

ロタキサン構造含有マクロサイクルの合成とその多量体における可逆的構造変換

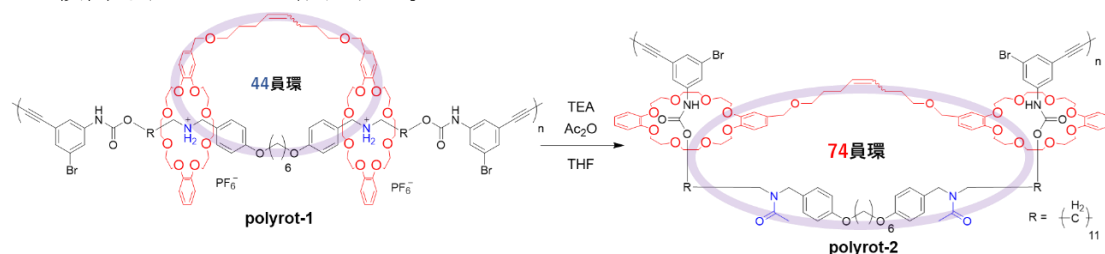
(東工大物質理工) ○渡辺 涼太・中菌 和子

Synthesis of macrocycles containing rotaxane structures and reversible structural transformations in their polymer (Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology) ○Ryota Watanabe, Kazuko Nakazono

Cyclic polymers without ends exhibit specific chemical stability and physical properties different from their linear analogs and are attracting attention as new functional materials. If a polymer can take on multiple topologies, it can become an environmentally responsible material that exhibits properties according to each topology. We have previously reported the cyclic-linear polymer topology transformation system based on the dynamic structural properties of rotaxane. In this study, we synthesized a handcuff-shaped rotaxane with one axle component penetrating two ring components connected like a handcuff, and polymerized it to obtain a polymer consists of multiple macrocycles.

Keywords : Rotaxane; Topology; Crown ether; Macrocycle; Mechanical Bond

環状構造を有する高分子は、束縛された構造に由来する特別な物性を示すことから注目を集めている。高分子の物性はトポロジー(形状)に依存するので、可逆的なトポロジー変換はマクロな物性変換を伴う刺激応答の仕組みとしても興味を持たれる。先に我々は高分子のトポロジー変換を選択的かつ高効率に行う方法として、ロタキサン構造を用いた高分子トポロジー変換法¹を報告した。今回、新たに多環状構造を有する高分子のトポロジー変換効果を明らかにすることを目的として、手錠のように連結された2つの輪成分が、1つのポリマー鎖中に複数貫通したポリ(ハンドカフ型ロタキサン) (**Polyrot-1,2**)を合成した。まず、架橋された2つのクラウンエーテルに貫通した軸末端にフェニルアセチレンを有するハンドカフロタキサンモノマーを合成した。これを酸化カップリング重合することで **Polyrot-1** を中程度の収率で得た。続いて **Polyrot-1** を無水酢酸により *N*-アセチル化してアンモニウム部位がアセチル化された **Polyrot-2** に変換した。反応の進行は ¹H NMR スペクトルにより確認し、**Polyrot-1** ではアンモニウム塩部位に局在していたクラウンエーテルが、**Polyrot-2** ではウレタン結合部位へと移動したことを確認した。つまり高分子中のマクロサイクル構造の拡大・収縮が起こっていることが示唆された。可逆的なトポロジー変換のためのアシル基の検討も行ったので報告する。



1) K. Nakazono, T. Takata, *et al. Chem. Commun.* **2015**, 51, 5606-5609.