

6. 研究内容及び成果

デヒドロベンゾ[12]アヌレンは市販のカテコールを出発物質として 5 段階で合成した (図 1)。置換基としてヘキシルオキシ基、メトキシ基、トリエチレングリコール基を選択し、いずれの場合も目的物を得ることができた。構造は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、赤外分光、分子量測定より確認した。ヘキシルオキシ基が置換した誘導体はトルエンやシクロヘキサン等の非極性溶媒に可溶であったのに対し、DMSO や DMF 等の極性溶媒に難溶であった。一方、メトキシ基が置換した誘導体ではトルエンやシクロヘキサンに難溶であるのに対し、DMSO や DMF には可溶となった。トリエチレングリコール基が置換した誘導体はいずれの溶媒にも可溶であったが、化学的安定性に劣ることが分かった。

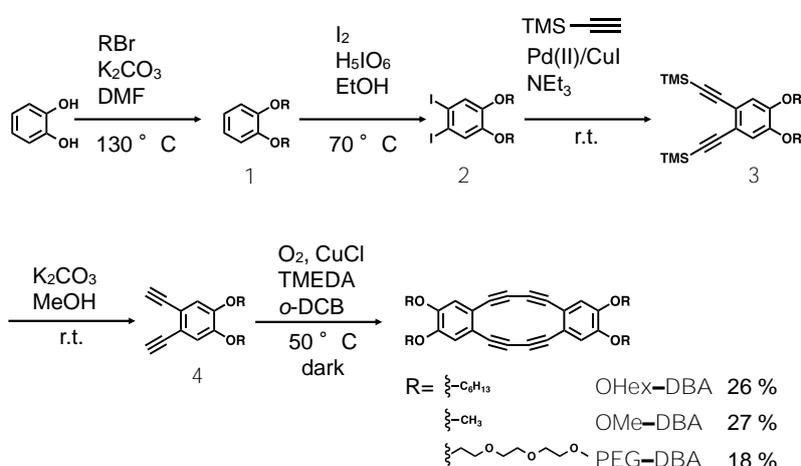


図 1 デヒドロベンゾ[12]アヌレンの合成

ヘキシルオキシ基が置換した誘導体 OHex-DBA と 2 当量のベンジルアジドを反応させたところ、二付加体が定量的に得られた (図 2)。NMR 測定と単結晶構造解析から生成物は高い対称性を有しており、位置選択的かつ立体選択的にアルキン-アジド付加環化が生起したことが分かった。また、OHex-DBA とベンジルアジドを等モルで反応させた場合、OHex-DBA とベンジルアジド二付加体が等モルで生成したことより、ベンジルアジド一付加体は OHex-DBA よりも高い反応性を有していることが示唆された。 ^1H NMR を用いて OHex-DBA とベンジルアジドの反応速度を見積もったところ $10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 桁 (313K, 1mM) であり、既報のシクロオクチン誘導体よりもはるかに遅いことが明らかになった。これはデヒドロベンゾ[12]アヌレンの環歪みがシクロオクチン誘導体よりも小さいためであり、反応速度を調節して高分子材料の成形に応用するという本研究の目的を達成するために適した結果である。

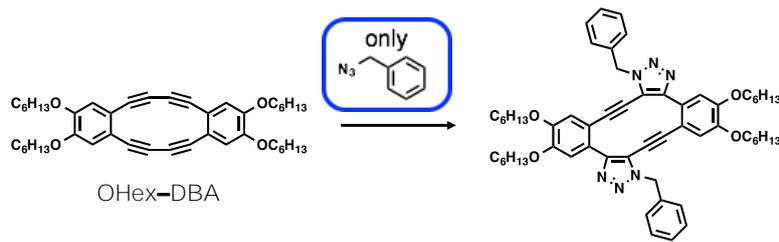


図 2 デヒドロベンゾ[12]アヌレンとベンジルアジドの反応

OHex-DBA が選択的に二つのアジドと反応することを利用して、アジド基を側鎖に有する高分子の架橋を試みた。ポリ塩化ビニルの DMF 溶液にアジ化ナトリウムを大過剰加えて室温で終夜攪拌すると、11mol%アジド化したポリ塩化ビニルが得られた。この一部アジド化ポリマーの THF 溶液に OHex-DBA を 1mol%加えて徐々に溶媒を除去したところ、アルキン-アジドの付加環化反応が進行し、溶媒に不溶な架橋膜の作製に成功した。OHex-DBA の代わりにジベンゾシクロオクチジインを用いて同様の実験を行うと反応速度が速すぎて膜にならないため、反応速度の調節が重要であることが示された。得られた架橋膜の機械強度を引張試験によって評価した。未架橋のポリ塩化ビニル膜に比べて明らかに力学強度が向上していることが確認できたため、OHex-DBA が有用な架橋剤であることが示された。

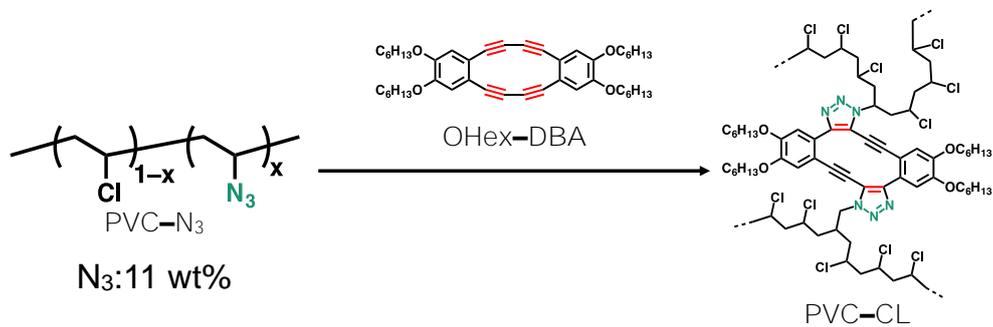


図 3 デヒドロベンゾ[12]アヌレンを用いたポリ塩化ビニルの架橋反応