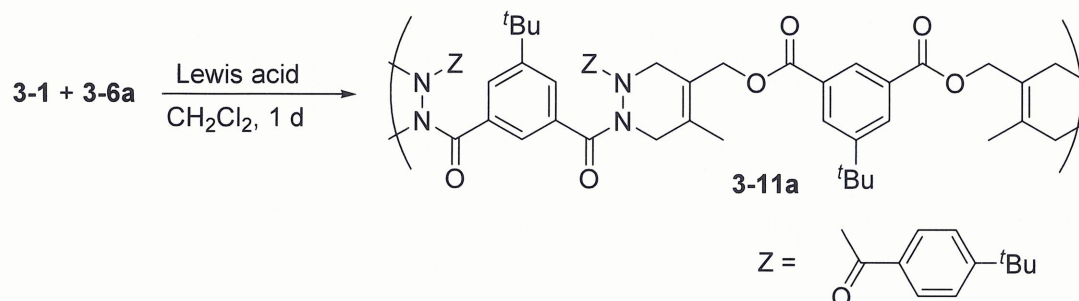


Table 3-1. Diels-Alder Polymerization of **3-1** and **3-6a**.



Entry	Lewis acid (mol%)	Conc. (M)	Temperature (°C)	Yield ^a (%)	M_n^b	M_w/M_n^b
1	Hf(OTf) ₄ (40)	0.3	0	0		
2	AgOTf (40)	0.3	-20	59	7700	1.43
3	AgOTf (40)	0.3	0	63	7967	1.46
4	AgOTf (40)	0.3	0 → r.t.	80	9900	2.54
5	AgOTf (40)	0.3	reflux	40	6600	1.30
6	AgOTf (100)	0.3	0 → r.t.	73	12000	1.72
7	AgOTf (20)	0.3	0 → r.t.	0		
8	AgOTf (40)	1	0 → r.t.	80	9800	2.20

^aMeOH-insoluble part. ^bEstimated by GPC (THF, PSt standards).

まず、Diels-Alder 重合を 40 mol% の AgOTf の存在下、ジクロロメタン中で 1 日間行った。基本的に、ポリマーの収率および分子量は、反応温度が上昇するにつれて増加した。しかし、還流下で重合を行った場合、おそらくアゾジカルボニルモノマー**3-1**の熱分解のため、収率と分子量が低下した。0°C で重合を開始し、徐々に室温まで温度を上げた場合に最も良好な結果が得られた。AgOTf の量を 20 mol% に減らしたところ、ポリマーは得られなかった。しかし、AgOTf の量を 100% に増やしても、結果に大きな影響はなかった。モノマーの濃度もほとんど影響を示さず、Diels-Alder 反応の平衡が完全に生成物側にシフトしたことを示している。分子量の分散(M_w/M_n)は、いずれの場合においても、重付加に期待される 2 に近い値であった。

3-11a の ¹H-NMR スペクトルは非常にブロードであり、構造についての情報を得ることはできなかった。これは、第二章で合成した 4,5-ジアシル-4,5-ジアザシクロヘキサン誘導体がいずれも非常にブロードな ¹H-NMR スペクトルを示すことに対応している³³。そこで、

^{13}C -NMR スペクトルを用いて **3-11a** の構造を解析した。Figure 3-1 に、**3-2**、**3-6a** および **3-11a** の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。

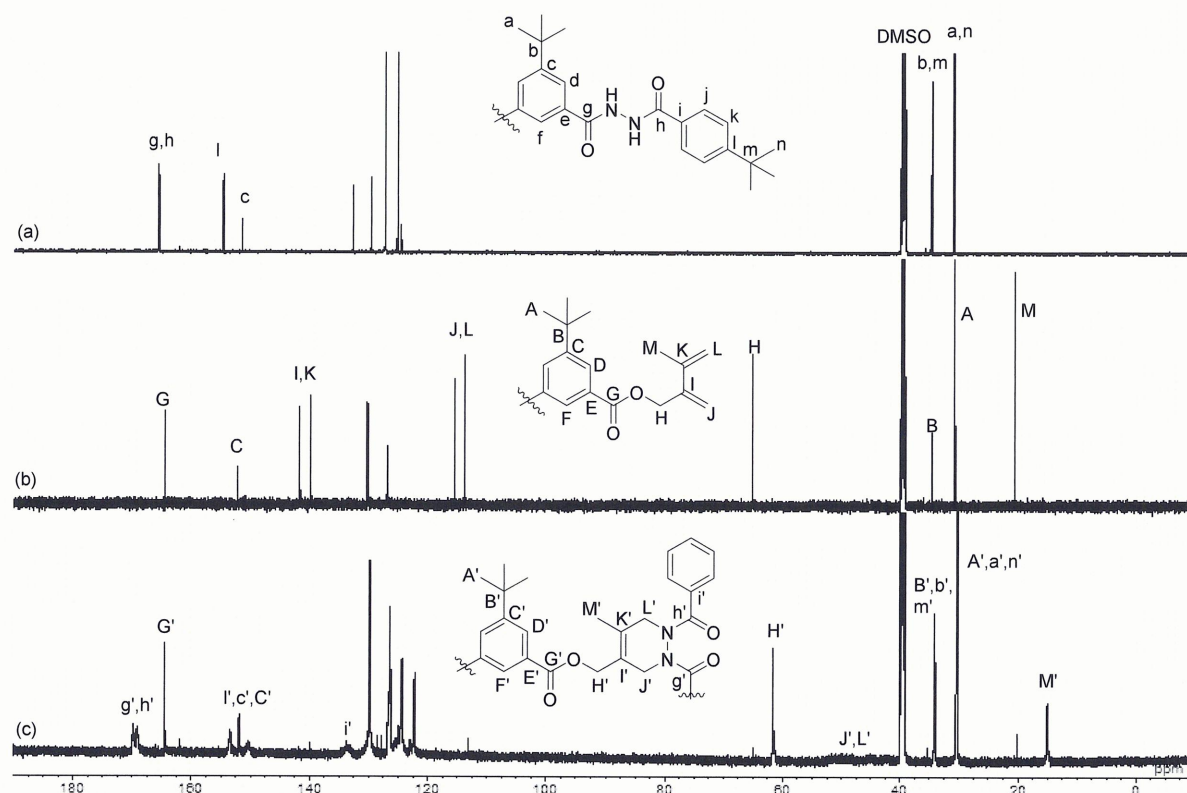


Figure 3-1. ^{13}C -NMR spectra of (a) **3-2** (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), (b) **3-6a** (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), and (c) **3-11a** (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ at 80 °C)

3-6a のスペクトルで観察されたブタジエン部分の特徴的なシグナル (I, J, K, および L) は、**3-11a** のスペクトルにおいて消失している。その代わりに、約 50 ppm にメチレン基 (J' および L') に帰属することができる非常にブロードなシグナルが現れた。同時に、**3-6a** のブタジエン系に結合した脂肪族炭素のシグナル (H および M) は、より高磁場 (H' および M') にシフトし、**3-1** のジアシルヒドラジン部分のカルボニル炭素のシグナル (g および h) は、**3-11a** のスペクトルにおいてはより低磁場 (g' および h') に観察される。これらの変化は、Diels-Alder 反応の進行による 4,5-ジアシル-4,5-ジアザシクロヘキサン部位の形成を示している。さらに、いくつかのシグナルでは複雑な分裂が見られる。これは Diels-Alder 反応で、1,3-および 1,4-付加構造が生じるからであると考えられる。

Figure 3-2 から 3-4 に様々な温度で測定した 4,5-ジアシル-4,5-ジアザシクロヘキサン **3-12** の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。4,5-ジアシル-4,5-ジアザシクロヘキサンでは *s-cis/s-trans* コンホメーションの変換が遅いので、低温ではシグナルが非常にブロードである。特に J' と L' のシグナルは非常にブロードであることが特徴で、これは **3-11a** の ^{13}C -NMR に見られ

た特徴と一致する。

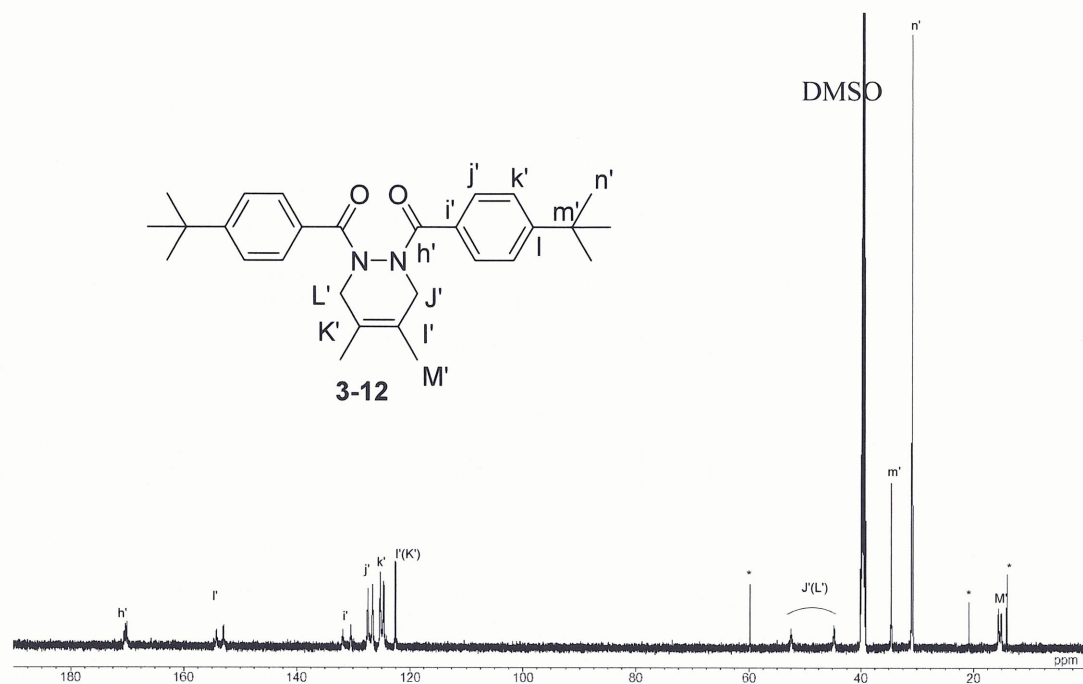


Figure 3-2. ^{13}C -NMR spectrum of **3-12** (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, r.t.); * denoted by ethyl acetate.

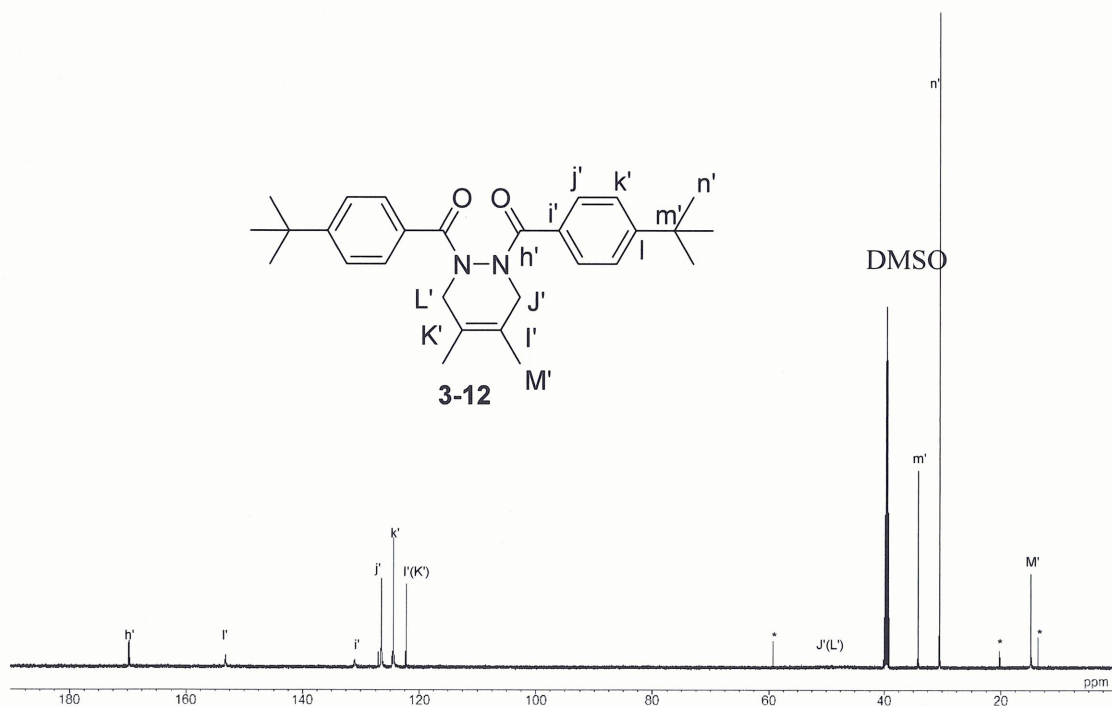


Figure 3-3. ^{13}C -NMR spectrum of **3-12** (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 80 °C); * denoted by ethyl acetate.

