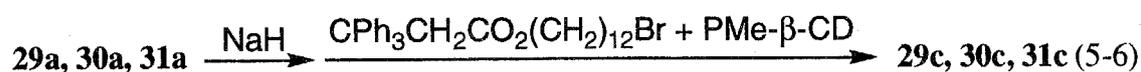


29eのIRスペクトルでは15-クラウン-5の $\nu(\text{C-O})$ 由来の吸収が 1117 cm^{-1} に観測された。また、**29e**の $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは15-クラウン-5の CH_2 水素由来のピークが 3.56 ppm に観測され、このピークと NCH_2 水素由来のピークとの積分比から15-クラウン-5の導入率はポリマー全体の66%であることがわかった。

5-3-3 側鎖型ポリロタキサンの合成

5-3-3-1 トリフェニルメチル基をブロック基とする側鎖型ポリロタキサン

本章ではNaHを用いたN-アルキル化により側鎖の導入を行うが、副反応を防ぐため β -CDの水酸基をメチル基で保護したPMe- β -CDをゲストとして用いた。PMe- β -CD存在下で**29a**, **30a**, **31a**から調製したポリアニオンと $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CPh}_3$ の反応により側鎖型ポリロタキサン(**29c**, **30c**, **31c**)をそれぞれ収率95, 45, 85%で得た(eq. 5-6)。



一方、OH基を保護していない β -CD存在下での反応は構造不明の生成物を与えた。**29c**、**30c**及び**31c**のIRスペクトルは 1040 cm^{-1} 付近に強いPMe- β -CDの $\nu(\text{C-O})$ 由来の吸収が観測された以外はN-アルキル化ポリマー**29b**、**30b**及び**31b**のものとほぼ同じであった。Figure 5-10に示す**29c**の $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいてPMe- β -CDの3つのメチル基に帰属されるシグナルが3.64, 3.60及び3.50 ppmに観測された。NCH₂, PMe- β -CD及びベンズイミダゾール環の積分比から**29c**と**30c**はunit A, unit B及びunit Cをそれぞれ23 : 6 : 71, 23 : 31 : 46の割合で含むことがわかった(Chart 5-3)。

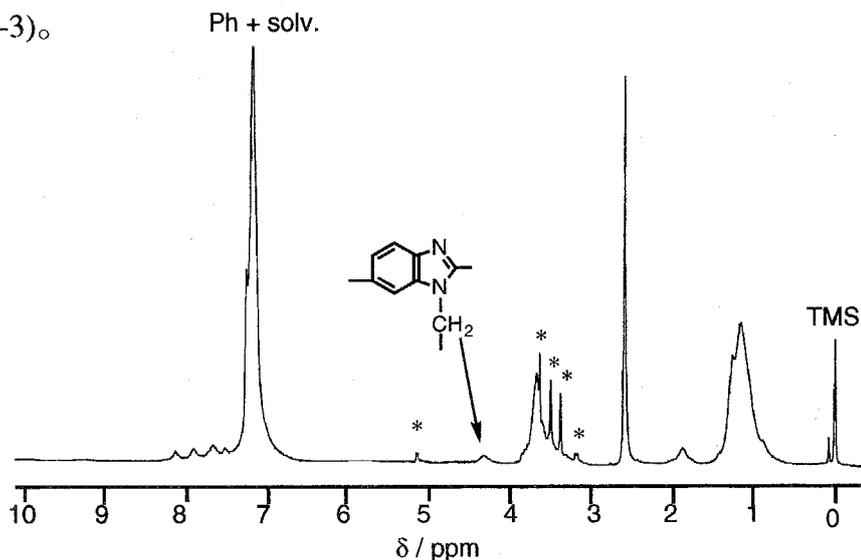


Figure 5-10 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz) spectrum of **29c** in CDCl_3
Peaks with asterisks are due to hydrogens of PMe- β -CD.

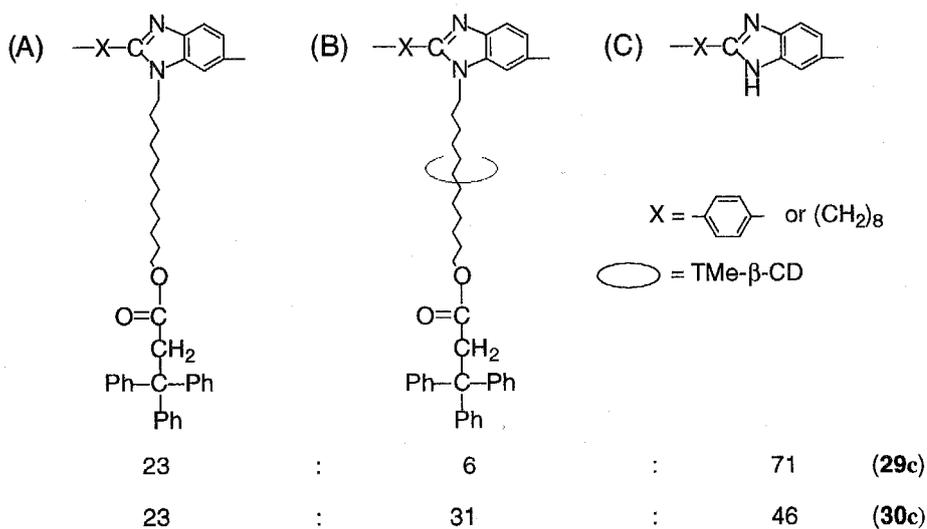


Chart 5-3

一方、**31c**の ^1H NMR測定により**31c**のN-アルキル化率は62%であり、全ての側鎖に二分子のPMe- β -CDが包接していることが明らかとなった(Chart 5-3)。側鎖の

(CH_2)₁₂O(C=O)CH₂の分子鎖長は約17 Åと見積られ¹¹、PMe- β -CDの空孔長の約2倍に相当する。**29c**、**30c**及び**31c**の ^1H NMRスペクトルのポリマー主鎖由来のシグナルとPMe- β -CDの積分比は数回の再沈殿精製後も変化しないことから、ポリロタキサン**29c**、**30c**、**31c**がN

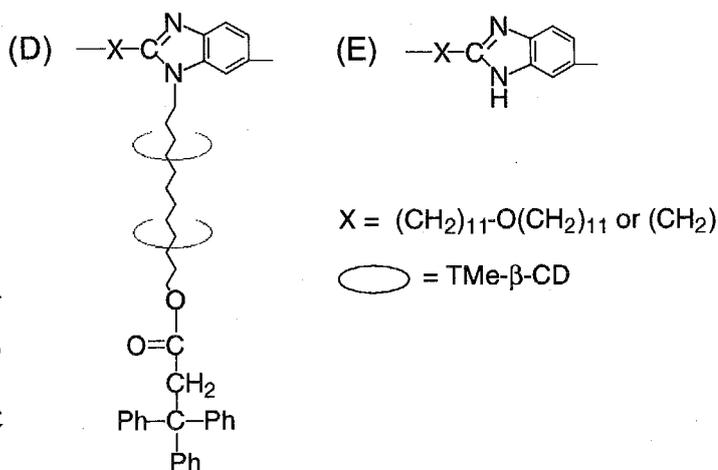


Chart 5-4

-アルキル化ポリマー**29b**、**30b**、**31b**とPMe- β -CDの混合物ではないことが示唆された。**31c**についてはさらに混合物ではないことを厳密に調べるためにGPC測定を行った。Figure 5-11に**31c**、**31b**とPMe- β -CDの物理的混合物及びPMe- β -CDのGPCの溶出曲線を示す。**31b**とPMe- β -CDの物理的混合物のGPC溶出曲線では**31b**とPMe- β -CDは各々独自の溶出ピークを示したが、**31c**では単一のピークを示していることから、**31c**が**31b**とPMe- β -CDの混合物ではないことが明らかとなった。

Table 5-1に示したように、**29c**、**30c**及び**31c**のN-アルキル化率及びPMe- β -CD含有率は主鎖のベンズイミダゾール環間距離に依存することがわかった。つまり、短い

-フェニレン基は嵩高い側鎖の導入を妨げるが、**31a**の長鎖の(CH_2)₁₁O(CH_2)₁₁は高いN-アルキル化率とPMe- β -CD含有率を有する**3c**の生成を可能にしている。

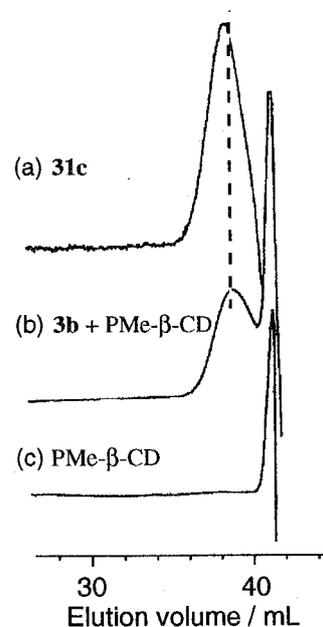
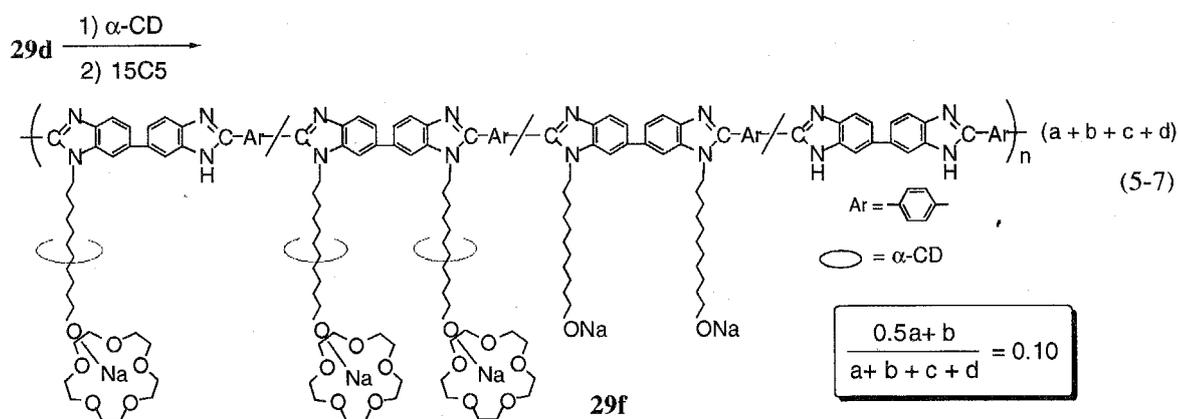


Figure 5-11 GPC traces of **31c**, mixture of **31b** and PMe- β -CD, and PMe- β -CD.

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサン合成

5—3—3—2 クラウンエーテルをブロック基とする側鎖型ポリロタキサン
グラフト鎖末端のONaへのブロック基となる15-クラウン-5の包接が起こることが
わかったので、側鎖型ポリロタキサンの合成を行った。合成はグラフトポリマー
29dの溶液に α -CDを加え15時間攪拌することにより側鎖に α -CDを包接させた後、
15-クラウン-5をONa部分に包接させることにより行い、収率95%で側鎖型ポリロ
タキサン(29f)を得た(eq. 5-7)。ロタキサンユニットの含有率は¹H NMRスペクト
ルの積分値からポリマー全体の10%であることがわかった。



ここで、29dと α -CDをDMF中で10分間攪拌した後、15-クラウン-5を導入したも
のではロタキサンユニットとモノマーユニットの組成比は3:97であった。これ
らの結果は α -CDの側鎖への包接は反応時間に依存するものの、ロタキサンユニッ
ト含有率は低いものとなった。この原因としては側鎖型ポリロタキサン29cの場
合と同様に、主鎖のベンズイミダゾール環間距離が短いため嵩高い α -CDの包接
を阻むことと、生成物の洗浄段階で15-クラウン-5がグラフト末端から解離してし
まい、PMe- β -CDが側鎖から抜け出てしまったことが考えられる。

5—4 光学的性質

29a, 29b, 29cはそれぞれ347, 324, 331 nmに π - π^* 遷移由来の最大吸収波長
(λ_{\max})を示した(Figure 5-12)。29b, 29cは29aに比べて側差を導入したことによ

り主鎖がねじれ、共平面性が低下したため λ_{\max} が短波長側にシフトした。さらに、**29b**は**29c**よりも側鎖の導入率が高いので**29c**よりも短い λ_{\max} を示した。

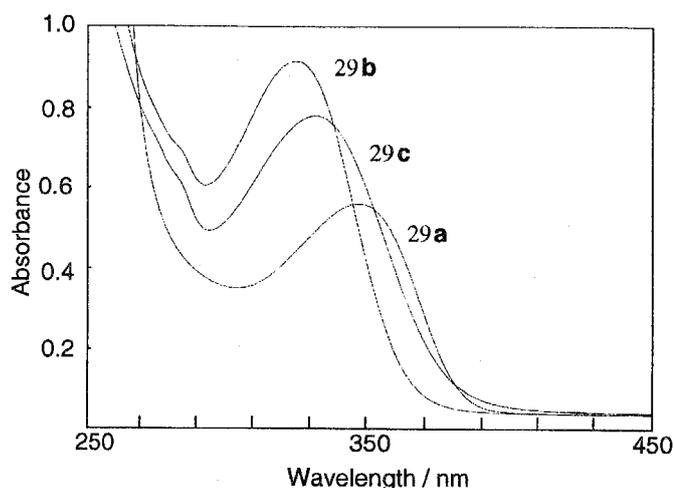


Figure 5-12 UV-vis. spectra of **29a**, **29b**, and **29c** in DMSO.

5-5 熱的性質

Figure 5-13に**30a**、**30b**及び**30c**のTG曲線を示す。**30a**及び**30c**は水和しており、140℃以下の範囲で12—15%の重量減少を示した。一方、**30b**はほとんど水和しておらず、360℃までの重量減少はわずかであった。**30a**はイミダゾール環NHと**30c**はMe- β -CDのOH基と水分子とが水素結合した状態で水和しているのに対し、**30b**はこ

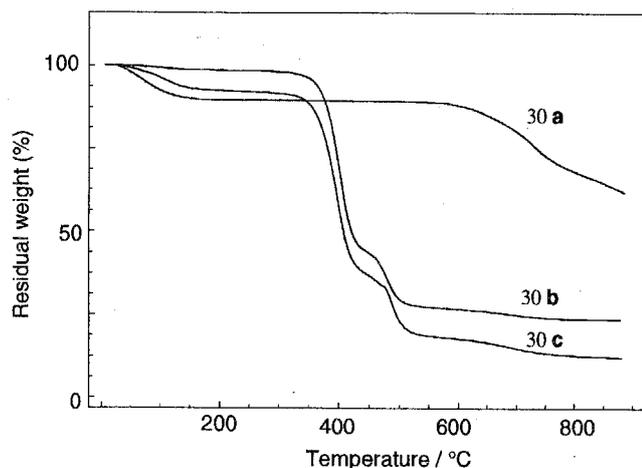


Figure 5-13 TG curves of **30a**, **30b**, and **30c** under N_2 with a temperature raising rate of $10^\circ C \text{ min}^{-1}$.

これらの官能基を有していないためほとんど水分子を含んでいないものと考えられる。**30a**は462℃から熱分解が開始したのに対し、**30b**及び**30c**はこれよりかなり低い温度から熱分解が起こった。この熱安定性の差は**30b**及び**30c**は側鎖の導入によりポリマー主鎖がねじれた結果、剛直性が低下したことと熱分解が側鎖の分解から始まることに起因すると考えられる。

また、**31c**のDSC曲線では吸熱ピークは全く見られなかったが、**31b**とPMe- β -CDの物理的混合物ではPMe- β -CDの融点に由来する吸熱ピークがはっきりと観測された。

Figure 5-14に**29a**、**29d**及び**29f**のTGA曲線を示す。**29a**は70から200℃付近までの水和水の脱離による重量減少を示し、600℃付近からポリマーの熱分解が始まった。これに対し、**29d**及び**29f**は側鎖の導入により熱安定性が低下し、各々350、300℃付近からポリマー鎖の熱分解

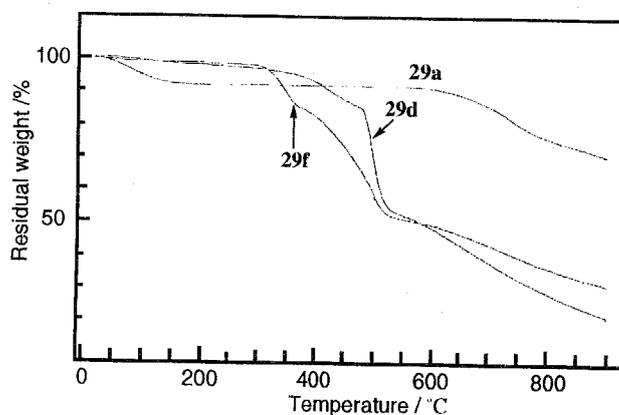


Figure 5-14 TGA curves of **29a**, **29d**, and **29f**

による重量減少が観測された。**29f**の熱分解開始温度が**29d**よりも低い原因は**29f**中の α -CDの熱分解が300℃付近から始まることによる。

Figure 5-15に**29e**、**29f**及び**29e**と α -CDの物理的混合物のDSC曲線を示す。ポリロタキサン**29f**のDSC曲線はCDフリーのモデルポリマー**29e**と α -CDの混合物のDSC曲線とは大きく異なることから、**29f**が**29e**と未包接の α -CDの混合物ではないことがわかった。また、**29e**と**29f**のガラス転移温度は共に69℃であり、側鎖のロタキサンはポリマー主鎖のコンホメーションに影響を及ぼさないことがわかった。

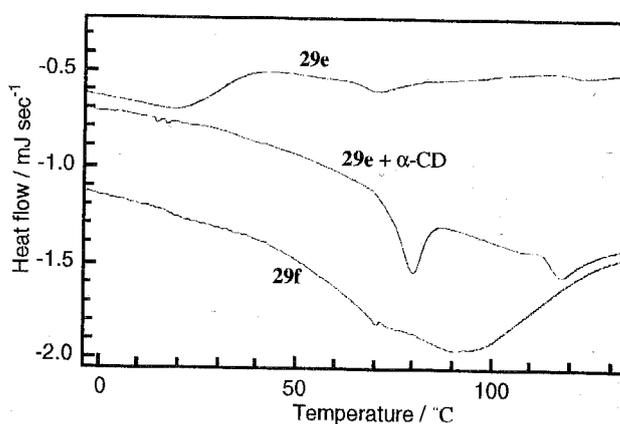


Figure 5-15 DSC traces of **29e**, **29f**, and a physical mixture of **29e** and α -CD.

5-6 実験

ポリロタキサン**23a**の合成

窒素置換したシュレンク管にRuCl₂(PPh₃)₃ (0.10 g, 0.10 mmol)をはかり取りNMP (10 mL)を加えて約5分間攪拌した後、3,3'-ジアミノベンジジン (0.65 g, 3.0 mmol)と1,12-ドデカンジオール (1.82 g, 9.0 mmol)及び α -CD (1.46 g, 1.5 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下200 °Cで10時間攪拌した。反応溶液をアセトン(約500 mL)中に少しずつ加えて沈殿物を生成させた。これをろ取後、水(約200 mL)で洗浄し、真空乾燥することにより薄茶色の粉末として**23a**を得た(2.02 g, 90% : 3,3'-ジアミノベンジジンを基準)。

IR (KBr, cm⁻¹): 2924 (s), 2852 (s), 1628 (w), 1534 (m), 1452 (s), 1416 (m), 1281 (m), 1151 (m), 1080 (m), 1034 (s), 806 (m).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 1.2 and 1.7 (br, CH₂), 2.8 (br, CH₂, adjacent to the imidazole ring), 3.4 (br, CH₂, adjacent to the O atom and H⁶ of α -CD), 3.6 (br, H³, H⁷, and H⁸ of α -CD), 3.7 (br, H⁴ of α -CD), 4.5 (s, H⁹ of α -CD), 4.8 (s, H¹ of α -CD), 5.6 (s, H⁵ of α -CD), 5.7 (s, H² of α -CD), 7.4, 7.5, and 7.7 (aromatic hydrogens), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz in DMSO-*d*₆): δ 155.7 (imidazole ring), 139.1, 138.1, 135.0, 120.7, 114.5, 112.0, 102.1 (β -CD), 81.7 (β -CD), 73.2 (β -CD), 72.5 (β -CD), 72.2 (β -CD), 60.1 (CH₂-O), 59.9 (β -CD), 32.5, 29.2, 29.0, 28.9, 28.7, 28.6, 28.5, 27.5.

Anal. Calcd for C_{39.8}H_{58.3}N₄O_{4.15} · 2H₂O: C, 68.8%; H, 9.0%; N, 8.1%, O, 15.1%.

Found: C, 67.9%; H, 8.6%; N, 8.3%; O, 15.5%.

ポリロタキサン**23b-23d**の合成

ポリロタキサン**23b-23d**の合成は**23a**の合成と同様の操作により行った。以下に**23b-23d**のデータを示す。

Data of **23b**:

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

IR (KBr, cm^{-1}): 2924 (s), 2852 (s), 1628 (w), 1534 (m), 1452 (s), 1416 (m), 1281 (m), 1151 (m), 1080 (m), 1034 (s), 806 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.2 and 1.8 (br, CH_2), 2.8 (br, CH_2 , adjacent to the imidazole ring), 3.3 (s, H^6 of α -CD), 3.4 (t, CH_2 , adjacent to the O atom, $J = 9$ Hz), 3.6 (br, H^3 , H^7 , and H^8 of α -CD), 3.8 (s, H^4 of α -CD), 4.5 (s, H^9 of α -CD), 4.8 (s, H^1 of α -CD), 5.47 (s, H^5 of α -CD), 5.55 (s, H^2 of α -CD), 7.4 and 7.5 (ABq, aromatic hydrogens, $J = 7$ and 40. Hz), 7.7 (s, aromatic hydrogen), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

Anal. Calcd for $\text{C}_{33.3}\text{H}_{49.8}\text{N}_4\text{O}_{4.2} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C, 66.6%; H, 8.9%; N, 9.3%, O, 6.7%.

Found: C, 66.3%; H, 8.4%; N, 8.8%.

Data of **23c**:

IR (KBr, cm^{-1}): 2924 (s), 2852 (s), 1628 (w), 1534 (m), 1452 (s), 1416 (m), 1281 (m), 1151 (m), 1080 (m), 1034 (s), 806 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.2 and 1.8 (br, CH_2), 2.8 (br, CH_2 , adjacent to the imidazole ring), 3.3 (s, H^6 of α -CD), 3.4 (t, CH_2 , adjacent to the O atom, $J = 8.8$ Hz), 3.6 (br, H^3 , H^7 , and H^8 of α -CD), 3.8 (s, H^4 of α -CD), 4.5 (s, H^9 of α -CD), 4.8 (s, H^1 of α -CD), 5.47 (s, H^5 of α -CD), 5.55 (s, H^2 of α -CD), 6.5, 6.7, and 6.8 (aromatic hydrogens of terminal group), 7.4 and 7.5 (ABq, aromatic hydrogens, $J = 7.6$ and 40.3 Hz), 7.7 (s, aromatic hydrogen), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

Anal. Calcd for $\text{C}_{39.6}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 72.7%; H, 8.9%; N, 12.6%. Found: C, 72.1%; H, 8.4%; N, 5.6%.

Data of **23d**:

IR (KBr, cm^{-1}): 2924 (s), 2852 (s), 1628 (w), 1534 (m), 1452 (s), 1416 (m), 1281 (m), 1151 (m), 1080 (m), 1034 (s), 806 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.2 and 1.7 (br, CH_2), 2.8 (br, CH_2 , adjacent to the imidazole ring), 3.4 (br, CH_2 , adjacent to the O atom and H^6 of α -CD), 3.6 (br, H^3 , H^7 , and H^8 of α -CD), 3.7 (br, H^4 of α -CD), 4.4 (s, H^9 of α -CD), 4.8 (s, H^1 of α -CD), 5.6 (s, H^5 of α -CD), 5.7 (s, H^2 of α -CD), 7.4, 7.5, and 7.7 (aromatic hydrogens), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 155.7 (imidazole ring), 139.1, 138.1, 135.0, 120.7, 114.5, 112.0, 102.1 (β -CD), 81.7 (β -CD), 73.2 (β -CD), 72.5 (β -CD), 72.2 (β -CD), 60.1 (β -CD), 59.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 32.5, 29.2, 29.0, 28.9, 28.7, 28.6, 28.5, 27.5.

Anal. Calcd for $\text{C}_{39.8}\text{H}_{58.3}\text{N}_4\text{O}_{4.15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 68.8%; H, 9.0%; N, 8.1%, O, 15.1%.

Found: C, 67.9%; H, 8.6%; N, 8.3%; O, 15.5%.

NMRデータに用いた略号を記したCDの構造をChart 5-5に示す。

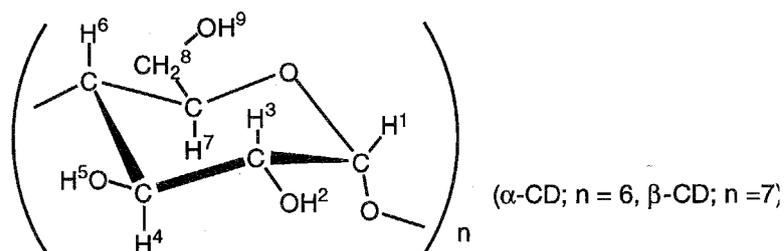


Chart 5-5

Data of 24:

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.24 and 1.76 (br, CH_2), 2.81 (br, CH_2 , adjacent to the imidazole ring), 3.42 (br, CH_2 , adjacent to the O atom and H^6 of α -CD), 3.66 (br, H^3 , H^7 , and H^8 of α -CD), 3.78 (br, H^4 of α -CD), 3.83 (br, NCH_2), 4.53 (s, H^9 of α -CD), 4.82 (s, H^1 of α -CD), 5.51 (s, H^5 of α -CD), 5.60 (s, H^2 of α -CD), 7.40, 7.50, and 7.68 (aromatic hydrogens), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

Anal. Found: C, 65.6%; H, 8.1%; N, 7.4%.

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

Data of 25:

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.25 and 1.76 (br, CH_2), 2.81 (br, CH_2 , adjacent to the imidazole ring), 3.32-3.41 (br, CH_2 , adjacent to the O atom and H^6 of α -CD), 3.61-3.66 (br, H^3 , H^7 , and H^8 of α -CD), 3.78 (br, H^4 of α -CD), 3.82 (br, NCH_2), 4.51 (s, H^9 of α -CD), 4.82 (s, H^1 of α -CD), 5.49 (s, H^5 of α -CD), 5.60 (s, H^2 of α -CD), 7.42, 7.50, and 7.68 (aromatic hydrogens), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

Anal. Found: C, 61.1%; H, 8.2%; N, 6.7%.

Data of 26:

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.30 and 1.78 (br, CH_2), 2.82 (br, CH_2 , adjacent to the imidazole ring), 3.37-3.40 (br, CH_2 , adjacent to the O atom and H^6 of α -CD), 3.67-3.80 (br, H^3 , H^7 , and H^8 of α -CD), 3.82 (br, H^4 of α -CD), 3.96 (br, NCH_2), 4.54 (s, H^9 of α -CD), 4.84 (s, H^1 of α -CD), 5.52 (s, H^5 of α -CD), 5.64 (s, H^2 of α -CD), 7.43, 7.51, and 7.69 (aromatic hydrogens), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

Anal. Found: C, 63.1%; H, 7.5%; N, 7.7%.

Data of 27:

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.34 and 1.78 (br, CH_2), 2.82 (br, CH_2 , adjacent to the imidazole ring), 3.37-3.41 (br, CH_2 , adjacent to the O atom and H^6 of α -CD), 3.61-3.76 (br, H^3 , H^7 , and H^8 of α -CD), 3.81 (br, H^4 of α -CD), 3.83 and 4.39 (br, NCH_2), 4.52 (s, H^9 of α -CD), 4.82 (s, H^1 of α -CD), 5.49 (s, H^5 of α -CD), 5.62 (s, H^2 of α -CD), 7.43, 7.51, and 7.69 (aromatic hydrogens), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

Anal. Found: C, 63.4%; H, 6.7%; N, 10.3%.

Data of 28:

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 1.34 and 1.78 (br, CH_2), 2.82 (br, CH_2 , adjacent to

the imidazole ring), 3.37-3.41 (br, CH₂, adjacent to the O atom and H⁶ of α-CD), 3.61-3.76 (br, H³, H⁷, and H⁸ of α-CD), 3.81 (br, H⁴ of α-CD), 3.83 and 4.39 (br, NCH₂), 4.52 (s, H⁹ of α-CD), 4.82 (s, H¹ of α-CD), 5.49 (s, H⁵ of α-CD), 5.62 (s, H² of α-CD), 7.43, 7.51, and 7.69 (aromatic hydrogens), 12.2 (br, NH of imidazole ring).

Anal. Found: C, 66.0%; H, 6.8%; N, 12.3%.

Br(CH₂)₁₂O(C=O)CH₂CPh₃の合成

窒素ガス気流下でPh₃CCH₂(C=O)OH (5.0 g, 17 mmol)をSOCl₂ (54 mL)中で4時間還流した後、SOCl₂を留去した。生成物を酢酸エチル/ヘキサン(v/v = 1/1)から再結晶することにより無色の結晶としてPh₃CCH₂(C=O)Clを得た(2.4 g, 45%)。Mp: 109-110 °C。

Ph₃CCH₂(C=O)Cl (0.96 g, 3.0 mmol)とピリジン (0.28 mL)をTHF (3 mL)に溶解し、室温で2分間攪拌した後、HO(CH₂)₁₂Br (0.80 g, 3.0 mmol)のTHF (5 mL)溶液を0 °Cで滴下した。この反応溶液を室温で15時間攪拌した後、生成したピリジニウム塩をろ別した。溶媒を留去して生成した薄茶色の粘状物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル, 展開溶媒: クロロホルム)により精製しBrCH^c₂CH^d₂(CH₂)₉CH^a₂O(C=O)CH^b₂CPh₃を得た(1.3 g, 79%)。

¹H NMR (400 MHz in CDCl₃): δ 3.76 (t, H^a, J = 6 Hz), 3.71 (s, H^b), 3.4 (t, H^c, J = 7 Hz), 1.8 (m, H^d), 1.1-1.4 (m, (CH₂)₉).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz in CDCl₃): δ 171.0 (C=O), 146.6, 129.2, 127.7, 126.1 (C₆H₅), 64.4 (CH₂O), 55.7 (CPh₃), 46.5 (CH₂-C=O), 34.0 (CH₂Br), 32.8 (CH₂CH₂Br), 29.5, 29.4, 29.1, 28.7, 28.3, 28.1, 25.8 ((CH₂)₉).

Anal. Calcd for C₃₃H₄₁BrO₂: C, 72.1%; H, 7.5%; Br, 14.5%. Found: C, 72.0%; H, 7.5%; Br, 14.5%.

Nアルキル化ポリベンズイミダゾール**29b**の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (32 mg, 1.3 mmol)とDMSO (3 mL)を加え40 °Cで30分、75 °Cで1時間攪拌した後、ポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール) (**29a**) (94 mg, 0.30 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。このとき溶液はポリアニオンの生成に伴い赤色に変化した。続けて、Br(CH₂)₁₂O(C=O)CH₂CPh₃ (0.49 g, 0.90 mmol)を加えて、30 °Cで24時間攪拌した。DMSOを70 °Cで留去後、メタノールで洗浄し、さらに再沈殿することにより薄茶色の粉末としてNアルキル化ポリベンズイミダゾール (**29b**)を得た(0.23 g, 66%)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3056 (w), 2924 (m), 2852 (m), 1733 (s), 1445 (s), 1145 (s), 698 (s).

¹H NMR (400 MHz in CDCl₃): δ 8.1, 7.9, 7.7, and 7.5 (aromatic hydrogens of benzimidazole ring), 7.2 (C₆H₅ and C₆H₄), 4.3 (CH₂N), 3.73 (CH₂-O(C=O)), 3.72 (C(=O)-CH₂-CPh₃), 2.6, 1.9, and 1.2 ((CH₂)₁₀).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz in CDCl₃): δ 171.0 (C=O), 153.4 (C=N), 146.5, 143.8, 142.5, 136.9, 136.3, 134.9, 134.4, 130.2, 129.2, 127.7, 126.1 (aromatic carbons), 64.4 (CH₂O), 55.7 (CPh₃), 46.4 (CH₂-C=O), 32.8 (CH₂N), 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.1, 28.3, 26.8, 25.8 ((CH₂)₉).

Anal. Calcd for (C₈₀H₉₂N₄O₄)_{0.91}(C₂₀H₁₀N₄)_{0.09}•0.5H₂O: C, 80.6%; H, 7.9%; N, 5.0%.
Found: C, 80.3%; H, 7.5%; N, 4.4%.

Nアルキル化ポリベンズイミダゾール**30b**の合成

30bも**29b**の合成と同様の方法により合成した。

Data of **30b**:

IR (KBr, cm⁻¹): 3054 (w), 2922 (m), 2852 (m), 1730 (s), 1446 (s), 1146 (s), 698 (s).

¹H NMR (400 MHz in CDCl₃): δ 8.0, 7.8, 7.5, and 7.4 (aromatic hydrogens of benzimidazole ring), 7.2 (C₆H₅), 4.1 (CH₂N), 3.76 (CH₂-O(C=O)), 3.74 (C(=O)-CH₂-CPh₃), 2.8 (CH₂ bonded to imidazole carbon), and 1.2-1.6 ((CH₂)₈ of main

chain and $(\text{CH}_2)_{10}$ of side chain).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in CDCl_3): δ 170.9 (C=O), 155.5 (C=N), 146.5, 143.3, 136.6, 136.5, 136.3, 134.3, 134.3, 129.4, 129.2, 127.7, 126.1 (aromatic carbons), 64.4 (CH_2O), 55.7 (CPh_3), 46.4 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$), 32.8 (CH_2N), 30.1, 30.0, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 28.2, 27.8, 27.6, 25.8 ($(\text{CH}_2)_8$ of main chain and $(\text{CH}_2)_9$ of side chain).

31bの合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (30 mg, 1.3 mmol)とDMSO (4 mL)を加え40 °Cで30分、75 °Cで1時間攪拌した後、ポリ(アルキレンベンズイミダゾール) (31a) (160 mg, 0.29 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。続けて、 $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C=O})\text{CH}_2\text{CPh}_3$ (0.61 g, 1.1 mmol)を加えて、30 °Cで24時間攪拌した。DMSOを70 °Cで留去後、メタノールと水の順で洗浄し、さらにヘキサンから再沈殿することにより黒色の粉末としてNアルキル化ポリベンズイミダゾール (31b)を得た(0.23 g, 53%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3028 (w), 2850 (m), 1948 (m), 1711 (s), 1595 (m), 1145 (s), 696 (s).

^1H NMR (400 MHz in CDCl_3): δ 8.0, 7.8, 7.5, and 7.4 (aromatic hydrogens of benzimidazole ring), 7.2 (C_6H_5), 4.2 (CH_2N), 3.76 ($\text{CH}_2\text{-O}(\text{C=O})$), 3.71 ($\text{C(=O)-CH}_2\text{-CPh}_3$), 3.64 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$), 2.82 (CH_2 bonded to imidazole carbon), 1.9 and 1.3 ($(\text{CH}_2)_9$ group of main chain and $(\text{CH}_2)_{10}$ of side chain).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in CDCl_3): δ 171.0 (C=O), 155.8 (C=N), 146.6, 143.8, 142.5, 136.6, 135.7, 129.5, 129.2, 127.7, 126.2, 122.0, 119.2 (aromatic carbons), 64.5 ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C=O})$), 55.8 (CPh_3), 46.6 (CH_2CPh_3), 35.0 (CH_2N), 32.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 30.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 28.3, 27.9, 27.0, 25.8 ($(\text{CH}_2)_{11}$ of main chain and $(\text{CH}_2)_9$ of side chain).

