

ポリ(*N*-メチルキノリニウム-2,3-ジイルメチレン)の合成と高分子の骨格変換

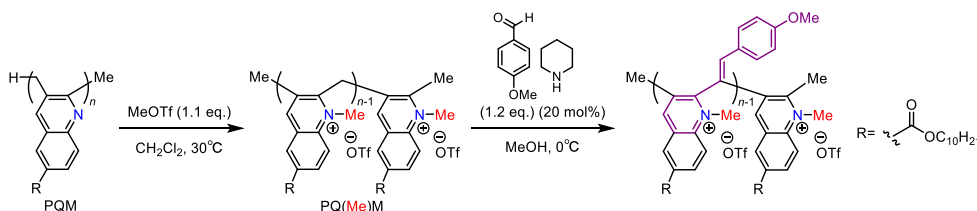
(京工繊大) ○久保 結花・神林 直哉

Synthesis of Poly(*N*-methylquinolinium-2,3-dimethylene) and Skeletal Transformation
(Faculty of Materials Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology) ○Yuka Kubo,
Naoya Kanbayashi

The cyanine units are key chromophores for deep-tissue bioimaging and photodynamic therapy, because of their extremely strong absorption and emission in the visible to near-infrared region. Incorporating such chromophores into the main chain of a polymer is expected to generate novel functional materials. In this study, we aimed to construct a novel polymer bearing cyanine units in the main chain using poly(quinoline-2,3-diylmethylene) (PQM), which can be synthesized with precise molecular weight control, as a platform. PQM was first treated with methyl trifluoromethanesulfonate in dichloromethane to quantitatively quaternize the quinoline nitrogen atoms. Subsequently, *p*-anisaldehyde was reacted in methanol in the presence of piperidine to introduce cyanine units into the main chain methylene sites via a Knoevenagel condensation. Investigations using PQM ($n = 2$) confirmed that the reaction proceeded selectively and quantitatively at the methylene sites flanked by the quinoline rings. UV-vis absorption spectroscopy showed a strong absorption around 600 nm of cyanine chromophores.

Keywords : *Skeletal Transformation; Quinoline; N-methylquinolinium; Cyanine; Living Polymerization*

シアニン骨格は可視から近赤外域で極めて強い吸収・発光を示し、生体深部イメージングや光線力学療法の鍵となる発色団である。この構造を高分子主鎖に導入できれば、新奇な機能性高分子の創出が期待される。本研究では、精密な分子量制御性を持つポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)(PQM)を基盤とし、シアニン骨格を主鎖に持つ新奇高分子の構築を目的とした。まず、ジクロロメタン中で PQM をトリフルオロメタンスルホン酸メチルと反応させ、窒素原子を定量的に四級化した。次いで、メタノール中、ピペリジン存在下で *p*-アニスアルデヒドを加え、クネフェナーゲル縮合反応を行うことで主鎖メチレン部位へのシアニン骨格導入を行った。PQM ($n = 2$) における検討により、キノリン環に夾まれたメチレン部位で反応が選択的かつ定量的に進行することを確認した。また、UV-vis 吸収スペクトルでは、シアニン骨格特有の 600 nm 付近の強い吸収が観測された。



1) N. Kanbayashi, T. Okamura, K. Onitsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15307-15317