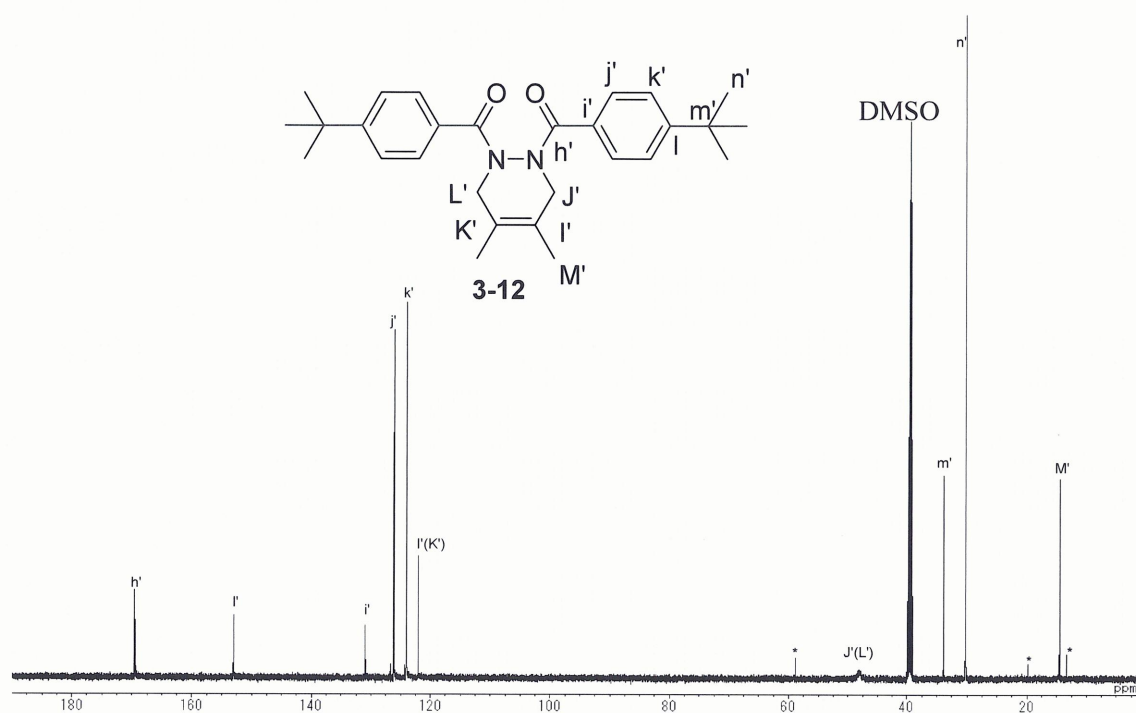
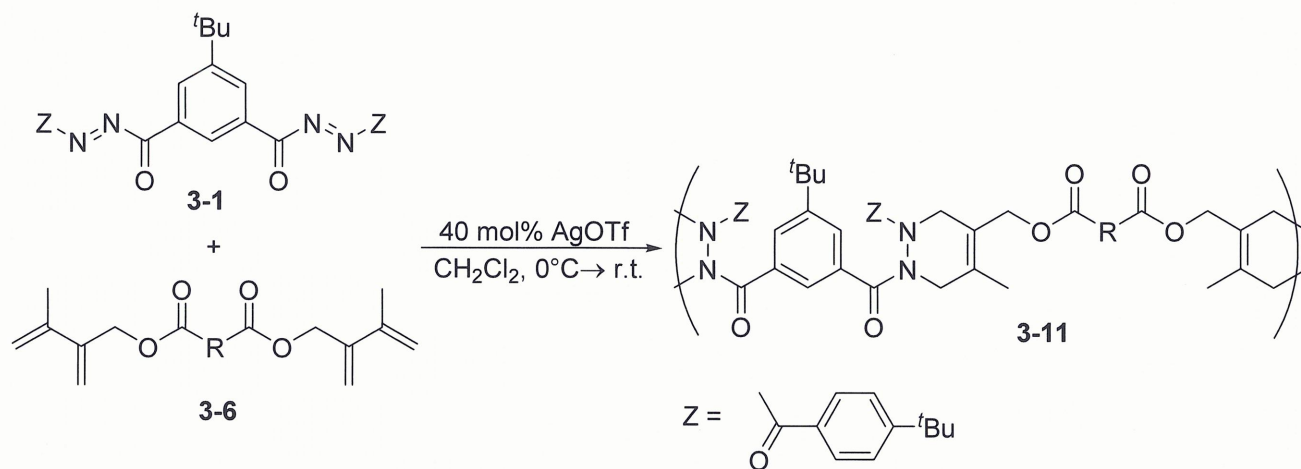


Figure 3-4. ^{13}C -NMR spectrum of **3-12** (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 120 °C) ; * denoted by ethyl acetate.

3-1 と種々のジエンモノマー**3-6** との Diels-Alder 重合を検討した。その結果を Table 3-2 に示す。 M_n 8000~10000 のポリマー**3-11** が 70~85%の収率で得られた。分子量の分散 (M_w/M_n)はいずれも約 2 であり、典型的な重付加反応であることを示している。モノマーとして **3-6e** を使用した場合、用いる AgOTf の量を増やすと収率および分子量も増加した。

Table 3-2. Diels-Alder Polymerization of **3-1** and **3-6**.^a



3-6	Yield ^b (%)	M_n^c	M_w/M_n^c
a	80	9400	2.54
b	84	8300	1.75
c	86	10000	2.54
d	65	10000	1.80
e	78	5600	1.57
e^d	82	8800	1.81
f	65	14000	1.67

^aPolymerization was carried out in dichloromethane from 0 °C to r.t. for 24 h in the presence of 40 mol% AgOTf. **3-1** was prepared from **3-2** by oxidation with excess *tert*-butyl hypochlorite in the presence of pyridine, and was used after the evaporation of the volatiles, without further purification. ^bMeOH-insoluble part. ^cEstimated by GPC (THF, PSt standards). ^dIn the presence of 100 mol% AgOTf.

第三項 熱的性質

アゾジカルボニル化合物は、N=N 二重結合に由来する高い反応性および熱的不安定性を特徴とする。したがって、その Diels-Alder 反応によって生成する 4,5-ジアザシクロヘキセンは、逆 Diels-Alder 反応しにくいのではないかと期待される。このことは、得られたポリマー**3-11** の高い熱安定性となって現れると期待される。そこで **3-11** の熱特性を TGA および DSC で分析した。いずれのポリマーもガラス転移温度を示さなかった。ポリマー**3-11** の空気中での 5%重量減少温度 (T_{d5}) を Table 3-3 に示す。

Table 3-3. 5%-Weight-loss temperatures (T_{d5}) of Diels-Alder polymer **3-11**.^a

3-11	T_{d5} (°C)
a	277
b	276
c	209
d	283
e	229
f	196

^a T_{d5} was estimated by TGA (in air, 10 °C/min).

ポリマー**3-11** の T_{d5} はいずれも 200°C 以上で他の Diels-Alder ポリマーよりも非常に高いものであった。ポリマー**3-11** の高い熱安定性は、逆 Diels-Alder による解重合が起こらないことを示している。これは逆 Diels-Alder 反応が起こると高エネルギーのアゾジカルボニル部位が生成するためであると考えられる。

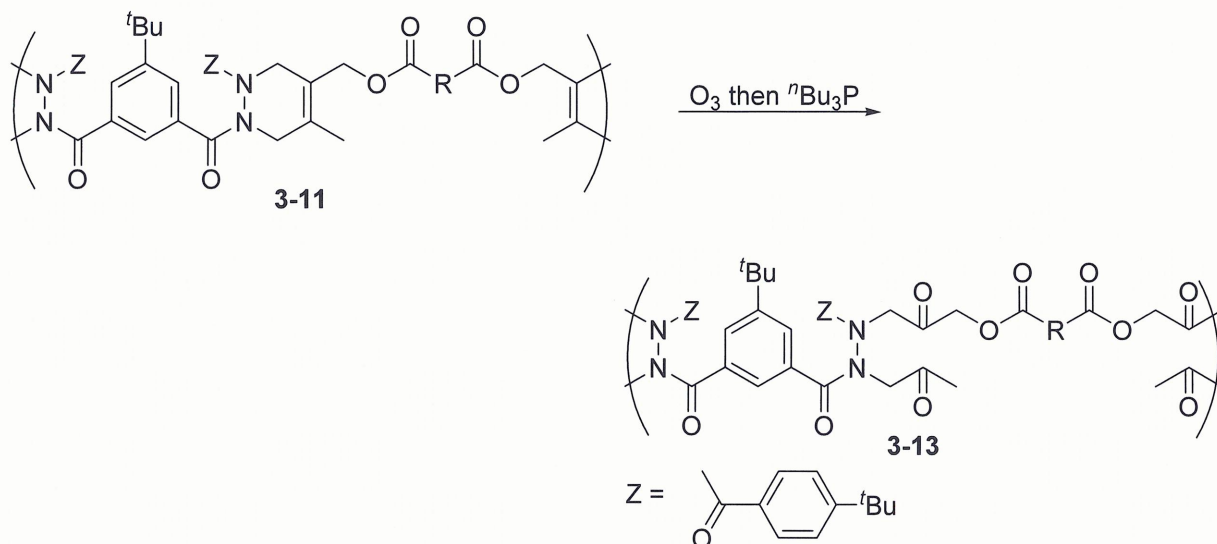
第四項 高分子反応

第二章で述べたように 4,5-ジアザシクロヘキセンは、N-N および C=C 二重結合を SmI_2 で還元的に切断した後 O_3 分解することで容易に α -アミノケトンに変換することができる³³。ポリマー**3-11**は Diels-Alder 重合によって 4,5-ジアザシクロヘキセン部位を形成しながら生成したポリマーであるので、反応性ポリマーとして利用可能である。 SmI_2 還元は N-N 結合だけでなくアリルエステル部分も切断する可能性があるので³⁶、ポリマー**3-11**のオゾン分解を検討した。**3-11**では C=C 二重結合は主鎖中にあるが環構造に組み込まれているため、C=C 二重結合を切断しても分子量の低下は起こらないと期待される。

ポリマー**3-11**を -98°C でオゾン分解した後、ジメチルスルフィドで還元した。分子量の低下は見られず、いずれのポリマーもほぼ定量的に回収された。この結果からも、**3-11**はたしかに Diels-Alder 重合で生成したポリマーであり、環構造中に C=C 二重結合が導入されていることが分かる。生成物の ^{13}C -NMR スペクトルでは、約 200 ppm にケトンのカルボニル基に特徴的なシグナルが見られた。

3-11をオゾン分解した後、ジメチルスルフィドで処理したポリマーでは、分子量の低下は見られなかったが、むしろ、分子量とその分散 (M_w/M_n)が増加した。これは、オゾンドの還元中にアルドール反応やアセタール化などのカルボニル基の副反応が起こったことを示している。副反応を抑えるために、還元剤を検討した。還元剤として $n\text{Bu}_3\text{P}$ を用いたところ、分子量およびその分散の増加を抑えることができた。そこで還元剤として $n\text{Bu}_3\text{P}$ を用いて **3-11**のオゾン分解を行った。その結果を Table 3-4 に示す。

Table 3-4. Ozonolysis of polymer **3-11**.^a



3-11	M_n of 3-11 ^b	3-13		
		Yield (%)	M_n^b	M_w/M_n^b
a	9900	100	12000	1.77
b	8300	100	9000	1.65
c	10000	100	9900	2.23
d	10000	100	9800	1.71
e	8800	100	7500	1.82
f	14000	100	12000	1.56

^aOzonolysis was carried out in dichloromethane-methanol at -98 °C for 24 h for 15 min. After passing nitrogen stream for 5 min, tributylphosphine was added. ^bEstimated by GPC (THF, PSt standards).