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

ポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール)ロタキサン (**29c**)の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (31 mg, 1.3 mmol)とDMSO (4 mL)を加え40 °Cで30分、75 °Cで1時間攪拌した後、ポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール) (**29a**) (92 mg, 0.30 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。続けて、パーメチル-β-シクロデキストリン(PMe-β-CD) (0.86 g, 0.60 mmol)とBr(CH₂)₁₂O(C=O)CH₂CPh₃ (0.61 g, 1.1 mmol)を加えて、30 °Cで22時間攪拌した。生成した沈殿物をろ取後、メタノールで洗浄し、さらにメタノールから再沈殿することにより薄茶色の粉末としてポリロタキサン (**29c**)を得た(0.20 g, 95%)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3056 (w), 2924 (m), 2852 (m), 1733 (s), 1445 (s), 1145 (s), 1040 (s), 698 (s).

¹H NMR (400 MHz in CDCl₃): δ 8.1, 7.9, 7.6, and 7.5 (aromatic hydrogens of benzimidazole ring), 7.2 (C₆H₅), 5.1 (PMe-β-CD), 4.3 (CH₂N), 3.7 (CH₂-O(C=O) and C(=O)-CH₂-CPh₃), 3.64, 3.60, 3.50 (CH₃ of PMe-β-CD), 3.2 (PMe-β-CD), 2.6, 1.9, and 1.2 ((CH₂)₁₀).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz in CDCl₃): δ 171.0 (C=O), 146.5, 129.1, 127.7, 126.1 (aromatic carbons), 98.9, 82.0, 81.8, 80.3, 71.4, 70.9, 61.4, 58.9 (PMe-β-CD), 64.4 (CH₂-O), 55.7 (CPh₃), 46.4 (CH₂CPh₃), 29.9, 29.6, 29.4, 29.1, 29.0, 28.2, 26.8, 25.8, 25.7 ((CH₂)₁₁).

Anal. Calcd for (C₂₀₆H₃₁₆N₄O₆₀)_{0.06}(C₈₀H₉₂N₄O₄)_{0.23}(C₂₀H₁₀N₄)_{0.71}•0.5H₂O: C, 74.5%; H, 6.7%; N, 7.7%. Found: C, 74.6%; H, 7.2%; N, 5.2%.

ポリ(オクタメチレンベンズイミダゾール)ロタキサン (**30c**)の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (32 mg, 1.3 mmol)とDMSO (4 mL)を加え40 °Cで30分、75 °Cで1時間攪拌した後、ポリ(オクタメチレンベンズイミダゾール) (**30a**) (0.11 g, 0.31 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。続けて、PMe-β-CD (0.86 g, 0.60 mmol)とBr(CH₂)₁₂O(C=O)CH₂CPh₃ (0.49 g, 0.90 mmol)を加えて、30 °C

で24時間攪拌した。溶媒を70℃で留去後、メタノールと水で洗浄し、不溶部を真空乾燥することにより薄茶色の粉末としてポリロタキサン (**30c**)を得た(0.20 g, 45%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3056 (w), 2924 (s), 2850 (m), 1717 (s), 1447 (s), 1145 (s), 1037 (s), 698 (s).

^1H NMR (400 MHz in CDCl_3): δ 8.0, 7.8, 7.7, and 7.3 (aromatic hydrogens of benzimidazole ring), 7.2 (C_6H_5), 5.1 (PMe- β -CD), 4.1 (CH_2N), 3.7 ($\text{CH}_2\text{-O(C=O)}$) and $\text{C(=O)-CH}_2\text{-CPh}_3$), 3.8 and 3.75 (PMe- β -CD), 3.6, 3.5, 3.4 (CH_3 of PMe- β -CD), 3.2 (PMe- β -CD), 2.8 (CH_2 bonded to imidazole carbon), 1.0-1.5 ($(\text{CH}_2)_6$ of main chain and $(\text{CH}_2)_{10}$ of side chain).

ポリ(アルキレンベンズイミダゾール)ロタキサン (**31c**)の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (16 mg, 0.67 mmol)とDMSO (4 mL)を加え40℃で30分、75℃で1時間攪拌した後、ポリ(アルキレンベンズイミダゾール) (**31a**) (83 mg, 0.15 mmol)を加え40℃で24時間攪拌した。続けて、PMe- β -CD (0.33 g, 0.60 mmol)と $\text{Br(CH}_2)_{12}\text{O(C=O)CH}_2\text{CPh}_3$ (0.86 g, 0.60 mmol)を加えて、30℃で24時間攪拌した。溶媒の半分を70℃で留去後、水中(約40 mL)に投入し沈殿物を生成させ、これをメタノールで洗浄し、さらに水から再沈殿することによりポリロタキサン (**31c**)を得た(0.71 g, 85%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3050 (w), 2928 (s), 2852 (m), 1734 (m), 1448 (s), 1143 (s), 1108 (s), 1073, (s), 1037 (s), 971 (s), 700 (s), 556 (m).

^1H NMR (400 MHz in CDCl_3): δ 8.0, 7.8, 7.5, and 7.3 (aromatic hydrogens of benzimidazole ring), 7.2 (C_6H_5), 5.1 (PMe- β -CD), 4.1 (CH_2N), 3.8, 3.72 and 3.2 (PMe- β -CD), 3.7 ($\text{CH}_2\text{-O(C=O)}$) and $\text{C(=O)-CH}_2\text{-CPh}_3$), 3.64, 3.60, 3.50 (CH_3 of PMe- β -CD), 2.9 (CH_2 bonded to imidazole carbon), 1.9 and 1.3 ($(\text{CH}_2)_{10}$ of side chain, $(\text{CH}_2)_8$ and $(\text{CH}_2)_9$ of main chain).

第5章 ポリベンズイミダゾールを軸成分とする
ポリロタキサンの合成

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in CDCl_3): δ 170.7 (C=O), 146.3, 128.9, 127.4, 125.8 (aromatic carbons), 98.6, 81.8, 81.5, 71.1, 70.9, 62.3, 58.6, 58.2 (PMe- β -CD), 64.1 ($\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), 63.2 ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ of main chain), 55.4 (CPh_3), 46.2 (CH_2CPh_3), 33.5 (CH_2N), 32.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 29.1, 29.6, 29.1, 29.0, 28.8, 28.5, 28.0, 27.8, 26.5, 25.5 ($(\text{CH}_2)_{10}$ of main chain and $(\text{CH}_2)_9$ of side chain).

Nアルキル化ポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール) (**29d**)の合成

窒素ガス置換したシュレンク管にNaH (95 mg, 4.0 mmol)とDMSO (5 mL)を加え40 °Cで30分、75 °Cで1時間攪拌した後、ポリ(*p*-フェニレンベンズイミダゾール) (**29a**) (0.31 g, 1.0 mmol)を加え40 °Cで24時間攪拌した。続けて、 $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ (0.67 g, 2.5 mmol)を加えて、30 °Cで19時間攪拌した。生成した赤色の固体をDMFに溶解し、メタノール(約50 mL)で2回再沈殿することにより薄茶色の粉末としてNアルキル化ポリベンズイミダゾール (**29d**)を得た(0.50 g, 76%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 2926 (m), 2852 (m), 1652 (w), 1460 (m), 1143 (s), 1052 (m), 798 (m), 698 (w).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMF-}d_7$): δ 8.4-7.6 (aromatic hydrogens), 4.59 (CH_2N), 3.48 (CH_2ONa), 1.85, 1.42, and 1.20 ($(\text{CH}_2)_{10}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMF-}d_7$): δ 153.8 (C=N), 114.7, 143.3, 137.6, 137.5, 137.4, 136.9, 136.3, 132.4, 131.0, 130.8, 130.0, 123.3, 122.7, 120.3, 111.8, 110.1 (aromatic carbons), 62.0 (CH_2ONa), 49.5 (CH_2N), 41.2, 33.7, 29.5, 26.6 ($(\text{CH}_2)_{10}$).

Anal. Calcd for $(\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_2)_{0.84}(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4)_{0.16}$: C, 73.7%; H, 7.8%; N, 8.6%.

Found: C, 74.6%; H, 8.7%; N, 8.1%.

29eの合成

29d (66 mg, 0.10 mmol)をDMF (5 mL)に溶解させ、室温で30分間攪拌した。これに15-クラウン-5 (60 μL , 0.25 mmol)を加え、室温で24時間攪拌した。溶媒を留去後、

後、NaCl水溶液で洗浄し、不溶部を真空乾燥することにより**29e**を得た(81 mg, 81%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 2922 (s), 2850 (m), 1635 (w), 1457 (m), 1354 (w), 1117 (s), 943 (w), 854 (w), 805 (m), 709 (w).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 8.2-7.6 (m, aromatic hydrogens), 4.45 (CH_2N), 3.56 (s, CH_2 of 15C5 and CH_2ONa), 3.05 ($\text{CH}_2\text{ONa}(15\text{C}5)$), 1.78, 1.38, and 1.15 ($(\text{CH}_2)_{10}$).

Anal. Calcd for $(\text{C}_{68}\text{H}_{98}\text{N}_4\text{O}_{12})_{0.66}(\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_2)_{0.18}(\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4)_{0.16}$: C, 68.3%; H, 8.7%; N, 5.7%. Found: C, 69.8%; H, 8.6%; N, 6.5%.

ポリロタキサン**29f**の合成

29d (66 mg, 0.10 mmol)をDMF (3 mL)に溶解させ、室温で30分間攪拌した。これに α -CD (0.25 g, 0.25 mmol)を加え、室温で24時間攪拌した後、15-クラウン-5 (60 μL , 0.25 mmol)を加え、室温で20時間攪拌した。溶媒を留去後、NaCl水溶液で洗浄し、不溶部を真空乾燥することにより**29e**を得た(66 mg, 95%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 2922 (s), 2850 (m), 1616 (w), 1459 (s), 1318 (w), 1151 (w), 1034 (m), 854 (w), 799 (m), 707 (w).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 8.2-7.6 (m, aromatic hydrogens), 4.45 (CH_2N), 3.56 (s, CH_2 of 15C5 and CH_2ONa), 3.05 ($\text{CH}_2\text{ONa}(15\text{C}5)$), 1.78, 1.38, and 1.15 ($(\text{CH}_2)_{10}$).

References

1. (a) A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules*, **23**, 2823 (1990). (b) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992). (c) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **26**, 5698 (1993). (d) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **346**, 516 (1993). (e) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **370**, 126 (1994). (f) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **27**, 4538 (1994).
2. (a) A. Harada, Y. Kawaguchi, T. Nishiyama, and M. Kamachi, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **18**, 535 (1997). (b) A. Harada, T. Nishiyama, Y. Kawaguchi, M. Okada, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **30**, 7115 (1997).
3. (a) Y. X. Shen and H. W. Gibson, *Macromolecules*, **25**, 2058 (1992). (b) H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, and Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 852 (1995). (c) C. Gong, Q. Ji, T. E. Glass, and H. W. Gibson, *Macromolecules*, **30**, 4807 (1997). (d) H. W. Gibson, S. Liu, C. Gong, Q. Ji, and E. Joseph, *Macromolecules*, **13**, 3711 (1997).
4. (a) H. Chakihara, N. Nunieda, and M. Kinoshita, *Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ.*, **28**, 121 (1987). (b) Y. X. Shen, D. Xie, and H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 537 (1994). (c) C. Gong, T. E. Glass, and H. W. Gibson, *Macromolecules*, **31**, 308 (1998). (d) C. Gong, Q. Ji., C. Subramaniam, and H. W. Gibson, *Macromolecules*, **31**, 1814 (1998).
5. (a) M. Born and H. Ritter, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 471 (1991). (b) M. Born, T. Koch, and H. Ritter, *Acta Polym.*, **45**, 68 (1994). (c) T. Koch and H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1709 (1994). (d) M. Born, T. Koch, and H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1761 (1995). (e) M. Born and H. Ritter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 309 (1995). (f) M. Born and H. Ritter, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **17**, 197 (1996).

6. C. J. Pedersen and H. K. Frensdorff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 16 (1972).
7. N. S. Poonia, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1012 (1974).
8. M. A. Bush and M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1818 (1972).
9. D. L. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2374 (1975).
10. P. R. Mallinson and M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 345 (1975).
11. M. B. Gieselman and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **25**, 4382 (1992).
12. T. D. Dang, S. J. Bai, D. P. Heberer, F. E. Arnold, and R. J. Spry, *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.*, **31**, 1941 (1993).

第6章 ジグリシジルエーテルとシクロデキストリンの包接化合物の合成 と開環重付加反応

6-1 はじめに

これまでに報告されたポリロタキサンの大部分は大環状化合物存在下での二種類の二官能性化合物の重合反応、¹あるいはポリマー鎖への大環状化合物の包接により合成されている。²⁴ここで、大環状化合物と二官能性ゲスト化合物から成る包接化合物を単量体として用いた重合反応では、ポリロタキサンを効率よく与えることが期待される。また、このような包接化合物はロタキサン合成の原料としても有用である。しかし、大環状化合物と二官能性化合物の包接化合物の合成及びこれを用いたポリロタキサンの合成に関する報告は非常に少ない。⁵⁷

空孔内が疎水性であるシクロデキストリン (CD) は、ポリエチレングリコールなどの疎水的構造を含む水溶性の化合物との水中で包接化合物を形成し系中から沈殿物として容易に包接化合物を単離することが可能である。そこで本章では始めに、反応性に富むエポキシ環を有するジグリシジルエーテル、ジアミン及びジインとCDとの水中での反応による包接化合物の合成を検討した。さらに、得られた包接化合物の構造及び包接挙動を分光学的な解析を行うことにより明らかにすることを目的とした。

ところで、本章では二官能性化合物の主として用いるジグリシジルエーテルに含まれるのエポキシ環はカルボン酸、カルボン酸クロリド、チオールやアミンなどの求核試剤と反応して開環付加を起こすことが知られており、これまで種々の二官能性化合物との開環重付加に関する研究が行われている。例えば、様々なジエポキシドとカルボン酸ジクロリドとの開環重付加反応によるポリエステル合成に関する系統的な研究が行われている。⁸さらに、*p*-フェニレングリシジルエーテルはアニリンと開環重付加して直鎖状の含窒素ポリマーを与えることが報告されている。⁹また、同様の反応は第二級ジアミンでも進行する。¹⁰ところで、第

二級アミンを含むベンズイミダゾール環を主鎖骨格に有するポリベンズイミダゾール類は優れた耐熱性を示し、耐熱、難燃性素材として工業的に利用されていることは既に述べた。しかし、エポキシ環とベンズイミダゾール環NHとの開環付加反応に関する報告例はない。そこで本章では、ビスベンズイミダゾールとジエポキシドの新規な開環重付加反応によるポリベンズイミダゾール類の合成を検討した。

6-2 種々のジグリシジルエーテルとシクロデキストリンの包接化合物の合成

6-2-1 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(BDGE)とCDの包接化合物

BDGEと α -CDあるいは β -CDを室温、水中で攪拌すると白色の沈殿物として包接化合物(32a, 32b)が得られた(Chart 6-1)。

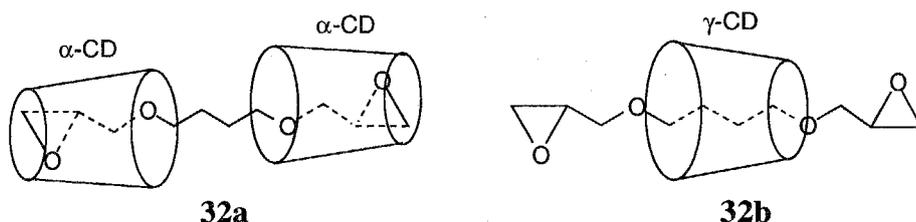


Chart 6-1

Figure 6-1に32aの収量の時間依存性を示す。収量は反応開始60分後まで増加し、その後は一定となった。最終的な収量はBDGEと α -CDの1:2の包接化合物が定量的に生成したことと一致する。また、Figure 6-1の曲線は水溶液から速やかに生成物が生成したことを示す。

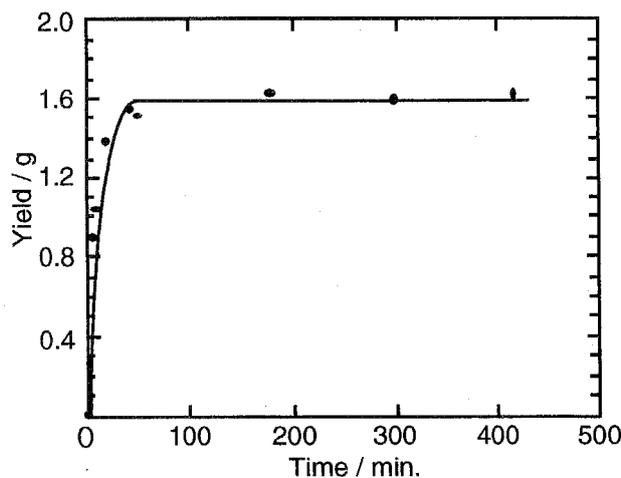


Figure 6-1 Yields of 32a as a function of reaction time.

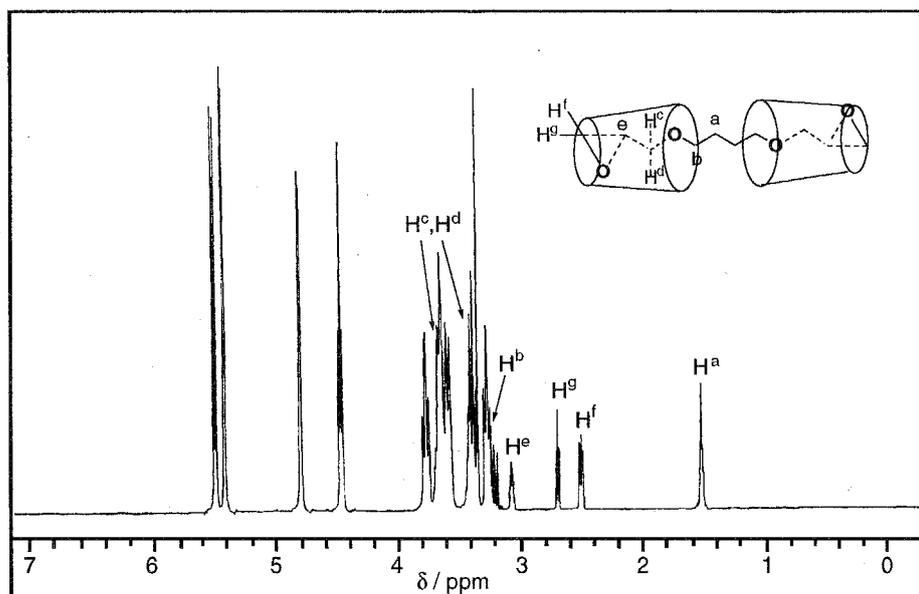


Figure 6-2 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **32a** in $\text{DMSO-}d_6$.

Figure 6-2に示した**32a**の ^1H NMRスペクトルではゲストのBDGE及び α -CD由来のシグナルのケミカルシフトは包接前のそれらのものと一致し、積分値は**32a**がBDGEと α -CDの1:2の包接化合物であることを支持した。包接化合物**32b**についても ^1H NMRスペクトル及び元素分析から1:1の包接化合物であることを確認した。

32a及び**32b**の包接構造を決定するために固体状態の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRと粉末X線回折(XRD)測定を行った。Figure 6-3に α -CDと**32a**の固体状態の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルを示す。 α -CDは環が小さいためグリコキッド結合に歪みがかかり、それを緩和するためにグルコース残基の傾が大きくなって環全体が歪んでいるため固体状態の ^{13}C NMRスペクトルでは各々の炭素由来のシグナルは単一ではなく複数観測された(Figure 6-3a)。ところで、 α -CDは空孔内にゲスト分子を包接すると、歪みが解消され正六角形に近いコンフォメーションをとることが報告されている。**32a**のスペクトルでは α -CDのスペクトルとは対照的にCD由来の炭素は各々単一ピークとして観測された(Figure 6-3b)。

このことは α -CDがゲスト分子を包接することにより環歪みが小さくなったことを示す。 γ -CDの固体状態での $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルでは、 γ -CDには歪みはほとんどないため、シグナルは若干ブロードとなっているが各々の炭素は単一のシグナルとして観測された。一方、包接錯体**32b**ではシクロデキストリン由来のシグナルは γ -CD自身のものよりもシャープになっており (Figure 6-3c)、これもBDGEが包接したことにより γ -CDがより対称的なコンフォメーションに近くなったためであると考えられる。ここで、**32b**中のBDGEのオキシラン環の CH_2 およびCH炭素は各々単一のピークとして観測されたが、**32a**の場合は51.4と50.9 ppm、46.0と43.2 ppmに各々2本観測された。このことは**32a**のBDGEのオキシ

ラン環部分には α -CDが包接しているため、BDGEと α -CDのキラル中心の存在からいくつかのジアステレオマーが存在するためであると考えられる。**32b**はオキシラン環部分に γ -CDが包接していないため、**32a**のような立体的な相互作用を受けていないことからエポキシ環炭素は各々単一のシグナルとして観測されている。

Figure 6-4bに**32a**のXRDの回折パターンを示すが、このパターンはポリ(エチレングリコール)あるいは脂肪族ポリエステルと α -CDの包接化合物のパターンとよく似ており⁵、 α -CDはカラム構造(Chart 6-2a)をとっているものと考えられる。この構造はXRD測定から、未包接の α -CDのカゴ型構造(Chart 6-2b)とは異なるこ

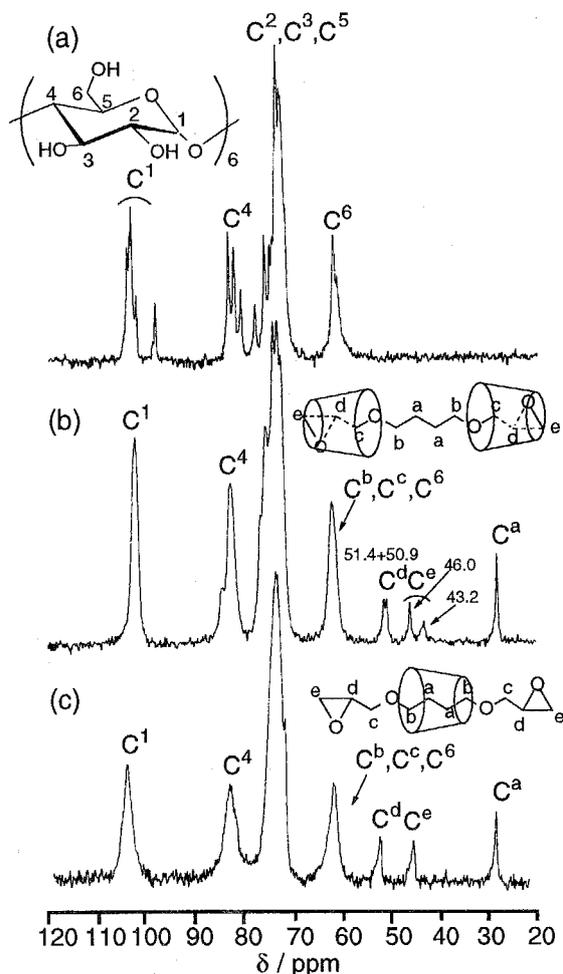


Figure 6-3 ^{13}C CP/MAS NMR spectra (67.5 MHz) of (a) α -CD, (b) **32a**, and (c) **32b**.

とが示された(Figure 6-4a)。

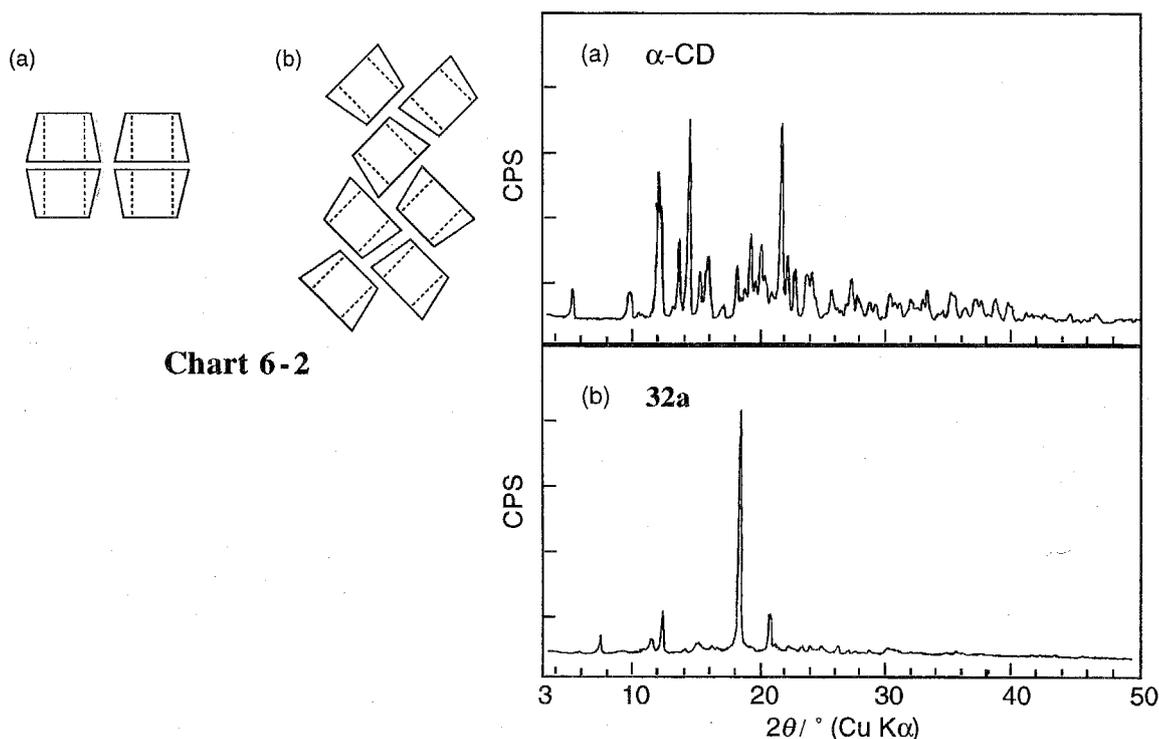
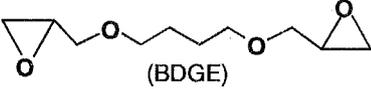
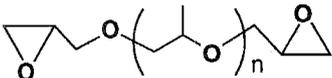


Figure 6-4 Powder XRD patterns of (a) α -CD and (b) **32a**.

Table 6-1に種々のグリシジルエーテルとCDの包接化合物の合成結果を示す。ネオペンチルジグリシジルエーテル(NPGE)も α -CD及び γ -CDとそれぞれ1:2、1:1の包接化合物(**33a**, **33b**)を形成した(run 3, 4)。**33b**の固体状態の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルにおいても、 γ -CDはNPGEの中心部に包接しているため、NPGEのオキシラン環の炭素は各々単一のピークとして観測された。ポリ(イソプロピレングリコール)ジグリシジルエーテル(PPGE) ($M_n \approx 640$ 、重合度 ≈ 9)と β -CDの水中での反応から白色の沈殿物として擬ポリロタキサン(**34a**)が収率53%で得られた(run 5)。また、PPGE ($M_n \approx 380$)と β -CDの反応からも擬ポリロタキサン(**34b**)が得られたが、収率は16%と低いものであった。**34a**及び**34b**は ^1H NMRスペクトルの積分値からポリマー鎖に4分子の β -CDを含んでいることがわかった。 β -CD 4分子はゲストポリマーの分子鎖長とほぼ同じである。また、XRD測定から β -CDはカラム構造

を形成しており、ポリマー鎖に包接していることが明かとなった。

Table 6-1 Results of the reactions of bifunctional guest molecules with CDs^a

Run	Guest molecule	CD	Product	Molar ratio of CD and guest compound ^b	Yield (%)
1	 (BDGE)	α -CD	32a	2	84
2		γ -CD	32b	1	62
3	 (NPGE)	α -CD	33a	2	90
4		γ -CD	33b	1	66
5	 ($M_n = 640$)	β -CD	34a	4	53
6		β -CD	34b	4	16
7	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ($M_n = 350$)	α -CD	35a	4	73
8		γ -CD	35b	4	46

^a Reactions of guest molecules (1 mmol) and CDs (1 mmol (runs 1, 3, 4), 0.5 mmol (run 2), and 4 mmol (runs 5-8)) were carried out in water (15 cm³ (runs 1-4, 7, 8), 50 cm³ (runs 5, 6)) at 20 °C.

^b Determined by peak area ratio of ¹H NMR spectrum.

6-2-2 長鎖アルカン α, ω -ジアミンおよび α, ω -ジインとCDの包接化合物

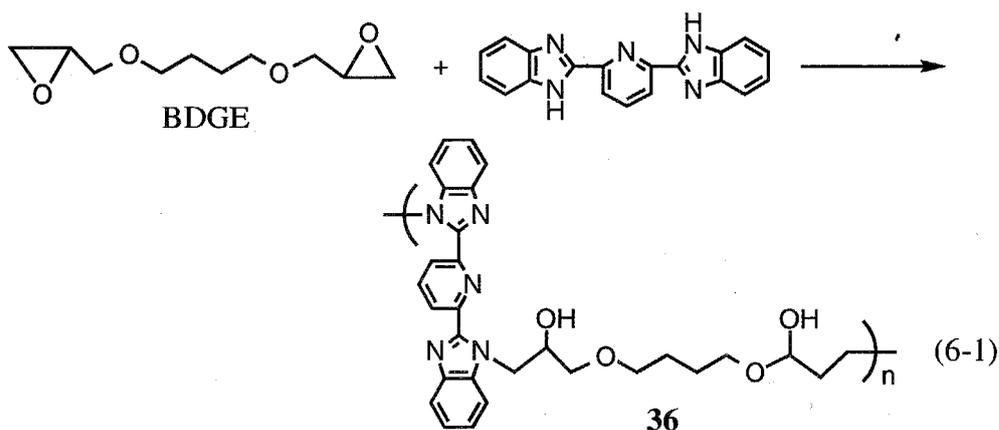
アミノプロピル基を両末端に持つポリ(ブチレンオキシド) ($M_n = 350$, $DP = 3$)と α -CD及び γ -CDの仕込み比1 : 4の反応により擬ポリロタキサン(**35a**, **35b**)が各々収率73%, 46%で得られた(runs 7, 8)。**35a**及び**35b**は¹H NMRスペクトルの積分値から4分子の β -CDを含んでいることがわかった。固体状態の¹³C NMR及びXRD測定から**35a**, **35b**も β -CDがポリマー鎖に包接していることを確認した。

1,7-オクタジイン、1,9-ノナジイン及び1,11-ドデカジインも α -CDとの水中での反応からも1:1の包接化合物が生成したが、収率は13-24%と低いものであった。これは α 、 ω -ジインの水への溶解性が低いためであると考えられる。

6-3 BDGEとビスベンズイミダゾールの開環重付加

6-3-1 BDGEと2,6-ビス(2-ベンズイミダゾイル)ピリジンの開環重付加

BDGEと2,6-ビス(2-ベンズイミダゾイル)ピリジンをキシレンとDMFの混合溶媒中150℃で24時間反応させることによりイミダゾール環NHのエポキシ環への開環重付加反応が進行し、薄茶色の粉末としてポリマー(36)が収率55%で得られた(eq. 6-1)。



ポリマー36のIRスペクトルではイミダゾール環の $\nu(\text{C-N})$ が 743 cm^{-1} に、エポキシ環が開環することにより生成した $\nu(\text{O-H})$ が 3206 cm^{-1} に観測された。Figure 6-5に示す36の $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは4.59 ppmに開環付加して生成したイミダゾール環窒素に結合した NCH_2 水素が観測された。芳香族水素由来のピークは7.1-8.2 ppmに観測され、3.45 ppmにはエーテル酸素隣接の CH_2 水素と水酸基水素がかさなってブロードなピークとして観測された。また、エポキシ環が β 開裂により生成したメチン水素($\text{N-CH}_2\text{CH(OH)}$)が4.09 ppmに観測されたが、 α 開裂して生成する

N-CH(CH₂OH)基由来のシグナルが観測されなかったことから、この開環重付加反応ではエポキシ環の開裂方式がβ型に制御されたことがわかった。**36**はDMF, DMSO, NMP等の極性溶媒に可溶であり、メタノールに不溶であった。GPC測定による分子量は $M_n = 4,800$, $M_w = 5,500$ であった。

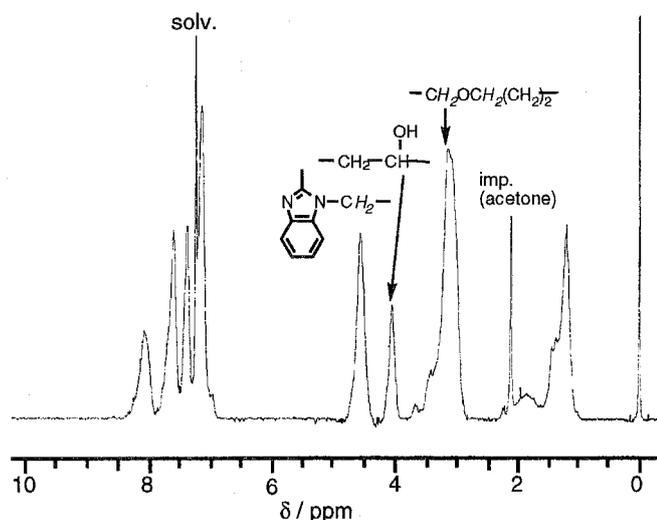


Figure 6-5 ¹H NMR (400 MHz) spectrum of **36** in DMSO-*d*₆.

6-3-2 BDGEと2,2'-ジウンデカメチレン-5,5'-ビベンズイミダゾールの開環重付加

2,2'-ジウンデカメチレン-5,5'-ビベンズイミダゾールはRuCl₂(PPh₃)₃触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと2倍モルの1-ドデカノールの縮合反応により合成した。BDGEと2,2'-ジウンデカメチレン-5,5'-ビベンズイミダゾールの重合も6-3-1と同様の操作により行いポリマー(**37**)を収率28%で得た(eq. 6-2)。

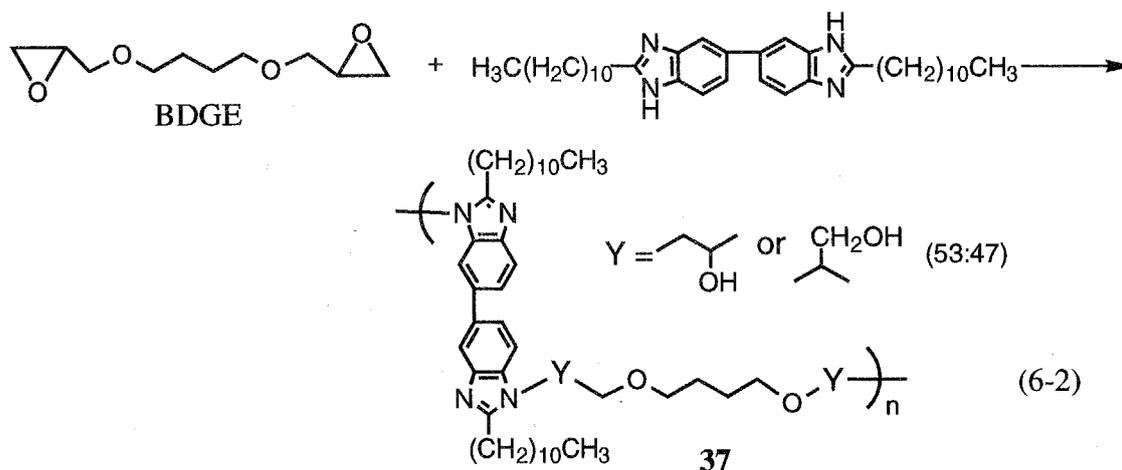


Figure 6-6に示したポリマー**37**の ^1H NMRスペクトルではポリマー**36**と同様にエポキシ環が β 開裂して生成した $\text{N-CH}_2\text{CH(OH)}$ 基の CH_2 及び CH 水素が各々4.24 ppmと4.09 ppmに観測された。さらに、ポリマー**37**の ^1H NMRスペクトルでは5.00 ppmと3.95 ppmにエポキシ環が α 開裂して生成した $\text{N-CH(CH}_2\text{OH)}$ の CH_2 及び CH 水素が観測された。これらのピークの

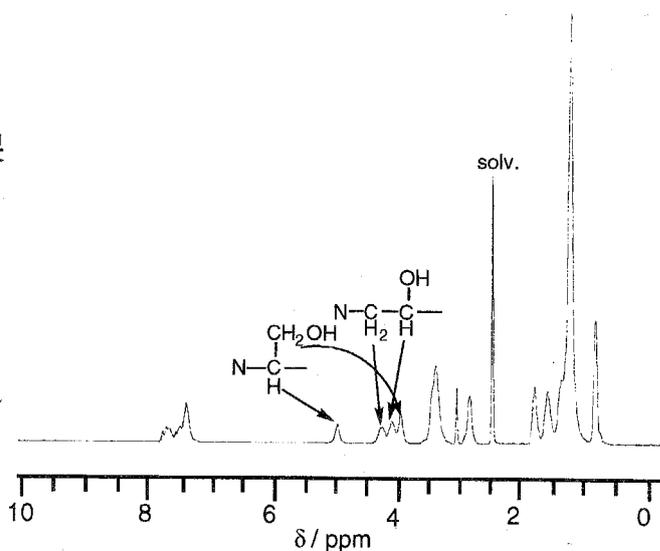


Figure 6-6 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **37** in $\text{DMSO-}d_6$.