Figure 3-5は、**3-11a**のオゾン分解によるIRスペクトルの変化を示していたものである。**3-11a**のIRスペクトルでは1726 cm⁻¹および1676 cm⁻¹にそれぞれエステルおよびアミドのカルボニル基のC=O伸縮振動が見られた。四置換アルケンのC=C伸縮振動は一般に非常に弱く、**3-11a**のIRスペクトルではっきりと見られない。オゾン分解後のIRスペクトルではエステルのカルボニル伸縮振動には変化は見られず、ケトンのカルボニル伸縮振動が1686 cm⁻¹に現れ、アミドのカルボニル伸縮は低波数側に肩として現れた。このIRスペクトルの変化は、生成物のポリマーにケトンが生じたことを示している。

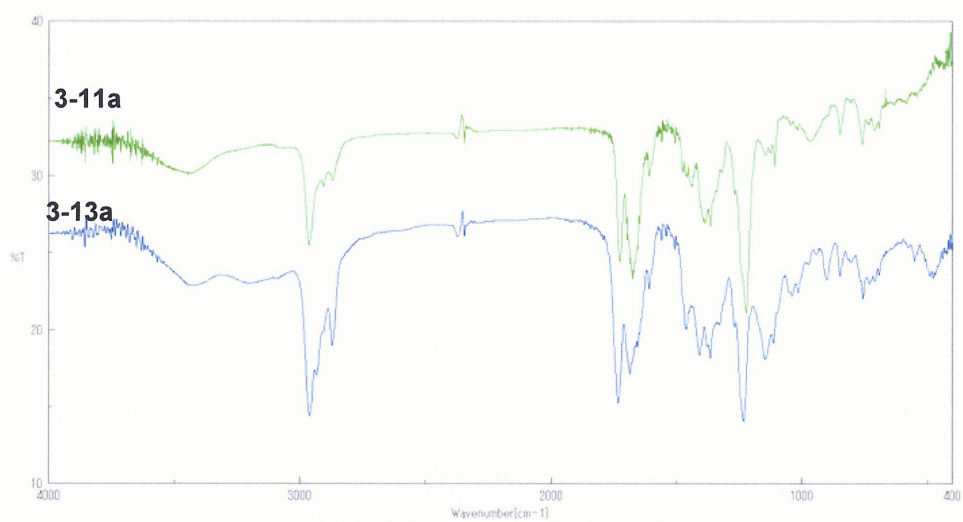


Figure 3-5. IR spectra of **3-11a** and **3-13a**

第三節 結論

ビス（アゾジカルボニル）**3-1** をジエノフィルモノマーとして用いて Diels-Alder 重合を行なった。AgOTf は Diels-Alder 重合の優れた触媒であった。また、得られたポリマーは高い熱安定性を持ち、これは Diels-Alder 反応が不可逆的であり、平衡が生成物側に大きく偏る重合反応系であることを示している。また、得られた Diels-Alder ポリマーは、ポリマー中の C=C 二重結合をオゾン分解することによってポリケトンに変換することができた。この Diels-Alder ポリマーはそれ自身が新規反応性ポリマーであるだけでなく、さらなる反応性ポリマーの前駆体として利用可能である。

アゾジカルボニル化合物をジエノフィルとして用いると高分子量のポリマーが Diels-Alder 重合で得られ、また、その高分子反応による結合切断が特に副反応なく行えることを示した、このことは、対応するモノマーが合成できれば、ポリカテナンが合成できることを意味している。

第四節 実験の部

Preparation of bis(diacylhydrazine)

Dihydrazide **3-4**

A solution of **3-3** (15.57 g, 55.9 mmol) and hydrazine monohydrate (15.0 ml, 300.0 mmol) in EtOH (100 mL) was stirred for 1 d. After removal of volatiles in vacuo, the residue was recrystallized from EtOH to give **3-4** (8.78 g, 35.1 mmol, 64%) as a colorless crystal.

Bis(diacylhydrazine) **3-2**

To a solution of **3-4** (4.14 mL, 16.5 mmol) and pyridine (3.0 mL, 37.0 mmol) in DMF (20 mL) was add **3-5** (7.1 mL, 39.1 mmol) dropwise at 0 °C. After stirring for 1 d, the reaction mixture was poured into ether. The precipitate was collected by filtration, washed with ether, and dried in vacuo. The crude product was recrystallized from DMF-EtOH to give **3-2** (7.41 g, 13.0 mmol, 78%) as a colorless crystal.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ 10.68 (s, 2H), 10.50 (s, 2H), 8.33 (s, 1H), 8.16 (s, 2H), 7.89 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.55 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.41 (s, 9H), 1.33 (s, 18H) ppm

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ 165.76, 165.57, 154.77, 151.56, 132.86, 129.82, 127.37, 125.32, 124.65, 34.94, 34.71, 30.97, 30.93 ppm.

ESI-MS: Calcd for C₃₄H₄₃N₄O₄; 571.3284, Found; *m/z* 571.3242 [M+H]⁺.

3,4-Dimethylsulfolene (**3-7**) was prepared according to the literature.³⁷

Preparation of bisdiene

Monobrominated Sulfolene **3-8**

A solution of **3-7** (2.8000 g, 19.15 mmol) and NBS (3.4829 g, 19.56 mmol) in chloroform (60 ml) was refluxed under argon atmosphere for 10 h. After evaporation, the residue was dissolved in ether, and the insoluble materials were filtrated out. The filtrate was evaporated to give brown oil (4.8827 g), which was chromatographed using silicagel (eluent: ether-hexane-chloroform, 1/2/5) to furnish **3-8** (3.1540 g, 14.01 mmol, 74 %) as a white solid.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 4.06 (s, 2H), 3.93 (s, 2H), 3.82 (s, 2H), 1.89 (s, 3H) ppm.

Bis(sulfolene) **3-10**: Typical procedure

A solution of **3-9a** (0.89 g, 4.00 mmol), potassium carbonate (1.19 g, 8.61 mmol) and **3-8** (1.81 g, 8.02 mmol) in DMF (5.0 ml) was stirred for 1 d. After addition of water, the reaction mixture was extracted by ethyl acetate three times. The organic layer was dried over magnesium sulfate and evaporated in vacuo. The residue was chromatographed using silicagel (eluent: ethyl acetate-hexane,

1/1) to obtain **3-10a** (1.40 g, 2.74 mmol, 68 %) as a white solid.

3-10a

Yield 76 %

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 8.41 (s, 1H), 8.25 (s, 2H), 5.01 (s, 4H), 3.94 (s, 4H), 3.85 (s, 4H), 2.00 (s, 6H), 1.39 (s, 9H) ppm.

3-10b

Yield 65 %

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 8.09 (s, 4H), 5.00 (s, 4H), 3.95 (s, 4H), 3.84 (s, 4H), 1.99 (s, 6H) ppm.

3-10c

Yield 65 %

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 8.11 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 5.00 (s, 4H), 3.96 (s, 4H), 3.85 (s, 4H), 1.99 (s, 6H) ppm.

3-10d

Yield 82 %

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 7.97 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.60 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.23 (d, *J* = 7.68 Hz, 2H), 4.66-4.61 (m, 4H), 3.74-3.67 (m, 4H), 3.43-3.35 (m, 4H), 1.79 (s, 6H) ppm.

3-10e

Yield 73 %, ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 8.41 (s, 1H), 8.25 (s, 2H), 5.01 (s, 4H), 3.94 (s, 4H), 3.85 (s, 4H), 2.00 (s, 6H), 1.39 (s, 9H) ppm.

3-10f

Yield 73 %

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 8.41 (s, 1H), 8.25 (s, 2H), 5.01 (s, 4H), 3.94 (s, 4H), 3.85 (s, 4H), 2.00 (s, 6H), 1.39 (s, 9H) ppm.

Bis(diene) **3-6**: Typical procedure

A solution of **3-10a** (0.32 g, 0.70 mmol) and hydroquinone (0.012 g, 0.11 mmol) in xylene (12.0 ml) was refluxed under argon atmosphere for 15 h. After removal of the solvent, the residue was chromatographed using silicagel (eluent: ether-hexane, 1/6) to obtain **3-6a** (0.21 g, 0.65 mmol, 93 %) as a white solid.

3-6a

Yield 92 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 8.53 (s, 1H), 8.29 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 5.36 (s, 2H), 5.17 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 5.08 (s, 4H), 1.98 (s, 6H), 1.37 (s, 9H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) δ 165.75, 152.11, 141.89, 140.38, 131.05, 130.38, 128.00, 115.06, 113.52, 65.53, 34.90, 31.07, 20.91 ppm.

ESI-MS: Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NaO}_4$; 405.2042, Found; m/z 405.1995 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

3-6b

Yield 88 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 8.11 (s, 4H), 5.36 (s, 4H), 5.15 (s, 2H), 5.09 (s, 2H), 5.07 (s, 4H), 1.97 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) δ 166.10, 144.62, 142.20, 140.61, 130.46, 129.90, 127.44, 115.42, 65.70, 21.13 ppm.

ESI-MS: Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4$; 327.1598, Found; m/z 327.1560 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3-6c

Yield 80 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 8.15 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.69 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 5.39 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 5.17 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 5.08 (s, 4H), 1.98 (s, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) δ 166.11, 144.63, 142.20, 140.62, 130.46, 129.91, 127.45, 115.42, 113.81, 65.71, 21.13 ppm.

ESI-MS: Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_4$; 403.1909, Found; m/z 403.1891 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3-6d

Yield 71 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ 8.02 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 5.15 (s, 2H), 5.06 (s, 2H), 4.92 (s, 2H), 4.89 (s, 2H), 4.76-4.72 (m, 4H), 1.85 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) δ 166.87, 143.74, 142.01, 140.46, 131.81, 130.63, 130.48, 129.65, 127.45, 115.39, 113.75, 65.58, 21.20 ppm.

ESI-MS: Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_4$; 403.1909, Found; m/z 403.1895 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3-6e

Yield 68 %

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 8.08 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 5.36 (s, 2H), 5.35 (s, 2H), 5.16 (s, 2H), 5.09 (s, 2H), 5.05 (s, 4H), 1.97 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ 165.48, 160.16, 142.01, 140.39, 131.87, 125.72, 118.60, 115.16, 113.56, 65.37, 20.89 ppm.

ESI-MS: Calcd for C₂₆H₂₇O₅; 419.1858, Found; *m/z* 419.1811 [M+H]⁺.

3-6f

Yield 79 %

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ 5.30 (s, 2H), 5.26 (s, 2H), 5.04 (s, 4H), 4.80 (s, 4H), 2.39-2.36 (m, 4H), 1.93 (s, 6H), 1.70-1.67 (m, 4H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ 172.93, 141.99, 140.32, 115.15, 113.45, 64.83, 33.85, 24.30, 20.84 ppm.