積分比からポリマー**37**はエポキシ環の α 及び β 開裂して生成したユニットが47 : 53の割合で含んでいることがわかった。**37**はDMF, DMSOに室温では不溶であるが、80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱すると可溶となった。80 $^{\circ}\text{C}$ のDMF溶液を室温に戻すと、ポリマーが析出するためGPCによる分子量は決定できなかった。

6-4 実験

包接化合物**32a-35b**の合成

α -CD (1.94 g, 2.0 mmol)の水溶液 (15 mL)にBDGE (416 mg, 2.0 mmol)を加え、室温で10時間攪拌した。生成した沈殿物をろ取後、水ですばやく洗浄し、真空乾燥することにより白色の粉末として**32a**を得た(670 mg, 84%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3258 (s), 2926 (s), 1632 (w), 1408 (m), 1360 (m), 1331 (m), 1153 (s), 1022 (s), 950 (m), 749 (m), 702 (m), 573 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 5.5, 5.4, 4.8, 4.5, and 3.8 (α -CD), 3.6 and 3.3 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2$), 3.5 (α -CD), 3.1 (CH of oxirane ring), 2.7 and 2.5 (CH_2 of oxirane ring), 1.5 ($(\text{CH}_2)_2$).

^{13}C CP/MAS NMR (67.5 MHz): δ 104.3, 84.1, 82.4, 76.4, 75.2, 73.6, 72.8, and 72.1 (α -CD), 61.9 (α -CD and CH_2OCH_2 of the guest), 51.4 and 50.9 (CH of oxirane rings), 46.0 and 43.2 (CH_2 of oxirane ring), 27.8 ($(\text{CH}_2)_2$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{82}\text{H}_{138}\text{O}_{64} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C, 44.0%; H, 6.7%. Found: C, 44.1%; H, 6.7%.

32b-35bも同様の方法により合成した。以下に、**32b-35b**のデータを示す。

Data of **32b**:

IR (KBr, cm^{-1}): 3258 (s), 2928 (s), 1632 (w), 1408 (m), 1360 (m), 1331 (m), 1153 (s), 1022 (s), 940 (m), 858 (w), 750 (w), 702 (m), 573 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 5.7, 4.9, and 4.5 (α -CD), 3.6 and 3.3 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2$), 3.5 (α -CD), 3.1 (CH of oxirane ring), 2.7 and 2.5 (CH_2 of oxirane ring), 1.5 ($(\text{CH}_2)_2$).

^{13}C CP/MAS NMR (67.5 MHz): δ 104.4, 83.0, 76.5, 73.7, 73.4, and 71.5 (α -CD), 61.5 (α -CD and CH_2OCH_2 of the guest), 51.6 (CH of oxirane ring), 44.5 (CH_2 of oxirane ring), 26.9 ($(\text{CH}_2)_2$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{98}\text{O}_{44} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: C, 43.3%; H, 6.9%. Found: C, 43.0%; H, 6.8%.

第6章 ジグリシジルエーテルとシクロデキストリンの
包接化合物の合成と開環重付加反応

Data of **33a**:

IR (KBr, cm^{-1}): 3215 (s), 2928 (s), 1635 (m), 1408 (m), 1365 (m), 1301 (m), 1153 (s), 1022 (s), 940 (m), 857 (m), 750 (w), 702 (m), 533 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 5.2, 4.7, and 4.2 (α -CD), 3.6 and 3.3 (CH_2OCH_2), 3.4 (α -CD), 3.1 (CH of oxirane ring), 2.7 and 2.5 (CH_2 of oxirane ring), 0.7 (CH_3).

Anal. Calcd for $\text{C}_{83}\text{H}_{140}\text{O}_{64} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C, 44.3%; H, 6.7%. Found: C, 44.3%; H, 6.5%.

Data of **33b**:

IR (KBr, cm^{-1}): 3214 (s), 2926 (s), 1637 (m), 1413 (m), 1365 (m), 1301 (m), 1157 (s), 1022 (s), 940 (m), 858 (m), 756 (m), 702 (m), 533 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 5.7, 4.9, and 4.5 (γ -CD), 3.6 and 3.3 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2$), 3.5 (γ -CD), 3.1 (CH of oxirane ring), 2.7 and 2.5 (CH_2 of oxirane ring), 1.5 ($(\text{CH}_2)_2$).

^{13}C CP/MAS NMR (67.5 MHz): δ 104.4, 83.1, and 73.4 (γ -CD), 61.5 (α -CD and CH_2OCH_2 of the guest), 52.0 (CH of oxirane ring), 44.0 (CH_2 of oxirane ring), 32.5 ($(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (CH_3).

Anal. Calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{100}\text{O}_{44} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C, 44.2%; H, 6.9%. Found: C, 43.8%; H, 6.5%.

Data of **34**:

IR (KBr, cm^{-1}): 3256 (s), 2926 (s), 1636 (m), 1411 (m), 1369 (m), 1333 (m), 1156 (s), 1024 (s), 946 (m), 860 (w), 756 (m), 703 (m), 576 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 5.7, 4.9, 4.5, and 3.5 (β -CD), 3.2-3.4 (CH_2 and CH of the guest), 3.1 (CH of oxirane ring), 2.7 and 2.5 (CH_2 of oxirane ring), 0.8 (CH_3).

^{13}C CP/MAS NMR (67.5 MHz): δ 104.4, 83.0, 76.5, 73.7, 73.4, and 71.5 (β -CD), 61.5 (β -CD and CH_2O of the guest), 52.5 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 45.0 (CH of the guest), 20.0 (CH_3).

Anal. Calcd for $C_{200}H_{342}O_{152} \cdot 20H_2O$: C, 43.4%; H, 7.0%. Found: C, 43.5%; H, 6.6%.

Data of **35a**:

IR (KBr, cm^{-1}): 3210 (s), 2926 (s), 1636 (m), 1413 (m), 1369 (m), 1241 (w), 1157 (s), 1078 (s), 1019 (s), 941 (m), 856 (w), 756 (m), 704 (m), 580 (m).

1H NMR (400 MHz in DMSO- d_6): δ 5.4, 4.8, 4.4, 3.7, and 3.6 (α -CD), 3.4 (α -CD and CH_2OCH_2 of the guest), 2.6 (NCH_2), 1.5 ($CH_2(CH_2)_2CH_2$ and $CH_2CH_2CH_2NH_2$).

Anal. Calcd for $C_{162}H_{280}N_2O_{124} \cdot 20H_2O$: C, 42.3%; H, 7.0%; N, 0.6%. Found: C, 42.4%; H, 6.6%; N, 0.6%.

Data of **35b**:

IR (KBr, cm^{-1}): 3210 (s), 2928 (s), 1636 (m), 1412 (m), 1369 (m), 1241 (w), 1157 (s), 1078 (s), 1019 (s), 941 (m), 858 (w), 756 (w), 704 (m), 580 (m).

1H NMR (400 MHz in DMSO- d_6): δ 5.7, 4.9, 4.5, 3.6, and 3.5 (γ -CD), 3.3 (γ -CD and CH_2OCH_2 of the guest), 2.6 (NCH_2), 1.5 ($CH_2(CH_2)_2CH_2$ and $CH_2CH_2CH_2NH_2$).

Anal. Calcd for $C_{210}H_{360}N_2O_{164} \cdot 20H_2O$: C, 42.8%; H, 6.8%; N, 0.5%. Found: C, 42.5%; H, 6.5%; N, 0.7%.

ポリマー**36**の合成

窒素置換したシュレンク管にBDGE (0.21 g, 1.0 mmol)と2,6-ビス(2-ベンズイミダゾイル)ピリジン (0.31 g, 1.0 mmol)をはかり取り、キシレン (3 mL)とDMF (3 mL)に溶解させた。窒素ガス気流下で反応溶液を150 °Cで12時間攪拌した後、100 °Cに加熱しながら溶媒を留去した。生成した固体を少量のクロロホルムに溶かしてアセトン (約300 mL)中で再沈殿し、真空乾燥することにより**36**を得た(0.29 g, 55%)。

第6章 ジグリシジルエーテルとシクロデキストリンの
包接化合物の合成と開環重付加反応

IR (KBr, cm^{-1}): 3206 (m), 2930 (m), 2862 (m), 1700 (w), 1647 (w), 1591 (m), 1571 (s), 1458 (s), 1433 (s), 1412 (s), 1330 (s), 1254 (m), 1102 (s), 1007 (w), 823 (m), 743 (s), 658 (w).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.24-8.19 (m, aromatic hydrogens), 4.59 (s, NCH_2), 4.09 (s, $-\text{CH}(\text{OH})-$), 3.19 (br, CH_2OCH_2 , OH), 1.23 ($(\text{CH}_2)_2$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C, 64.4%; H, 6.3%; N, 13.0%. Found: C, 64.6%; H, 6.1%; N, 12.7%.

ポリマー37の合成

窒素置換したシュレンク管にBDGE (0.21 g, 1.0 mmol)と2,2'-ジウンデカメチレン-5,5'-ビベンズイミダゾール (0.45 g, 0.80 mmol)をはかり取り、キシレン (2 mL)とDMF (6 mL)に溶解させた。窒素ガス気流下で反応溶液を150 °Cで24時間攪拌した後、100 °Cに加熱しながら溶媒を留去した。生成した固体を少量のクロロホルムに溶かしてアセトン (約300 mL)中で再沈殿し、真空乾燥することにより37を得た(0.18 g, 28%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3150 (s), 2924 (s), 2850 (s), 1620 (w), 1505 (m), 1460 (s), 1409 (m), 1108 (s), 795 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.43-7.72 (m, C_6H_3), 5.00 ($\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$), 4.09 and 4.24 (NCH_2), 3.95 ($\text{C}_\text{H}(\text{OH})$), 3.39 (CH_2OCH_2), 2.84 (CH_2 bonded to imidazole group), 1.59 ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.79 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.23 ($(\text{CH}_2)_8$), 0.83 ($-\text{CH}_3$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C, 71.6%; H, 9.8%; N, 7.3%. Found: C, 71.5%; H, 9.3%; N, 7.0%.

References

1. (a) C. Wu, M. C. Bheda, C. Lim, Y. X. Shen, J. Sze, and H. W. Gibson, *Polym. Commun.*, **32**, 204 (1991). (b) Y. X. Shen, D. Xie, and H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 537 (1994). (c) H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, and Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 537 (1994). (d) C. Gong and H. W. Gibson, *Macromolecules*, **29**, 7029 (1996).
2. (a) A. Harada and M. Kamachi, *Macromolecules*, **23**, 2823 (1990). (b) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992). (c) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **26**, 5698 (1993). (d) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **364**, 516 (1993). (e) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **370**, 126 (1994). (f) A. Harada, L. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **27**, 4538 (1994).
3. (a) A. Harada, Y. Kawaguchi, T. Nishiyama, and M. Kamachi, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **18**, 535 (1997). (b) A. Harada, T. Nishiyama, Y. Kawaguchi, M. Okada, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **30**, 715 (1997). (c) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Chem. Commun.*, 1413 (1997).
4. (a) L. Garrido, J. E. Mark, S. J. Clarson, and J. A. Semlyen, *Polym. Commun.*, **26**, 53 and 55 (1985). (b) S. J. Clarson, J. E. Mark, and J. E. Semlyen, *Polym. Commun.*, **27**, 244 (1986). (c) T. J. Fyvie, H. L. Frisch, J. A. Semlyen, S. J. Clarson, and S. E. Mark, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **25**, 2503 (1987). (d) L. C. DeBolt and J. E. Mark, *Macromolecules*, **20**, 2369 (1987). (e) S. J. Clarson, *New. J. Chem.*, **17**, 711 (1993). (f) S. J. Joyce, R. E. Hubbard, and J. A. Semlyen, *Eur. Polym. J.*, **29**, 305 (1993).
5. N. Ogata, K. Sanui, and J. Wada, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 459 (1976).
6. (a) Y. X. Shen and H. W. Gibson, *Macromolecules*, **25**, 2058 (1992). (b) Y. X. Shen, D. Xie, and H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 537 (1994).

第6章 ジグリシジルエーテルとシクロデキストリンの
包接化合物の合成と開環重付加反応

7. D. Whang, Y.-M. Jeon, J. Heo, and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11333 (1996).
8. (a) A. Kameyama, S. Watanabe, E. Kobayashi, and T. Nishikubo, *Macromolecules*, **25**, 2307 (1992). (b) T. Nishikubo, A. Kameyama, and S. Minegishi, *Macromolecules*, **27**, 2461 (1994).
9. Y. Iwakura and K. Matsuzaki, *高分子*, **17**, 703 (1960).
10. (a) Y. Iwakura, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 751 (1966). (b) H. -H. Horhold and R. -E. Grutzner, *Z. Chem.*, **22**, 166 (1982). (c) H. -H. Horhold and R. -E. Grutzner, *Acta Polym.*, **38**, 247 (1987).

第7章 開環重付加反応を利用したポリロタキサンの合成と光異性化

7-1 はじめに

特定波長の光照射により構造を変化させ、別の波長の光照射あるいは熱的に再び元の構造へと戻るホトクロミック分子は異性化に伴い双極子モーメントや幾何構造等の物理的あるいは化学的物性を変化させる。ホトクロミック分子の一つであるアゾベンゼンは光照射によるシス-トランスの異性化に伴って、分子鎖長及びアゾ基の親疎水性を変化させることが知られている。¹ また、アゾベンゼンは化学的に比較的安定であり、これを含む化合物の様々な構造修飾が可能であるため、アゾベンゼンを高分子鎖に組み込んだ光応答性高分子に関する研究が活発に行われている。例えば、アゾベンゼンを主鎖に持つポリアミドの溶液はアゾベンゼン部分の異性化に伴う親疎水性の変化に基づき粘度が大きく変化することが報告されている。^{2,6} また、アゾベンゼンを側鎖持つ高分子では、光照射によるアゾベンゼンの異性化に基づく分子配向や液晶性の制御に関する研究が活発に行われている。^{7,10} これらの高分子は光通信における光スイッチ用の材料として注目されている。

一方、ロタキサンやポリロタキサンも分子スイッチ等への応用が期待されており、これらは直鎖分子あるいは高分子鎖上の大環状化合物の包接位置を外部刺激によって制御して、デバイスの光学・電気的な性質を可逆的に変化させることに基づくものである。近年、pHや電気的な刺激に応答して大環状化合物の包接位置の制御可能なロタキサンやポリロタキサンについて数多くの研究結果が報告された。¹¹⁻¹⁶ 最近では、アゾベンゼンとビオロゲン基を軸とした α -シクロデキストリン(α -CD)ロタキサンが報告され、アゾベンゼンの異性化に伴い α -CDの包接位置が変化することが報告された。¹⁷

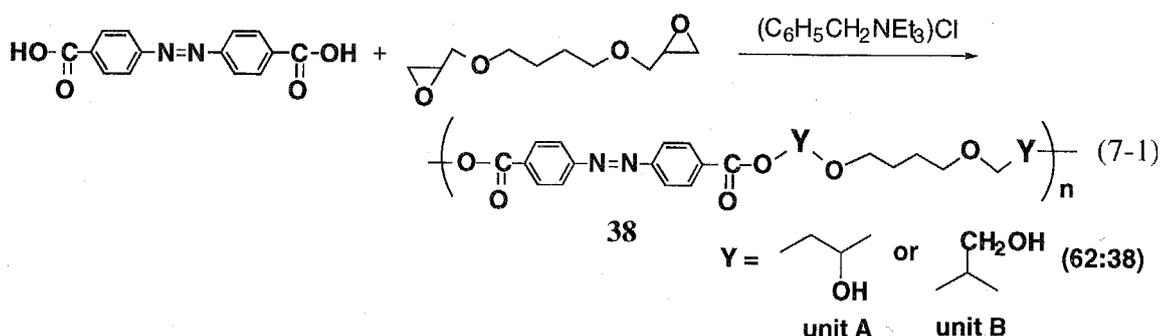
ここで、光応答性のロタキサン等の超分子を分子スイッチ用の材料として使

第7章 開環重付加反応を利用した光異性主鎖構造を有するポリロタキサンの合成と物性

用する場合、応答回数を含めた耐久性や加工性の面から低分子よりも高分子であることが望ましい。しかし、光異性主鎖構造を有するポリロタキサンの合成例はまだない。そこで、本章では前章で合成したジグリシジルエーテルをゲスト分子としたCDロタキサンとアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸との開環重付加反応により光異性主鎖構造を有するポリロタキサンの合成を行い、異性化に伴う物性の変化やCDの包接位置に関する知見を得ることを目的とした。

7-2 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(BDGE)とアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸 (ABDA)の開環重付加

塩化ベンジルトリエチルアンモニウム触媒によるBDGEとABDAの開環重付加反応によりポリエステル(38)が収率76%で得られた(eq. 7-1)。



38は¹H NMRデータからエポキシ環の α 及び β 開裂により生成したunit Aとunit Bから形成されていることがわかった。38はDMF, DMSOやNMP等の極性溶媒に可溶であり、GPC測定による分子量は $M_n = 8,750$, $M_w = 15,100$ であった。Figure 7-1aに示す38の¹H NMRスペクトルでは4.0 ppmにunit AのCH水素に由来するピークが観測され、unit BのCH水素とOH水素のピークは5.17 ppmにかさなって観測された。unit BのCH₂OH水素は3.63 ppmに単一のシグナルを示したが、unit AのCO₂CH₂の二つの水素は磁氣的に非等価であるため4.21 ppmと4.30 ppmに二つのシ

グナルとして観測された。
unit A及び**unit B**のCH水素由来のピークの積分比から**38**は**unit A**と**unit B**を62:38の割合で含んでいることがわかった。エポキシ環の α 開裂により生成した**unit A**の生成比が高くなった結果は、これまでに報告されたジグリシジルエーテルとジカルボン酸の開環重付加により得られたポリマーと同様である。¹⁸ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルでは**unit A**及び**unit B**のCH炭素が各々67.2 ppmと74.7 ppmに観測され、 CO_2CH_2 ,

CH_2OH 及び $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$ の CH_2 炭素はそれぞれ56.8, 68.7, 25.9 ppmに観測された。165.0 ppmと164.7 ppmのピークは各々**unit A**及び**unit B**の $\text{C}=\text{O}$ 炭素に帰属される。ポリマー**38**のIRスペクトルでは $\nu(\text{C}=\text{O})$ 及び $\nu(\text{O}-\text{H})$ 由来の吸収が各々 1707 cm^{-1} と 3416 cm^{-1} に観測された。

7-3 ポリロタキサンの合成

前章で合成したBDGEと γ -CDの包接化合物(**32b**)とABDAの塩化ベンジルトリエチルアンモニウム触媒による反応により擬ポリロタキサン(**39a**)が収率69%で得

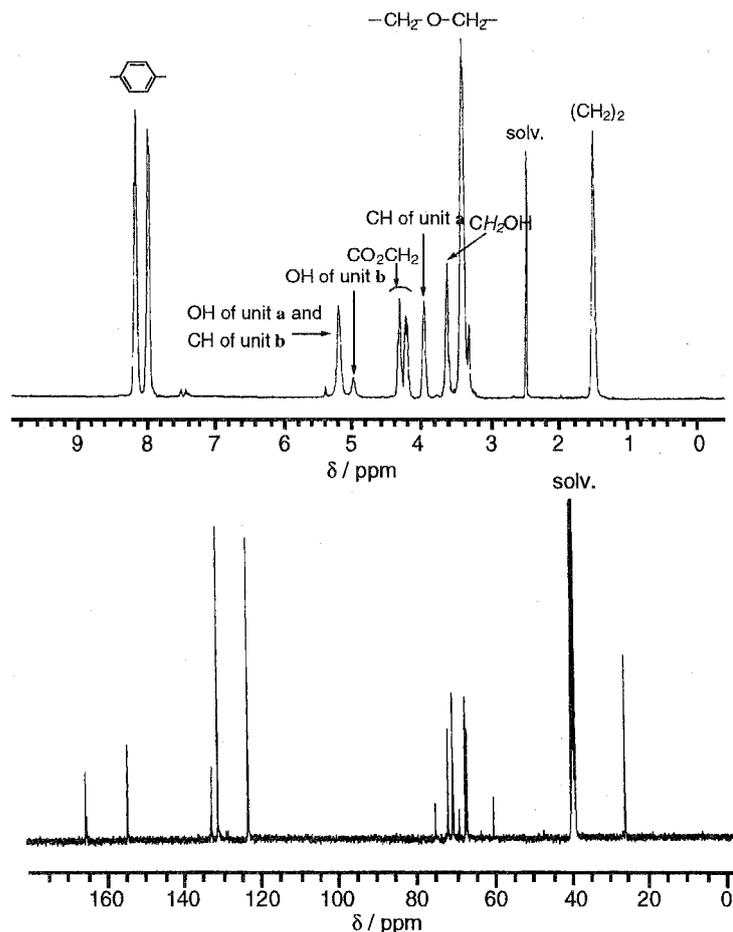
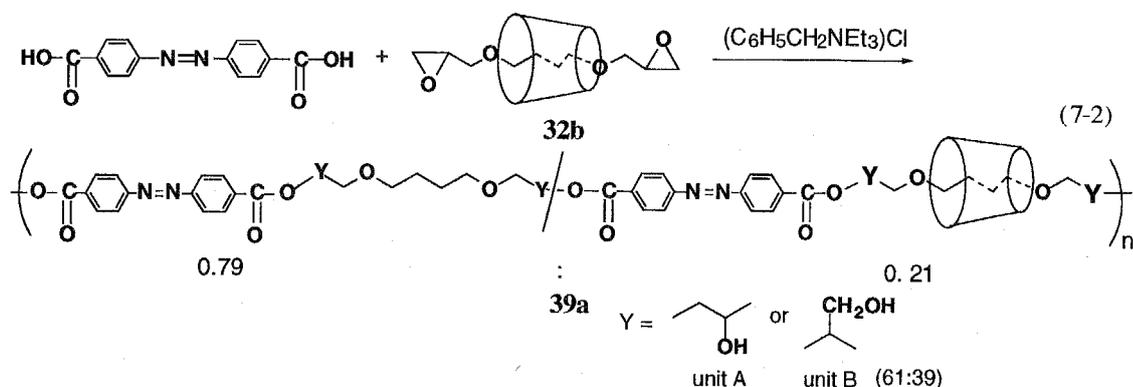


Figure 7-1 ^1H (400 MHz) and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) NMR spectra of **38** in $\text{DMSO}-d_6$.

第7章 開環重付加反応を利用した光異性主鎖構造を有するポリロタキサンの合成と物性

られた(eq. 7-2)。



擬ポリロタキサン**39a**も**38**と同様にDMF, DMSO, NMPに可溶であり、GPC測定による分子量は $M_n=9,500$, $M_w=17,100$ であった。**39a**のロタキサンユニットと非ロタキサンユニットの組成比は ^1H NMRスペクトルにおける γ -CD由来のピークとポリマー骨格由来のピークの積分比から21 : 71であることがわかった。また、ポリマー骨格のunit Aとunit Bの組成比は61 : 39であることがわかった。**39a**の ^1H NMRスペクトルにおけるポリマー骨格の由来のピークのケミカルシフトは**38**の対応するピークのケミカルシフトとほぼ同じであった(Figure 7-2)。 γ -CD及びポリマー骨格の水酸基由来のピークはポリマーに水和した水分子とのプロトン交換により観測されなかった。また、 γ -CD由来の水酸基以外のピークのケミカルシフトはポリマーフリーの γ -CDのものと同じであり、このことは第4章のポリ(アルキレンベンズイミダゾール)ロタキサンやポリ(エチレンオキシド)ロタキサンと同様であった。**39a**の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルにおいてもポリマー骨格由来のピークのケミカルシフトも**38**の対応するものと同じであった。さらに、**39a**の ^1H 及び $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルはアゾベンゼンの幾何構造にかかわらず同一であった。

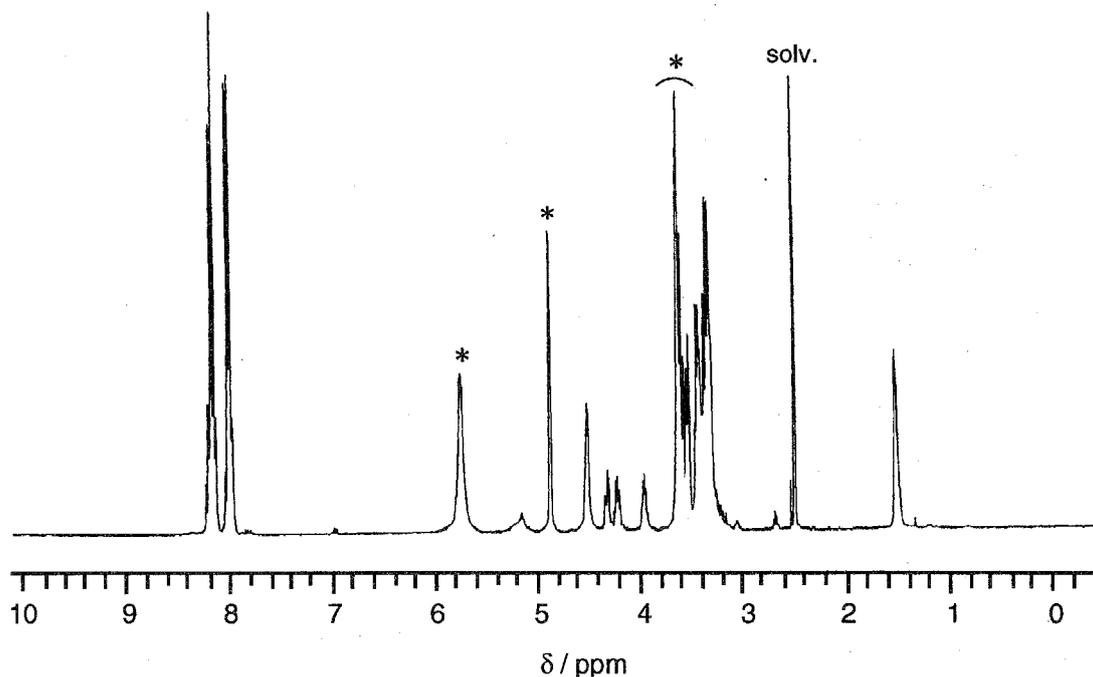


Figure 7-2 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **39a** in $\text{DMSO-}d_6$.
Peaks with a asterisk are due to hydrogens of γ -CD

ポリマー**38**と γ -CDをNMP中で攪拌したがポリマー骨格への γ -CDの包接は起こらなかったことを ^1H NMRならびにIRスペクトルにより確認した。この結果は擬ポリロタキサン**39a**のロタキサンユニットは重合反応中に生長ポリマー末端のアルキルエステル部分から γ -CDが包接することにより生成することを示唆している。また、 γ -CD存在下でBDGEとABDAを反応させたところ、ロタキサンユニットと非ロタキサンユニットを12:88の割合で含む擬ポリロタキサン(**39b**)が得られた。

7-4 アゾベンゼンの光異性化挙動とシクロデキストリンの包接位置

7-4-1 アゾベンゼンの光異性化挙動

アゾベンゼンはトランスからシスへの異性化に伴い吸収スペクトルが変化することが知られている。すなわち、 π - π^* 遷移の320 nmの吸収は減少し、 n - π^* 遷移の430 nmの吸収は増大する。同様の吸収スペクトルの変化がポリマー**38**でも観

測された。つまり、**38**のDMSO溶液に紫外光(245 nm)を照射すると $\pi-\pi^*$ 遷移の300 nmの吸収が減少し、432 nmの $n-\pi^*$ 遷移の吸収の増大が観測された。続けて可視光(>440 nm)を照射すると330 nmの吸収が増大し、432 nmの吸収が減少した。無置換のアゾベンゼンと比べたこれらのピークのレッドシフトはポリマー鎖に組み込まれたアゾベンゼンの置換基効果によるものであると考えられる。この可逆的な吸収の変化はポリマー骨格中のアゾベンゼンがトランス \rightleftharpoons シスの光異性化が起きていることを示すものである。ここで、光異性化前の**38**のDMSOに可視光(>440 nm)を照射しても吸収スペクトルに変化が見られないことから、**38**は重合後にトランス体として得られたことがわかった。

一方、擬ポリロタキサン**39a**のDMSO溶液も紫外光(245 nm)を照射すると331 nmの $\pi-\pi^*$ 遷移の吸収が減少し、432 nmの $n-\pi^*$ 遷移の吸収が増大したことからアゾベンゼンがトランスからシスへと変化したことがわかる。Figure 7-3に1分

間隔で245 nmの紫外光を照射したときのトランスからシスへの異性化に伴う吸収スペクトルの変化を示す。このスペクトル変化において、時間 t に対する331 nmの吸光度の減少に基づく一次プロットからアゾベンゼンのトランスからシスへの異性化速度は $1.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (25 °C)であり、ポリマー

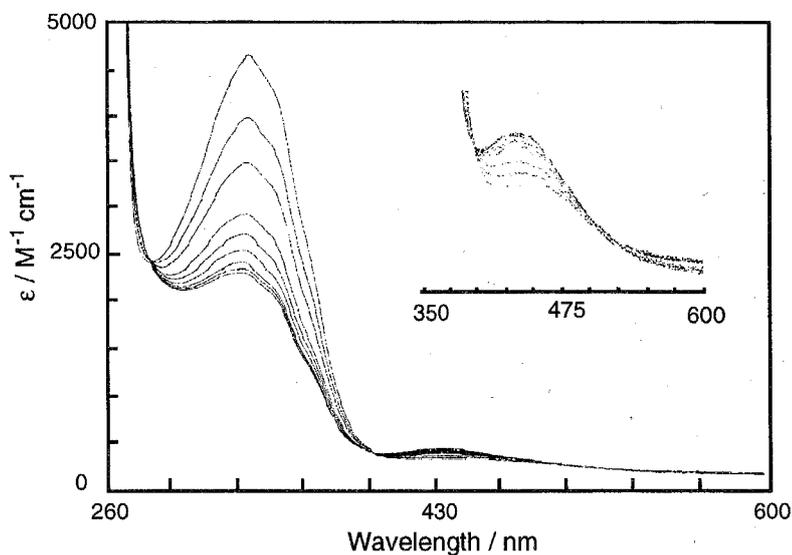


Figure 7-3 Absorption spectra of **39a** in DMSO showing isomerization of the azobenzene in the polymer main chain after irradiation with UV light (245 nm).

38 ($1.32 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 25 °C)よりもわずかに大きいことがわかった。Figure 7-4に**39a**の

ポリマー主鎖中のアゾベンゼンのトランスからシスへの異性化速度の温度依存性を示す。

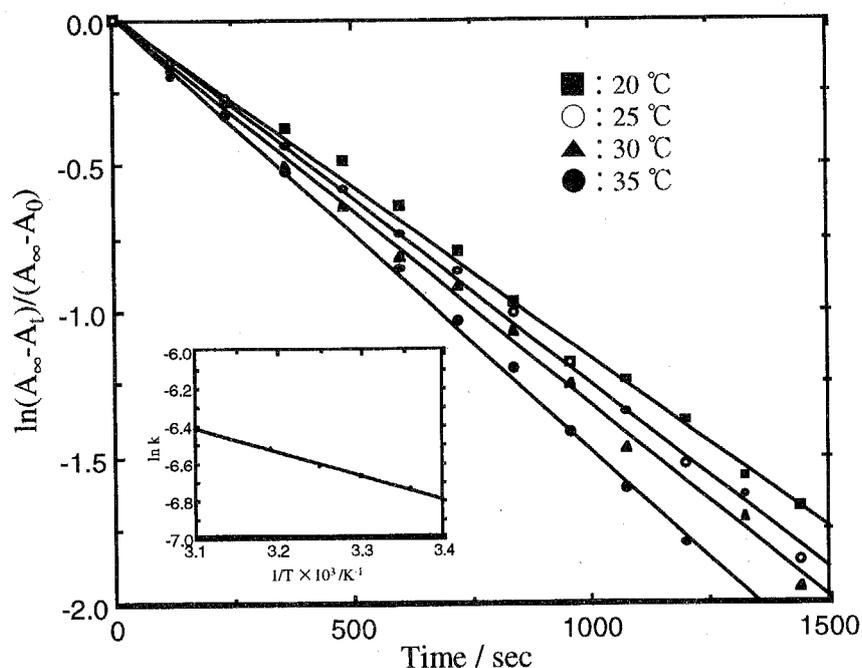


Figure 7-4 Pseudo-first-order plots of **39a** when DMSO solution of **39a** was irradiated with UV light (245 nm). (inset) Arrhenius plots.

この結果に基づいたArrheniusプロットからトランスからシスへの異性化の活性化エネルギー(E_a)は $10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ であることがわかった。ところで、**39a**のDMSO溶液に紫外光を照射してアゾベンゼン部分がシス体になった後で可視光を照射しても吸収スペクトルに変化が認められなかった。この結果は**39a**のポリマー骨格中のアゾベンゼンはシスからトランスへの異性化が起こらないことを示している。また、一般にアゾベンゼンは熱的にシスからトランスへと異性化することが知られているが、**39a**に含まれるアゾベンゼンは熱的にもシスからトランスへの異性化が起こらなかった。さらに、シスからトランスへの異性化が可能である**38**のDMF溶液に γ -CDを少量添加したところ、ポリロタキサン**39**の場合と同様にトランスからシスへの異性化が起こらなくなった。

ところで、アゾベンゼンを含むポリマーのLB膜ではトランスからシスへの異性化が起こらなくなる場合があることが報告されており¹⁹、これはLB膜のようにポリマー鎖間の相互作用が強い場合ではアゾベンゼン部分の占有面積が増大するトランスからシスへの異性化が起こりにくくなるためであると理解されている。

39aのDMSO溶液でシスからトランスへの光異性化が起こらなくなった原因として、シスアゾベンゼンの親水性のアゾ基と γ -CDあるいはポリマー鎖の水酸基間での分子間水素結合(N \cdots H)によるポリマー骨格の分子間相互作用によるものと考えられる(Chart 7-1)。類似の分子間相互作用はアゾベンゼンを含むポリスチレン誘導体でも報告されており、アゾベンゼンがシス体のときに分子間相互作用によって高分子鎖が凝集してコイル状態となるとされている。²⁰

39aの γ -CD含有量が低いにも関わらず、ポリマー鎖中の全てのアゾベンゼンがシスからトランスへの光異性化が阻止される理由は γ -CDは一分子に水素結合形成におけるドナーとなりうる水酸基を24ヶ有しており、この一分子

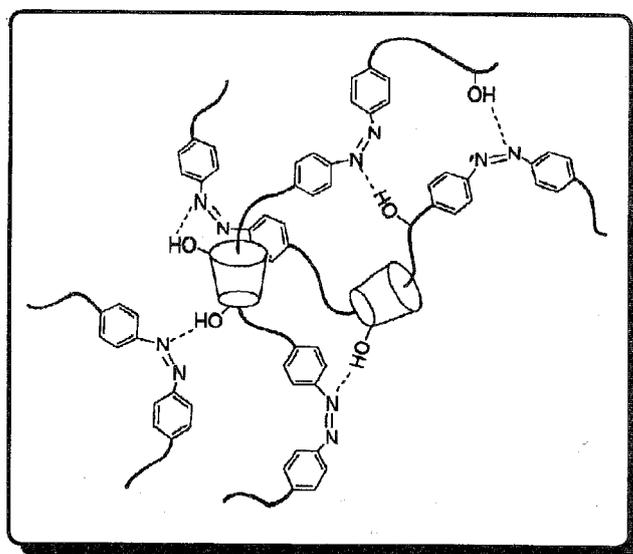


Chart 7-1

の γ -CD中の水酸基がいくつかのアゾ基と水素結合を形成しているためであると推測される。また、極性ポリマーの分子間相互作用を切断可能なLiBrを**39a**のDMSO溶液に少量添加してもシスからトランスへの異性化は起こらなかった。この結果は**39a**の溶液中で形成されている水素結合はポリマー鎖の凝集効果によりかなり強いことを示唆している。

先に述べたようにポリマー**38**はトランス \rightleftharpoons シスの可逆的な光異性化を示した

が、アゾベンゼンがシス体の時は**39a**と同様にアゾ基とポリマー主鎖の水酸基とで水素結合を形成しているものと考えられる。しかし、**38**はポリマー構造単位中に水素結合を形成するためのドナーと成りうる水酸基を2つしか有していないため、**39**のように分子鎖間相互作用による凝集が起こらないためシスからトランスへの異性化が可能となっているものと考えられる。

7-4-2 シクロデキストリンの包接位置

ロタキサンやポリロタキサン等の比較的高分子量の化合物に含まれる大環状化合物の包接位置を決定する手段として、スピン結合していない空間的に離れた(6 Å以内)プロトン間の相関を差スペクトルとして検出可能なRotating Frame Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (ROESY)法が非常に有用である。Figure 7-5aに光照射前のアゾベンゼンがトランスの時の擬ポリロタキサン**39_{trans}**のROESYスペクトルを示す。

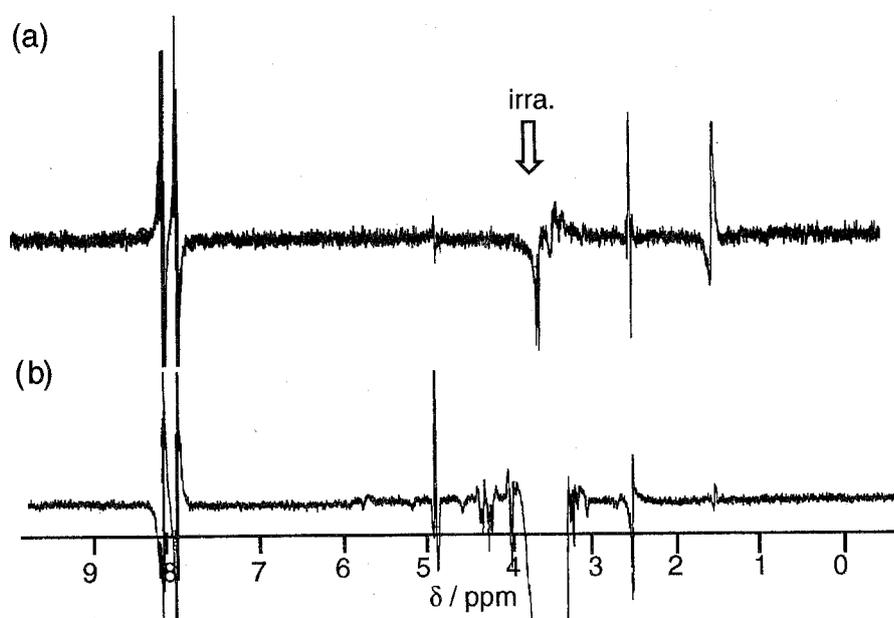


Figure 7-5 ROESY (400 MHz) spectra of **39a** before irradiation of light (a) and after irradiation with UV light (245 nm).

Figure 7-5aにおいて、ラジオ波を照射をした下向きのピークは γ -CDの空孔の内側に位置する5位のメチンプロトン由来のものであり、このピークと空間的に相関のあるピークは上向きのピークとして表示されている。これよりアゾベンゼンがトランス体の時は 39_{trans} に含まれる γ -CDはポリマー主鎖のベンゼン環近傍と $OCH_2(CH_2)_2CH_2O$ 部分に包接していることがわかった。一方、紫外光を照射後のアゾベンゼンがシスの時の 39_{cis} のROESYスペクトルでは γ -CDの5位のメチンプロトンとベンゼン環水素の相関のみが観測された(Figure 7-5b)。アゾベンゼンがシス体の時に γ -CDがベンゼン環部分にのみ包接している理由として、シスアゾベンゼンのアゾ基は親水性であるためこのアゾ基と γ -CDの水酸基がアゾ基が疎水性であるトランス体のときよりも安定な水素結合を形成しやすくなるためであると考えられる。

7-5 光異性化に伴う物性の変化

7-5-1 粘度

主鎖にアゾベンゼンを含むポリマーの溶液状態での分子間相互作用に関する情報を得るのに固有粘度の溶液濃度依存性は有力な手掛かりを与える。例えば、アゾベンゼンを主鎖に含むポリアミドでは分子間に相互作用がないため、濃度 C に対する $[\eta]/C$ のプロットを結ぶ直線の傾きはアゾベンゼンの幾何構造にかかわらず同じであることが報告されている。

Figure 7-6に 38 と $39a$ のDMSO溶液の紫外光照射前後の $[\eta]/C$ の濃度依存性を示す。 38 ではアゾベンゼンの幾何構造にかかわらず濃度 c に対する $[\eta]/C$ の傾きは同じであることから分子鎖間に相互作用がないことがわかる。一方、 $39a$ ではアゾベンゼ

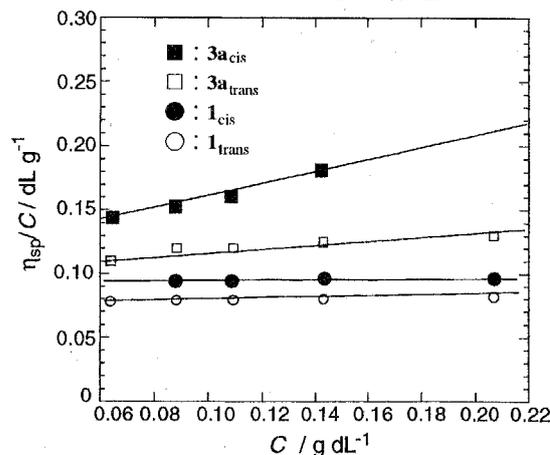


Figure 7-6 Viscosity of **1** and **3a** in DMSO at 30 °C (○, □) before irradiation and (●, ■) after irradiation with UV light (245 nm).

ンがトランス体の時は**38**とほぼ同じ傾きを示したが、シス体の時は傾が大きく観測された。この結果は**39a**のアゾベンゼンがシス体の時は分子鎖間の相互作用が存在することを示唆している。

ところで、Hugginsの式： $[\eta_{sp}]/C = [\eta] + k'[\eta]^2C$ におけるHuggins定数 k' は分子量分布や高分子鎖の分岐度に比例することが知られている。最近では、これをポリロタキサンに適用し、ポリロタキサンのHuggins定数 k' は対応するモデルポリマーよりもかなり小さくなることが報告された。²¹ この結果は、モデルポリマーではランダムなコイル状態を形成するが、溶液濃度が希薄になるにつれてコイル状態が解けてくるため大きなHuggins定数を持つ一方で、ポリロタキサンでは高分子鎖に嵩高い大環状化合物が包接しているためモデルポリマーと比べて分子鎖がはじめから伸びた状態になるため大きな流体力学的体積と固有粘度を有していることによるためであると理解されている。

高分子主鎖のアゾベンゼンがシス及びトランス体のモデルポリマー**38**の各々のDMSO溶液に少量の γ -CDを添加した時の $[\eta]/C$ と C の関係から算出したHuggins定数は各々 $k'_{cis} = 0.71$, $k'_{trans} = 0.43$ となった。この結果は**38**の溶液に少量の γ -CDを添加すると主鎖のシスアゾベンゼンのアゾ基と γ -CDの水酸基間で水素結合してコイル状態を形成していることを支持するものである。

7-5-2 粉末X線回折

Figure 7-7に γ -CD, **39_{trans}**及び**39_{cis}**の粉末X線回折(XRD)パターンを示す。**39_{trans}**の回折角はポリマーフリーの γ -CDとほぼ同じであるが、ピークはややシャープになっている。この結果は前章でも述べたように γ -CDが高分子鎖に包接したことによる結晶状態の変化に基づくものである。また、**39_{trans}**の回折ピークの強度比はポリマーフリーの γ -CDのものとよく似ているが、**39_{cis}**の回折強度は γ -CD及び**39_{trans}**とは大きく異なっており、**39_{cis}**に含まれる γ -CDは分子間水素結合あるいは

第7章 開環重付加反応を利用した光異性主鎖構造を有するポリロタキサンの合成と物性

高分子鎖の凝集により γ -CD及び 39_{trans} とは異なる結晶状態を形成していることを示唆する。

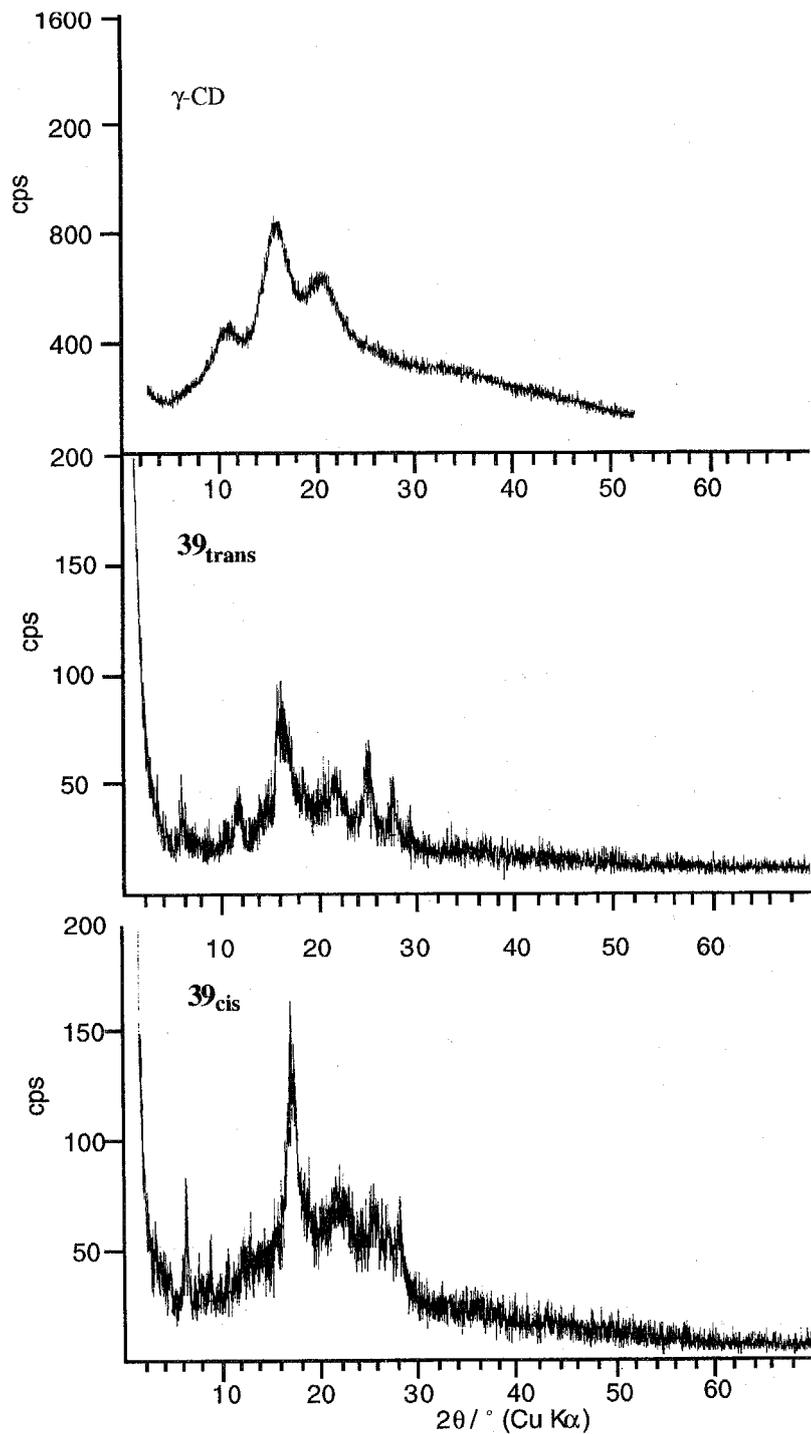


Figure 7-7 Powder XRD patterns of $\gamma\text{-CD}$, 39_{trans} , and 39_{cis} .

7-5-3 熱的性質

Figure 7-8に**38**、**39a**及び**38**と γ -CDの物理的混合物のDSC曲線を示す。**38**は52 °Cに融点に由来する吸熱ピークを示したが、**39a**は79 °Cの大きな吸熱ピークとかさなり明確な融点ピークは見られなかった。**39a**は**38**と γ -CDの物理的混合物とは大きく異なるDSC曲線を示すことから、**39a**が単に**38**と γ -CDの物理的混合物ではないことをがわかった。

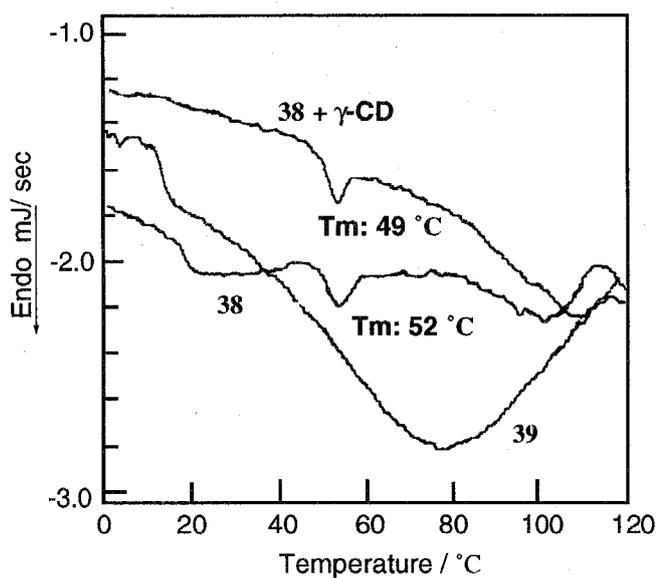


Figure 7-8 DSC traces of **38**, **39a**, and a physical mixture of **38** and γ -CD under He with a temperature raising rate of 10 °C min⁻¹.

7-6 実験

ポリエステル**38**の合成

窒素置換したシュレンク管に塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (44 mg, 0.19 mmol), BDGE (400 mg, 2.0 mmol) と ABDA (540 mg, 2.0 mmol) をはかり取り、NMP (20 mL) に溶解させた。窒素ガス気流下で反応溶液を 110 °C で 13.5 時間攪拌した後、100 °C に加熱しながら溶媒を約 1 mL まで留去した。これをメタノール (約 300 mL) 中に注ぎ沈殿を生成させた。沈殿物をろ取後、熱メタノールで洗浄し、真空乾燥することによりオレンジ色の粉末として**38**を得た (0.72 g, 76%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3416 (m), 2940 (w), 2868 (w), 1707 (s), 1602 (w), 1411 (w), 1274 (s), 1114 (s), 1010 (w), 866 (w), 789 (w), 697 (w).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 8.15 and 7.97 (C_6H_4), 5.17 ($\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$, OH of unit A), 4.97 (OH of unit B), 4.30 and 4.21 (CO_2CH_2), 3.96 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 3.63 (CH_2OH), 3.43 (CH_2OCH_2), 1.53 ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 165.0 and 164.7 ($\text{C}=\text{O}$), 154.2, 132.3, 130.6, 122.8 (aromatic carbons), 74.7 (CH of unit A), 71.6 ($\text{CO}_2\text{YCH}_2\text{O}$, $\text{Y} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$ or $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$), 68.7 (CH_2OH), 67.2 (CH of unit A), 66.8 (CO_2CH_2), 25.9 ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C, 59.9%; H, 6.1%; N, 5.8%. Found: C, 59.4%; H, 5.3%; N, 6.0%.

ポリロタキサン**39a**の合成

GDGE と γ -CD の包接化合物 (**32b**) は前章に示した方法により合成した。

窒素置換したシュレンク管に塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (45 mg, 0.20 mmol), **32b** (3.0 g, 2.0 mmol) と ABDA (540 mg, 2.0 mmol) をはかり取り、NMP (20 mL) に溶解させた。窒素ガス気流下で反応溶液を 110 °C で 15 時間攪拌した後、100

℃に加熱しながら溶媒を留去した。生成物をメタノール(約300 mL)と水で数回洗浄後、真空乾燥することによりオレンジ色の粉末として**39a**を得た(2.44 g, 68%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3254 (s), 2924 (m), 2860 (m), 1694 (s), 1602 (w), 1411 (w), 1278 (s), 1114 (s), 1155 (m), 1004 (s), 1080 (s), 941(w), 868 (m), 778 (m), 697 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 8.14 and 8.00 (C_6H_4), 5.75 ($\gamma\text{-CD}$), 5.15 ($\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$, OH of unit A), 4.88 ($\gamma\text{-CD}$), 4.51 ($\gamma\text{-CD}$), 4.31 and 4.22 (CO_2CH_2), 3.95 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$), 3.62-3.25 (CH_2OH , CH_2OCH_2 , $\gamma\text{-CD}$), 1.53 ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 165.0 and 164.7 ($\text{C}=\text{O}$), 154.2, 132.3, 130.6, 122.8 (aromatic carbons), 101.7 and 80.9 ($\gamma\text{-CD}$), 74.7 ($\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$), 72.9, 72.6, and 72.2 ($\gamma\text{-CD}$), 71.6 ($\text{CO}_2\text{YCH}_2\text{O}$, $\text{Y} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$ or $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$), 68.7 (CH_2OH), 67.2 (CH of unit A), 66.8 (CO_2CH_2), 60.0 ($\gamma\text{-CD}$), 25.9 ($\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$).

Anal. Calcd for $(\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8)_{0.79}(\text{C}_{72}\text{H}_{108}\text{N}_2\text{O}_{48})_{0.21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C, 50.2%; H, 6.8%; N, 3.5%.

Found: C, 50.4%; H, 5.1%; N, 4.1%.

References

1. (a) G. Zimmerman, L. Chow, and U. Paik, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3528 (1958).
(b) G. C. Hampson and J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 409 (1941). (c) T. Todorov, L. Nikolova, and M. Tomova, *Appl. Opt.*, **23**, 4309 (1984).
2. M. Irie and K. Hayashi, *J. Macromol. Sci.*, **A13**, 511 (1979).
3. M. Irie, K. Hirano, S. Hashimoto, and K. Hayashi, *Macromolecules*, **14**, 262 (1981).
4. H. S. Blair, H. I. Pogue, and J. E. Riordan, *Polymer*, **21**, 1195 (1980).
5. G. S. Kumar, P. DePra, and D. C. Neckers, *Macromolecules*, **17**, 1912 (1984).
6. G. S. Kumar, P. DePra, K. Zhang, and D. C. Neckers, *Macromolecules*, **18**, 1525 (1985).
7. (a) T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science*, **268**, 1873 (1995). (b) O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, and G. Galli, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1332 (1997). (c) O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromol. Symp.*, **116**, 117 (1997). (d) A. Kanazawa, S. Hirano, A. Shishido, M. Hasegawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Nagase, E. Akiyama, and Y. Takamura, *Liq. Cryst.*, **23**, 293 (1997). (e) A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Ikeda, and Y. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7670 (1997). (f) Y. Nabeshima, A. Shishido, A. Kanazawa, T. Ikeda, and T. Hiyama, *Chem. Mater.*, **9**, 1480 (1997). (g) A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Proc. SPIE*, **81**, 3143 (1997). (h) O. Tsutsumi, Y. Demachi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, and N. Tamai, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2806 (1997). (i) A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7791 (1997). (j) Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 355 (1998). (k) Y.

- Wang, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Matsuki, and Y. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 545 (1998). (l) Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 1104 (1998). (m) S. Ogiri, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, I. Nishiyama, and J. W. Goodby, *Macromolecules*, **31**, 1728 (1998).
8. (a) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988). (b) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawasaki, and K. Aoki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 5 (1989). (c) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, T. Tamaki, and K. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 289 (1989). (d) T. Seki and K. Ichimura, *Thin. Solid Films*, **179**, 77 (1989). (e) Y. Kawanishi, T. Seki, T. Tamaki, K. Ichimura, M. Ikeda, and K. Aoki, *Polym. Adv. Technol.*, **1**, 311 (1990). (f) Y. Kawanishi, T. Tamaki, T. Seki, M. Sakuragi, Y. Suzuki, and K. Ichimura, *Langmuir*, **7**, 1314 (1991). (g) Y. Kawanishi, T. Tamaki, T. Seki, M. Sakuragi, and K. Ichimura, *J. Polym. Sci. Technol.*, **4**, 271 (1991). (h) Y. Kawasaki, T. Tamaki, M. Sakuragi, T. Seki, Y. Suzuki, and K. Ichimura, *Langmuir*, **8**, 1007 (1992). (i) T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawasaki, Y. Suzuki, T. Tamaki, K. Ichimura, R. Fukuda, and H. Hiramatsu, *Thin Solid Films*, **210/211**, 836 (1992). (j) K. Aoki, T. Tamaki, T. Seki, Y. Kawanishi, and K. Ichimura, *Langmuir*, **8**, 1014 (1992). (k) K. Aoki, T. Seki, M. Sakuragi, and K. Ichimura, *Makromol. Chem.*, **193**, 2163 (1992). (l) S. Yamamura, T. Tamaki, T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, and K. Ichimura, *Liq. Cryst.*, **13**, 189 (1993). (m) T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, Y. Suzuki, T. Tamaki, R. Fukuda, and K. Ichimura, *Langmuir*, **9**, 211 (1993). (n) Y. Kawanishi, T. Tamaki, and K. Ichimura, *ACS Symp. Ser.*, **537**, 434 (1994). (o) K. Ichimura, M. Momose, K. Kudo, H. Akiyama, and N. Ishizuki, *Langmuir*, **11**, 2341 (1995). (p) T. Seki, K. Tanaka, and K. Ichimura, *Adv. Mater.*,

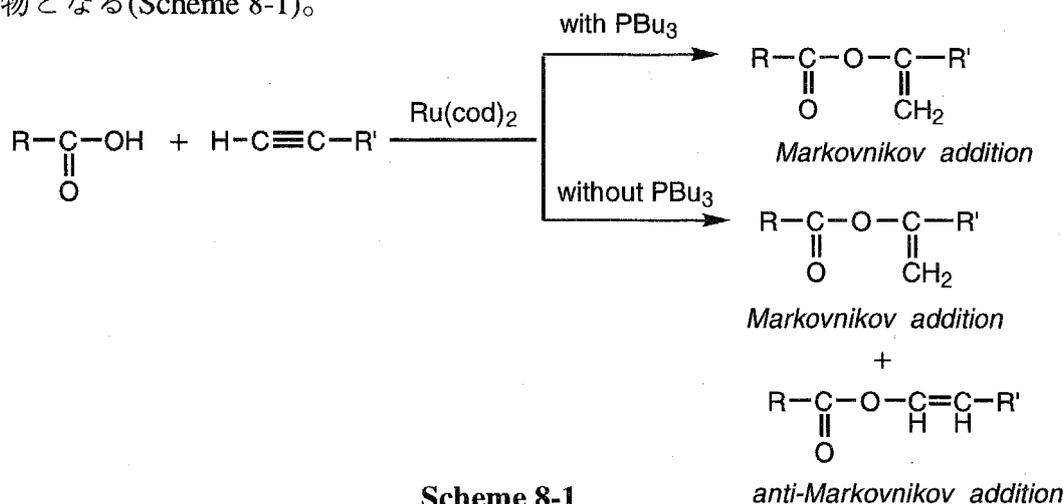
- 9, 561 (1997).
9. (a) Y. Kawanishi, T. Tamaki, M. Sakuragi, T. Seki, T. Suzuki, and K. Ichimura, *Langmuir*, **8**, 2601 (1992). (b) Y. Kawanishi, T. Tamaki, T. Seki, M. Sakuragi, and K. Ichimura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **218**, 153 (1992). (c) K. Ichimura, Y. Hayashi, Y. Kawanishi, T. Seki, T. Tamaki, and N. Ishizuki, *Langmuir*, **9**, 857 (1993). (d) K. Ichimura, Y. Hayashi, H. Akiyama, and N. Ishizuki, *Langmuir*, **9**, 3298 (1993). (e) K. Ichimura, Y. Hayashi, K. Goto, and N. Ishizuki, *Thin Solid Films*, **235**, 101 (1993). (f) K. Ichimura, H. Akiyama, N. Ishizuki, and Y. Kawanishi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 813 (1993).
10. (a) C. T. Imrie, F. E. Karasz, and G. S. Attard, *Liq. Cryst.*, **9**, 47 (1991). (b) C. T. Imrie, *Trends Polym. Sci.*, **3**, 22 (1995). (c) D. Stewart and C. T. Imrie, *Polymer*, **37**, 3419 (1996). (d) D. Stewart and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **30**, 877 (1997).
11. (a) P. R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philp, and J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1269 (1993). (b) P. R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philp, N. Spencer, and J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1274 (1993). (c) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Belohradsky, F. M. Raymo, and J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 747 (1995). (d) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Belohradsky, F. M. Raymo, and J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 751 (1995).
12. (a) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, and J. F. Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994). (b) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. W. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1056 (1996).
13. R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philip, H. G. Ricketts, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1301 (1993).

14. M.-V. Martinez-Diaz, N. Spencer, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1904 (1997).
15. (a) P. R. Ashton, R. Ballardni, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Menzer, L. Perez-Garacia, L. Prodi, and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11171 (1995).
(b) P. R. Ashton, R. Ballardni, V. Balzani, M. Belohradsky, M. T. Gandolfi, D. Philp, L. Prodi, F. M. Raymo, M. V. Reddington, M. N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, and D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4931 (1996).
16. S. N. Newton, J. F. Stoddart, and W. Hayes, *Supermol. Sci.*, **3**, 221 (1996).
17. H. Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7605 (1997).
18. (a) A. Harada and M. Kamachi, *Macromolecules*, **23**, 2823 (1990). (b) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **356**, 325 (1992). (c) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **26**, 5698 (1993). (d) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **364**, 516 (1993). (e) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, *Nature*, **370**, 126 (1994). (f) A. Harada, L. Li, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **27**, 4538 (1994).
19. 川端 康治郎, *日本化学会誌*, 1087 (1990).
20. M. Irie and W. Schnabel, *Macromolecules*, **14**, 1246 (1981).
21. C. Gong, Q. Ji, C. Subramaniam, and H. W. Gibson, *Macromolecules*, **31**, 1814 (1998).

第8章 ルテニウム錯体触媒によるジカルボン酸と α, ω -ジインの重付加に
よるポリエノールエステルの合成

8-1 はじめに

遷移金属錯体は特異な触媒反応性や立体選択性を示すため、他法では得られない構造を持つ高分子の合成に有用である。また、遷移金属錯体触媒は第2, 3章でも述べたように温和な条件下で反応が円滑に進行する点に特徴を持つ。本論文では遷移金属錯体として主にルテニウム錯体に注目しているが、そのルテニウム錯体は多重結合への求核付加に高い活性を示し、高選択的に反応が進行する。これはルテニウムがアセチレン、ジエンやニトリル等を配位により活性化する能力が高いことに基づいている。例えば、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹, $\text{Ru}(\text{cod})_2\text{-PBu}_3$ ($\text{cod} = 1\text{-}5\text{-}\eta^5\text{-シクロオクタジエニル}$)², $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ ($\text{cod} = 1\text{-}2\text{:}5\text{-}6\text{-}\eta\text{-シクロオクタ-1,5-ジエン}$, $\text{cot} = 1\text{-}6\text{-}\eta\text{-シクロオクタ-1,3,5-トリエン}$)³ や $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ⁴ 等のルテニウム錯体触媒存在下、カルボン酸は末端アセチレンの C_1 位に選択的に求核付加しエノールエステルを与えることが報告されている(Scheme 7-1)。この反応で $\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒を用いた場合、付加の配向は PBu_3 添加の有無で決まり、 PBu_3 存在下ではマルコフニコフ型付加が進行しビニリデン構造を持つエノールエステルが選択的に生成するのに対して、非存在下ではマルコフニコフとアンチマルコフニコフ型付加生成物の混合物となる(Scheme 8-1)。



Scheme 8-1

ところで、ビニリデンやビニレン構造を有するポリマーはグラフト共重合や付加反応による機能団の付与など反応性高分子として有用である。特に、ビニリデン構造を有するポリマーはポリアレン、ポリブタジエンやポリケテン等に限られている。そこで、本章では $\text{Ru}(\text{cod})_2\text{-PBu}_3$ 触媒によるカルボン酸とアセチレン化合物の付加反応をジカルボン酸とジインの重付加反応に適用し、ビニリデンあるいはビニレン構造を有するポリエノールエステル合成を行うことを目的とした。

8-2 テレフタル酸と1,7-オクタジンの重付加

$\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒による PBu_3 及び無水マレイン酸存在下でのテレフタル酸と1,7-オクタジンの反応により茶色の粉末としてポリエノールエステル(40a)が収率28%で得られた(eq. 8-1)。

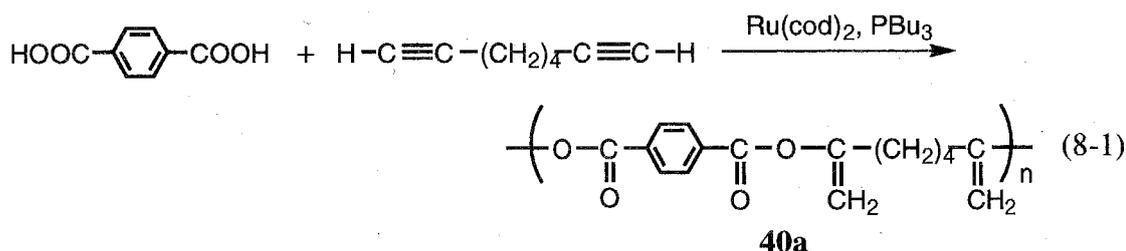


Figure 8-1に40aのIRスペクトルを示す。このIRスペクトルではモノマーの $\nu(\text{O-H})$ 、 $\nu(\text{H-C}\equiv\text{C})$ 及び $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ が見られず、 1740 cm^{-1} と 1660 cm^{-1} に $\nu(\text{C}=\text{O})$ と $\nu(\text{C}=\text{C})$ 由来の吸収が観測されたことから重付加の進行を確認した。Figure 8-2に示した40aの $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは、 $(\text{CH}_2)_4$ 由来のシグナルは1.5 ppmと4.9 ppmに観測され、芳香族水素は7.9-8.2 ppmに観測された。

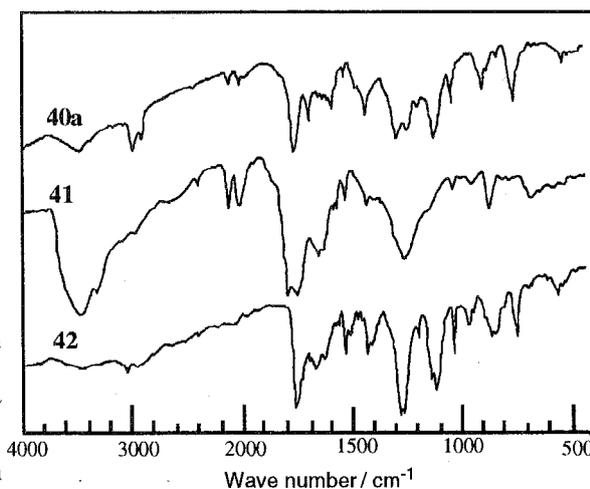


Figure 8-1 IR spectra of 40a, 41, and 42

第8章 ルテニウム錯体触媒によるジカルボン酸と α, ω -ジインの
重付加によるポリエノールエステル合成

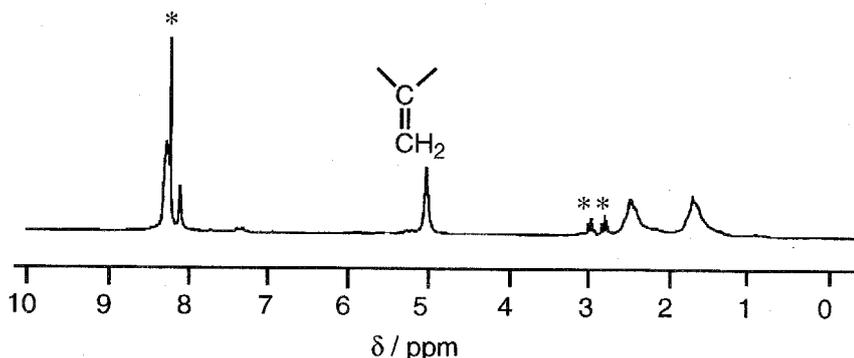


Figure 8-2 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **40a** in $\text{DMF-}d_7$.
Peaks with a asterisk are due to the solvent.

ここで、カルボン酸がアセチレンにアンチマルコフニコフ型付加して生成するビニレン水素は2組のダブルットピークを示すはずであるがそのようなピークはFigure 8-2では観測されず、オレフィン水素領域には4.9 ppmにややブロードなシグナルのみが観測されたことから、付加配向がマルコフニコフ型に制御されたことがわかった。1,7-オクタジインと2倍モルの安息香酸の反応から得られたモデル化合物(Chart 8-1)

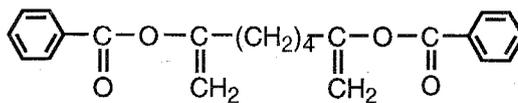


Chart 8-1

の ^1H NMRスペクトル(Figure 8-3a)においても、ビニリデン水素($=\text{CH}_2$)は4.9 ppmにシングレットピークとして観測された。Figure 8-4に**40a**の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルを示す。カルボニル炭素とオレフィンの四級炭素($>\text{C}=\text{CH}_2$)は各々167.4 ppmと157.1 ppmに観測された。また、エキソメチレン炭素($=\text{CH}_2$)は102.3 ppmに観測され、

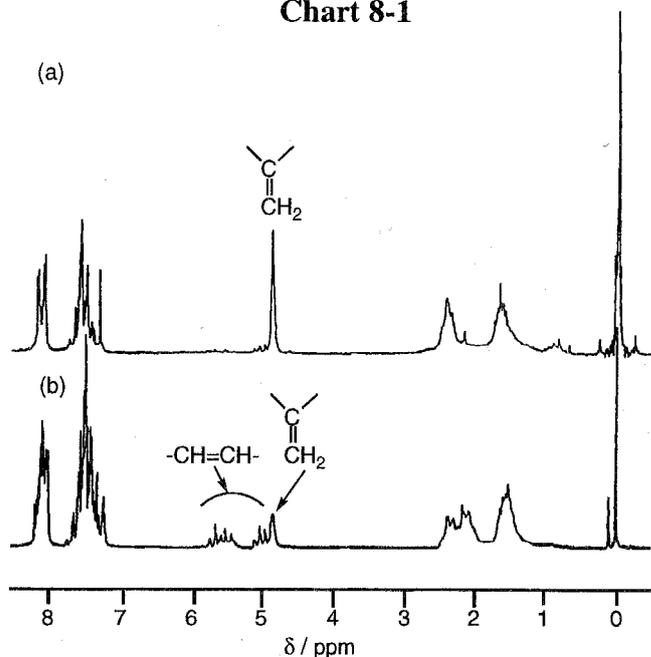


Figure 8-3 ^1H NMR (400 MHz) spectra of model compounds in CDCl_3 .