ESI-MS: Calcd for C₁₈H₂₇O₄; 307.1909, Found; *m/z* 307.1868 [M+H]⁺.

Diels-Alder polymerization: General procedure

To a suspension of **3-2** in dichloromethane were added 1.5 equiv (300 mol%) of *tert*-butyl hypochlorite and 0.07 equiv (0.14 mol%) of pyridine at 0 °C. After stirring for 1 h, the volatiles were evacuated, and the atmosphere was replaced by argon. Dichloromethane was added to dissolved azodicarbonyl compound **3-1**, and 1.00 equiv of diene **3-6** and 0.20 equiv (40 mol%) of AgOTf were added to the resulting red solution. After stirring for 1 d, the reaction mixture was dissolved in dichloromethane. Insoluble part was removed by filtration, and the filtrate was concentrated in vacuo. The residue was dissolved in THF, and poured into methanol. The precipitate was collected by filtration, washed with methanol, dried in vacuo to obtain polymer **3-11**.

Oxidative scission of C=C bond by ozone: General procedure

An oxygen stream containing ozone was passed into a solution of **3-11** in dichloromethane-methanol (4:1, v/v) at -98 °C for 15 min. After passing nitrogen stream for 5 min, tributylphosphine was added. After stirring for 1 h, the solvent was evaporated. The residue was dissolved in THF, and poured into hexane. The precipitated was collected by filtration, washed with hexane, dried in vacuo to obtain polymer **3-13**.

第五節 参考文献

- [1] M. C. Klotzel, The Diels-Alder Reaction with Maleic Anhydride, In Organic Reactions; Adams, T. Ed.; Wiley: New York, 1948; Vol. 4, p 1-59.
- [2] H. L. Holmes, The Diels-Alder Reaction: Ethylenic and Acetylenic Dienophiles, In Organic Reactions; Adams, T. Ed.; Wiley: New York, 1948; Vol. 4, p 60-173.
- [3] F. Fringuelli, A. Taticchi, In Dienes in the Diels-Alder Reaction, Wiley: New York, 1990.
- [4] B. Rickborn, The Retro-Diels-Alder Reaction. Part I. C-C Dienophiles, In Organic Reactions; Paquette, L. A. Ed.; Wiley: New York, 1998; Vol. 52.
- [5] B. Rickborn, The Retro-Diels-Alder Reaction. Part II. Dienophiles with One or More Heteroatoms, In Organic Reactions; Paquette, L. A. Ed.; Wiley: New York, 1998; Vol. 53, p 223-629.
- [6] F. Fringuelli, A. Taticchi, In The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods, Wiley: Chichester, 2002.
- [7] H. Mukamal, F. W. Harris, J. K. Stille, Diels-Alder Polymers. III. Polymers Containing Phenylated Phenylene Units, J. Polym. Sci.: Part A-1, Polym. Chem. 5 (1967) 2721-2729.
- [8] W. Wrasidlo, J. M. Augl, Preparation of Poly(Octaphenyl-Tetraphenylene), J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 7 (1969) 519-523.
- [9] F. W. Harris, S. O. Norris, Phenylated Polyimides: Diels-Alder Reaction of Biscyclopentadienones with Dimaleimides, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 11 (1973) 2143-2151.
- [10] S. Itsuno, S. Tada, K. Ito, Asymmetric Diels-Alder Polymerization Using a Chirally Modified Lewis Acid Catalyst, Chem. Commun. (1997) 933-934.
- [11] K. Kamahori, S. Tada, K. Ito, S. Itsuno, Optically Active Polymer Synthesis by Diels-Alder Polymerization with Chirally Modified Lewis Acid Catalyst, Macromolecules 32 (1999) 541-547.
- [12] C. Goussé, A. Gandini, Diels-Alder Polymerization of Difurans with Bismaleimides, Polym. Int. 48 (1999) 723-731.
- [13] I. Bicu, F. Mustaț ă , Diels-Alder Polymerization of Some Derivatives of Abietic Acid, Angew. Makromol. Chem. 264 (1999) 21-29.
- [14] J. Ahmad, W. A. A. Ddamba, P. K. Mathokgwane, Polyimide Derived from the Diels-Alder Polymerization of Difurylmethane with N,N'-bismaleimido-4,4'-diphenylmethane, Asian J. Chem. 18 (2006) 1267-1276.
- [15] M. Grigoras, M. Sava, G. Colotin, C. I. Simionescu, Synthesis and Thermal

Behavior of Some Anthracene-Based Copolymers Obtained by Diels-Alder Cycloaddition Reactions, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 846-853.

[16] G. Hizal, U. Tunca, A. Sanyal, Discrete Macromolecular Constructs via the Diels-Alder "Click" Reaction, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 49 (2011) 4103-4120.

[17] R. G. Lorenzini, J. A. Greco, R. R. Birge, G. A. Sotzing, Diels-Alder Polysulfones as Dielectric Materials: Computational Guidance & Synthesis, *Polymer* 55 (2014) 3573-3578.

[18] Y. S. Patel, H. S. Patel, Thermoplastic-Thermosetting Merged Polyimides via Furan-Maleimide Diels-Alder Polymerization, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1373-S1380.

[19] Cy H. Fujimoto, M. A. Hickner, C. J. Cornelius, D. A. Loy, Ionomeric Poly(phenylene) Prepared by Diels-Alder Polymerization: Synthesis and Physical Properties of a Novel Polyelectrolyte, *Macromolecules* 38 (2005) 5010-5016.

[20] J. H. Chi, G. J. Shin, Y. S. Kim, J. C. Jung, Synthesis of New Alicyclic Polyimides by Diels-Alder Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 3823-3832.

[21] I. C.-Y. Hou, Y. Hu, A. Narita, K. Müllen, Diels-Alder Polymerization: a Versatile Synthetic Method toward Functional Polyphenylenes, Ladder Polymers and Graphene Nanoribbons, *Polym. J.* 50 (2018) 3-20.

[22] N. Teramoto, Y. Arai, M. Shibata, Thermo-Reversible Diels-Alder Polymerization of Difurfurylidene Trehalose and Bismaleimides, *Carbohydr. Polym.* 64 (2006) 78-84.

[23] C.-I. Chou, Y.-L. Liu, High Performance Thermosets from a Curable Diels-Alder Polymer Possessing Benzoxazine Groups in the Main Chain, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 46 (2008) 6509-6517.

[24] N. W. Polaske, D. V. McGrath, J. R. McElhanon, Thermally Reversible Dendronized Step-Polymers Based on Sequential Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition and Diels-Alder "Click" Reactions, *Macromolecules* 43 (2010) 1270-1276.

[25] A. Gandini, A. J. D. Silvestre, D. Coelho, Reversible Click Chemistry at the Service of Macromolecular Materials, *Polym. Chem.* 2 (2011) 1713-1719.

[26] J. Zhou, N. K. Guimard, A. J. Inglis, M. Namazian, C. Y. Lin, M. K. Coote, E. Spyrou, S. Hilf, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, Thermally Reversible Diels-Alder-Based Polymerization: an Experimental and Theoretical Assessment, *Polym. Chem.* 3 (2012) 628-639.

[27] A. Gandini, The Furan/Maleimide Diels-Alder Reaction: a Versatile Click-Unclick Tool in Macromolecular Synthesis, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1-29.

[28] A. Gandini, A. Silvestre, D. Coelho, Reversible Click Chemistry at the Service of Macromolecular Materials. Part 4: Diels-Alder Non-linear Polycondensations Involving Polyfunctional Furan and Maleimide Monomers, *Polym. Chem.* 4 (2013) 1364-1371.

- [29] H. Satoh, A. Mineshima, T. Nakamura, N. Teramoto, M. Shibata, Thermo-Responsible Diels-Alder Polymerization of Difurfurylidene Diglycerol and Bismaleimide, *React. Funct. Polym.* 76 (2014) 49-56.
- [30] C. Vilela, A. J. D. Silvestre, A. Gandini, Thermoreversible Nonlinear Diels-Alder Polymerization of Furan/Plant Oil Monomers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 51 (2013) 2260-2270.
- [31] N. Yoshie, S. Saito, N. Oya, A Thermally-Stable Self-Mending Polymer Networked by Diels-Alder Cycloaddition, *Polymer* 52 (2011) 6074-6079.
- [32] Y. Wei, X. Ma, The Self-Healing Cross-linked Polyurethane by Diels-Alder Polymerization, *Adv. Polym. Technol.* (2017) 1-7.
- [33] M. Sakurai, N. Kihara, N. Watanabe, Y. Ikari, T. Takata, Synthesis of α -Aminocarbonyl compounds via Hetero Diels-Alder Reaction, *Chem. Lett.* 47 (2018) 144-147.
- [34] N. S. Simpkins, In *Sulphones in Organic Synthesis*, Pergamon: Oxford, 1993.
- [35] N. Watanabe, Y. Ikari, N. Kihara, T. Takata, Bridged Polycatenane, *Macromolecules* 37 (2004) 6663-6666.
- [36] A. Yoshida, T. Hanamoto, J. Inanaga, K. Mikami, Regiodivergent Reduction of Allylic Esters with Samarium(II) Iodide by Tuning Ester Groups and Proton Sources, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 1777-1780.
- [37] Ando, K.; Kankake, M.; Suzuki, T.; Takayama, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 16, 1100-1102.

第四章 ポリカテナンの合成へのアプローチ

第一節 緒言

第一章で述べたようにアゾジカルボニル化合物をジェノフィルとして用いた Diels-Alder 重合反応でポリカテナンを合成するための戦略には 2 種類考えられる。すなわち、それぞれの環コンポーネントにアゾジカルボニルとジエンを持たせた[2]カテナンをモノマーとする **method A** とアゾジカルボニルをそれぞれの環コンポーネントに持つ[2]カテナンと大環状ビスジエンをモノマーとする **method B** である。

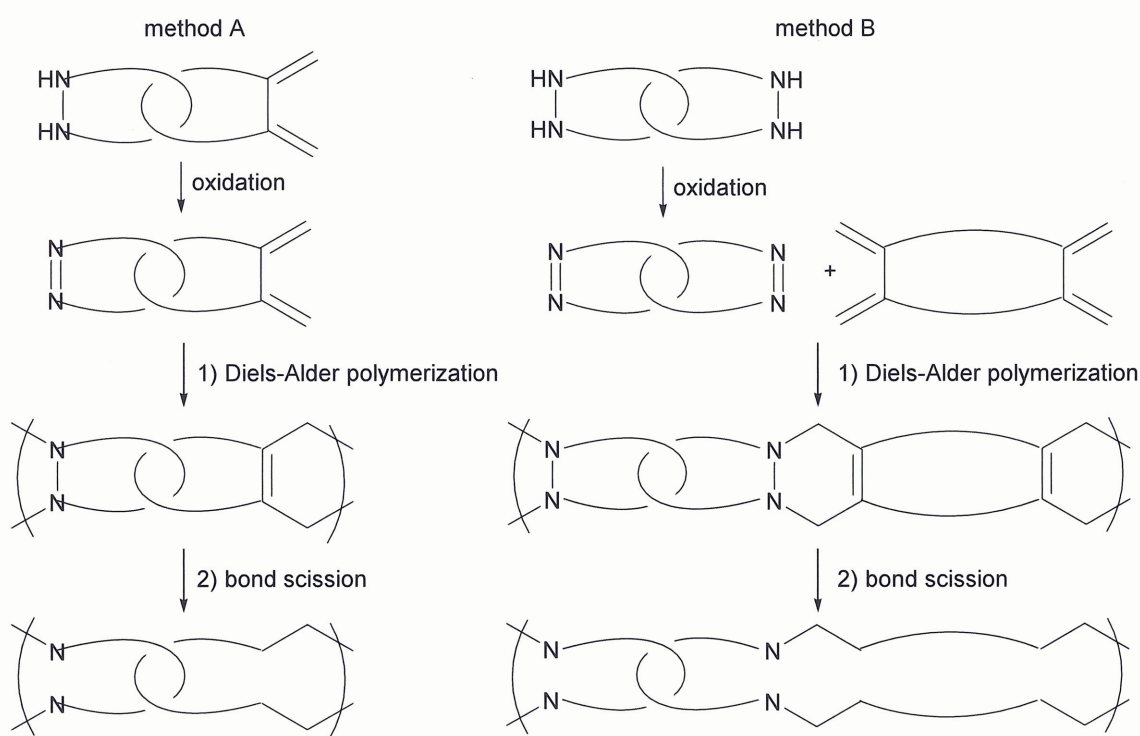


Figure 4-1. Synthetic strategy for polycatenane

第二章で述べたようにジエン存在下でジアシルヒドラジンを酸化しようとする、ジアシルヒドラジンよりもジエンが酸化される。そのため、ジエン部位とアゾジカルボニル化合物を 2 つの環コンポーネントに別々に持たせた[2]カテナンをモノマーとする **method A** を実行しようとしても、モノマーの合成は極めて難しい。したがって、ポリカテナンを合成するためには、アゾジカルボニル部位をそれぞれのコンポーネントに持つ[2]カテナンと大環状ビスジエンをモノマーとする **method B** を採用しなければならない。高反応性のアゾジカルボニル化合物は重合直前にジアシルヒドラジンの酸化反応で合成し、精製せずに用いるので、モノマーとして用意する必要があるのは、ジアシルヒドラジン部位をそれぞれのコンポーネントに持つ[2]カテナンとジエン部位を 2 つ持つマクロサイクルである。また、