その結合定数($^1J(\text{CH})$)は160 Hz
と sp^2 炭素として妥当な値を示
した。

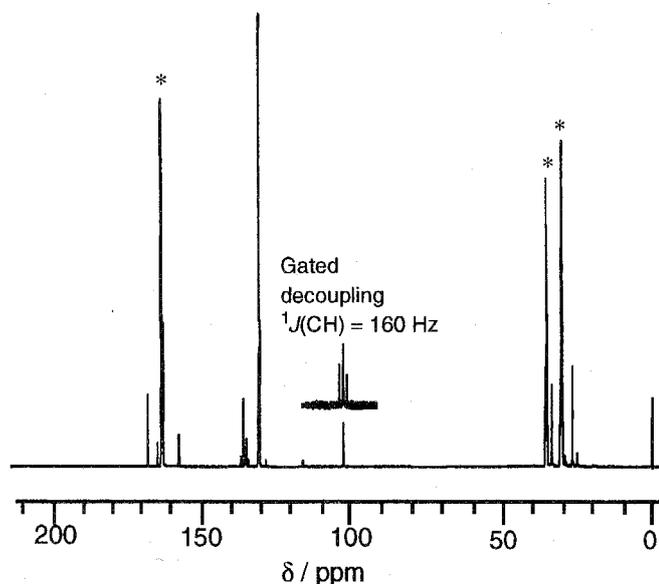
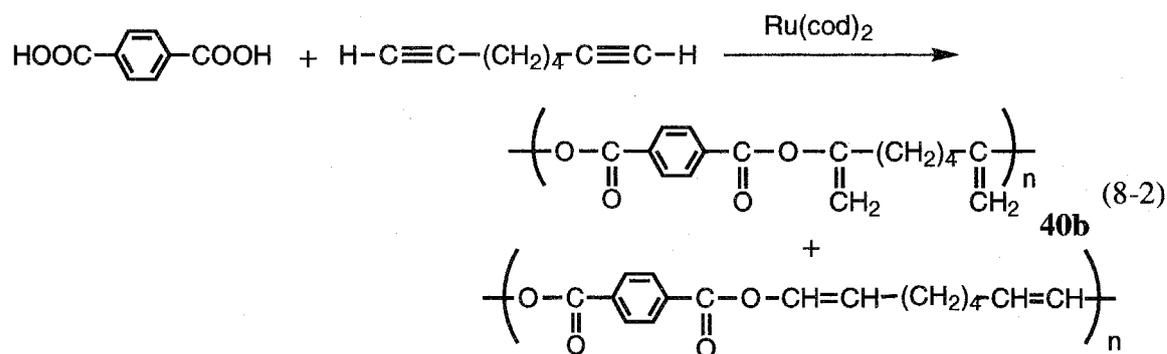


Figure 8-4 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz) spectrum of **40a** in $\text{DMF-}d_7$. Peaks with a asterisk are due to the solvent.

テレフタル酸と1,7-オクタジンの PBu_3 非存在下での反応によってもポリマー(**40b**)が得られた(eq. 8-2)。



40bのIRスペクトルにおいても $\nu(\text{H-C}\equiv\text{C})$ 及び $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 由来の吸収の消失、そして $\nu(\text{C}=\text{O})$ と $\nu(\text{C}=\text{C})$ 由来の吸収が観測されたことから重付加の進行を確認した。**40b**の ^1H NMRスペクトル(Figure 8-5)では、オレフィン水素は4.9-6.2 ppmの範囲にブロードな数本のピークを示した。 PBu_3 非存在下での1,7-オクタジンと安息香酸の反

応から得られたモデル化合物は ^1H NMRスペクトル(Figure 8-3b)からマルコフニコフ付加及びアンチマルコフニコフ付加体の混合物であることがわかった。

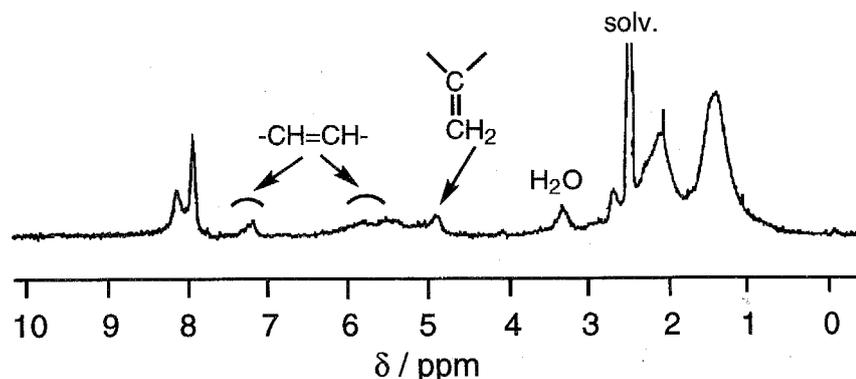
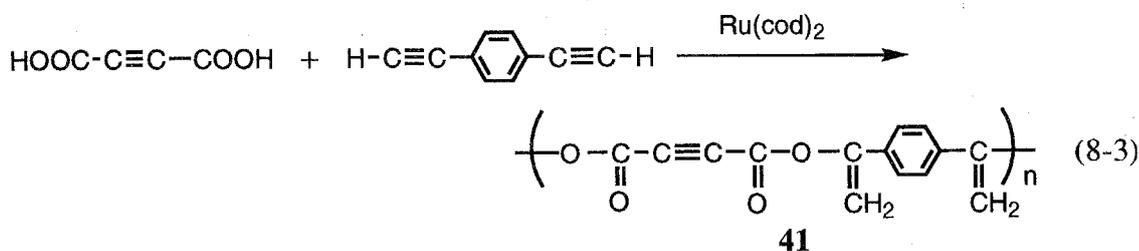


Figure 8-5 ^1H NMR (90 MHz) spectrum of **40b** in $\text{DMSO-}d_6$

したがって、**40b**はマルコフニコフ付加体とアンチマルコフニコフ付加体の混合物であると考えられる。**40a**及び**40b**はDMFやDMSOのような極性溶媒に可溶であった。GPC測定による**40a**と**40b**分子量は各々 $M_n = 6,600$, $12,000$, $M_w = 11,000$, $17,000$ であり、固有粘度は共に 0.11 dL g^{-1} (DMF中, 30°C)であった。

8-3 アセチレンジカルボン酸と1,4-ジエチニルベンゼンの重付加

$\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒によるTHF溶媒中でのアセチレンジカルボン酸と1,4-ジエチニルベンゼンの重合反応によりポリエノールエステル(**41**)が得られた(eq. 8-3)。この反応は PBu_3 非存在下でもマルコフニコフ付加生成物のみを与えた。



41もIRスペクトルにより重付加の進行を確認し、 $\nu(\text{C}=\text{O})$ と $\nu(\text{C}=\text{C})$ 由来の吸収は各々 1720 と 1620 cm^{-1} に観測された。 ^1H NMRスペクトルのオレフィン水素領域に

はエキソメチレン水素(4.4 ppm)に由来するシングレットピークのみが観測された。ポリマー41は反応溶液を水中に投入して単離したものをエーテルで再沈殿精製したもので、収率は9%と低いものであった。GPC測定による41の分子量は $M_n = 12,000$, $M_w = 17,000$ であった。

本反応における1,4-ジエチニルベンゼンの添加率の経時変化をGCにより追跡した結果、添加率は時間と共に増加していき、重合開始4時間で50%の1,4-ジエチニルベンゼンが消費されたことがわかった。1,4-ジエチニルベンゼンが多く転化しているにもかかわらずポリマーの収率が9%と低い理由は、この収率はエーテルに不溶である比較的高分子量の生成物のものであり、残りの転化分はエーテルに可溶のオリゴマーとなっているためと考えられる。実際に、エーテルで再沈殿した溶液部にはオリゴマー($M_n = 1,800$)が含まれていることがGPC測定によりわかっている。また、未反応(転化されなかった)の1,4-ジエチニルベンゼンはそのままの状態に残っていることが $^1\text{H NMR}$ スペクトルによって確認された。

さらに、生成ポリマーの分子量の経時変化測定を行なったところ、 M_n は重合開始30分後で $M_n = 4,400$ 、2時間後で $M_n = 6,000$ となり、それ以後は大きく変化しなかった。この分子量の経時変化測定は重合溶媒としてDMFを用いたため、 M_n はTHFの場合($M_n = 12,500$)と比べて低いものとなった。ここで、THF中での1,4-ジエチニルベンゼンの転化率は時間と共に大きくなったにもかかわらず、DMF中での M_n は重合開始2時間後以降は変化しない結果となったことは、重合反応性(反応速度など)が重合溶媒の影響を受けることを示唆するものである。

ところで、比較的高分子量の重付加体を得られているにもかかわらず、その収率が低く未反応のモノマーが系に残存していることについてはいくつかの原因を考えることができる。特に可能性が高いのは触媒が反応系で失活していくことである。

有機遷移金属錯体は高い反応性を示す反面容易に分解して反応不活性な化合物へ変化することが知られている。この点について収率の改善を目的として次の2

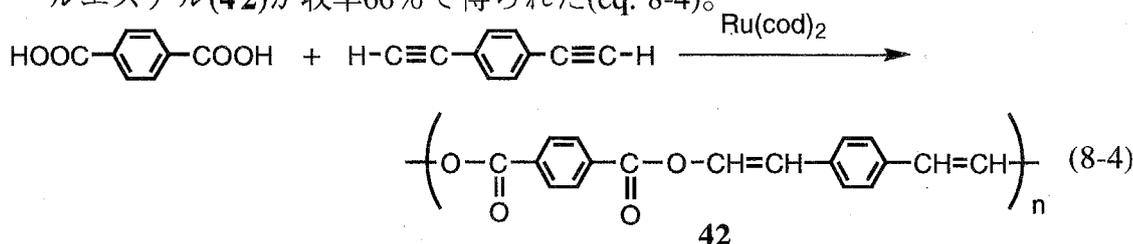
点の検討を行なった。

1. 低原始価ルテニウム錯体はTHFと反応してカルボニル錯体 $\text{Ru}(\text{CO})_n(\text{L})_m$ を生成することが報告されている。¹⁰ 重合中に重合不活性なカルボニル錯体が生成して反応が停止するかを検討するために上記の反応が起こらない1, 2-ジエトキシエタンを溶媒に用いて重合の検討をした。結果はエーテルで再沈澱して得られたエーテル不溶部ポリマーの収率は9%と、重合溶媒としてTHFを用いた場合と変わらなかった。逆に分子量は $M_n = 6,200$ とTHFの場合($M_n = 12,500$)よりも低いものとなった。以上より、ポリマーの収率が低い原因としてTHFによる触媒の失活が影響しているとは考えにくいものとなった。

2. カルボン酸とルテニウム錯体との反応ではカルボキシレートが架橋した二核及び三核ルテニウム錯体が生成することが知られており、これらの錯体は置換反応不活性である。¹⁰ 重合がTHF中均一で進行するにもかかわらず、分子量の増加が途中で止るのは触媒のRu錯体がこのような多核錯体に変化して重付加反応に不活性になることが原因として可能である。このような多核錯体は光照射下で置換活性になることが知られているので、UV光(200 W)を照射下で重合を行ない、上記の触媒失活が起こっているかどうかを確認した。結果はエーテルで再沈澱して得られたエーテルに不溶のポリマー収率は10%とあまり変化しなかった。以上より、照射強度及び時間や重合温度等の条件の検討の余地はあるものの、上記の触媒失活を確認することはできなかった。

8-4 テレフタル酸と1,4-ジエチニルベンゼンの重付加

$\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒によるテレフタル酸と1,4-ジエチニルベンゼンの重合によりポリエノールエステル(42)が収率66%で得られた(eq. 8-4)。



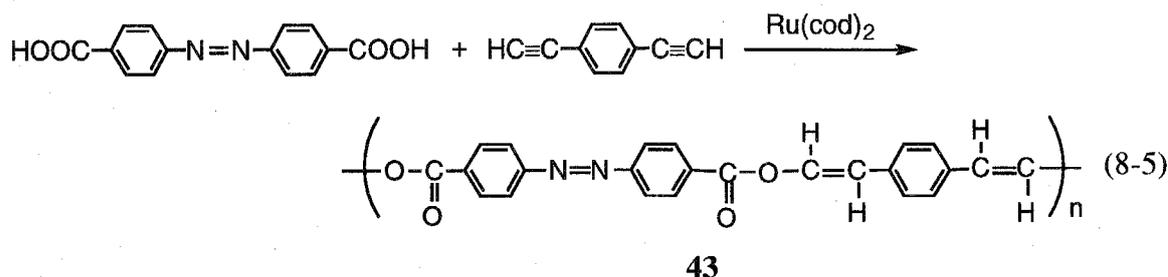
ポリマー**42**についてもIRスペクトルにより重付加の進行を確認し、 $\nu(\text{C}=\text{O})$ と $\nu(\text{C}=\text{C})$ 由来の吸収は各々 1730 と 1650 cm^{-1} に観測された。**42**のDMSO- d_6 可溶部の ^1H NMRスペクトルにおけるオレフィン領域には 6.1 ppm と 6.8 ppm に $J(\text{HH})=12\text{ Hz}$ のABスピン系のシグナルのみが観測された。これらのシグナルはカルボン酸がアセチレンにアンチマルコフニコフ付加して生成したビニレン水素(シス体)に帰属される。また、この反応は PBu_3 存在下でもアンチマルコフニコフ型生成物のみを与えた。**42**はDMFやDMSOのような極性溶媒にわずに可溶と溶解性は低く、GPC測定によるDMF可溶部(**3**の約10%)の分子量は $M_n=1,500$, $M_w=4,700$ であった。

$\text{Ru}(\text{cod})_2\text{-PBu}_3$ によるフェニルアセチレンと安息香酸のモデル反応ではトランスとシス β -スチリルベンゾエートの混合物が58:42の生成比で得られた。**42**のビニレン部分の構造はシスに制御されていた一方で、モデル化合物がシス体とトランス体の混合物であったことは、モデル反応では反応中にシスビニレン体がトランス体へと異性化したことによるものと考えられる。

42のDMSO不溶部の詳細な構造をNMR測定からは決定することができなかったが、IR測定では**42**のDMSO不溶部と可溶部が同一のスペクトルを示したことから、不溶部は可溶部と同様の構造を有しているものと思われる。

8-5 アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸と1,4-ジエチニルベンゼンの重合

$\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒によるアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸と1,4-ジエチニルベンゼンの重合によりポリエノールエステル(**43**)が収率69%で得られた(eq. 8-5)。



ポリマー**43**についてもIRスペクトルにより重付加の進行を確認した。DMF可溶部の分子量はGPC測定により $M_n = 6,500$, $M_w = 8,900$ であった。Figure 8-6に示すDMSO可溶部の ^1H NMRスペクトルでは6.7 ppmと7.2 ppm付近にABスピンのピークのみが観測されたことから、付加の配向がアンチマルコフニコフ型に制御されており、カップリング定数からビニレン部分の幾何構造はトランスであることがわかった。また、アゾベンゼン部分の異性構造によりビニレン水素は2組のAB四重線として観測された。

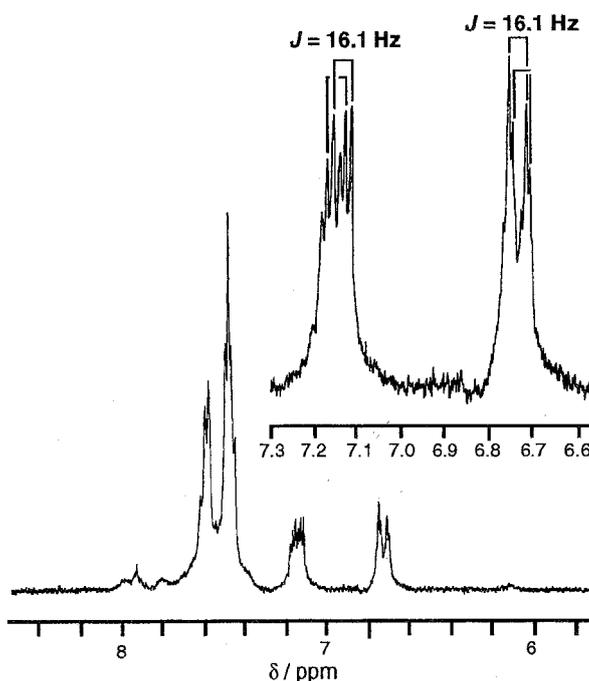
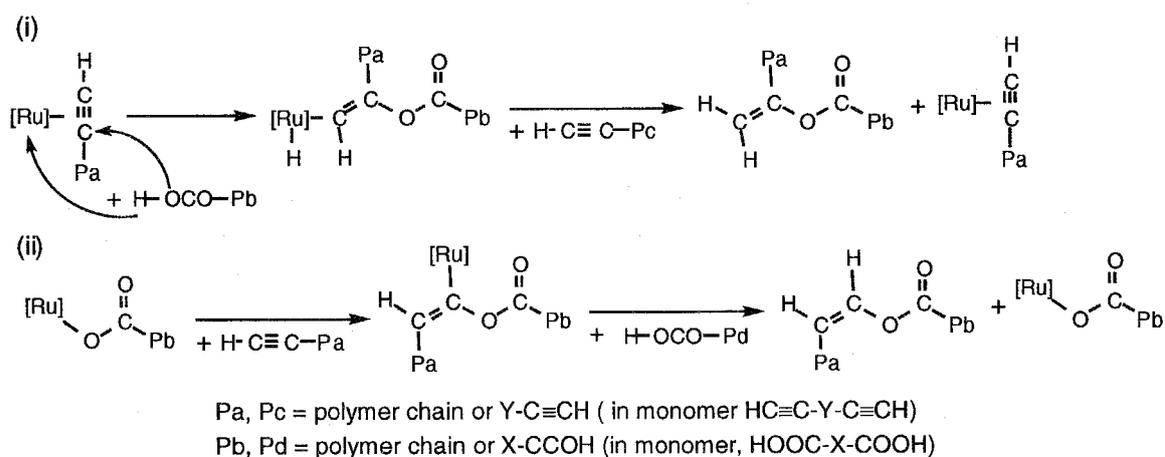


Figure 8-6 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **43** in $\text{DMSO-}d_6$.

8-6 反応機構

上述のように $\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒によるジカルボン酸とジインの重付加ではモノマーにより付加の配向が異なった。テレフタル酸と1,7-オクタジインの反応の選択性は PBU_3 の添加の有無に大きく影響を受けた。ここで、 $\text{Ru}(\text{cod})_2\text{-PBU}_3$ 触媒反応においてマルコフニコフ付加体を与えることについては、反応速度測定及び重水素標識による検討により以下の反応機構が提唱されている。²つまり、ルテニウム金属中心に配位したアルキン炭素へのカルボキシル基が求核的攻撃によりヒドリドビニルルテニウム中間体が生成し、これがアルキンとの反応よりビニリデン基を有するビニルエステルの還元的脱離を起こしマルコフニコフ型生成物を与えるという機構である。また、1-アルキンを配位子に持つロジウム錯体のカルボン酸との反応ではマルコフニコフ付加体を与えることが報告されている。¹¹ 一方、カル

ボキシレートルテニウム錯体と1-アルキンの反応ではアンチマルコフニコフ付加体が生成することが報告されている。¹² これらの結果から、 $\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒を用いた本反応の生成物であるエノールエステルのマルコフニコフあるいはアンチマルコフニコフ付加体は異なる反応機構により生成し、かつ PBU_3 添加はアルキンが配位した中間体錯体の安定性を増加させているものと考えられる。以上をふまえて、本重付加反応の予想反応機構をScheme 8-2に示す。



Scheme 8-2

ポリエノールエステルのビニリデン構造はアルキンが配位したルテニウム錯体へのカルボキシル基の付加によりビニルルテニウム種が生成し、これが1-アルキンと反応することにより生成するものと考えられる(Scheme 8-2i)。

8-7 光学的性質

アゾベンゼンは紫外光を照射するとトランスからシスへと異性化し、可視光の照射あるいは熱的にシスからトランスへと異性化することが知られている。¹³ **43**も溶液状態で245 nmの紫外光を照射すると370 nm付近のアゾベンゼンの π - π^* 遷移由来の吸収が徐々に減少したことから(Figure 8-7)、トランスからシスへと異性化することがわかった($k=7.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 25 °C)。続けて、245 nmの光を照射後の溶液

に可視光(>440 nm)を照射しても吸収スペクトルに変化が認められなかったことから、シスからトランスへの光異性化が起こりにくくなったものと考えられる。こ

こで、**43**と類似構造を有するシンナメートは紫外光照射によりオレフィンの2+2の環化付加を起こすことが報告されている (Chart 8-2)。¹⁴ **43**においても245 nmの紫外光を照射後の¹H NMRスペクトルではオレフィン部分のシグナル強度が照射前に比べて減少したことから、高分子鎖間で一部のオレフィンが2+2の環化付加を起こし、架橋することにより溶液中で凝集していることが考えられる。この凝集によりシスからトランスへの異性化が起こりにくくなるものと考えられる。

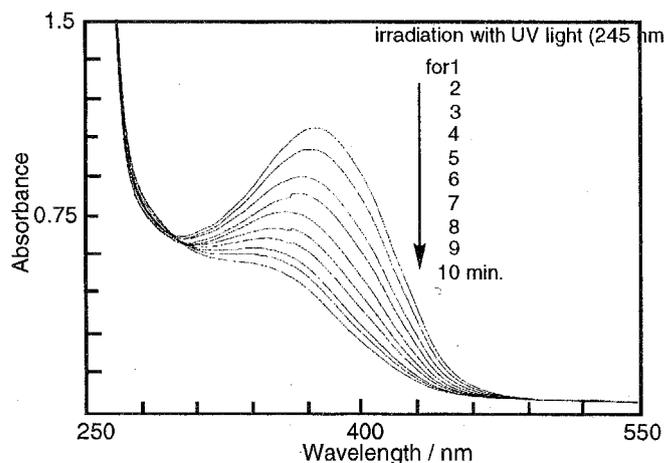


Figure 8-7 Absorption spectra of **43** in DMSO showing isomerization of the azobenzene in the polymer main chain after irradiation with UV light (245 nm).

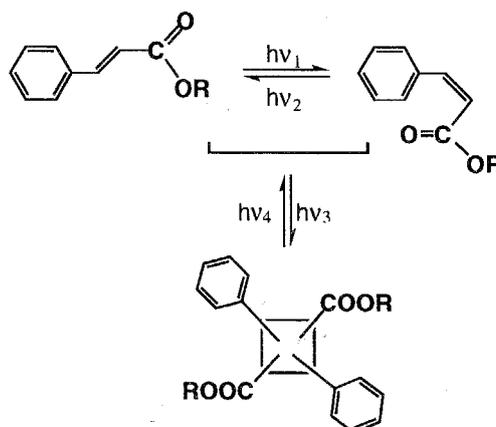


Chart 8-2

ところで、フェニレンジビニレン構造を有する高分子は蛍光を発することが期待されるので、フェニレンジビニレン構造を有する**42**と**43**の蛍光測定を行った。**43**のDMSO溶液を376 nmの光で励起すると454 nmに強い発光が観測された。アゾベンゼンはほとんど蛍光を示さないことから、この発光はフェニレンジビニレン構造からの発光であると考えられる。また、このポリマー溶液に245 nmの紫外光を

照射すると発光波長に変化は認められなかったが、発光強度は照射前の約50分の1に減少した (Figure 8-8)。また、42のDMSO溶液も359 nmの光で励起すると466 nm付近に発光が観測され、やはり同様に245 nmの光を照射することによる発光強度の減少が観測された。この発光挙動は先に述べたビニレン部分の2+2のシクロアディクションによりフェニレンビニレン構造の割合が減少したためであると考えられる。

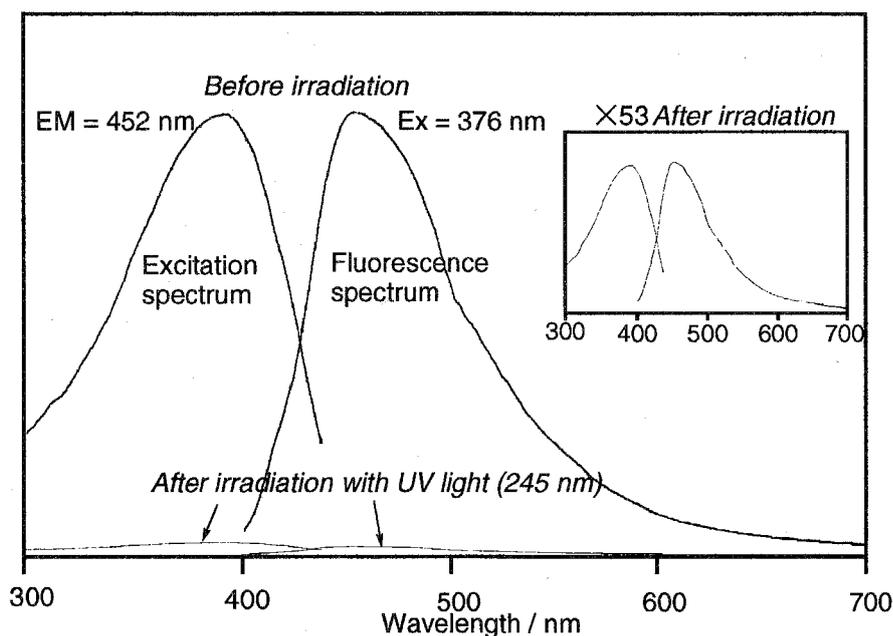


Figure 8-8 Fluorescence and excitation spectra of 43 in DMSO.

8-8 熱的性質

Figure 8-9にポリマー40-42のTG曲線を示す。42, 42は熱分解が開始後は徐々に重量が減少したのに対し、40は270-340 °Cの範囲で大きな重量減少が観測された。Figure 8-10には275, 300, 325, 350 °CまでTG測定後直後のIRスペクトルを示す。

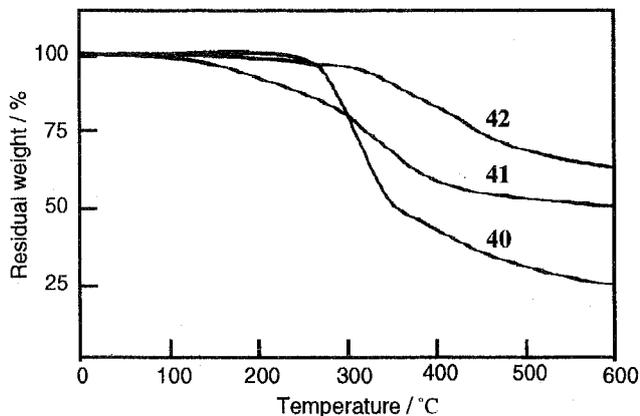


Figure 8-9 TGA curves of 40a, 41, and 42.

このIRスペクトルでは275, 300,
325, 350 °Cと温度が高くなるにつれ
て1700 cm^{-1} 付近の $\nu(\text{C}=\text{O})$ および1250
 cm^{-1} 付近の $\nu(\text{C}-\text{O})$ 由来の吸収強度の減
少が観測されたことから、ポリマー
40の熱分解の初期段階はエノールエ
ステル部分の分解から始まることが示
唆された。

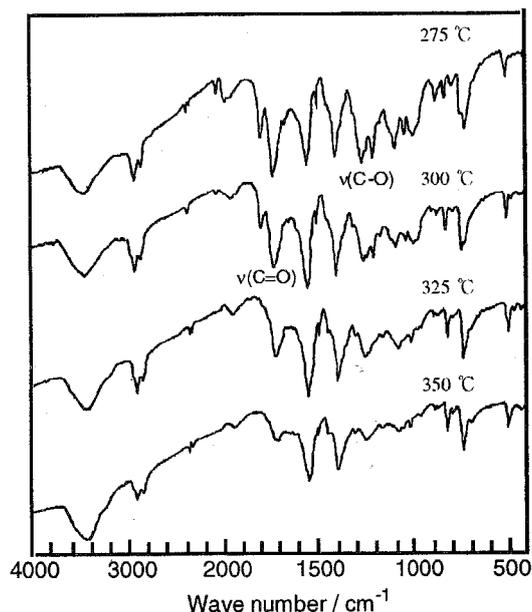


Figure 8-10 Change of the IR spectrum of 40a during TG measurement. The spectra are at 275 °C, 300 °C, 325 °C, and 350 °C, respectively.

8-9 実験

ポリエノールエステル40a, 40bの合成

窒素置換したシュレンク管に $\text{Ru}(\text{cod})_2$ (83 mg, 0.26 mmol), PBU_3 (110 mg, 0.54 mmol)及び無水マレイン酸 (51 mg, 0.52 mmol)をはかり取りDMF (15 mL)を加えて約10分間攪拌した後、1,7-オクタジイン (560 mg, 5.3 mmol)とテレフタル酸 (1.83 g, 5.3 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下100 °Cで15時間攪拌した。反応溶液をメタノール(約200 mL)中に注ぎ沈殿物を生成させた。これをろ取後、0.5N NaOH水溶液、ヘキサン、アセトンの順で洗浄し、不溶部を真空乾燥することにより茶色の粉末としてポリエノールエステル40aを得た(400 mg, 28%)。

^1H NMR (90 MHz in $\text{DMF}-d_7$): δ 1.5 and 2.3 (m, $(\text{CH}_2)_4$), 4.9 (s, $=\text{CH}_2$), 8.1 (s, C_6H_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz in DMF- d_7): δ 167.4 (C=O), 157.1 (C=CH₂), 135.5, 130.6, 130.4, 130.2 (C₆H₄), 102.3 (=CH₂), 34.9, 26.4 ((CH₂)₄).

Anal. Calcd for C₁₆H₁₆O₄: C, 70.6%; H, 5.9%. Found: C, 67.5%; H, 5.6%.

40bは**40a**の合成と同様の方法により収率37%で得られた。以下に**40b**のデータを示す。

^1H NMR (90 MHz in DMSO- d_6): δ 1.2-2.5 (m, (CH₂)₄), 4.9 (s, =CH₂), 5.2-6.0 (m, -CH=CH-), 8.1 (s, C₆H₄).

Anal. Found: C, 77.4%; H, 8.2%.

安息香酸と1,7-オクタジインの反応

窒素置換したシュレンク管にRu(cod)₂ (35 mg, 0.11 mmol), PBU₃ (44 mg, 0.22 mmol)及び無水マレイン酸 (22 mg, 0.22 mmol)をはかり取り、DMF (10 mL)を加えて約10分間攪拌した後、1,7-オクタジイン (240 mg, 2.3 mmol)と安息香酸 (540 mg, 4.4 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下100 °Cで8.5時間攪拌した。溶媒を留去後、油状の生成物を1N NaOH水溶液で洗浄し、エーテルで抽出した。これをカラムクロマトグラフィー(中性アルミナ, 展開溶媒: クロロホルム)で精製することにより茶色の液体としてPhCOO-C(=CH₂)-(CH₂)₄-C(=CH₂)-OCOPhを得た(470 mg, 58%)。

^1H NMR (90 MHz in CDCl₃): δ 1.2-2.53 (m, (CH₂)₄), 4.9 (s, =CH₂), 8.1 (s, C₆H₅).

同様の反応をPBU₃を無添加で行うことにより茶色の液体として上記の化合物とこれの異性体の混合物が得られた(52%)。

^1H NMR (90 MHz in CDCl₃): δ 1.2-2.5 (m, (CH₂)₄), 4.9 (s, =CH₂), 5.0-5.7 (dd, $J(\text{HH}) = 9$ and 15 Hz), 7.3-8.3 (s, C₆H₅).

ポリエノールエステル**41**の合成

窒素置換したシュレンク管にRu(cod)₂ (26 mg, 0.08 mmol)をはかり取りTHF (10

第8章 ルテニウム錯体触媒によるジカルボン酸と α, ω -ジインの
重付加によるポリエノールエステルの合成

mL)を加えて約10分間攪拌した後、アセチレンジカルボン酸 (450 mg, 4.0 mmol)と1,4-ジエチニルベンゼン (500 mg, 4.0 mmol)を加えた。これを14時間還流しながら攪拌した。反応溶液を水(約200 mL)中に注ぎ沈殿物を生成させた。これをろ取後エーテルとヘキサンで洗浄し、不溶部を真空乾燥することにより茶色の粉末としてポリエノールエステル**41**を得た(520 mg, 55%)。

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz in DMSO- d_6): δ 4.4 (s, =CH₂), 7.1 (s, C₆H₄).

Anal. Calcd for C₁₂H₈O₄: C, 66.7%; H, 3.7%. Found: C, 64.6%; H, 4.9%.

上記の反応において、反応終了後の溶液をエーテル中に注いで沈殿物としてポリマーを回収した時の収率は9%であった。

ポリエノールエステル**42**の合成

窒素置換したシュレンク管にRu(cod)₂ (65 mg, 0.20 mmol), PBu₃ (100 mg, 0.51 mmol)及び無水マレイン酸 (40 mg, 0.41 mmol)をはかり取りDMF (10 mL)を加えて約10分間攪拌した後、1,4-ジエチニルベンゼン (200 mg, 1.6 mmol)とテレフタル酸 (270 mg, 1.6 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下100 °Cで15時間攪拌した。反応溶液をメタノール(約400 mL)中に注ぎ沈殿物を生成させた。これをろ取後0.5N NaOH水溶液で洗浄し、不溶部を真空乾燥することにより茶色の粉末としてポリエノールエステル**42**を得た(310 mg, 66%)。

DMF可溶部の $^1\text{H NMR}$ (90 MHz in DMSO- d_6): δ 6.1 and 6.8 (d, -CH=CH- (cis), $J = 12$ Hz), 7.1-7.9 (m, C₆H₄).

Anal. Calcd for C₁₈H₁₂O₄: C, 76.1%; H, 4.8%. Found: C, 76.2%; H, 4.1%.

安息香酸とフェニルアセチレンの反応

窒素置換したシュレンク管にRu(cod)₂ (29 mg, 0.092 mmol), PBu₃ (36 mg, 0.18 mmol)及び無水マレイン酸 (17 mg, 0.18 mmol)をはかり取りトルエン (5 mL)を加えて約10分間攪拌した後、フェニルアセチレン (940 mg, 9.2 mmol)と安息香酸 (1.2

g, 10 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下80 °Cで14時間攪拌した。溶媒を留去後の生成物をカラムクロマトグラフィー(アルミナ, 展開溶媒: クロロホルム)で精製することにより茶色の固体としてトランス及びシス体の β -スチリルベンゾエートの混合物を得た(1.5 g, 73%)。

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 5.9 and 6.7 (d, $-\text{CH}=\text{CH}-$ (cis), $J = 12$ Hz), 6.4 and 7.0 (d, $-\text{CH}=\text{CH}-$ (trans), $J = 16$ Hz), 7.1-8.0 (m, C_6H_5).

ポリエノールエステル**43**の合成

窒素置換したシュレンク管に $\text{Ru}(\text{cod})_2$ (14 mg, 0.043 mmol)をはかり取りDMF (15 mL)を加えて約5分間攪拌した後、1,4-ジエチニルベンゼン (250 mg, 2.0 mmol)とアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸 (540 mg, 2.0 mmol)を加えた。溶液が均一になるまで室温で攪拌した後、窒素ガス気流下100 °Cで19.5時間攪拌した。反応溶液をメタノール(約300 mL)中に注ぎ沈殿物を生成させた。これをろ取後ソックスレー抽出によりモノマーを除去し、不溶部を真空乾燥することによりオレンジ色の粉末としてポリエノールエステル**43**を得た(540 mg, 68%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.15, 7.15, 6.73, 6.73 (ABq, $-\text{CH}=\text{CH}-$ (trans), $J = 16$ Hz), 7.46-7.63 (m, C_6H_4).