これらのモノマーは N-N 結合の切断に用いるヨウ化サマリウム(II)還元反応条件と C=C 結合の切断に用いるオゾン酸化反応条件に耐えなければならない。特にヨウ化サマリウム(II)還元反応条件は厳しく、第三章で述べたように多くのヘテロ原子を含む結合が切断される。したがって、適切な分子設計を行わないと Diels-Alder 重合反応で生成したポリマーの環構造の破壊とそれによる分子量の大幅な低下を招くことになる。

そこで森は、Diels-Alder 重合に必要なジアシルヒドラジン部位以外はカテナン骨格が基本的に炭化水素だけから成る[2]カテナンモノマー**4-1**を設計した¹。カテナン合成には何らかの分子間相互作用を用いなければならず、そのためにはヘテロ原子を必要とする。**4-1**では、相互作用部位としてフェナントロリンを導入している。第一章で述べたようにフェナントロリン・Cu(I)錯体はカテナン合成のよいテンプレートとなることが知られているだけでなく、フェナントロリンは芳香族化合物であるので、ヨウ化サマリウム(II)還元反応にもオゾン酸化反応にも耐えると期待できる。森は**4-1**を合成できなかったが、筆者は修士論文で**4-1b**を合成した²。しかし、その溶解性は非常に悪く、単離精製も構造の同定もできなかった。一方、森は共重合モノマーとなるマクロサイクリックジエンとして、やはり骨格が環化水素だけからなる**4-2**を分子設計した。河合は**4-2**の合成研究を行ったが、**4-2**は得られなかった³。筆者は修士論文で、ビニルヨージドの還元的ホモカップリングで環化すると共にジエンを構築する戦略を用い、**4-2**を合成したがその収率は0.4%であった²。収率が低いのは、還元的環化反応の効率が低いためである。

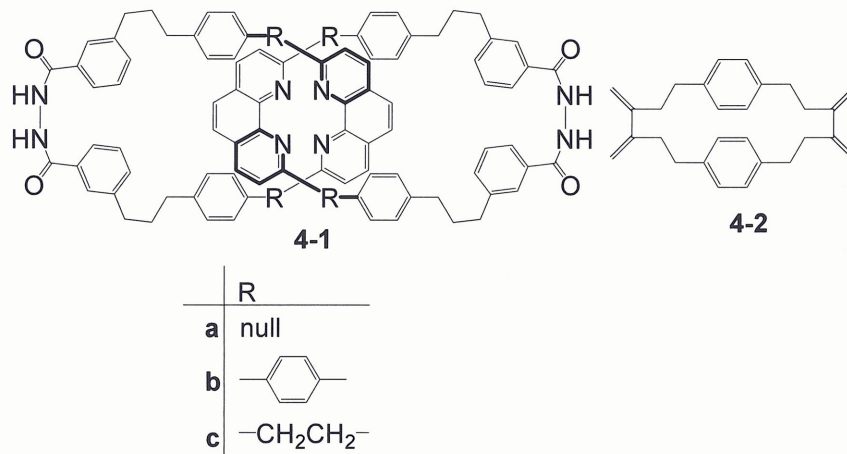


Figure 4-2. [2]catenane monomer and macrocyclic diene

4-1は、たとえ収率よく合成できたとしても、溶解性が低いので、単離精製できないだけでなくモノマーとして用いることができない。したがって、基本構造は保ったままで溶解性の向上を図る必要がある。そのためにはヘテロ原子を含むエステルやエーテル等の構造の導入が効果的である。第二章で述べたように、エーテルはヨウ化サマリウム(II)還元条件下で侵されない。また、ジアシルヒドラジン部位に対して *m*-に導入されたアルコキシ基は反応を阻害しない。

そこで、新しい[2]カテナンモノマーとして、ポリエーテル鎖を導入した[2]カテナン **4-3** を設計した。また、大環状ジエンモノマーとしては、ジエン部位の導入とマクロサイクル構築が容易であるような構造である必要がある。また、やはりヨウ化サマリウム(II)還元反応条件に耐えることが必要である。そこで、シクロオクタジエンから容易に合成できると期待される **4-4** と、レゾルシノールとのエーテル化反応で環化して合成できると期待される **4-5** を設計した。

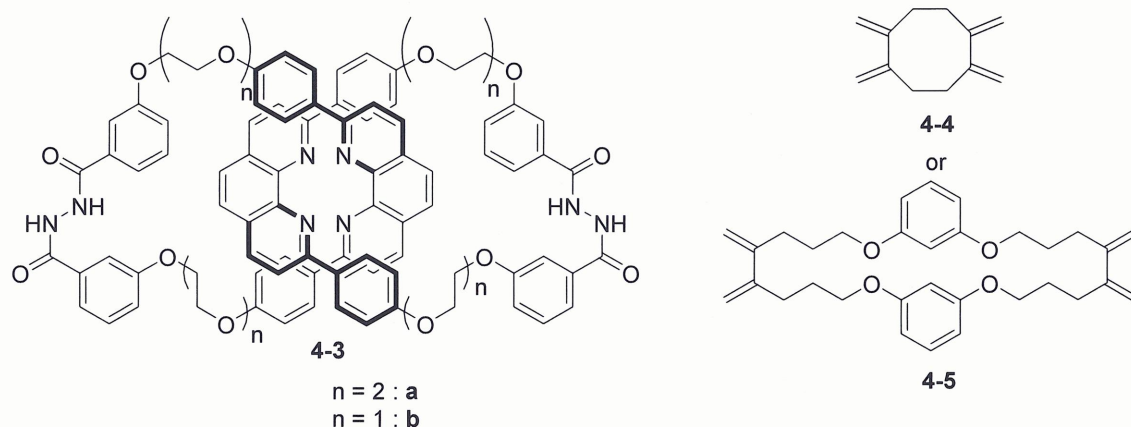
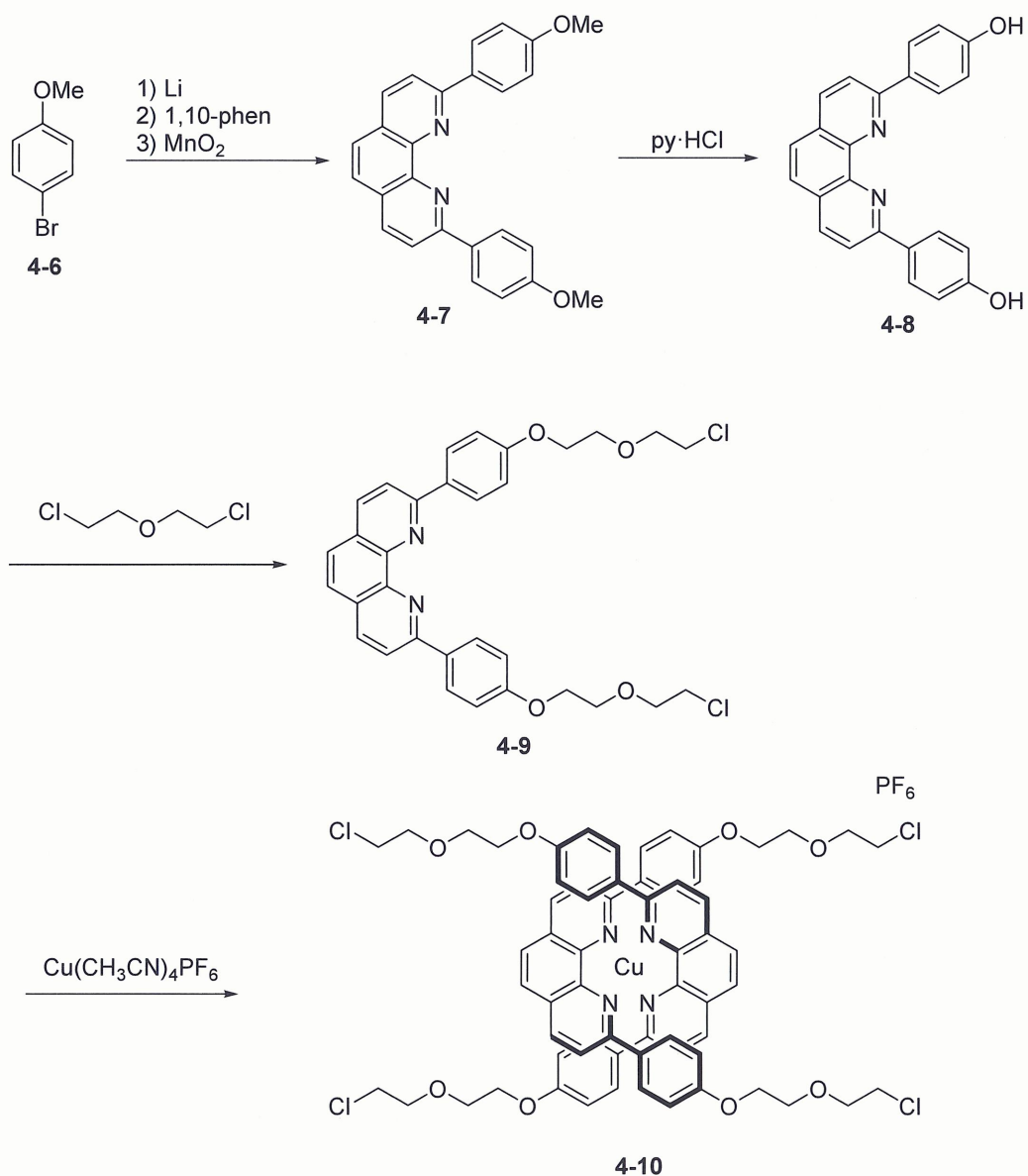


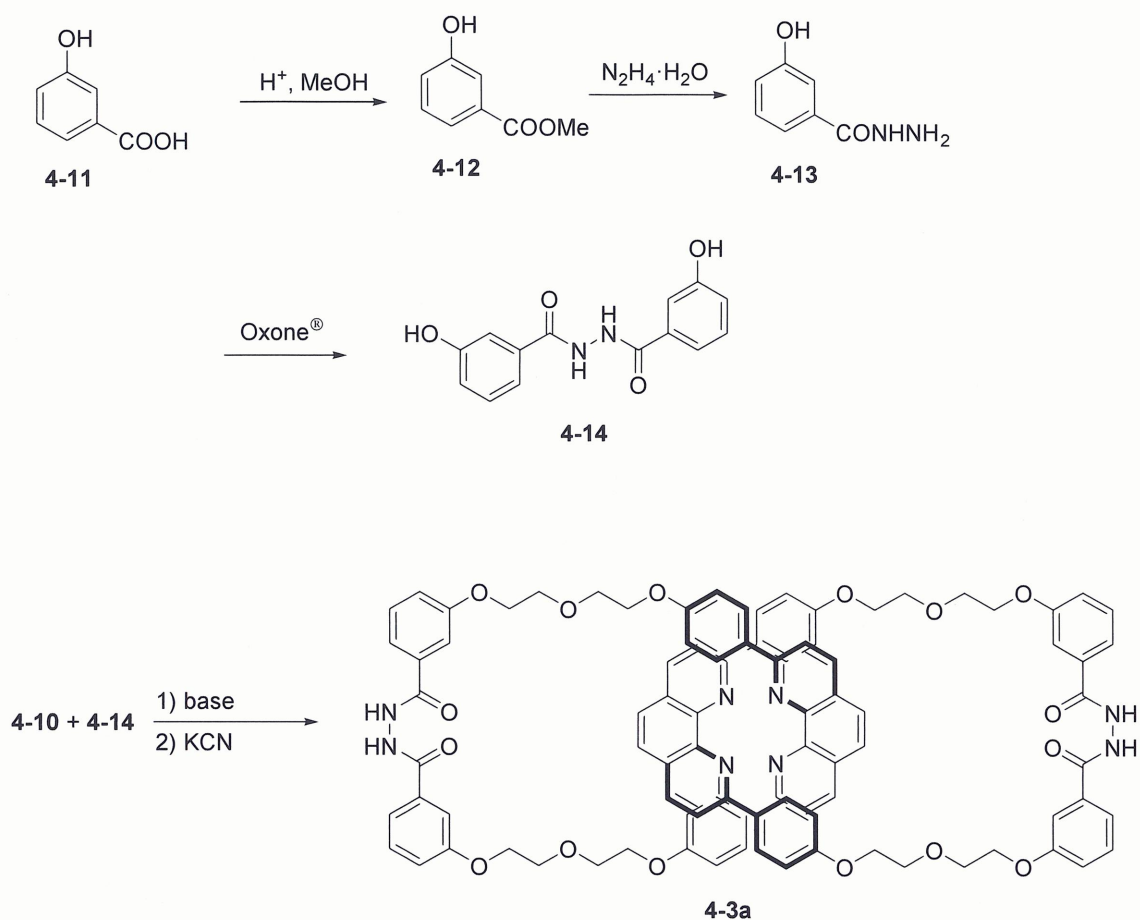
Figure 4-3. Design of [2]catenane monomers and macrocyclic diene monomers

第二節 [2]カテナンモノマー

ポリエーテル鎖を持つ[2]カテナンモノマー**4-3a**の合成計画をたてた。既知化合物である**4-8**をエーテル化し、銅(I)イオンに配位させカテナン前駆体**4-10**を合成する。一方、**4-11**をエステル化し、ヒドラジド化、酸化カップリングによりフェノール基を持つジアシルヒドラジン**4-14**を合成する。**4-10**と**4-14**との高度希釈条件下での環化により[2]カテナン**4-3a**が合成できると考えた(Scheme 4-1)。

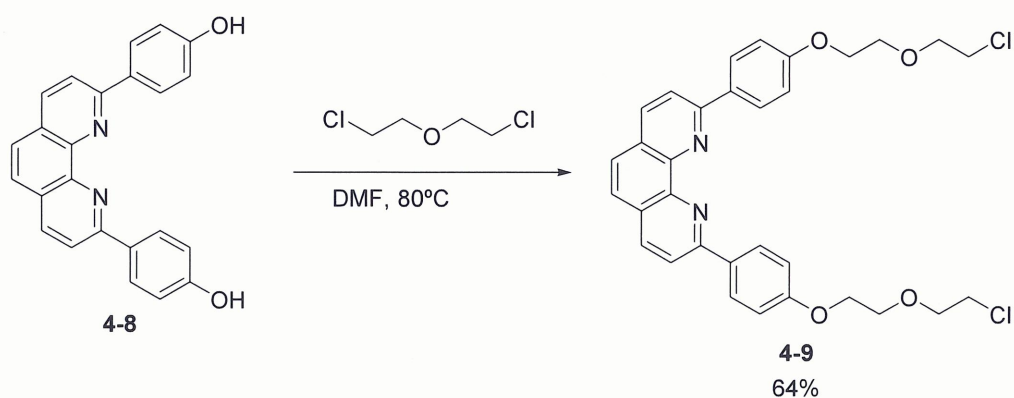
Scheme 4-1





Sauvage の合成法に従い **4-8** を合成した。2-chloroethyl ether を用いて **4-8** をアルキル化し、**4-9** を収率 64% で得た (Scheme 4-2)。

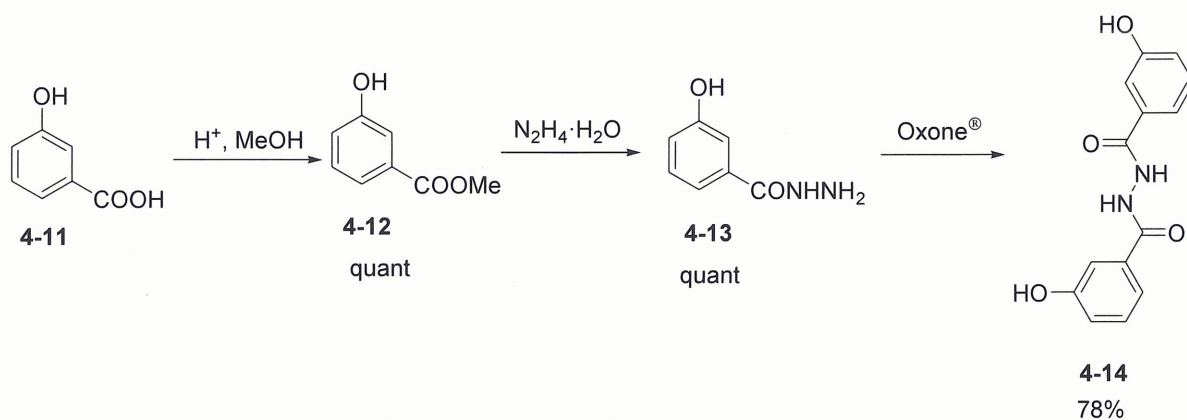
Scheme 4-2



4-11 を定量的にエステル化し、**4-12** を得た。**4-12** をヒドラジン－水和物で定量的にヒドラジド化し、**4-13** を得た。**4-13** を Oxone[®] で酸化カップリングし、ジアシルヒドラジン **4-14**

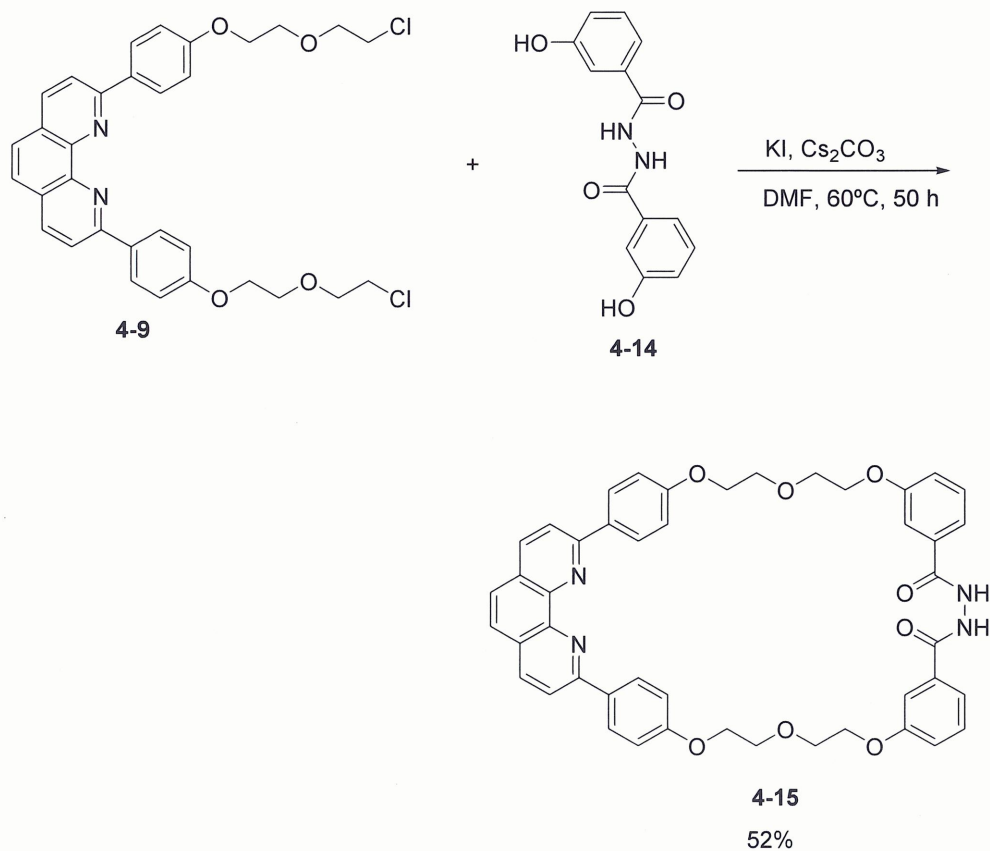
を収率 78%で得た。

Scheme 4-3



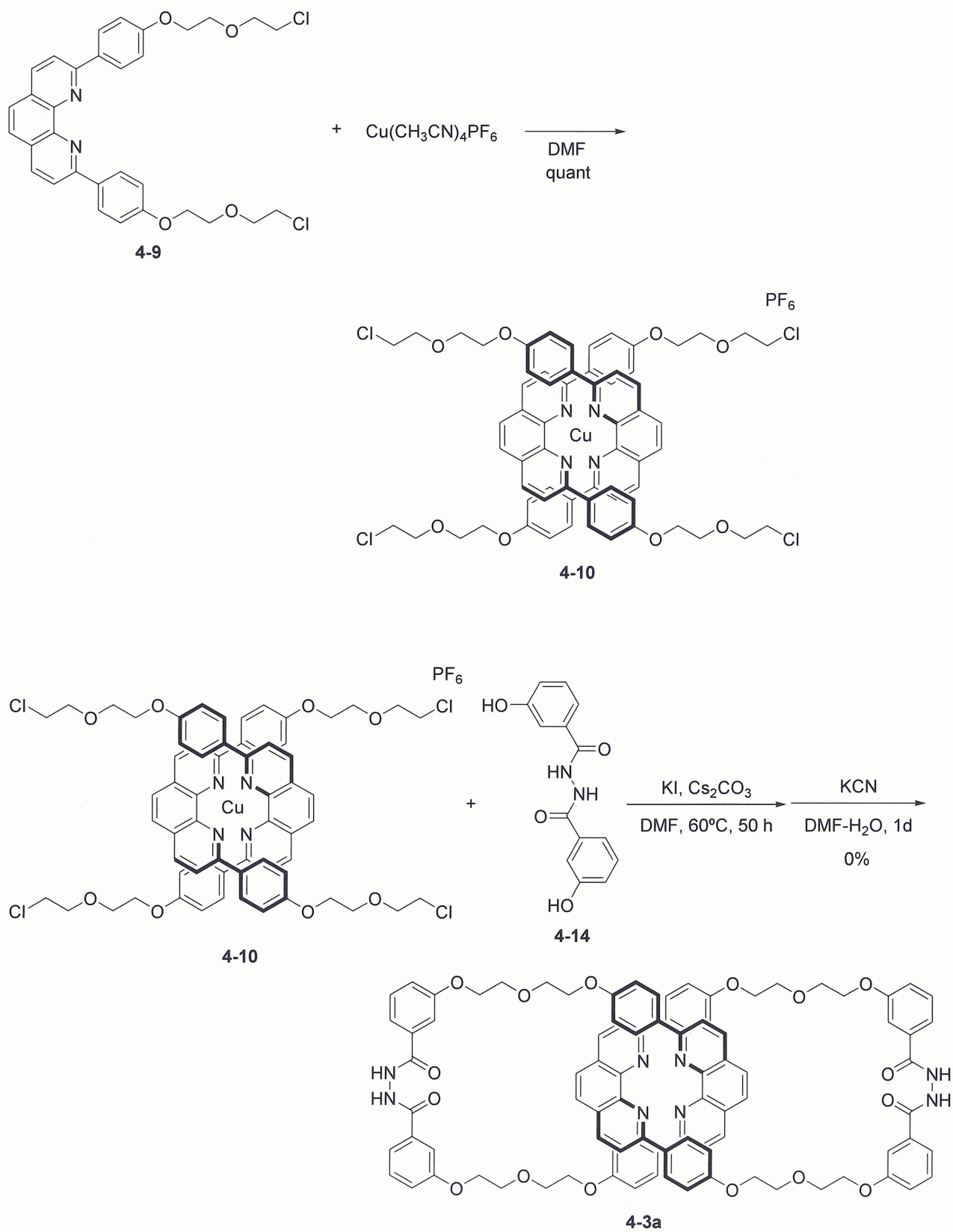
[2]カテナンを合成する前に、大環状化合物 **4-15** が合成できるかどうかを検討した (Scheme 4-4)。ヨウ化カリウム存在下、**4-9** と **4-14** を高度希釈条件下で反応させたところ、**4-15** を収率 52%で得た。**4-15** はジクロロメタンやクロロホルムのような低極性溶媒に可溶であった。期待した通りエーテル鎖の導入により溶解性が大きく向上したことがわかった。