References

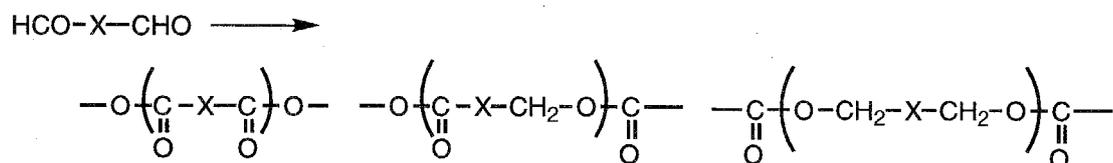
1. C. Ruppin and P. H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6323 (1986).
2. T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Tamakawa, and Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **52**, 2230 (1987).
3. T. Mitsudo, Y. Hori, and Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.*, **334**, 157 (1987).
4. J. Thivolle-Cazat and I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1128 (1982).
5. (a) J. Mizuya, T. Yokozawa, and T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 743 (1989).
(b) I. Tomita, Y. Kondo, K. Takagi, and T. Endo, *Macromolecules*, **27**, 4413 (1994).
(c) I. Tomita, Y. Kondo, K. Takagi, and T. Endo, *Acta Polym.*, **46**, 432 (1995).
(d) K. Takagi, I. Tomita, and T. Endo, *Chem. Lett.*, 1187 (1997). (e) I. Tomoita, M. Taguchi, K. Takagi, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 431 (1997). (f) T. Endo, K. Takagi, and I. Tomita, *Tetrahedron*, **53**, 15187 (1997).
6. S. Otsuka, K. Mori, and F. Iwaizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3017 (1965). (b) S. Otsuka, K. Mori, T. Suminoe, and F. Imaizumi, *Eur. Polym. J.*, **3**, 73 (1967). (c) M. Ghalamkar-Moazzam and T. L. Jacobs, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 615 (1978).
7. (a) R. Baker, *Chem. Rev.*, **73**, 487 (1973). (b) S. Otsuka, A. Nakamura, and H. Minamida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 191 (1969). (c) F. W. Hoover, R. V. Lindsney Jr., *Tetrahedron Lett.*, 1685 (1972). (d) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yamagata, and K. Tani, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1037 (1974). (f) G. K. Baker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1839 (1978). (g) L. S. Hegedus, N. Kambe, R. Tamura, and P. D. Woodgate, *Organometallics*, **2**, 1658 (1983).
8. (a) J. -C. Choi, K. Osakada, I. Yamaguchi, and T. Yamamoto, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 957 (1997). (b) K. Osakada, J. -C. Choi, and T. Yamamoto, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **119**, 12390 (1997).
9. (a) G. Furukawa, T. Saegusa, N. Mise, *Makromol. Chem.*, **39**, 243 (1960). (b) R. H. Hasek, *J. Org. Chem.*, **27**, 60 (1962). (c) G. Furukawa, *Pure Appl. Chem.*, **4**, 387 (1962). (d) Y. Yamashita and S. Nunomoto, *Makromol. Chem.*, **51**, 148 (1962).
 10. K. Philippot, D. Devanne, and P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1199 (1990).
 11. C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, C. Bruneau, and P. H. Dixneuf, *Organometallics*, **9**, 1155 (1990).
 12. T. Daniel, N. Mahr, T. Braun, and H. Werner, *Organometallics*, **12**, 1475 (1993).
 13. (a) G. Zimmerman, L. Chow, and U. Paik, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3528 (1958). (b) G. C. Hampson and J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 409 (1941). (c) T. Todorov, L. Nikolova, and M. Tomova, *Appl. Opt.*, **23**, 4309 (1984).
 14. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).

第9章 ルテニウム及びサマリウム錯体触媒を用いるジアルデヒドの重付加によるポリエステルの合成と末端基修飾

9-1 はじめに

ポリエステルはジカルボン酸とジオールのエステル交換反応¹やラクトンの開環重合²等によって合成されている。このポリエステル合成において遷移金属錯体は重要な役割に担っている。例えば、前章のポリエノールエステル合成も一例であるが、金属錯体によるラクトンの開環重合³やジオールと塩基存在下でのパラジウム錯体触媒による有機ジハロゲン化物のカルボニル化などが報告されている⁴。一方、Tishchenko反応はアルデヒドをエステルへと変換することが知られており⁵、この反応をジアルデヒドへの重付加反応に応用すればポリエステルが得られることが期待される(Scheme 9-1)。



Scheme 9-1

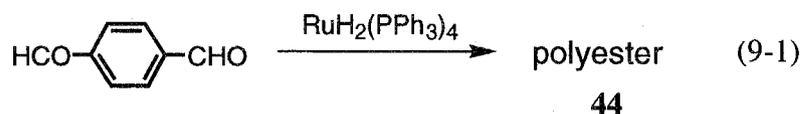
このTishchenko型重付加反応には以下の利点がある。(i)開環重合からは得にくい長いアルキル鎖を有するポリエステルの合成に適用できる。(ii)ジカルボン酸とジオールの重縮合による方法では両モノマーの仕込み比を厳密に1:1にする必要があるが、Tishchenko型重付加反応では一種類のモノマーからポリエステルが得られるのでその必要がない。(iii)ポリマー末端にアルデヒド基が残るため生成ポリマーはマクロモノマーとして利用できる。以上のような利点があるにもかかわらず、ジアルデヒドのTishchenko型重付加反応に関する報告例は非常に少なく、アルミニウム化合物によるテレフタルアルデヒドや類似の芳香族ジアルデヒドの重

付加反応が報告されているにすぎない。^{6,7} 最近では、ネオジム錯体触媒によるテレフタルアルデヒドの重付加反応によるポリエステル合成が行われ、生成ポリマーはNMR測定により数種類の構造単位から成るものであることが報告された。⁸

Tishchenko型反応の触媒として種々の遷移金属錯体が有効であることが報告されている。^{9,20} なかでも $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ ¹⁰や SmI_2 ²¹を触媒に用いると、温和な条件下で反応が進行することが報告されている。そこで、本章では $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 及び SmI_2 触媒による芳香族ジアルデヒド及び脂肪族ジアルデヒドの重合とこれらの共重合によりポリエステルを合成することを目的とした。さらに、脂肪族ポリエステルについては末端のアルデヒド基のTishchenko反応による末端基修飾反応についても検討した。

9-2 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ によるテレフタルアルデヒドの重合

$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 触媒によるTHF中のテレフタルアルデヒドの反応により薄茶色の粉末としてポリエステル(44)が得られた(eq. 9-1)。



ポリマー44はクロロホルムやトルエンに可溶であり、メタノール、水には不溶であった。Table 9-1にテレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒドおよび1,12-ドデカンジアルの重合結果を示す。テレフタルアルデヒド1 molに対し、4 mol%と2 mol%の触媒存在下でのテレフタルアルデヒドの反応ではポリマーが各々収率95, 75%で得られた(Runs 1, 2 in Table 9-1)。反応温度に関しては0℃の場合に高収率でポリマーを与えたが、-20℃あるいは20℃の反応での反応では収率は低いものとなった(Runs 4, 5)。触媒量が4 mol%で得られたポリマー44の分子量はGPC測定により $M_n = 5,200$, $M_w = 9,700$ であった。また、トルエン溶媒を用いた場

第9章 ルテニウム及びサマリウム錯体触媒を用いる
ジアルデヒドの重付加によるポリエステル
の合成と末端基修飾反応

合は80%の収率でポリマーが得られたが、分子量は44よりも低く、 $M_n = 3,400$,
 $M_w = 4,200$ であった。

Table 9-1 Polyaddition of terephthalaldehyde, isophthalaldehyde, and 1,12-dodecanedial catalyzed by $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$.

Run	Conditions ^a			Product			
	Monomer	Catalyst/ mol%	Temp./ °C	Polymer	Yield/ %	$M_n \times 10^{-3}$ c,d	$M_w \times 10^{-3}$ c
1	Terephthalaldehyde	4.0	0	44	95	5.2 (5.8)	9.7
2	Terephthalaldehyde	2.0	0	44	75	5.4 (3.4)	7.8
3	Terephthalaldehyde	1.0	0		0		
4	Terephthalaldehyde	4.0	-20	44	55	1.1 (1.6)	1.4
5	Terephthalaldehyde	2.0	20	44	11	0.9 (0.7)	1.0
6	Dodecanedial	6.0	0	45	80	4.3	8.9
7	Dodecanedial	10.0	0	45	75	3.9	7.4
8	Dodecanedial	3.0	20		0		

^a Reactions were carried out by stirring the monomer and the catalyst in THF (4 mL) under nitrogen. Amount of monomer = 1.5 mmol. ^b Methanol insoluble part. ^c GPC (eluent: CHCl_3 , polystyrene standard). ^d Values estimated from the ^1H NMR peak area of aldehyde are given in parentheses.

ポリマー44の ^1H NMRスペクトルでは10.0 ppmに末端のアルデヒド水素由来のシグナルが観測された (Figure 8-1)。ポリマー両末端がアルデヒド基であると仮定した場合、末端のアルデヒドピークとポリマー主鎖中の CH_2O (5.4 ppm)のピークの積分比から算出した分子量 ($M_n = 5,800$)はGPC測定により得た値とほぼ一致した。また、8.08 ppmと7.50 ppmのシグナルは、本ポリマーと類似構造を有する芳香族エ

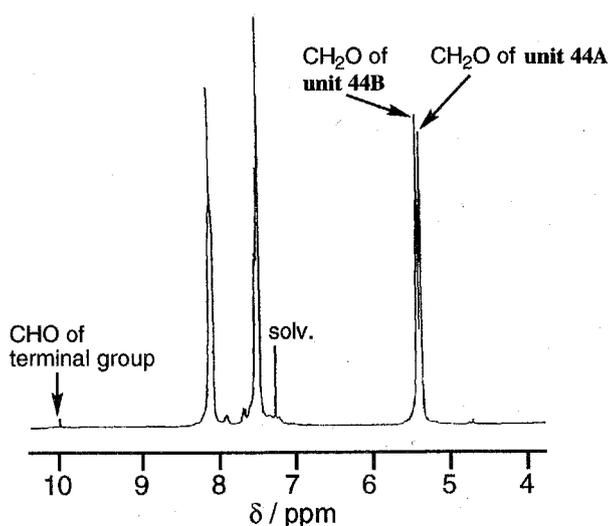


Figure 9-1 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of 44 in CDCl_3 .

ステルのピーク位置の比較から各々C=O基及びCH₂Oに近いベンゼン環水素に帰属される。

テレフタルアルデヒドのTishchenko型重付加反応がランダムに進行すると、Chart 9-1に示すように3つのユニット [OCH₂-C₆H₄-CH₂O] (unit 44A), [OCH₂-C₆H₄-CO] (unit 44B), [CO-C₆H₄-CO] (unit 44C)が1:2:1の割合で生成するはずである。

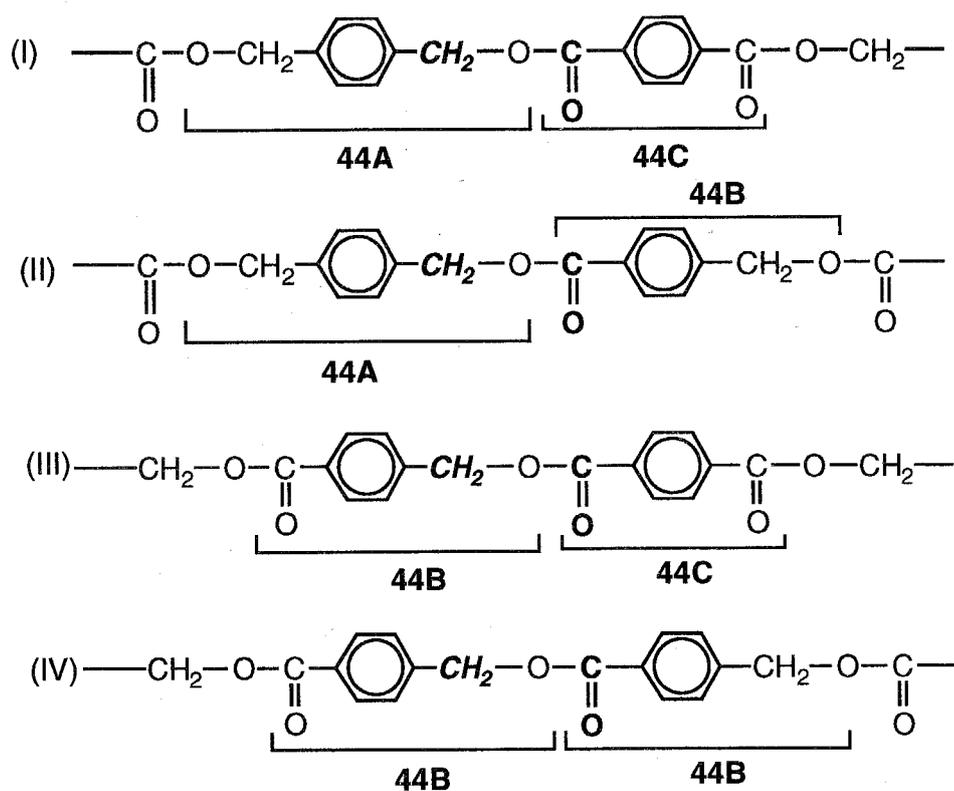


Chart 9-1

実際に、ポリマー44の¹H及び¹³C{¹H} NMRスペクトルでは上記の3つのユニットの存在によりCH₂及びC=O由来のシグナルが複数本観測されている。¹H NMRスペクトルにおいて5.37 ppmと5.42 ppmにunit 44A及びunit 44BのCH₂O水素に由来するピークが等強度で観測されたことは、この重合ではunit 44Aとunit 44Bが1:2の割合で生成することを示す。また、5.37 ppmと5.42 ppmのピークの積分値の和と芳香族水素由来のピークの積分値の比から、CH₂OとC=O基は1:1の割合で生成

していることがわかった。これらの結果はポリマー-44がunit 44A, unit 44B, 及びunit 44Cを1:2:1の割合で含んでいることと支持している。一方、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルは CH_2O 由来のシグナルが65.9, 66.3, 66.7 ppmに1:2:1の強度比で観測され、 $\text{C}=\text{O}$ 炭素は165.3, 165.4, 165.7及び165.9 ppmに4本のシグナルを示した。この4つのピークはScheme 9-1に示した構造においてunit 44Bとunit 44C中の $\text{C}=\text{O}$ 炭素が等価ではないことに起因する。

9-3 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ による1,12-ドデカンジアルの重合

$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 触媒による1,12-ドデカンジアルの重合でもポリエステル(45)が得られたが、テレフタルアルデヒドの場合よりも多くの触媒量が必要であった(eq. 9-2)。Table 9-1に示したように、触媒量が6及び10 mol%の場合はポリマーが高収率で得られたが、3 mol%の場合はポリマーは得られなかった。

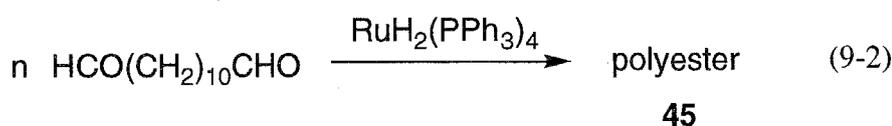


Figure 9-2に示した45の ^1H NMRスペクトルではエステル基のカルボニル及び酸素原子隣接の CH_2 水素が各々2.29 ppmと4.05 ppmに観測された(Figure 9-2)。しかし、1,12-ドデカンジアルの重合でも生成していると考えられる3つのユニット

$[\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{O}]$ (unit 45A),

$[\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]$ (unit 45B), $[\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]$ (unit 45C)の存在によるピークの分裂は確認されなかった。ポリマー末端のアルデヒドピークは9.80 ppmに観測さ

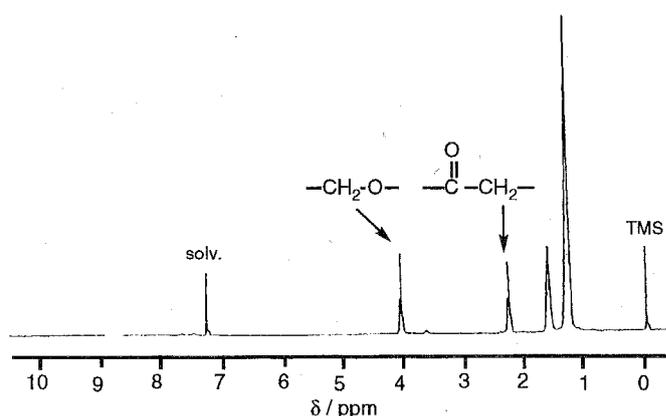


Figure 9-2 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of 45 in CDCl_3 .

れたが、このピークの積分値に基づき算出した分子量はGPC測定から求めた分子量よりも低いものであった(Table 9-1)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルではエステル基のカルボニル及び酸素原子に隣接の CH_2 炭素は34.4 ppmと64.3 ppmに、カルボニル炭素は173.9 ppmに観測された。この ^{13}C NMRスペクトルでは ^1H NMRスペクトルと同様にunit 45A-45Cによるピークの分裂は観測されなかった。これらの結果はunit 45A-45Cが存在するもののポリマー3ではエステル基が長いアルキル鎖により隔てられているため、エステル基隣接の CH_2 水素と CH_2 炭素、 $\text{C}=\text{O}$ 炭素に化学環境の差が認められなかったためであると考えられる。

9-4 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ によるテレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアルの共重合

$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ (4, 6 mol%)存在下、テレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアルの当量混合物をTHFで攪拌することによりコポリマー(46a, 46b)が得られた(eq. 9-3)。

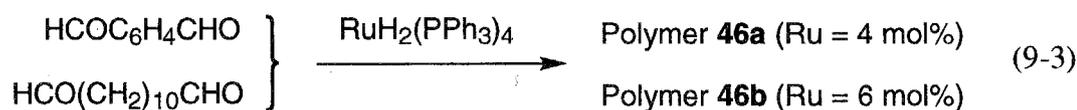


Table 9-2に共重合の結果を示す。触媒量は4 mol%よりも6 mol%を用いた方が高収率で共重合体を得られたが、それ以上触媒量を増やしても生成物の収率及び分子量の増加は見られなかった。

第9章 ルテニウム及びサマリウム錯体触媒を用いる
ジアルデヒドの重付加によるポリエステル
の合成と末端基修飾反応

Table 9-2 Copolymerization of terephthalaldehyde and 1,12-dodecanedial catalyzed by $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4^a$

Run	Substrates/ mmol		Product				
	Terephthalaldehyde	Dodecanedial	Polymer	Yield/ % ^b	$M_n, M_w \times 10^{-3}$ ^{c,d}	Ratio of monomers incorporated ^d	(A):(B):(C):(D) ^e
9	0.50	0.50	46a	46	4.6, 5.2	36 : 64	12 : 43 : 5 : 40
10	0.50	0.50	46b	63	5.8, 8.3	45 : 55	24 : 38 : 3 : 35
11	0.67	0.33	46c	82	3.9, 7.1	68 : 32	52 : 31 : 2 : 15
12	0.80	0.20	46d	51	3.4, 6.0	82 : 18	69 : 25 : 2 : 4
13	0.33	0.67		0			

^a Reactions were carried out by stirring the monomer and the catalyst in THF (4 mL) under nitrogen. Catalyst/substrate = 0.04 (run 9, 11, 12, and 13) and 0.06 (run 12). ^b Methanol insoluble part.

^c GPC (eluent: CHCl_3 , polystyrene standard). ^d Ratio of structural units from terephthalaldehyde and from 1,12-dodecanedial. ^e Ratio of structural units (A), (B), (C), and (D) in Chart 9-2 obtained from ^1H NMR peak area ratios.

Figure 9-3に示したポリマー**46b**の ^1H NMRスペクトルでは2.2-5.4 ppmの範囲にいくつかの CH_2 由来のシグナルが観測された。これらのピークはChart 9-2に示すユニット(A)-(D)の CH_2 水素に帰属はされる。

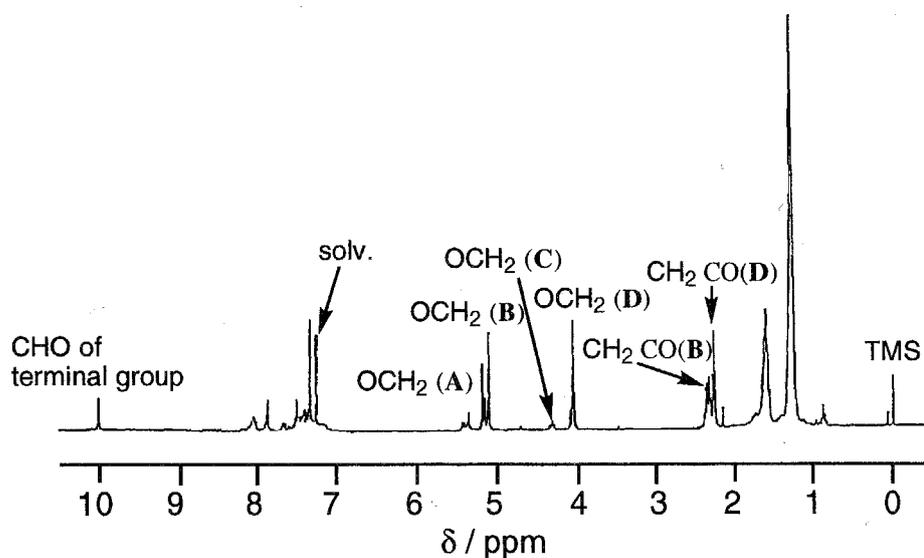


Figure 9-3 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **46b** in CDCl_3 .

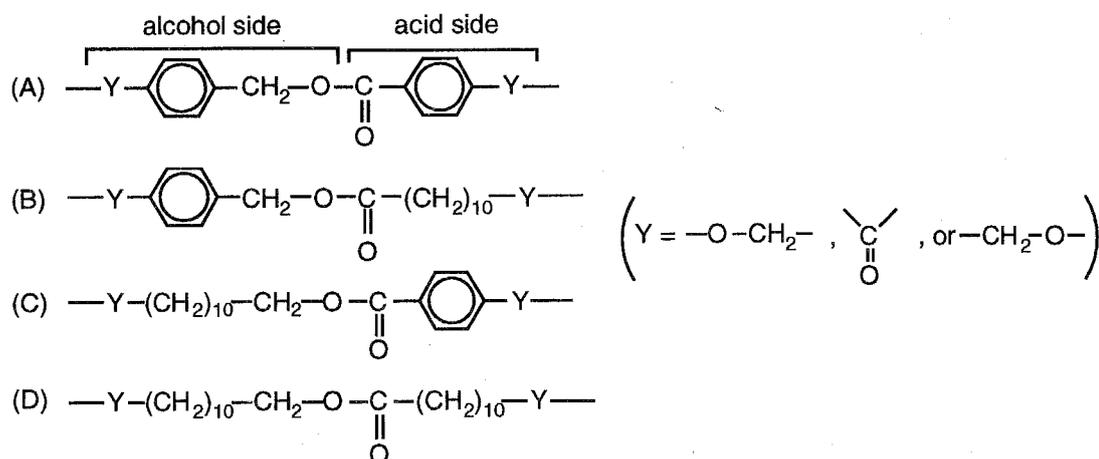


Chart 9-2

4.05 ppmのピークと5.36 ppm付近の小さいピークはそれぞれポリマー**44**と**45**との比較からユニット(D)及び(A)のCH₂O水素に帰属される。5.10-5.20 ppmと4.31 ppmのピークは類似構造を有するカルボン酸エステルとの比較からユニット(B)及び(C)のCH₂O水素に帰属される。これらのCH₂O水素のピークの積分値から**46b**はユニット(A), (B), (C)及び(D)は24 : 38 : 3 : 35の割合で含んでいることがわかった。

これらの結果からテレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアルの共重合においては、テレフタルアルデヒドのアルデヒド基がCH₂Oに1,12-ドデカンジアルのアルデヒド基がC=Oへと変換される傾向があることが明らかとなった。この傾向は以下に示す種々の仕込み比で得られた共重合体においても同様であった。テレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアルの仕込み比68 : 32および82 : 18の反応によりポリエステル**46c**, **46d**が得られたが(run 11, 12 in Table 9-2)、33 : 67の仕込み比ではポリマーが得られなかった(run 13)。ポリマー**46c**および**46d**もユニット(C)よりもユニット(B)の方の含有率が高いことがわかった。

9-5 SmI₂によるテレフタルアルデヒドの重合

SmI₂もTishchenko反応の触媒として有効であることが知られている。そこで、SmI₂存在下でのテレフタルアルデヒドの反応を行ったところ、収率81%でポリエ

エステル(47)が得られた。ポリマー47も44と同様にクロロホルムやトルエンに可溶であった。Table 9-3に種々の条件下での反応結果を示す。この反応は反応温度の影響を受け、10 mol%のSmI₂触媒による20 °Cの反応では83%の収率でポリマーが生成したのに対し、50及び0 °Cではポリマー収率は各々25、62%であった。

Table 9-3 Polyaddition of terephthalaldehyde catalyzed by SmI₂.

run	Conditions		Product	
	Catalyst/ mol%	Temp./ °C	Yield/ % ^b	M _n , M _w × 10 ⁻³ ^c
14	5.0	20	82	1.6
15	10	20	83	1.7
16	10	0	62	1.4
17	10	50	25	1.2

^a Reactions were carried out by stirring the monomer (1.5 mmol) and the catalyst in THF (4 mL) under nitrogen.

^b Methanol insoluble part.

^c Measured by GPC (polystyrene standard, eluent; CHCl₃).

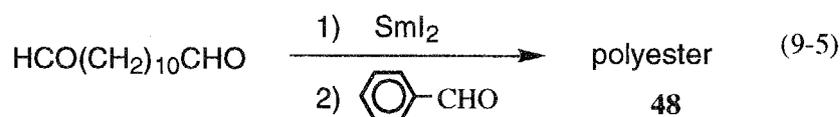
ところで、SmI₂は化学量論量のジアルデヒドとの反応によりポリピナコールが生成することが報告されているが²²、ポリマー5には水酸基を含んでいないことをIRスペクトルから確認した。本反応では反応溶液の色が青色からSm(III)種の形成により黄色に変化することから、Tishchenko型の重付加反応はSm(III)種により触媒されるものと考えられる。

ポリマー47の¹H NMRスペクトルでは、44と同様に5.38 ppmと5.44 ppmにCH₂O水素が観測された。ポリマー47の末端のアルデヒドピークは10.0 ppmに観測され、このピーク強度は分子量が低い分だけポリマー44よりも大きかった。

9-6 SmI₂による1,12-ドデカンジアールの重合とエンドキャッピング

10 mol%のSmI₂による1,12-ドデカンジアールの重合を45分間行った後、続け

て反応溶液にベンズアルデヒドを添加したところ、エンドキャップされたポリマー(48)が収率65%で得られた(eq. 9-5)。



ポリマー48はクロロホルムやトルエンに可溶であり、メタノール、水に不溶であった。

Figure 9-4に示した¹H NMRスペクトルでは末端のアルデヒド由来のピークは観測されず、OCH₂C₆H₅基由来のシグナルが7.35 ppmに観測されたことから、エンドキャッピング反応が定量的に進行したことがわかった。主鎖のCH₂CO及びCH₂O水素由来のシグナルは2.29 ppmと4.05 ppmに観

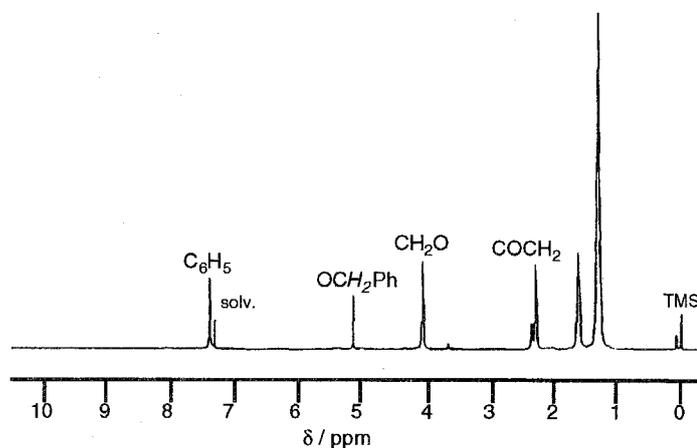


Figure 9-4 ¹H NMR (400 MHz) spectrum of 48 in CDCl₃.

測された。また、末端のOCH₂Ph基のCH₂水素は5.11 ppmに観測されたが、PhCOOCH₂末端に由来するピークは観測されなかった。GPC測定による48の分子量はM_n=5,500, M_w=14,000であり、¹H NMRスペクトルの末端アルデヒドの積分値に基づき算出した値(M_n=2,600)よりも大きかった。

SmI₂触媒による1,12-ドデカンジアルの重合を4時間行った後、ベンズアルデヒドを添加しないとクロロホルムやトルエンに不溶のゴム状の生成物が得られた。この不溶生成物はポリエステル鎖の架橋あるいは酸素原子との親和性の高いサマリウムによるポリエステル鎖の凝集によるものと推測される。

第9章 ルテニウム及びサマリウム錯体触媒を用いる
ジアルデヒドの重付加によるポリエステル
の合成と末端基修飾反応

9-7 SmI₂によるテレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアルの共重合

SmI₂触媒(10 mol%)存在下、テレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアルの当量混合物をTHFで攪拌することにより共重合体(49c)が得られた(run 20 in Table 9-4)。

Table 9-4 Copolymerization of terephthalaldehyde and 1,12-dodecanedial catalyzed by SmI₂.^a

Run	Substrates/ mmol		Product				
	Terephthalaldehyde	Dodecanedial	Polymer	Yield/ % ^b	$M_n, M_w \times 10^{-3}$ ^c	Ratio of monomers incorporated ^d	(7A):(7B):(7C):(7D)
18	0.21	0.79	49a	69	10, 21 (4.8)	26 : 74	8 : 32 : 5 : 55 (7 : 19 : 19 : 55)
19	0.34	0.66	49b	40	10, 21 (4.6)	32 : 69	8 : 44 : 3 : 45 (10 : 22 : 22 : 46)
20	0.50	0.50	49c	30	5.2, 11 (2.7)	46 : 54	15 : 60 : 3 : 22 (21 : 25 : 25 : 29)
21	0.67	0.33	49d	16	3.5, 5.5 (1.5)	64 : 36	39 : 46 : 4 : 11 (41 : 23 : 23 : 13)
22	0.80	0.20	49e	19	2.5, 3.3 (0.7)	81 : 19	66 : 28 : 2 : 4 (66 : 15 : 15 : 4)

^a Reactions were carried out by stirring the reaction mixture in THF (4 mL) under nitrogen. ^b Methanol insoluble part. ^c GPC (eluent: CHCl₃, polystyrene standard). The M_n values obtained from ¹H NMR spectrum are shown in parenthesis. ^d Ratio of structural units from terephthalaldehyde and from 1,12-dodecanedial.

Figure 9-5に示した49cの¹H NMRスペクトルでは4.05-5.37 ppmの範囲にいくつかのOCH₂水素由来のシグナルが観測された。5.37, 5.11-5.18, 4.31及び4.05 ppmのシグナルはそれぞれユニット49A, 49B, 49C及び49DのCH₂O水素に帰属される(Chart 9-3)。

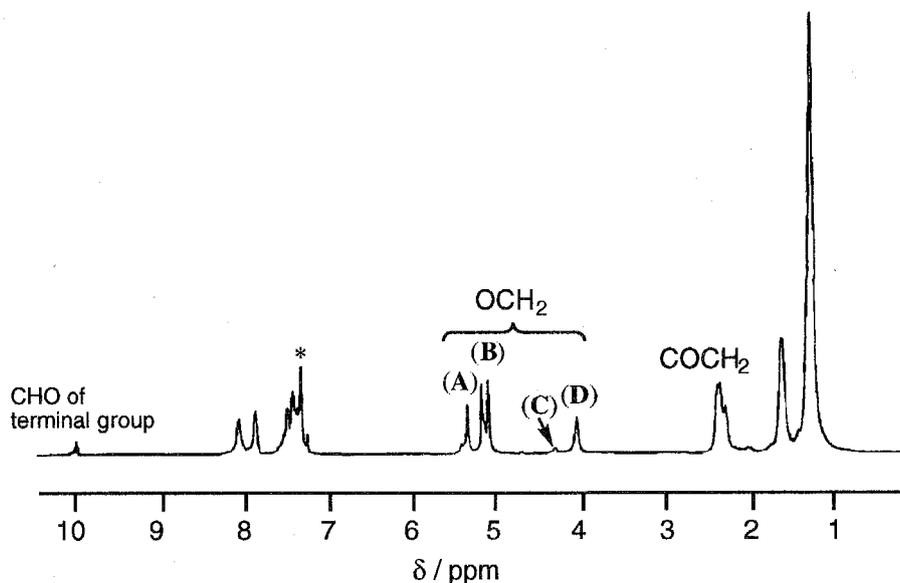


Figure 9-5 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of **49c** in CDCl_3 .

これらのシグナルの積分比から

49cはユニット**49A**, **49B**, **49C**

及び**49D**は15 : 60 : 3 : 22の割合

で生成していることがわかった。

また、この組成比からこの共重合

反応ではテレフタルアルデヒドの

アルデヒド基が CH_2O に、1,12-ド

デカンジールが $\text{C}=\text{O}$ 基へと変換

されやすいことがわかった。この

結果は末端アルデヒドとベンズア

ルデヒドのエンドキャッピング反

応により PhCOO-CH_2 基ではなく

$-\text{CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{Ph}$ 基が生成することと一致する。Figure 9-5では芳香族アルデヒド

水素に由来する吸収が10.0 ppmに観測されており、このことは芳香族アルデヒド

末端はベンズアルデヒドでは完全にキャッピングされないことがわかった。

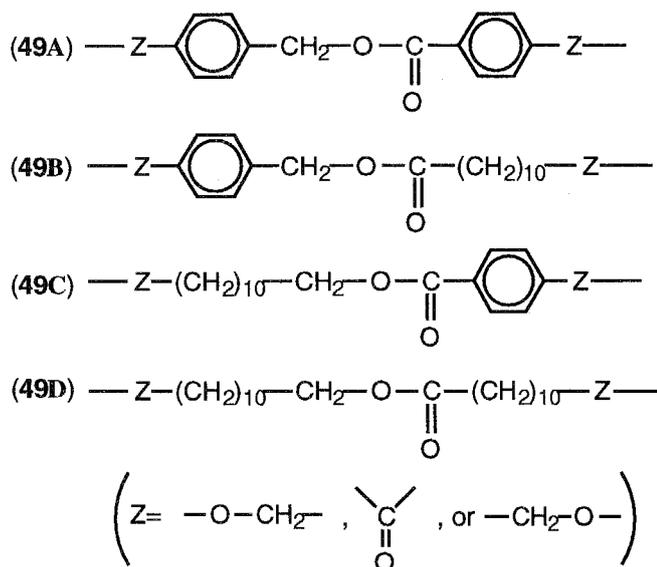


Chart 9-3

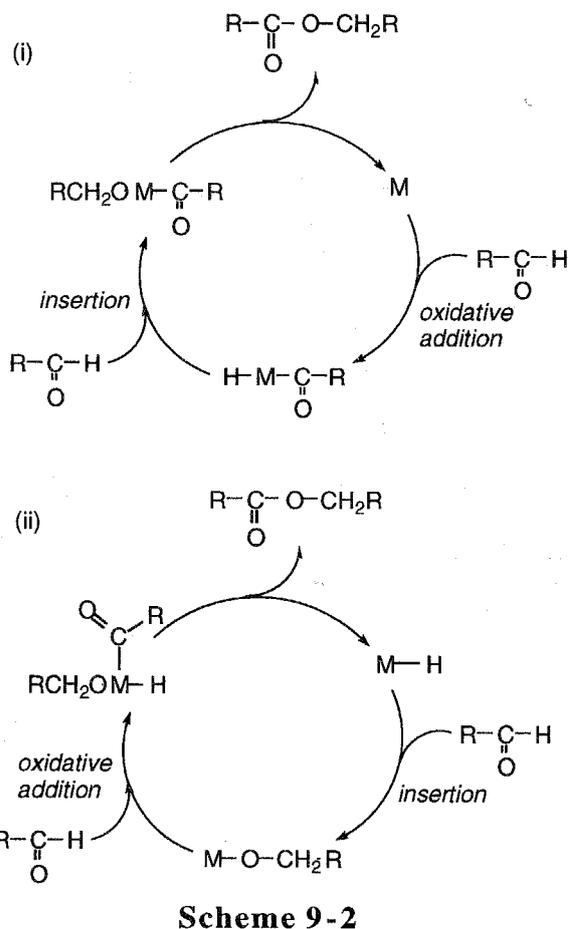
テレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアールの仕込み比21 : 79, 34 : 66, 67 : 33及び80 : 20の共重合反応でもそれぞれ**49c**と同様の共重合体**49a**, **49b**, **49d**, **49e**が得られた。ここで、芳香族アルデヒドと脂肪族アルデヒドの反応性が等しいと仮定してもポリマー**49a-49e**においてはユニット**49B**よりも**49C**の生成比の方が大きかった。また、収率と分子量はテレフタルアルデヒドに対する1,12-ドデカンジアールの仕込み量が増大するにつれて高くなった。

9-8 反応機構

$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 触媒によるブチルアルデヒドとベンズアルデヒドの混合物の反応結果から、Tishchenko反応では芳香族アルデヒドよりも脂肪族アルデヒドの方が反応性が高いことが報告されている。^{10b} 一方、本重付加反応における脂肪族ジアルデヒドと芳香族ジアルデヒドの反応性は単官能性アルデヒドのように単純ではなく、以下に示す結果を得ている。つまり、テレフタルアルデヒドよりも1,12-ドデカンジアールの方が収率よくポリマーを得るために多くの触媒が必要であった。また、両ジアルデヒドの共重合では各々のジアルデヒドから生成したユニットを含んでおり、両ユニットの生成比は出発原料の仕込み比に等しいか幾分1,12-ドデカンジアール由来のユニットが多いかであった。さらに、テレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアールの共重合体では芳香族末端アルデヒドのみを含んでいた。

これらの結果から金属錯体触媒によるTishchenko型の反応機構としてScheme 9-2に示す二つが考えられる。一つは、始めにアルデヒドのC-H結合が金属に酸化的付加し、続けて生成したM-H結合に他のアルデヒド分子が挿入する機構((i) in Scheme 9-2)と、もう一方は、始めにM-H結合にアルデヒドが挿入し、続いてアルデヒドが酸化的付加してエステル基が生成する機構((ii) in Scheme 9-2)が考えられる。テレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアールの共重合では1,12-ドデカンジアールのアルデヒドの方がより CH_2O よりもアシル基へと変換されやすかった。

この結果から脂肪族アルデヒドは芳香族アルデヒドよりも酸化的付加しやすいか、あるいはM-H結合への挿入は芳香族アルデヒドの方が起こりやすいことが考えられる。



9-9 熱的性質

Figure 9-6にポリマー44, 45及び46bの熱重量分析結果を示す。ポリマー44, 45及び46bの熱分解開始温度はそれぞれ330, 301, 223 °Cであり、テレフタルアルデヒドから得られたポリマーの方が1,12-ドデカンジアルから得られたポリマーあるいは1,12-ドデカンジアルを含むポリマーよりも高い結果となっ

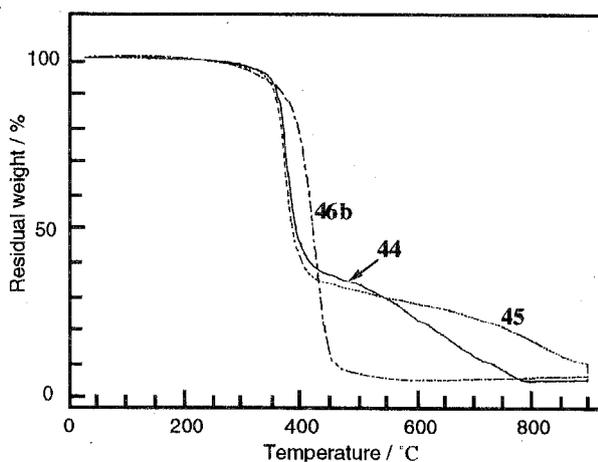


Figure 9-6 TGA curves of 44, 45, and 46b under N₂ with a temperature raising rate of 10 °C min⁻¹.