Scheme 4-4



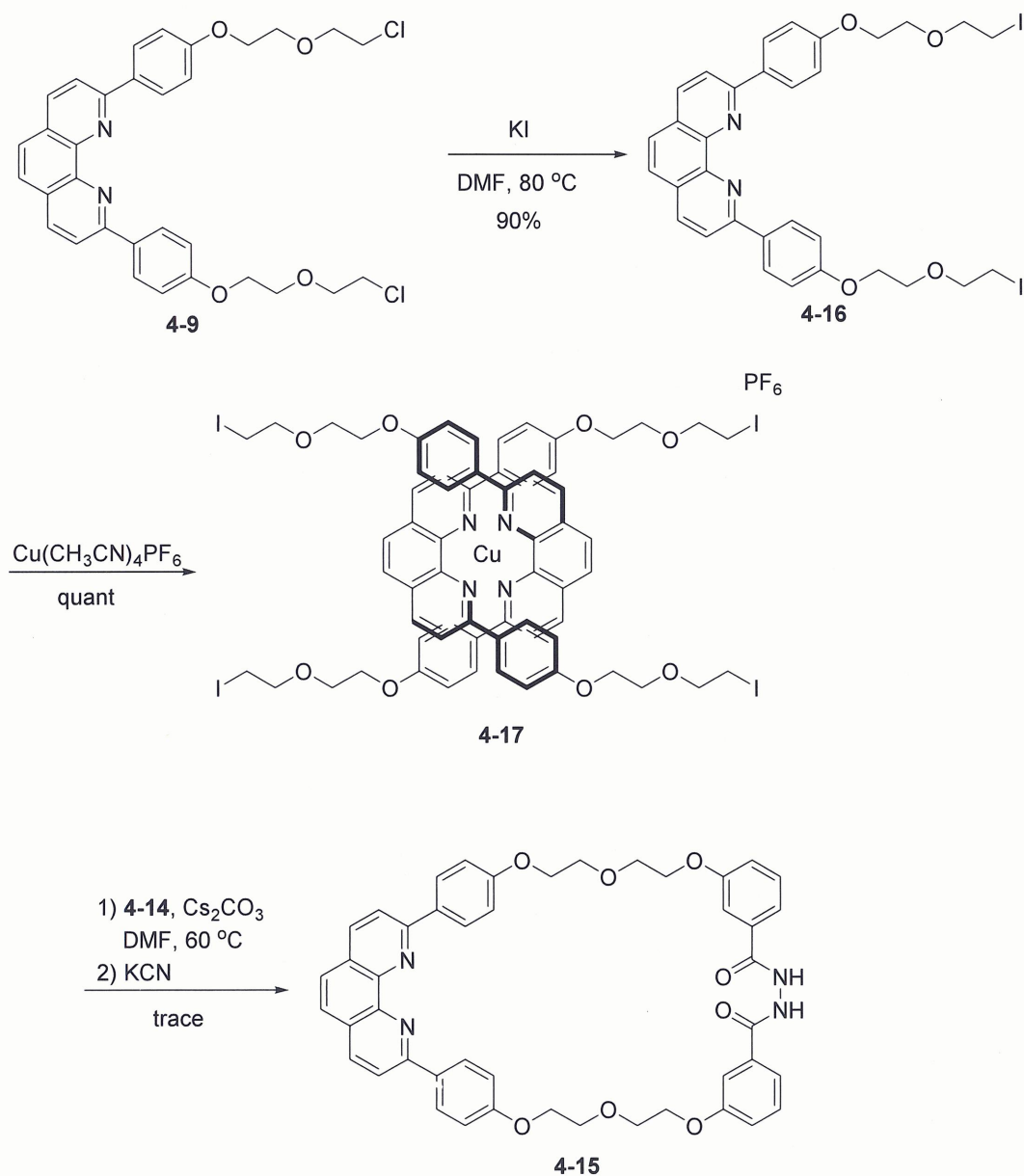
4-15 が合成できたので[2]カテナン **4-3a** の合成を検討した(Scheme 4-5)。**4-9** を一価の銅イオンに配位させ定量的に **4-10** を得た。**4-10** と **4-14** を高度希釈条件下で反応させたが[2]カテナン **4-3a** は得られなかった。**4-10** と **4-14** を反応させて得られた反応混合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを解析したところ、フェナントロリン・銅(I)錯体が解離していることが分かった。これは、添加剤として用いたヨウ化カリウムが銅(I)錯体に作用し、 CuI として銅(I)イオンを沈殿させてしまったのではないかと考えた。そこで、ヨウ化カリウムを使わずに環化反応を行うこととした。ヨウ化カリウムは **4-10** の末端の塩素をヨウ素に置き換えて脱離性を上げるために用いている。そこで、ヨウ化カリウムを添加するのではなく、あらかじめ **4-10** をヨウ素化することにした。

Scheme 4-5



4-9 をヨウ化カリウムと反応させ、ヨウ化物 **4-16** を収率 90% で得た。**4-16** を一価の銅イオンに配位させ定量的に **4-17** を得た。**4-17** を **4-14** と高度希釈条件下で反応させたが[2]カテナン **4-3a** は得られず(Scheme 4-6)、大環状化合物 **4-15** の存在が MS で確認されるのみであった。

Scheme 4-6



カテナンを収率よく合成するには、一般に、カテナン構成する環コンポーネントが互いにきっちりと巻き付いているようなサイズとなっている必要がある。**4-3a** の構造を CPK 分子模型で組んでみたところ、環が緩いことが分かった。そこで、環がきっちりと巻き付く構造である **4-3b** を合成することにした。

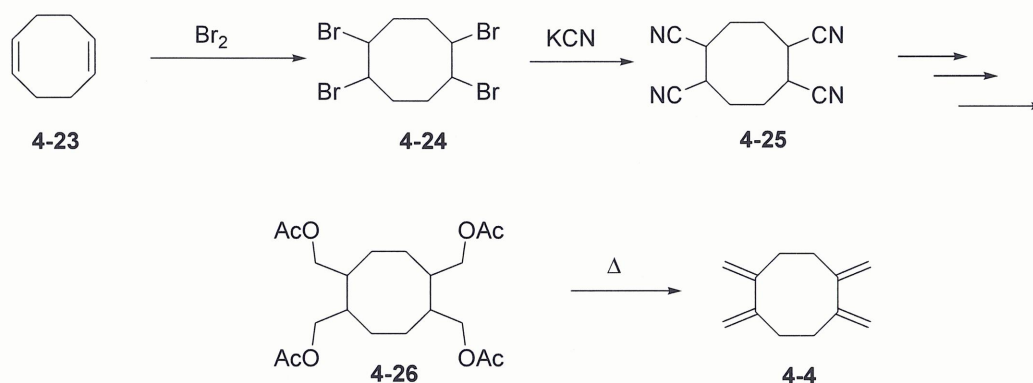
Scheme 4-7



第三節 大環状ジエンモノマーの合成

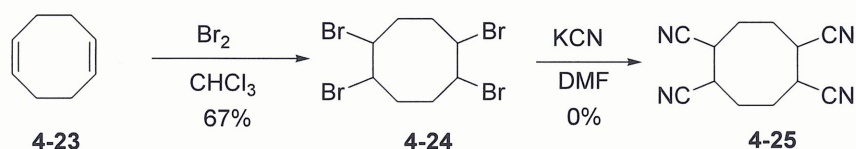
大環状ジエンモノマーの合成においては、一般に、大環状構造の構築に最大の困難がある。そこであらかじめ環状構造を持つ化合物から大環状ジエンモノマーを合成することを考えた。1,5-シクロオクタジエン **4-23** を出発原料とし、**4-4** を合成することを考えた。1,5-シクロオクタジエン **4-23** を臭素化し、シアノ化で 1 炭素増炭すれば **4-25** が得られると考えられる。これをエステル **4-26** に導き熱分解すれば **4-4** が得られると期待される。

Scheme 4-8



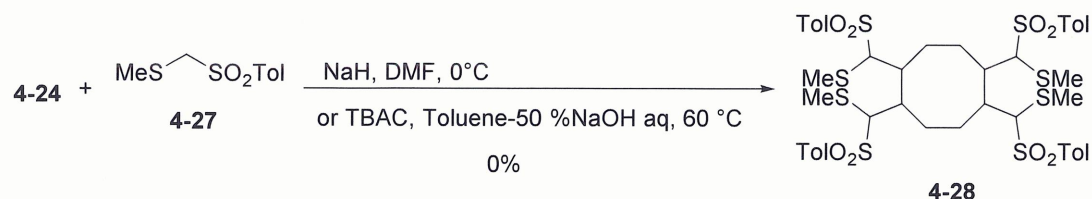
1,5-シクロオクタジエン **4-23** を臭素化し **4-24** を収率 67%で得た。**4-24** をシアニ化カリウムと反応させシアノ化を試みたが、**4-26** は得られなかった。