第9章 ルテニウム及びサマリウム錯体触媒を用いる
ジアルデヒドの重付加によるポリエステル
の合成と末端基修飾反応

た。これらのポリマーの分子量に大きな差がないことから、熱安定性はポリマー構造に依存していることがわかった。

Figure 9-7にポリマー44, 45及び46bのDSC測定結果を示す。44は29℃と90℃に吸熱ピークを示し、104℃に発熱ピークを示した。この発熱ピークは2回目の測定では観測されなかった。ポリマー45及び46bは各々71℃と42℃に強い吸熱ピークを示した。

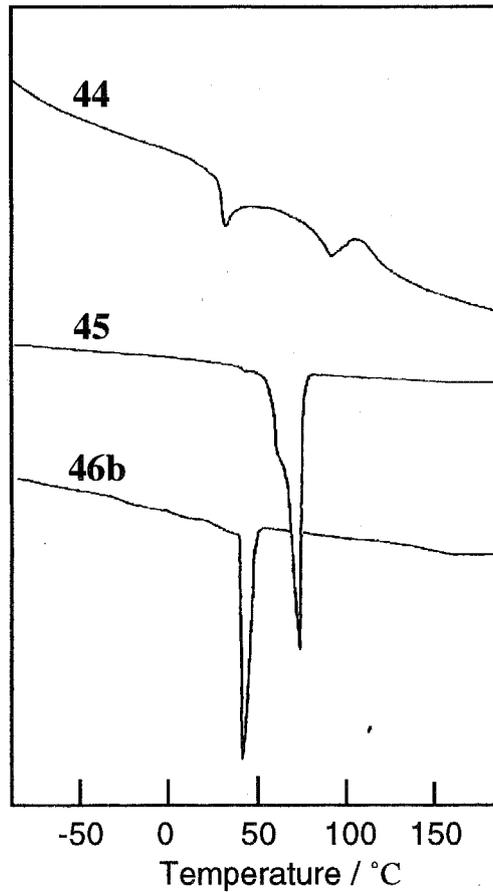


Figure 9-7 DSC traces of 44, 45, and 46b under He with a temperature raising rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

9-10 実験

ポリエステル44の合成

窒素置換したシュレンク管にRuH₂(PPh₃)₄ (70 mg, 0.061 mmol)をはかり取りTHF (4 mL)に溶解させた後、テレフタルアルデヒド (200 mg, 1.5 mmol)を加えた。反応溶液を0℃で6時間攪拌した後、メタノール(約300 mL)中に注ぎ沈殿物を生成させた。これをろ取後、真空乾燥することにより薄茶色の粉末としてポリエステル44を得た(190 mg, 95%)。

IR (KBr, cm⁻¹): 3058 (w), 2948 (w), 2878 (w), 1717 (s), 1266 (s).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 5.37 and 5.42 (s, CH₂), 7.50 and 8.08 (d, *J* = 14 Hz, C₆H₄).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz in DMSO-*d*₆): δ 165.9, 165.7, 165.4, 165.3, 141.2, 140.9, 136.2, 135.9, 133.9, 133.6, 130.3, 129.7, 129.6, 128.5, 66.7, 66.3, 65.9.

Anal. Calcd for C₈H₆O₂: C, 71.6%; H, 4.5%. Found: C, 70.7%; H, 4.3%.

ポリエステル45及び共重合体46の合成

ポリエステル45及び共重合体46も44の合成と同様の方法により合成した。以下に45, 46aのデータを示す。

Data of 45: IR (KBr, cm⁻¹): 2918 (s), 2850 (s), 1733 (s), 1177 (m).

¹H NMR (400 MHz in DMSO-*d*₆): δ 4.05 (t, *J* = 6.8 Hz, CH₂O), 2.29 (t, *J* = 7.3 Hz, CH₂CO), 1.27-1.61 (br, CH₂).

¹³C{¹H} NMR (100 MHz in DMSO-*d*₆): δ 173.9, 64.3, 34.4, 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 28.6, 25.9, 23.0.

Anal. Calcd for C₁₂H₂₂O₂: C, 72.7%; H, 11.2%. Found: C, 71.2%; H, 11.1%.

Data of 46a: IR (KBr, cm⁻¹): 3058 (w), 2926 (m), 2854 (m), 1734 (s), 1271 (s), 1177 (m), 1100 (m).

第9章 ルテニウム及びサマリウム錯体触媒を用いる
ジアルデヒドの重付加によるポリエステル
の合成と末端基修飾反応

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 10.0 (s, CHO of terminal group), 7.34-8.06 (C_6H_4 of units A-C), 5.42 and 5.36 ($\text{CH}_2\text{-O}$ of unit A), 5.10 ($\text{CH}_2\text{-O}$ of unit B), 4.31 ($\text{CH}_2\text{-O}$ of unit C), 4.05 (t, $J = 6.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$ of unit D), 2.44 (t, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$ of unit B), 2.28 (t, $J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$ of unit D), 1.61 and 1.27 (CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 173.9, 173.6, 142.9, 136.1, 132.0, 129.9, 128.4, 128.3, 128.2, 65.7, 65.2, 64.4, 34.4, 34.3, 34.2, 29.5, 29.2, 28.7, 25.9, 25.0, 24.9.

Anal. Calcd for $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2)_{0.45}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2)_{0.55}$: C, 72.3%; H, 8.5%. Found: C, 70.4%; H, 8.5%.

ポリエステル47の合成

窒素置換したシュレンク管に SmI_2 (0.1 M)のTHF (2 mL)溶液をはかり取り、テレフタルアルデヒド (270 mg, 2.0 mmol)を加えた。反応溶液を室温で24時間攪拌した後、メタノール(約300 mL)中に注ぎ沈殿物を生成させた。これをろ取後、真空乾燥することにより薄茶色の粉末としてポリエステル47を得た(220 mg, 81%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3064 (w), 2948 (w), 1714 (s), 1266 (s), 1097 (s).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 10.0 (s, CHO of terminal group), 5.38 and 5.44 (s, CH_2), 7.50 and 8.08 (d, $J = 13\text{Hz}$, C_6H_4).

Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$: C, 71.6%; H, 4.5%. Found: C, 70.9%; H, 4.7%.

ポリエステル48の合成

窒素置換したシュレンク管に SmI_2 (0.1 M)のTHF (1 mL)溶液をはかり取り、1,12-ドデカンジアル (200 mg, 1.0 mmol)を加えた。反応溶液は青色からすぐに茶色に変化した。反応溶液を室温で45分間攪拌した後、ベンズアルデヒド (320 mg, 3.0 mmol)を加え、さらに室温で4時間攪拌した。反応溶液をメタノール(約300 mL)中に注ぎ沈殿物を生成させた。これをろ取後、EDTA水溶液で洗浄し、真空乾

燥することにより白色の粉末としてエンドキャップされたポリエステル**48**を得た (130 mg, 65%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 2920 (s), 2850 (m), 1734 (s), 1175 (s).

^1H NMR (400 MHz in CDCl_3): δ 7.35 (s, C_6H_5), 5.11 ($\text{PhCH}_2\text{-O}$), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 2.29 (t, $J = 7.3$ Hz, CH_2CO), 1.61 and 1.28 (CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 173.6, 136.1, 128.6, 128.3, 128.1, 66.0, 64.3, 34.4, 29.7, 24.9.

Anal. Calcd for $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2)_{11.8}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)_2$: C, 73.2%; H, 10.6%. Found: C, 72.4%; H, 10.5%.

SmI_2 によるテレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジエールの共重合

窒素置換したシュレンク管に SmI_2 (0.1 M)のTHF (1 mL)溶液をはかり取り、テレフタルアルデヒド (28 mg, 0.21 mmol)と1,12-ドデカンジエール (150 mg, 0.79 mmol)を加えた。反応溶液を室温で45分間攪拌した後、THF (1 mL)とベンズアルデヒド (320 mg, 3.0 mmol)を加え、さらに室温で1時間攪拌した。反応溶液をメタノール(約300 mL)中に注ぎ沈殿物を生成させた。これをろ取後、EDTA水溶液で洗浄し、真空乾燥することにより白色の粉末としてエンドキャップされたポリエステル**49a**を得た (130 mg, 65%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3058 (w), 2926 (m), 2854 (m), 1734 (s), 1271 (s), 1177 (m), 1100 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 10.0 (s, CHO of terminal group), 7.34-8.11 (C_6H_4 of units 49A-49C), 5.37 ($\text{CH}_2\text{-O}$ of unit 49A), 5.18 and 5.11 ($\text{CH}_2\text{-O}$ of unit 49B), 4.31 ($\text{CH}_2\text{-O}$ of unit 49C), 4.05 (t, $J = 6.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$ of unit 49D), 2.40 (t, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$ of unit 49B), 2.30 (t, $J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$ of unit 49D), 1.62 and 1.27 (CH_2).

Anal. Calcd for $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O})_{0.26}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2)_{0.74}$: C, 72.5%; H, 9.8%. Found: C, 71.9%; H, 9.8%.

References

1. (a) V. V. Korshak and S. V. Vinogradova, in *Polyester*, Pergamon Press: Oxford, 1965. (b) B. J. Tighe, in *Developments in Polymer Degradation*, Applied Science: London, **5**, 31 (1984). (c) I. Vancso-Szmercsanyi and E. Makay-Bodi, *J. Polym. Sci., Part C*, **16**, 3709 (1968). (d) A. Fradet and E. Marechal, *Adv. Polym. Sci.*, **43**, 51 (1982).
2. (a) H. Mark and G. S. Whitby, in *Collected Papers of Wallace Hume Carothers*, Interscience: New York (1940). (b) H. K. Hall, M. K. Brandt Jr., and R. M. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6420 (1958). (c) G. L. Brode and Y. M. Koleske, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A6**, 1109 (1972). (d) A. Schindler, Y. M. Hibionada, and G. C. Pitt, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 319 (1982). (e) R. Nomura, A. Ueno, and T. Endo, *Macromolecules*, **27**, 620 (1994). (f) H. Uyama, K. Takeya, and S. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 56 (1995). (g) H. Uyama, K. Takeya, N. Hoshi, and S. Kobayashi, *Macromolecules*, **28**, 7046 (1995).
3. (a) T. Yasuda, T. Aida, and S. Inoue, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 585 (1982). (b) T. Yasuda, T. Aida, and S. Inoue, *Macromolecules*, **16**, 1792 (1983). (c) T. Yasuda, T. Aida, and S. Inoue, *Macromolecules*, **17**, 2217 (1984). (d) K. Shimasaki, T. Aida, and S. Inoue, *Macromolecules*, **20**, 3076 (1987). (e) M. Endo, T. Aida, and S. Inoue, *Macromolecules*, **20**, 2982 (1987). (f) A. Duda, Z. Florjanczyk, A. Hofman, S. Slomkowski, and S. Penczek, *Macromolecules*, **23**, 1640 (1990). (g) H. Yasuda, M. Furu, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, and N. Kibino, *Macromolecules*, **25**, 5115 (1992). (h) H. Yasuda and H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097 (1993). (i) J. Okuda and I. L. Rushkin, *Macromolecules*, **26**, 5530 (1993).
4. M. Yoneyama, M. Kakimoto, and M. Imai, *Macromolecules*, **22**, 2593 (1989).

5. (a) V. E. Tishchenko, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **38**, 335 (1906). (b) W. C. Child and H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 3013 (1923). (c) W. C. Child and H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 798 (1925). (d) F. J. Villani and F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1674 (1946) and **69**, 2605 (1947). (e) I. Lin and A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5133 (1952). (f) Y. Ogata, A. Kawasaki, and I. Kishi, *Tetrahedron*, **23**, 825 (1967).
6. Ya. V. Mitin, N. Sazanov, and G. P. Vlasov, *Vusokomlekul. Soedin.*, **2**, 716 (1960).
7. W. Sweeny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1983 (1963).
8. S. Onozawa, T. Sakakura, and M. Tanaka, *Chem. Lett.*, 531 (1994).
9. M. Yamashita, Y. Watanabe, T. Mitsudo, and Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3597 (1976).
10. (a) H. Horino, T. Ito, and A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 17 (1978). (b) T. Ito, H. Horino, Y. Koshiro, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 504 (1982).
11. S. Komiya, S. Taneichi, A. Yamamoto, and T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 673 (1980).
12. S. Murahashi, K. Ito, T. Naota, and Y. Maeda, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5327 (1981).
13. G. M. Villacorta and T. S. Filippo Jr., *J. Org. Chem.*, **48**, 1151 (1983).
14. K. Yokoo, N. Mine, H. Taniguchi, and Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.*, **279**, C19 (1985).
15. K. A. Bernard and J. D. Atwood, *Organometallics*, **7**, 235 (1988).
16. D. A. Evans and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6447 (1990).
17. J. Uenishi, S. Masuda, and S. Wakabayashi, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5097 (1991).
18. N. Menashe and Y. Shvo, *Organometallics*, **10**, 3885 (1991).
19. V. V. Grushin and H. Alper, *J. Org. Chem.*, **56**, 5159 (1991).
20. K. Morita, Y. Nishiyama, and Y. Ishii, *Organometallics*, **12**, 3748 (1993).
21. (a) K. Yokoo, N. Mine, H. Taniguchi, and Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.*, **279**,

第9章 ルテニウム及びサマリウム錯体触媒を用いる
ジアルデヒドの重付加によるポリエステル
の合成と末端基修飾反応

C19 (1985). (b) D. A. Evans and A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6447
(1992).

22. N. E. Brandukova, Y. S. Vygodskii, and S. V. Vinogradova, *Polym. Sci. Series A*,
36, 6 (1994).

第10章 銅錯体触媒を用いたポリカーボネートの合成と高分子反応

10-1 はじめに

炭酸ポリエステルに分類されるポリカーボネートは高い耐衝撃性、剛性、透過性からシート、光ディスク基盤や精密機器部品などに利用されているエンジニアリングプラスチックである。現在ポリカーボネートはビスフェノール化合物のアルカリ水溶液と塩化メチレン等の有機溶媒との懸濁溶液にホスゲンを吹き込み、その界面で重縮合させることにより工業的に合成されている。¹しかし、ホスゲンは極めて毒性の高いガスであり、塩化メチレンはオゾン層を破壊することが懸念されているため、これらを用いないポリカーボネートの合成手法に関する研究が活発に行われている。例えば、ビスフェノールAと一酸化炭素との直接反応²やN,N'-カルボニルジイミダゾールとのエステル交換による合成法³が報告されているが、触媒活性やコスト面から実用化にいたっていない。また、ビスフェノールAポリカーボネート以外のポリカーボネートについてもいくつかのホスゲンフリーの合成法が報告されている。例えば、環状カーボネートの開環重合^{4,11}や金属錯体触媒を用いるエポキシドあるいはオキセタンと二酸化炭素との交互共重合^{12,13}、クラウンエーテルを相関移動触媒に用いた有機ジハロゲン化物と炭酸カリウムの界面重縮合¹⁴等が報告されている。最近では、ジオールと二酸化炭素の重縮合による方法も報告された。¹⁵これらのホスゲンフリーの反応では二酸化炭素や炭酸イオンが重要なカーボネート源となる。

ところで、銅化合物は有機ハロゲン化物とアルコキシドイオンとの反応によりC-O結合反応に対して高い活性を示す。¹⁶この反応に基づけば、銅化合物は有機ジハロゲン化物と炭酸イオンとの脱ハロゲン化カップリング反応に対しても触媒活性を示すことが期待される。そこで、本章では種々の銅化合物を触媒に用いた*p*-キシリレンジブロミドとアルカリ金属炭酸塩との重縮合を行いポリカーボネート類を合成することを目的とした(Scheme 10-1)。

と **unit B** の CH_2 炭素に帰属される (Figure 10-1b)。GPC測定による分子量は $M_n = 8,100$, $M_w = 9,300$ であった。

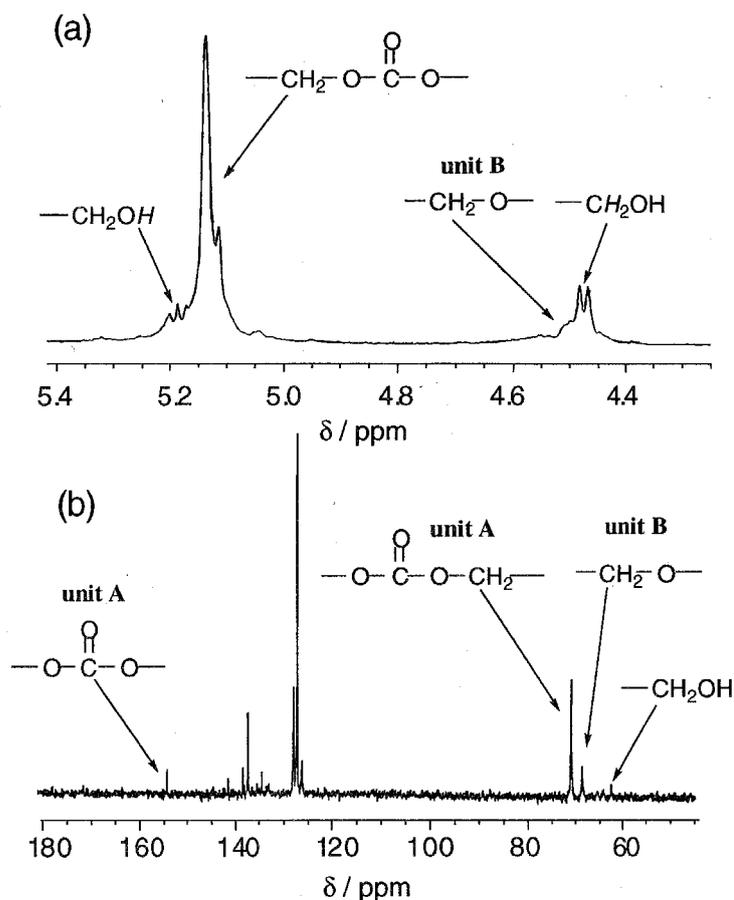


Figure 10-1 (a) ^1H (400 MHz) and (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) NMR spectra of **50** in $\text{DMSO}-d_6$.

Table 10-1に種々の条件下での反応結果を示す。*p*-キシリレンジブロミドと K_2CO_3 , Na_2CO_3 及び Li_2CO_3 の重合では金属炭酸塩の有機溶媒に対する溶解性が低い
ため過剰量の金属炭酸塩が必要であった (runs 1-6)。これに対し、 Rb_2CO_3 は有機溶
媒にほぼ可溶であるため¹⁷、*p*-キシリレンジブロミドとの当量反応でも収率69%
でポリマーが得られた (run 8)。*p*-キシリレンジブロミドと K_2CO_3 のアルゴン気流下
での反応では **unit B** の含有率の高いポリマーが収率32%で得られた (run 3)。また、
20 atmの二酸化炭素下での反応 (run 4)では大気圧の二酸化炭素下での結果とほぼ
同じであった。

Table 10-1 Polycondensation of *p*-xylylene dibromide and metal carbonates catalyzed by Cu compounds^a

Run	Catalyst	M ₂ CO ₃	Additive/ mmol	Time/ h	Yield/ %	unit A:unit B	M _w , M _n × 10 ⁻³
1	CuI	K ₂ CO ₃		4	49	88:12	4.0, 2.5
2	CuI	K ₂ CO ₃		16	45	76:24	9.3, 8.1
3	CuI	K ₂ CO ₃		24	32	38:62	8.1, 5.2
4	CuI	K ₂ CO ₃		24	70	83:17	9.4, 7.5
5	CuI	Li ₂ CO ₃		20	4	94:6	6.0, 5.1
6	CuI	Na ₂ CO ₃		4	38	83:17	2.7, 2.5 (1.9)
7	CuI	Rb ₂ CO ₃		24	53	87:13	16.2, 10.1
8	CuI	Rb ₂ CO ₃		24	69	95:5	8.2, 6.2 (3.1)
9	CuI	Cs ₂ CO ₃		24	72	86:14	8.4, 7.2
10	[Cu(C≡CPh)(PPh ₃) ₄]	K ₂ CO ₃		10	73	71:29	11.3, 7.6 (4.4)
11	[Cu(C≡CPh)(PPh ₃) ₄]	K ₂ CO ₃		70	81	84:14	16.6, 8.1
12	CuI	K ₂ CO ₃	PhC≡CH (2.5)	4	88	93:7	3.7, 1.3
13	CuI	K ₂ CO ₃	PhC≡CPh (2.5)	24	64	77:23	7.3, 5.4
14	Cu(C≡CC ₃ H ₇)	K ₂ CO ₃		4	16 ⁱ	75:25	1.2, 1.2
15	Cu(C≡CC ₃ H ₇)	K ₂ CO ₃		10	52	90:10	8.2, 6.8
16	Cu(C≡CC ₃ H ₇)	K ₂ CO ₃		70	53	83:17	14.0, 11.4
17	CuI	K ₂ CO ₃	phen (0.4)	70	86	83:17	9.9, 5.4 (3.1)
18	CuI	K ₂ CO ₃	bpy (0.2)	24	23	87:13	8.9, 5.8 (1.9)
19	CuI	K ₂ CO ₃	tmeda (0.2)	24	10	83:17	11.9, 2.5 (1.9)
20	CuBr	K ₂ CO ₃		24	58	87:13	15.0, 9.7 (6.4)
21	CuBr ₂	K ₂ CO ₃		24	64	82:18	10.9, 7.3 (6.2)
22	CuBr ₂ (phen)	K ₂ CO ₃		24	51	83:17	8.7, 5.8 (1.9)
23	CuBr ₂ (phen) ₂	K ₂ CO ₃		24	43	76:24	18.7, 9.6
24	[Cu(C≡CPh)(PPh ₃) ₄]	K ₂ CO ₃	phen (0.4)	70	57	97:3	10.1, 8.2 (5.1)
25	Cu(C≡CC ₃ H ₇)	K ₂ CO ₃	phen (0.4)	24	81	95:5	12.3, 8.8

^a Reactions were carried out by heating a mixture of catalyst (0.1 mmol), *p*-xylylene dibromide (2.5 mmol), and metal carbonate (15 mmol) in NMP (5 mL) at 100 °C under CO₂ atmosphere (1 atm) unless otherwise stated. ^b Yields based on *p*-xylylene dibromide. ^c Determined by relative intensity of the ¹H NMR spectra. ^d Obtained by GPC using DMF as an eluent. The M_n values obtained from ¹H NMR peak are ratios are in parentheses. Some of the values may not be accurate due to an overlapping peak of the terminal group with that of the main chain. ^e Under Ar atmosphere. ^f Under CO₂ (20 atm). ^g 2.5 mmol of Rb₂CO₃ was used. ^h 7.5 mmol of K₂CO₃ was used. ⁱ The product contains monomer not separated from the product.

触媒に $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_4]$ を用いると収率に向上が見られた(runs 10, 11)。CuI触媒に過剰量のフェニルアセチレンを添加した場合も無添加の場合よりも **unit A** の含有率の高いポリマーが高収率で得られた(run 12)。アセチレン化合物を配位子や添加物に用いたいづれの場合もアルキンのポリマー中への取り込みは起こらなかった。Figure 10-2に触媒にCuIあるいはアルケニル銅錯体を用いた重合のモノマー転化率の経時変化を示す。*p*-キシリレンジブロミドの消費速度はCuI,

$\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7)$, $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_4]$ の順に速くなった。また、CuI触媒への1,10-フェナントロリン(Phen)の添加はモノマーの消費速度を速くと共に(Figure 10-2)、高収率でポリマーを与えることがわかった(run 17 in Table 10-1)。これに対し、CuIに2,2'-ピピリジン(bpy)あるいは*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン(tmeda)を添加した場合は低収率でポリマーを与える結果となっ

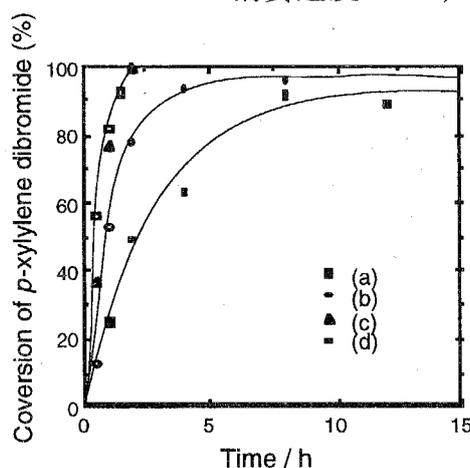


Figure 10-2 Profile of polycondensation of *p*-xylylene dibromide with K_2CO_3 at 100°C in NMP catalyzed by (a) CuI, (b) $\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7)$, (c) $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_4]$, and (d) CuI + phen.

た(runs 18, 19)。このキレートジアミン配位子の添加による重合挙動の差は配位子の電子供与能性順： $\text{phen} > \text{bpy} > \text{tmeda}$ ¹⁸によるものであると考えられる。

$[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_4]$ 触媒による重合ではモノマーは反応開始2時間でほぼ完全に消費されたが(Figure 10-2)、10時間及び70時間の重合の方が **unit A** の含有率は低下するものの、高分子量体が高収率で得られた(runs 10, 11)。同様の結果が $\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7)$ 触媒による4, 10, 70時間の重合の際に観測された(runs 14-16)。以上の結果は *p*-キシリレンジブロミドは反応の初期段階でCuIよりもアルケニル銅錯体により効率的に転化され、アルケニル銅錯体を用いた重合では通常のコモニマー消費後もポリマーの収率と分子量が徐々に伸びていくこ

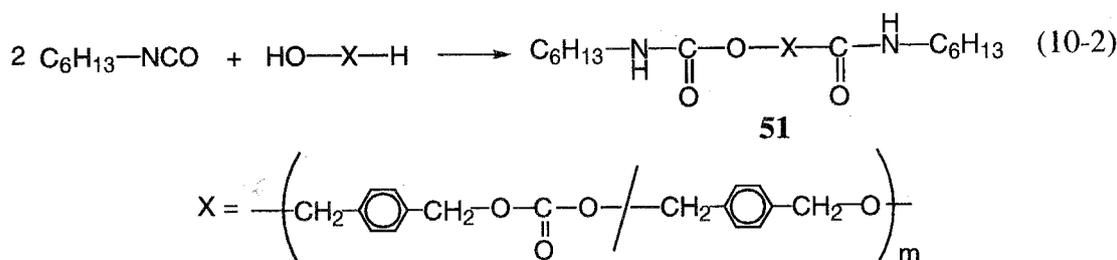
とを示している。

CuBrまたはCuBr₂触媒を用いた反応では結果に差がなかったことから(runs 20, 21)、触媒活性は銅化合物の始めの原子価に依存しないことが明らかとなった。また、触媒としてCuIあるいはCuBr₂(phen)_n (n=1, 2)を用いた反応溶液にphenを添加した場合はunit Aの含有率の高いポリマーが比較的よい収率で得られた(runs 17, 22, 23)。

10-2-2 ポリマー末端のキャラクタリゼーション

短時間の重合で得られたオリゴマーの¹H NMRスペクトルでは4.72 ppmに末端のCH₂Brに由来する水素が観測され、IRスペクトルでは600 cm⁻¹にν(C-Br)由来の吸収が観測された。4時間の重合で得られたポリマー**50**はCH₂Brのピークは見られず、5.18 ppmに小さなトリプレットピークが、4.47 ppmにダブルットピークがunit BのCH₂水素由来のブロードなピークとかさなって観測された(Figure 10-1a)。これらの二つのピークは各々ポリマー末端のCH₂OHのOHとCH₂水素に帰属される。このNMRサンプルに少量のD₂Oを添加するとH-D交換が起こり、¹H NMRスペクトルではOH水素由来のシグナルは消失し、CH₂O基のシグナルはシングレットとして観測された。ポリマー**50**の¹³C{¹H} NMRスペクトルでは62.0 ppmにポリマー末端のCH₂OH炭素由来のピークが観測された。これらの結果から重合の初期段階で生成するオリゴマーの末端はCH₂Br基であり、重合の進行と共にCH₂OH基へと変換されることがわかった。

ポリマー**50**の末端がCH₂OH基であることを確かめるためにアルキルイソシアネートととの反応を行った。**50**とn-ヘキシルイソシアネートをNMP中で加熱攪拌すると末端が-OCO-NHC₆H₁₃でキャップされたポリマー**51**が得られた(eq. 10-2)。



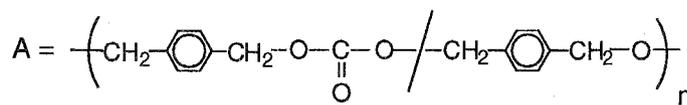
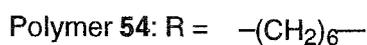
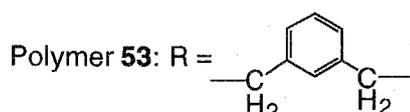
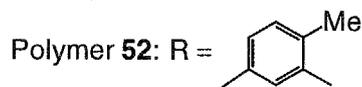
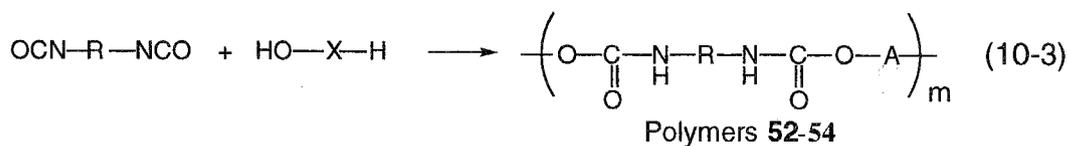
ポリマー51の¹H NMRスペクトルではCH₂NHCO, ヘキシル基のCH₂およびCH₃水素に帰属される新しいピークがそれぞれ5.1, 1.3, 0.9 ppmに観測された。

ポリマー50をCuI存在下で加熱攪拌しても分子量の低下が起こらないことから、末端のCH₂OH基はポリマーの分解によって形成されるのではないことがわかった。重合中の生長ポリマー末端のCH₂OHはC-Br結合の加水分解¹⁹あるいはアルキルカーボネート中間体錯体 (-OCOOCu)の脱カルボニル化²⁰により形成されるものと考えられる。しかし、前者のメカニズムは重合系中に少量の水を添加してもunit A及びunit Bの組成比に変化が認められないことから可能性は低い。

NMP中、CuI存在下でCH₂OH基を末端に持つポリマー (unit A : unit B = 97 : 3)と*p*-キシリレンジブロミドの反応を行うとunit Bの含有率と分子量の増大が見られた。このことからポリマー50のunit BのCH₂-O-CH₂基はオリゴマー末端基あるいはモノマーのCH₂Brとポリマー末端のCH-OHの縮合反応により生成するものと考えられる。反応時間が長くなるにつれてunit Bの含有率が増大することは生長ポリマー末端のCH₂OH基がunit Bの形成に不可欠であるという結果と一致する。

10-3 ジイソシアネートとの高分子反応

ポリマー50末端のCH₂OH基とジイソシアネートとの重付加反応を検討した。50と4-メチル-1,3-ベンゼンジイソシアネートとの反応をNMP溶媒中、100℃で行うと薄茶色の粉末としてポリマー(52)が得られた(eq. 10-3)。



(0.85 : 0.15 unit molar fraction)

ポリマー52のIRスペクトルでは 3324 cm^{-1} と 1530 cm^{-1} にウレタン結合の $\nu(\text{N-H})$ と $\nu(\text{C-H})$ 由来の吸収が観測され、 $\nu(\text{C=O})$ 由来の吸収はunit Aのカーボネート基の $\nu(\text{C=O})$ とかさなって 1740 cm^{-1} に観測された。

Figure 10-3に示したポリマー52の ^1H NMRスペクトルでは 8.32 ppm にウレタン基のNH水素、 2.0 ppm にメチル水素に帰属されるピークが観測された。

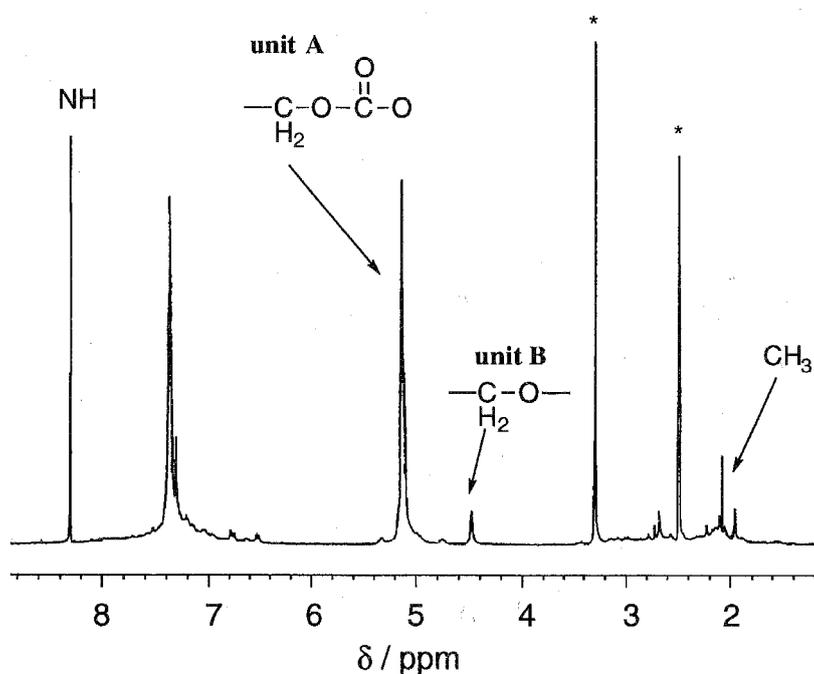


Figure 10-3 ^1H NMR (400 MHz) spectrum of 52 in $\text{DMSO}-d_6$. Peaks with an asterisk are due to the solvent and water contained in it.