Scheme 4-9



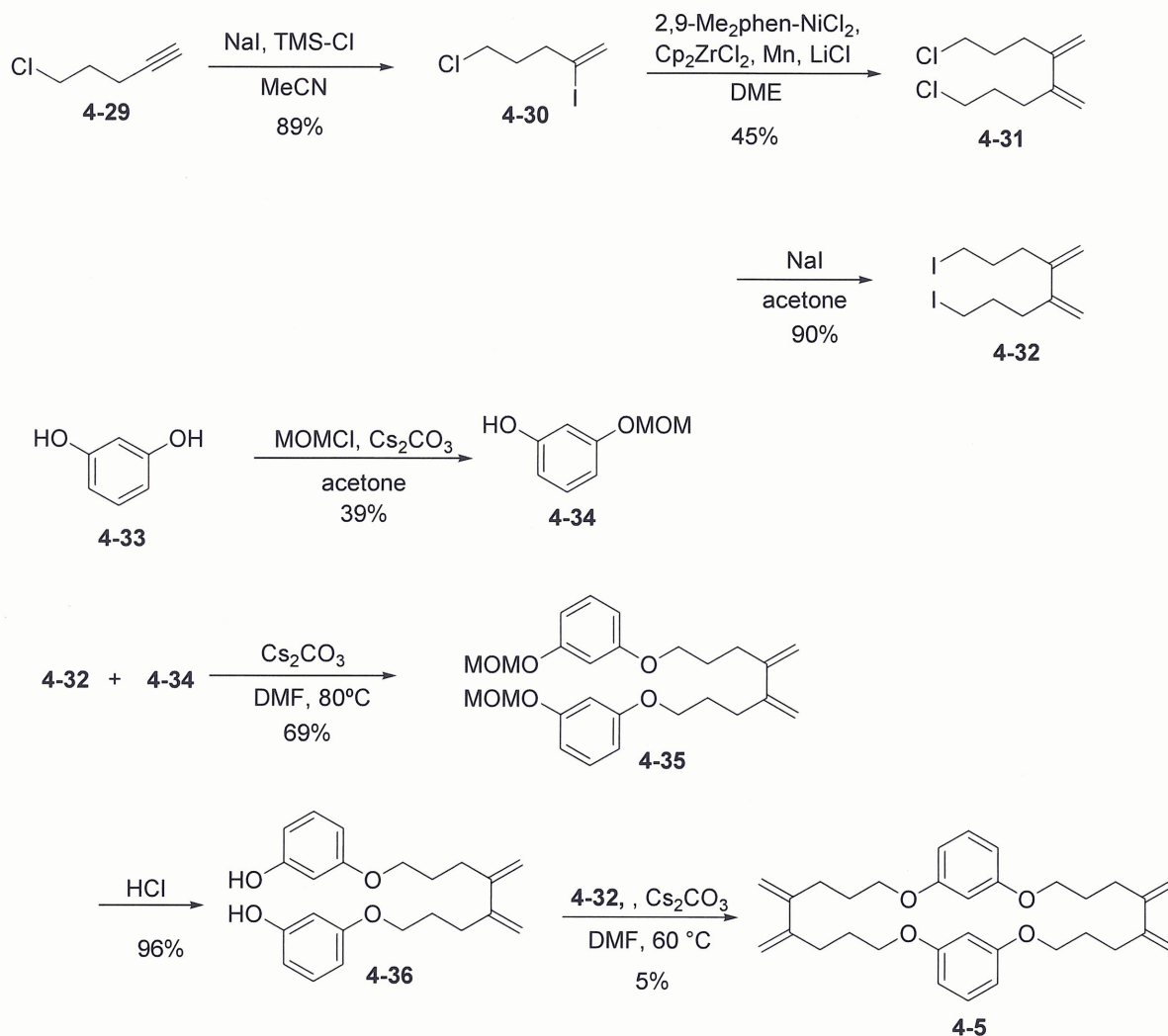
シアニ化物イオンの塩基性が高いため、付加反応が起こらず、脱離反応が起こったためであると考えた。そこで、シアニ化物イオンよりも求核性が高いと考えられる MT-スルホン **4-27** を用いて **4-24** との反応を検討した (Scheme 4-10)⁵。塩基として水素化ナトリウムを用いて MT-スルホン **4-27** と **4-24** の反応を検討したが **4-28** は得られなかった。塩基を水酸化ナトリウムとして、相関移動触媒を加えて反応を検討したがやはり **4-28** は得られなかった。

Scheme 4-10



4-24 の 1 炭素増炭は難しいことが分かったので、マクロ環化を行う必要はあるものの、レゾルシノールのエーテル化反応で合成できると期待される **4-5** の合成を検討することにした。マクロ環化反応には大環状化合物の合成で多く用いられているフェノールのアルキル化を用いることとした。**4-29** にヨウ化水素を付加させ、**4-30** を収率 89% で得た。ニッケル触媒による **4-30** の還元的ホモカップリングを行い、**4-31** を収率 40% で得た。**4-31** の末端の塩素をヨウ素に置き換え **4-32** を収率 90% で得た。一方、レゾルシノールの 2 つのヒドロキシ基のうち片方のみを保護した **4-34** を合成した。**4-32** で **4-34** をアルキル化し、**4-35** を収率 69% で得た。**4-35** の MOM 基を脱保護し、**4-36** を収率 96% で得た。塩基として炭酸セシウムを用いて、高度希釈条件下で **4-32** と **4-36** の縮合を行ったところ、**4-5** が収率 5% で得られた。

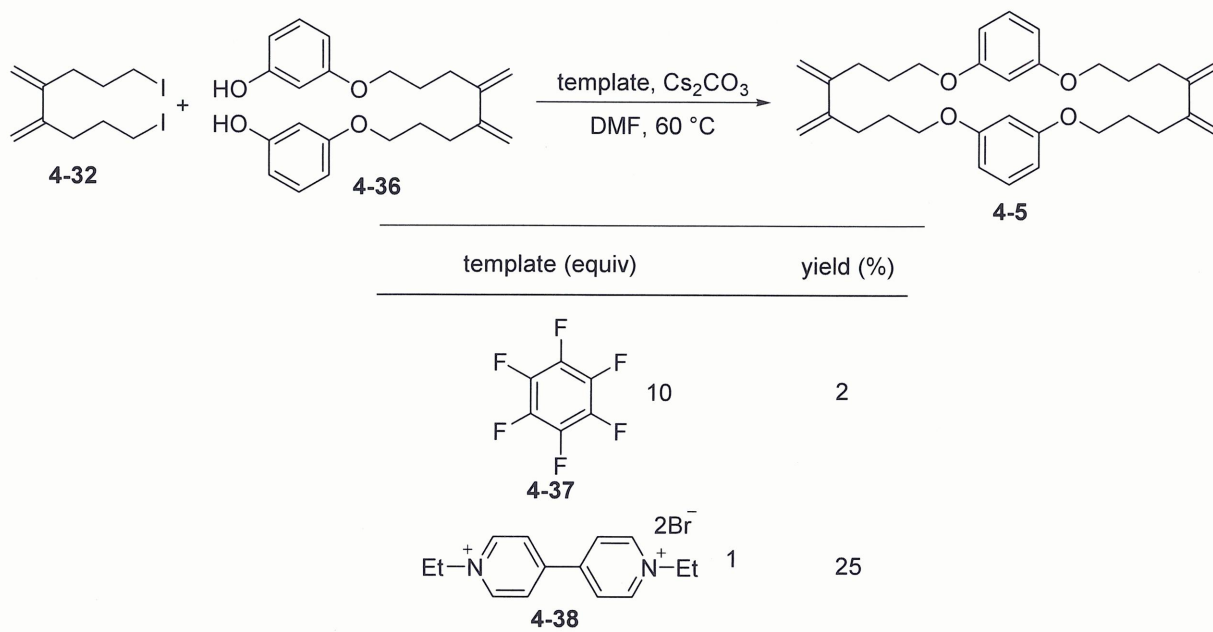
Scheme 4-11



4-5 の収率が低すぎるため、マクロ環化反応の鑄型効果について検討した。**4-5** は電子密度の高いジアルコキシベンゼンで囲まれた内孔を持つ。Stoddart は同様のジアルコキシベンゼンを環内に持つマクロサイクルが、電子密度の低い芳香環との CT 相互作用による鑄型効果を利用することで効率的に合成できることを明らかにしている⁶。したがって、**4-5** も電子密度の低い芳香環を鑄型とすることで効率的に合成できるものと期待した。

まず電子密度の低いベンゼン環としてヘキサフルオロベンゼンの鑄型効果について検討した。ヘキサフルオロベンゼン **4-37** 存在下、**4-32** と **4-36** を高度希釈条件で反応を行ったが、**4-5** は収率 2% でしか得られなかった。そこで、ビオロゲン **4-38** を鑄型として用いて同様に反応を行ったところ、**4-5** が収率 25% で得られた。**4-38** は **4-5** の合成に対して優れた鑄型効果を示すことが明らかとなった (Scheme 4-11)。

Scheme 4-12



4-36を経由しなくても **4-32** とレゾルシノール **4-33** の直接[2+2]環化反応で **4-5** が合成できるのではないかと期待した。そこで、鋳型分子として **4-38** の存在下、高度希釈条件下で **4-32** とレゾルシノール **4-33** の反応を行なったところ、**4-5** が収率 16%で得られた。鋳型効果は高濃度条件下で強く働くことから、高濃度条件下で反応を検討することで **4-5** が効率的に得られるようになるものと期待される。

Scheme 4-13



第四節 結論

[2]カテナンモノマー**4-3b** および大環状ビスジエンモノマー**4-5** を合成した。いずれも収率が低く、十分な量が得られていないので、ポリカテナン合成の検討を行うことはできないが、第三章で明らかにした重合条件を適用すれば問題なくポリカテナンが得られるものと考えられる。いよいよポリカテナンの合成の成功に王手をかけることができたものと考えられる。

第五節 実験の部

・ 4-9 の合成

50 ml ナスフラスコでアルゴン雰囲気下、**4-8** (0.7313 g, 2.00 mmol)の DMF(12 ml)溶液に炭酸セシウム(1.7445 g, 5.35 mmol)と bis(2-chloroethyl) ether (2.5 ml, 21.32 mmol)を加え 80°Cで 1 日間攪拌した。溶媒を減圧留去し、水を加え塩化メチレンで 3 回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して褐色固体 0.9746 g を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(eluent: 塩化メチレン→塩化メチレン:メタノール, 50:1, v/v)で精製し、淡黄色固体の **4-9** 0.7166 g (1.28 mmol, 収率 64 %)を得た。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 4.28 (t, *J* = 4.8 Hz, 4H), 3.96 (t, *J* = 4.8 Hz, 4H), 3.89 (t, *J* = 5.9 Hz, 4H), 3.70 (t, *J* = 5.9 Hz, 4H) ppm.

・ 4-10 の合成

50 ml ニロナスフラスコでアルゴン雰囲気下、**4-9** (0.2930 g, 0.507 mmol)と Cu(CH₃CN)₄PF₆ (0.1044 g, 0.28 mmol)の DMF (3.0 ml)溶液を 3 時間攪拌した。反応混合物にジエチルエーテルを大量に加えると沈殿が生じた。これを濾取し、真空乾燥し紫色固体 **4-10** 0.3310 g (0.24 mmol, 収率 94 %)を得た。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.69 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 8.16 (s, 4H), 8.03 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.43 (d, *J* = 8.3 Hz, 8H), 6.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 8H), 3.81-3.67 (m, 32H) ppm.

・ 4-12 の合成

500 ml ナスフラスコで 3-hydroxybenzoic acid **4-11** (10.2215 g, 74.00 mmol)のメタノール (500 ml)溶液に硫酸(8.0 ml, 150.0 mmol)を加え 12 時間還流した。溶媒を減圧留去し、ジエチルエーテルを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、水で 1 回、飽和食塩水で 1 回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して白色固体の **4-12** 9.8834 g (64.95 mmol, 収率 87 %)を得た。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.63-7.61 (m, 1H), 7.50-7.49 (m, 1H), 7.33-7.31 (m, 1H), 7.05-7.03 (m, 1H), 3.61 (s, 3H) ppm.

・ 4-13 の合成

50 ml ナスフラスコで **4-12** (1.7584g, 11.55 mmol)のメタノール(3.0 ml)溶液にヒドラジン一水和物(1.0 ml, 19.9 mmol)を加えて 1 日間還流した。反応混合物の溶媒を減圧留去し茶色固体の **4-13** 1.7073 g (11.22 mmol, 収率 97%)を得た。

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 9.64 (s, 2H), 7.22-7.20 (m, 3H), 6.89-6.87 (m, 1H), 4.43 (s, 2H) ppm.