高分子反応により得られたポリマー52と原料ポリマー50のGPC溶出曲線の比較をすると、明らかにポリマー52の分子量が増大していることがわかる(Figure 10-4)。

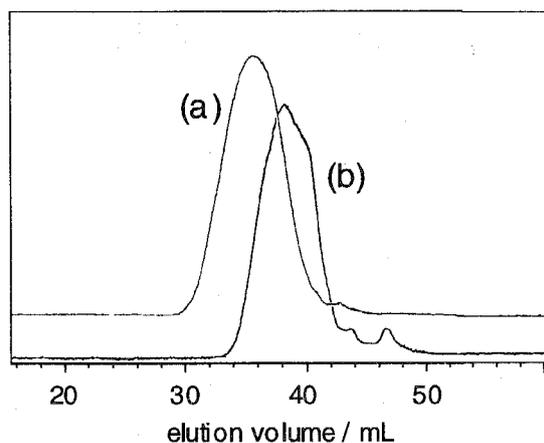


Figure 10-4 Composition of the GPC chromatograms of (a) 52 and (b) 50 used as the starting material in the synthesis of 52.

ポリマー50と*m*-キシリレンジイソシアネートとの重付加反応によってもポリマー53が得られた(eq. 10-3)。ポリマー53の¹H NMRスペクトルではウレタン結合の形成により5.15 ppmと4.18 ppmにCH₂CONH及びCH₂NHCOOのCH₂水素に由来するピークが観測された。ポリマー50と1,6-ヘキサンジイソシアネートの反応は100℃では進行せず、低分子量($M_n = 1,600$)のポリマー50を用い、さらに反応温度を150℃にすることにより重付加反応が進行しポリマー54を与えた。ポリマー54はGPC測定により主に $M_n = 19,900$ のフラクションを持ち、原料ポリマー($M_n = 1,600$)と比較して高分子量化したが、 $M_n = 3,600$ のフラクションも含むものであった。これらの高分子反応の結果から、ポリマー50の末端のCH₂OH基は脂肪族イソシアネートに対する反応性が低いことがわかった。

10-4 熱的性質

DSC測定からポリマー**50**, **52**, **54**の融点(T_m)はそれぞれの92, 108, 69°Cであることがわかった(Figure 10-5)。**52**はリジッドなビスウレタンユニット

(-CONHC₆H₃(Me)NHCO-)の導入

及び分子量の増加から**50**と比

べて T_m が高くなった。一方、

54では**50**と比べて T_m が低くなっ

ているが、これはソフトなビス

ウレタンユニット

(-CONH(CH₂)₆NHCO-)の導入に

よりポリマー鎖の屈曲性が**50**

に比べて高くなったためである

と考えられる。

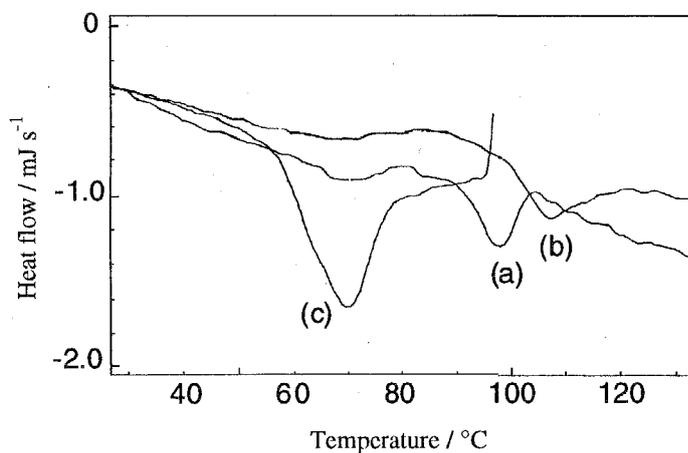


Figure 10-5 DSC scan of (a) **50** ($M_n = 9,200$ and $M_w = 13,700$), (b) **52** ($M_n = 18,000$), and (c) **54** ($M_n = 19,900$) obtained at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ under helium.

10-5 実験

*CuI*による*p*-キシリレンジブロミドと炭酸カリウムの重合

窒素置換したシュレンク管に*CuI* (19 mg, 0.10 mmol)と炭酸カリウム(2.1 g, 15 mmol)をはかり取り、NMP (5 mL)を加え懸濁させた後、*p*-キシリレンジブロミド (660 mg, 2.5 mmol)を加え、二酸化炭素(約80 mmol)の入ったゴムフーセンを取付けた。反応溶液を100 °Cで4時間攪拌した後、不溶部を除去して残った溶液中のNMPを100 °Cに加熱しながら留去した。生成した薄茶色の固体をメタノール、エーテル、EDTA水溶液の順で洗浄し、真空乾燥することにより白色の粉末を得た(**50**, 220 mg, 48%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 2964 (m), 2890 (w), 1738 (s), 1444 (m), 1383 (s), 1230 (s), 934 (s), 786 (s).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.2-7.6 (m, C_6H_4), 5.18 (t, $J = 5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 5.14 (s, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}$), 4.50 (s, CH_2OCH_2), 4.47 (d, $J = 5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO}-d_6$): δ 154.3 ($-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$), 142.6, 138.0, 129.1, 128.0, 127.5, 127.4 (aromatic carbons), 72.3 (CH_2 of unit A), 68.1 (CH_2 of unit B), 62.0 ($-\text{CH}_2\text{OH}$).

Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 を用いた反応及び1,10-フェナントロリン、フェニルアセチレンあるいはジフェニルアセチレン存在下での反応も同様に行った。

 $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)]_4$ による*p*-キシリレンジブロミドと炭酸カリウムの重合

窒素置換したシュレンク管に $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)]_4$ (45 mg, 0.10 mmol)と炭酸カリウム (2.1 g, 15 mmol)をはかり取り、NMP (5 mL)を加え懸濁させた後、*p*-キシリレンジブロミド (660 mg, 2.5 mmol)を加え、二酸化炭素の入ったゴムフーセンを取付けた。反応溶液を100 °Cで4時間攪拌した後、不溶部を除去して残った溶液をEDTA水溶液(約500 mL)中に少しずつ注ぎ沈殿物を生成させ、これをろ取後、エーテルで洗浄し少量のNMPに溶解させてメタノールから再沈殿した。

50とn-ヘキシルイソシアネートの反応

窒素置換したシュレンク管に**50** (150 mg)とn-ヘキシルイソシアネート (84 mg)をはかり取り、NMP (1 mL)に完全に溶解するまで室温で攪拌した。反応溶液を100 °Cで8時間攪拌した後、100 °Cに加熱しながらNMPを留去した。生成した固体を繰り返しメタノールで洗浄し、真空乾燥することによりエンドキャップポリマー**51**を得た(80 mg)。

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.4 (m, C_6H_4), 5.2 (s, CH_2OCO), 5.1 (s, CH_2NHCO), 4.6 (br, CH_2O), 1.3 (br, CH_2), 0.9 (t, CH_3).

高分子反応による52-54の合成

高分子反応には1,10-フェナントロリン (4.0 mmol)存在下でのCuI (2.0 mmol)によるp-キシリレンジブロミド (50 mmol)と炭酸カリウム (150 mmol)のNMP (50 mL)中での重合により合成したポリマー (unit A : unit B = 85 : 15, $M_n = 9,200$, $M_w = 13,600$, $[\eta] = 0.13 \text{ dL g}^{-1}$)を用いた。

窒素置換したシュレンク管に上記のポリマー (88 mg, 0.11 mmol)と4-メチル-1,3-ベンゼンジイソシアネート (20 μL , 0.14 mmol)をはかり取り、NMP (1 mL)に溶解させた。反応溶液を窒素ガス気流下100 °Cで18時間攪拌した後、100 °Cに加熱しながらNMPを留去した。生成した固体を繰り返しメタノールで洗浄し、真空乾燥することにより茶色の粉末として**52**を得た(73 mg, 68%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 2950 (w), 1741 (s), 1705 (m), 1420 (w), 1384 (w), 1262 (s), 1230 (s).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 8.32 (NH), 7.3-7.5 (m, aromatic hydrogens), 5.10 (s, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}$), 4.55 (s, CH_2OCH_2), 2.05 and 1.95 (CH_3).

53と**54**の合成も同様の方法により行ったが、**54**の合成には $M_n = 1,600$ の原料ポリマーを用いた。以下に**53**と**54**のデータを示す。

Data of **53**: IR (KBr, cm^{-1}): 3324 (w), 3060 (w), 2964 (w), 2878 (w), 1740 (s), 1530 (m), 1258 (s), 1236 (s), 1090 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.37 (m, aromatic hydrogens), 5.15 (s, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}$), 5.00 (s, CH_2OCONH), 4.48 (s, CH_2OCH_2), 4.18 (s, CH_2NHCOO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 153.8 (NHCOO), 154.6 ($-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}-$), 135.5, 133.6, 128.2, 126.4 (aromatic carbons), 68.6 (CH_2 of unit A), 65.0 (CH_2OCONH), 43.0 (CH_2NHCOO).

Data of **54**: IR (KBr, cm^{-1}): 3020 (w), 2932 (m), 2856 (w), 1743 (s), 1676 (s), 1451 (m), 1386 (m), 1260 (s), 1235 (s), 933 (m), 787 (m).

^1H NMR (400 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.05-7.50 (m, aromatic hydrogens), 5.14 (s, $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{O}$), 4.99 (s, CH_2OCONH), 4.49 (s, CH_2OCH_2), 2.93 (s, CH_2NH), 1.31 and 1.21 (s, $(\text{CH}_2)_4$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz in $\text{DMSO-}d_6$): δ 154.3 (NHCOO), 135.5, 128.2, 128.1, 127.9, 127.5, 126.4 (aromatic carbons), 68.6 (CH_2 of unit A), 64.5 (CH_2OCONH), 62.5 (CH_2NHCOO), 30.0, 29.3, 26.0, 25.9 ($(\text{CH}_2)_4$).

References

1. (a) H. Schnell, in *Polymer Reviews, Vol. 9: Chemistry and Physics of Polycarbonate*, Wiley, New York, 1964. (b) M. J. Marks and J. K. Sekinger, *Polymer*, **36**, 209 (1995). (c) M. M. Deshpande, A. S. Jadhav, A. A. Gunari, J. C. Sehra, and S. Sivaram, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 701 (1995). (d) P. Tundo, F. Trotta, G. Moraglio, and F. Ligorati, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(9), 1565 (1988). (e) D. Freitag, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **11**, 648 (1988).
2. 旭化成 特開昭 55-92731
3. 東芝 特開昭 57-53526, 57-83526, 57-85819, 57-121031 etc.
4. (a) H. Schnell, *Polym. Rev.*, **9**, 225 (1964).
5. (a) W. H. Carothers and E. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 314 (1930). (b) J. W. Hill and W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5031 (1933).
6. (a) H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, A. Serra i Albert, *Makromol. Chem.*, **188**, 2453 (1987). (b) H. R. Kricheldorf, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26**, 631 (1989).
7. (a) H. R. Kricheldorf, J. Jenssen, and I. Kreiser-Saunders, *Makromol. Chem.*, **192**, 2391 (1991). (b) H. R. Kricheldorf, B. Weegen-Schulz, and J. Jenssen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 405 (1993). (c) H. R. Kricheldorf and B. Weegen-Schulz, *Macromolecules*, **26**, 5991 (1993). (d) H. R. Kricheldorf and B. Weegen-Schulz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2193 (1995).
8. (a) A. J. Muller, H. Keul, and H. Hocker, *Eur. Polym. J.*, **27**, 1323 (1991). (b) H. Hocker, H. Keul, S. Kuling, and W. Hovestadt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 145 (1991). (c) T. L. Evans and J. C. Carpenter, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 177 (1991). (d) W. Hovestadt, H. Keul, and H. Hocker, *Polymer*, **33**, 1941 (1992). (e) H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, and N. Kibino, *Macromolecules*, **25**, 5115 (1992). (f) T. Ariga, T.

- Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 581 (1993). (g) T. Ariga, T. Takata, and T. Endo, *Macromolecules*, **26**, 7106 (1993). (h) M. Hayakawa, M. Mitani, T Yamada, and T. Mukaiyama, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **17**, 865 (1996).
9. (a) D. J. Brunelle and T. G. Shannon, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 155 (1991). (b) H. O. Krabbenhoft and E. P. Boden, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 167 (1991). (c) D. J. Brunelle and T. G. Shannon, *Macromolecules*, **24**, 3035 (1991).
10. G. Rokicki, J. Pawlicki, and W. Kuran, *Polym. J.*, **14**, 839 (1982).
11. V. Pokharkar and S. Sivaram, *Polymer*, **36**, 4851 (1995).
12. (a) S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *J. Polym. Sci., Part B*, **7**, 287 (1969). (b) S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **130**, 210 (1969).
13. A. Baba, H. Meishou, and H. Matsuda, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 5665 (1984)
14. (a) K. Soga, S. Hosoda, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 611 (1977). (b) K. Soga, Y. Toshida, S. Hosoda, and S. Ikeda, *Makromol. Chem.*, **178**, 2747 (1977). (c) K. Soga, Y. Toshida, S. Hosoda, and S. Ikeda, *Makromol. Chem.*, **179**, 2379 (1978). (d) K. Soga, S. Hosoda, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 517 (1979).
15. (a) Y. Kubota, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 5 (1993). (b) S. Oi, *Macromol. Chem., Rapid commun.*, **15**, 138 (1994). (c) J. Kadokawa, H. Habu, M. Karasu, H. Tagaya, and K. Chiba, *Polym. Prepr. Jpn.*, **47** (2), 239 (1998).
16. (a) F. Ullmann, *Chem. Ber.*, **36**, 2382 (1903). (b) F. Ullmann and C. Schlaepfer, *Chem. Ber.*, **37**, 2001 (1904). (c) H. Weingarten, *J. Org. Chem.*, **29**, 3624 (1964). (d) T. Yamamoto and Y. Kuruta, *Can. J. Chem.*, **61**, 86 (1973).
17. J. A. Cella and S. W. Bacon, *J. Org. Chem.*, **48**, 1122 (1984).

18. (a) G. Atkinson and J. E. Bauman Jr., *Inorg. Chem.*, **1**, 900 (1962). (b) J. M. Dale and C. V. Banks, *Inorg. Chem.*, **2**, 591 (1963).
19. G. Cardillo, M. Orena, G. Porzi, and S. Sandri, *Synthesis*, 793 (1981).
20. (a) Y. Tsuda, S. Sanda, K. Ueda, and T. Saegusa, *Inorg. Chem.*, **15**, 2329 (1976).
(b) T. Tsuda, Y. Chujo, and T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 431 (1980).

第11章 総括

本研究は遷移金属錯体の温和な条件下で高選択的に反応が進行する特長を利用して、ポリベンズイミダゾール及びポリエステル類の新しい合成手法を開発した。さらに、これらの手法及び得られた高分子を超分子合成に応用した。

第2章では $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジオールの重縮合によりポリベンズイミダゾールを高収率で合成した。 α, ω -アルカンジオールをモノマーとした場合、得られるポリマーの構造はメチレン鎖長及びモノマー仕込み比に大きく依存した。つまり、3,3'-ジアミノベンジジンとこれに対し3倍モルまでの1,12-ドデカンジオールとの重合では、 $[-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{Im}-]$ 及び $[-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Im}-]$ ($\text{Im} = 2,2'$ -ビスベンズイミダゾール-5,5'-ジイル)ユニットからなる直鎖状ポリマーを与えたが、3倍モル以上の1,12-ドデカンジオールを用いた場合あるいはメチレン鎖長が10以下のジオールを用いた場合はイミダゾール環NHと CH_2OH の縮合により生成した架橋構造を一部含むポリマーが生成した。また、ジオールとして1,1'-フェロセンジメタノールを用いた場合は直鎖状ポリマー $(-\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Fc}-\text{Im}-)_n$ ($\text{Fc} = \text{フェロセニレン}$)が得られた。このポリマー中のフェロセン分子はFe(II)とFe(III)の混合原子価状態を形成していることが明らかとなった。

第3章では $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 触媒による3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルあるいは3,3'-ジアミノベンジジンと α, ω -ジイン $[\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{C}\equiv\text{CH}]$ の重縮合によりポリアルキレンベンズイミダゾール $[-(\text{CH}_2)_{m-2}-\text{Im}-]_n$ を合成した。

第4章ではポリベンズイミダゾールのNアニオンと EuCl_3 を反応させることにより、N-Eu結合を有する高分子希土類錯体の合成を行った。この高分子錯体中のEuの原子価はメスバウアー測定により3価であることがわかった。また、元素分析及び ^1H NMR測定によりEu中心にはイミダゾール環Nの他に二原子のClが結合し、二分子のDMSOが配位していることが推定できた。さらに、この高分子ユーロピ

ウム錯体では、ベンズイミダゾール環からユーロピウム金属へのエネルギー移動に基づく発光が観測された。上記と同様の方法により2-置換ベンズイミダゾールを配位子とするユーロピウム錯体も得られた。

第5章では第2章で開発したポリベンズイミダゾールの合成手法を利用した主鎖型ポリベンズイミダゾールロタキサンとポリベンズイミダゾールをベースとする側鎖型ポリロタキサンの合成を行った。 α -シクロデキストリン (α -CD)存在下で $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒による3,3'-ジアミノベンジジンと1,12-ドデカンジオールの重合を行うことによりポリロタキサンを得た。このポリロタキサンの主鎖は $[-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{Im}-]$ からのみ形成されており、ロタキサンユニットの含有率は1,12-ドデカンジオールの仕込量により異なり、ポリマー全体の10-14%程度であった。また、このポリロタキサンの熱分解は α -CDの分解から始まることがわかった。

一方、側鎖型ポリロタキサンはイミダゾール環NHへのNアルキル化反応を基本反応とし、側鎖末端へのストッパーの導入法の異なる二つの合成アプローチで合成した。一つはポリベンズイミダゾールのNHをNaHでNアニオンとし、これをパーメチル- β -CD (PMe- β -CD)存在下で $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CPh}_3$ と反応させることにより、トリフェニルメチル基をストッパーとする3種類の側鎖型ポリロタキサンの合成を行った。これらの側鎖型ポリロタキサンにおいて、Nアルキル化率及びロタキサン含有率は主鎖骨格のベンズイミダゾール基の間隔に依存することがわかった。つまり、間隔の短いポリベンズイミダゾール $[-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Im})_n]$ は立体障害のため、ベンズイミダゾール基間隔の長い $[-(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}-\text{Im}]_n$ よりもNアルキル化率及びロタキサン含有率は低下した。さらに、 $[-(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}-\text{Im}]_n$ をベースとするものでは一つの側鎖に二分子のPMe- β -CDが包接していることが明らかとなった。もう一方は、ポリベンズイミダゾールのNアニオンと $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ を反応させて、 $(\text{CH}_2)_{12}\text{ONa}$ 基を側鎖に導入し、この側鎖に α -CDを包接させた後、ONa部分にクラウンエーテルを包接させることによりストッパーを組み入れた側鎖型ポ

リロタキサンを合成した。

第6章では数種のジグリシジルエーテルやジアミン及び α, ω -ジインとCDの水
中での反応により擬ロタキサンを合成した。得られた擬ロタキサンの構造と組成
はCDのキャビティーサイズにより異なった。例えば、1,4-ブタンジオールジグリ
シジルエーテル (BDGE)と α -CDあるいは γ -CDの反応では各々1:2と1:1の包接化
合物を与えた。さらに、BDGEとビスベンズイミダゾール化合物の反応を検討し
たところ、イミダゾール環NHのオキシラン環への開環重付加反応が進行し、ポ
リエーテルが得られた。

第7章では第6章で合成したBDGEと γ -CDの包接化合物とアゾベンゼン-4,4'-ジ
カルボン酸 (ABDC)との開環重付加反応によりポリエステルロタキサンを合成し
た。また、モデルポリマーとしてBDGEとABDCの重付加によるポリエステルの合
成も行った。モデルポリマー溶液では紫外光照射によりアゾベンゼンはトランス
体からシス体へと異性化し、可視光照射によってシス体からトランス体へと可逆
的に異性化した。一方、ポリロタキサン溶液も紫外光照射によりトランス体から
シス体へと異性化したが、紫外光照射後は可視光を照射してもシス体からトラン
ス体への異性化は起こらなかった。この不可逆的な異性化の原因はアゾベンゼン
がシス体の時はアゾ基とシクロデキストリンの水酸基が高分子鎖間で比較的安定
な水素結合を形成し、ポリマー鎖のコンホメーションがコイル状態とっているた
めであると考えられる。また、ポリロタキサンにおける γ -CDの包接位置はアゾベ
ンゼンのコンホメーションにより異なることがROESY測定により明らかとなった。

第8章では $\text{Ru}(\text{cod})_2$ 触媒によるジカルボン酸とジエチニル化合物の重付加反応
によるポリエノールエステルの合成を行った。付加配向は反応系中への PBU_3 の添
加の有無及び基質により異なり、1,7-オクタジインとテレフタル酸の重付加では
 PBU_3 を添加すると付加配向はマルコフニコフ型に制御されたが、無添加ではマル
コフニコフ型とアンチマルコフニコフ型生成物の混合物が得られた。また、1,4

-ジエチルベンゼンとアセチレンジカルボン酸の重付加では PBu_3 の添加の有無にかかわらずマルコフニコフ型付加生成物が得られ、1,4-ジエチルベンゼンとテレフタル酸あるいはアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸では PBu_3 の添加の有無にかかわらずアンチマルコフニコフ型付加生成物が得られた。1,4-ジエチルベンゼンとアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸の重付加体中のアゾベンゼンは紫外光照射によりトランス体からシス体へと異性化した。シス体からトランス体への異性化は起こらなかった。この不可逆的な異性化挙動は紫外光照射によりビニレン部分が高分子鎖間で架橋するためであると考えられる。

第9章では $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 触媒を用いたテレフタルアルデヒド及び1,12-ドデカンジアールのTishchenko型重付加反応によりポリエステルを合成した。また、テレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアールの共重合も進行し、テレフタルアルデヒドのアルデヒド基が CH_2O に1,12-ドデカンジアールのアルデヒド基が C=O へと変換される傾向があることが明らかとなった。 SmI_2 を触媒に用いたときもテレフタルアルデヒドの重合及びテレフタルアルデヒドと1,12-ドデカンジアールの共重合が進行しポリエステルが得られた。 SmI_2 触媒による1,12-ドデカンジアールの単独重合では架橋が併発したが、重合反応終了後に反応系中にベンズアルデヒドを添加することによりエンドキャップされた直鎖のポリエステルが得られた。

第10章では銅化合物を触媒に用いた*p*-キシリレンジブロミドとアルカリ金属炭酸塩との重縮合により*p*-キシリレンカーボネートユニット($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}(\text{C=O})\text{O}$)と*p*-キシリレンオキシドユニット($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$)からなるポリマーの合成を行った。反応条件を詳細に検討したところ、アルキニル銅錯体あるいは CuI と1,10-フェナントロリンの混合物を触媒に用いることにより*p*-キシリレンカーボネートユニットの含有率の高いポリマーが高収率で得られることがわかった。また、ポリマー末端は反応途中で CH_2OH に変換されており、これをマクロモノマーとして利用した。つまり、このポリマーと数種のジイソシアネート

との重付加反応を行ったところ、ウレタン結合の生成が確認され、分子量の増大が見られた。

実験に関する一般事項

実験に関する一般事項

実験操作

錯体触媒の合成及び錯体触媒を用いた反応はシュレンク管内において、乾燥窒素あるいはアルゴンガス気流下で行った。溶媒は常法により乾燥した後蒸留し、窒素あるいはアルゴンガス雰囲気下で保存したものをを用いた。

試薬

触媒に用いた $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{cod})_2$, $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$, $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)]_4$, $\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7)$, $\text{CuBr}_2(\text{phen})_2$ は文献を参考にして合成した。¹⁻⁶ モノマーの1,1'-フェロセンジメタノール, 1,4-ジエチニルベンゼン, アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸, 1,12-ドデカンジアールは文献を参考にして合成した。⁷⁻¹⁰ その他の α, ω -ジインは市販品を蒸留精製したものを使用した。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

機器分析

NMRスペクトル

重溶媒は市販品をそのまま用いた。400 MHz ^1H NMR及び100 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRの測定にはJEOL EX-400を使用し、90 MHz ^1H NMR測定にはJEOL EX-90を用いて自ら行った。67.5 MHz ^{13}C CP/MAS NMRの測定はJEOL GX-270を使用し、中村義之助手に依頼するか、自ら行った。

元素分析

元素分析はYanagimoto Type MT-2 CHN autocorder及びYanaco MT-5 CHN autocorderを使用し、東京工業大学資源化学研究所元素分析室、田中正子助手、林ゆう子助手、望月初子女史、斉藤豊治氏に依頼した。

IRスペクトル

IRスペクトルはJASCO IR-810型赤外分光光度計を用いて測定した。

ESRスペクトル

ESRスペクトルはJEOL JES-RE3Xを用いて測定した。サンプルはアルゴン雰囲気下で調製した。

マススペクトル

マススペクトルはJEOL JMS-700を用いて測定した。イオン化法はキセノン原子を使用したFAB法を用い、マトリックスにニトロベンジルアルコールを用いた。

ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)

GPCはToso HLC-8020, HLC-8120あるいはShimadzu LC-6Aを用いて測定した。展開溶媒はToso HLC-8020, HLC-8120にはLiBr(0.01 M)を溶解させたDMFを使用し、Shimadzu LC-6Aにはクロロホルムを用いた。分子量はポリスチレン換算することにより算出した。

紫外可視吸収スペクトル

紫外可視吸収スペクトルはShimadzu UV-3100PCを用いて測定した。溶媒は市販品をそのまま用いた。

蛍光スペクトル

蛍光スペクトルHitachi F-4010を用いて測定した。固体状態のスペクトルはサンプルを細かくすりつぶした後、ホルダーに固定して測定した。溶液状態では溶液にアルゴンガスをバブルすることにより、溶存酸素をパージした後に測定した。

実験に関する一般事項

サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタモグラムはHokuto Denko HA-151 ガルバノスタット／ポテンシヨスタットを用いて測定した。

熱重量分析

熱重量分析はShimadzu TGA-50を用いて、窒素ガス気流下で昇温速度10 °C/minで測定した。

示差走査熱量分析

示差走査熱量分析はShimadzu DSC-50を用いて、ヘリウムガス雰囲気下で測定した。

磁化率測定

磁化率測定はQuantum Design MLPM-2を用いて行った。

粉末X線回折

粉末X線回折はRigaku Geiger Flex RAD-1VBを用いて行った。

X線結晶構造解析

理学電機AFC-5R 4軸自動X線回折計で格子定数の決定、強度測定を行った。測定は自ら行った。解析計算はVAXIIでプログラムシステムteXsanを用いて行った。直接法により重原子の位置を求めた後、フーリエ法により非水素原子の位置を決定し、マトリックス最小二乗法によってパラメータを精密化した。解析計算は小泉武昭博士、崔準哲博士に依頼した。

References

1. P. S. Hallman, T. A. Stephenson, and G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **12**, 237 (1970).
2. (a) K. Itoh, H. Nagashima, T. Oshima, N. Oshima, and H. Nishiyama, *J. Organomet. Chem.*, **272**, 179 (1984). (b) P. Pertici and G. Vittuli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1961 (1980).
3. R. Young and G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **17**, 75 (1977).
4. K. Osakada, T. Takizawa, and T. Yamamoto, *Organometallics*, **14**, 3531 (1995).
5. (a) R. D. Stephens and C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, **28**, 3313 (1963). (b) L. Naldini, F. Demartin, M. Manassero, M. Sansoni, G. Rassu, and A. Zoroddu, *J. Organomet. Chem.*, **279**, C42 (1985).
6. (a) F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 173 (1936). (b) S. E. Livingstone and B. Wheelahan, *Aust. J. Chem.*, **17**, 219 (1964).
7. A. -S. Carlstrom and T. Frejd, *J. Org. Chem.*, **55**, 4175 (1990).
8. (a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, and N. Hagihara, *Synthesis*, 627 (1980). (b) E. T. Sabourin and A. Onopchenko, *J. Org. Chem.*, **48**, 5135 (1983). (c) S. J. Havens and P. M. Hergenrother, *J. Org. Chem.*, **50**, 1763 (1985).
9. J. English and G. W. Barber, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3310 (1949).
10. M. L. Tomlinson, *J. Chem. Soc.*, 756 (1946).

論文リスト

本論文に関する論文

- 1) Preparation of Novel Poly(enole ester)s by Ruthenium Complex Catalyzed Polyaddition of Dicarboxylic Acids with Diynes.
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 1112 (1994).
- 2) Copper(I) Iodide Catalyzed Polycondensation of *p*-Xylylene Dibromide and Potassium Carbonate to Give Poly(*p*-xylylene carbonate-co-*p*-xylylene ether).
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1609 (1996).
- 3) Polyrotaxane Containing a Blocking Group in Every Structural Unit of the Polymer Chain. Direct Synthesis of Poly(alkylenebenzimidazole) Rotaxane from Ru Complex Catalyzed Reaction of 1,12-Dodecanediol and 3,3'-Diaminobenzidine in the Presence of α -Cyclodextrin.
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1811 (1996).
- 4) Ru and Sm Complexes Catalyzed Polyaddition of Dialdehydes to Give Poly(ester)s. Application of Tishchenko Reaction to Polymer Synthesis.
I. Yamaguchi, Takahiro Kimishima, K. Osakada, and T. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1265 (1997).
- 5) Synthesis of End-capped Polyester from SmI₂ Catalyzed Tishchenko Type Polyaddition of Dialdehydes.
I. Yamaguchi, Takahiro Kimishima, K. Osakada, and T. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2821 (1997).

- 6) Introduction of Long Alkyl Side Chain to Poly(benzimidazole)s. *N*-alkylation of the Imidazole Ring and Synthesis of Novel Side-Chain Polyrotaxanes.
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Macromolecules*, **30**, 4288 (1997).
- 7) Synthesis of Poly[(*p*-xylylene carbonate)-*co*-(*p*-xylylene oxide)] with OH End Groups and Its Polyaddition with Diisocyanates.
I. Yamaguchi, H. Tanaka, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Macromolecules*, **31**, 30 (1998).
- 8) Preparation of Poly(alkylenebenzimidazole) by Ruthenium Complex Catalyzed Polycondensation of 3,3'-Diaminobenzidine with α, ω -Diols.
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, in press.
- 9) Ru(0) Complex Catalyzed Polyaddition. New Synthesis of Poly(alkylenebenzoxazole) and Poly(alkylenebenzimidazole).
I. Yamaguchi, K. Osakada, T. Yamamoto, T. Kondo, and T. Mitsudo, *Polym. Bull.*, in press.
- 10) 1:2 and 1:1 Complexation of Bifunctional Guest Molecules with Cyclodextrin.
I. Yamaguchi, H. Ishii, K. Osakada, T. Yamamoto, and F. Fukuzawa, submitted to *Bull. Chem. Soc. Jpn.*
- 11) Polybenzimidazole Having Ferrocenylene Groups in the Main Chain Synthesized from 1:2 Polycondensation of 3,3'-Diaminobenzidine and 1,1'-Ferrocenedimethanol Catalyzed by $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.
I. Yamaguchi, K. Osakada, T. Yamamoto, and M. Katada, in preparation.

論文リスト

- 12) Novel Preparation Method of Side Chain Polyrotaxane. Introduction of Stopping Group by Inclusion of Crown Ether on the End Group of the Side Chain.
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, in preparation.
- 13) Pseudopolyrotaxane Containing Photoisomerizable Groups in Polymer Backbone. Synthesis of Polyester Pseudorotaxane from Ring-opening Polyaddition of 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether Included γ -Cyclodextrin with Azobenzene-4,4'-dicarboxylic Acid.
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, in preparation.

その他の論文

- 1) Ruthenium(III) Complex Catalyzed Polymerization of Alkynes Having OH Group to Give Functionalized Poly(acetylene)s.
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **220**, 35 (1994).
- 2) Reaction of Methoxyallene with $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Insertion of a Double Bond into Rh-H Bond to Give *p*-Allylrhodium(I) Complex.
K. Osakada, J. -C. Choi, T. Koizumi, I. Yamaguchi, and T. Yamamoto, *Organometallics*, **14**, 4962 (1995).
- 3) Enol Ester Polymers.
K. Osakada, I. Yamaguchi, and T. Yamamoto, *Polymeric Materials Encyclopedia*; *CRC Press*, **3**, 2083 (1996).
- 4) Polymerization of Arylallenes Catalyzed by Organo-rhodium (I) and -cobalt (I) Complexes to Give Structurally Regulated High-Mass Polymers.
J. -C. Choi, K. Osakada, I. Yamaguchi, and T. Yamamoto, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**, 957 (1997).

- 5) Preparation of New Tetrathiafulvalene (TTF) Derivatives with Two Functional Groups at Symmetrical Positions, 2,6-Diiodo-TTF, 2,6-Bis[2-(trimethylsilyl)ethynyl]-3,7-diphenyl-TTF, and 2,6-Diethynyl-3,7-diphenyl-TTF.
T. Shimizu, T. Koizumi, I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Synthesis*, 259 (1998).
- 6) Preparation of Long α, ω -Diols and Their Use in Polyurethane Synthesis.
K. Osakada, Y. Takenaka, I. Yamaguchi, and T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 1477 (1998).
- 7) 長鎖 α, ω -ジオールを原料とするポリウレタンロタキサンの合成.
山口 勲, 小坂田 耕太郎, 山本 隆一, *高分子加工*, 47, 183 (1998).
- 8) Synthesis and Thermal Properties of Poly(urethane)s Containing Soft and Flexible Chain as the Diol Part.
I. Yamaguchi, Y. Takenaka, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Polym. Bull.*, 41, 29 (1998).
- 9) Main Chain and Side Chain Type Polyrotaxanes Based on Poly(benzimidazole)s
I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Recent Research Developments in Polymer Science*, 2, 547 (1998).
- 10) Alternating Copolymerization of Arylallenes with Carbon Monoxide Catalyzed by a π -Allyl Rhodium Complex. Synthesis of Polyketones Having Regulated Structure and Molecular Weight.
J. -C. Choi, I. Yamaguchi, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Macromolecules*, 30, 8731 (1998).

論文リスト

11) Preparation and Characterization of Polyurethane-Cyclodextrin Polyrotaxane.

I. Yamaguchi, Y. Takenaka, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Macromolecules*, in press.

12) *N*-Substituted 2-Aza-[3]-ferrocenophanes. New Synthesis Using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ Catalyzed Condensation, Structure, and Electrochemical Behavior.

I. Yamaguchi, T. Sakano, H. Ishii, K. Osakada, and T. Yamamoto, submitted to *J. Organomet. Chem.*

謝辞

本研究を進めるにあたり、実験や本論文作成等様々な面で常に懇切丁寧なご指導賜りました東京工業大学資源化学研究所 小坂田耕太郎助教授に深く感謝申し上げます。また、大変有益なご助言とご指導を賜りました東京工業大学資源化学研究所 山本隆一教授に厚く御礼申し上げます。東京工業大学資源化学研究所 丸山 司助教授（現 横浜ゴム(株)）には実験のほか色々な面でお世話になりましたことに感謝申し上げます。メスバウアー測定およびスペクトルの解釈についてご指導いただきました 東京都立大学理学部RI研究施設 片田元己教授に御礼申し上げます。本研究における光物性に関して大変有益なご助言を頂きました 東京工業大学資源化学研究所 関 隆広助教授、森野 慎也助手に御礼申し上げます。研究室での生活でお世話になり、事務的な仕事について丁寧に教えて頂きました 江沢千栄美事務官に感謝申し上げます。

固体¹³C NMR, ESR測定についてご指導いただきました中村義之助手、元素分析でお世話になりました田中正子博士、斉藤豊治氏、林ゆう子博士、粉末X線回折測定でお世話になりました 森 亨助手に御礼申し上げます。X線結晶構造解析でお世話になりました 小泉武昭博士、崔 準哲博士、マハムディアブラ氏、SQUID測定でお世話になりました 林 英樹博士に感謝いたします。本研究の一部を修士・卒業論文テーマとして共有し、信頼できるデータをだしてくれた、君嶋隆広君、田中宏樹君、荒井正和君、石井秀岳君に感謝します。森北孝志君、李 芳燐君、竹中康将君には実験や色々な面でお世話になりましたことに感謝します。

1998年10月

山口 勲