

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05637

研究課題名(和文) 米糠成分イノシトールを原料とする剛直棒状かつ主鎖分解性をもつ高分子の開発

研究課題名(英文) Development of Rigid Rod-like and Acid-labile Polymers from Inositol Obtained from Rice Bran

研究代表者

須藤 篤 (SUDO, Atsushi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：20293053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：米糠の成分であるmyo-イノシトールを原料として用い、そのヒドロキシ基の立体反転などを通じて剛直なビスオルトエステル骨格をもつ新規ジビニルモノマーを開発した。このモノマーはチオールとラジカル付加可能であり、対応する付加体が定量的に得られた。さらに、高分子のモデル化合物として合成したビスオルトエステルは酸加水分解性を示したことから、本研究によって剛直棒状かつ主鎖分解性をもつ高分子を合成し、これを主鎖分解型レジスト材料として応用するうえでの基盤を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：A new divinyl monomer bearing rigid bisorthoester moiety was synthesized from rice bran-derived myo-inositol via a synthetic route including stereochemical conversion of hydroxyl group of myo-inositol. The vinyl groups of the monomer underwent radical addition with thiols efficiently to give the corresponding adducts quantitatively. In addition, an analogous bisorthoester prepared as a model of target polymers was efficiently hydrolyzed under acidic conditions. These results demonstrated the feasibility of synthesis of rigid rod-like and acid-labile polymers and their application to photoresist materials.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：天然由来化合物 米糠 myo-イノシトール オルトエステル化 剛直骨格 酸分解性 主鎖分解型レジスト材料

1. 研究開始当初の背景

高強度・高耐熱性をしめす高性能高分子は、コンジット材料のマトリックス樹脂やレジスト材料としての重要性を増している。一般に高分子の強度や耐熱性を上げるためにはコンホメーション変化のない骨格の導入が有効である。中でもアダマンタン骨格は剛直性が高く、アダマンタン骨格のみからなる高分子は 200 °C を越えるガラス転位点 (T_g) を示すことが知られている (*Macromolecules* **2012**, *45*, 4184)。

一方、剛直な棒状骨格をもつ高分子もそのような高性能材料として期待されており、ポリスピロケタル (*ACS Symposium Series* **1982**, *195*, 391) やポリスピロオルトカーボネートに関する研究 (*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4942) が知られている。しかしながら、その後は新規骨格の剛直棒状高分子は報告されていない。

申請者はこれまで、米糠などに含まれる環状ヘキサオールである“*myo*-イノシトール”を原料とする高性能高分子の開発を進めてきた。その中で、*myo*-イノシトールのオルトエステル誘導体がアダマンタンに類似した構造をもつことに着目し、これを架橋高分子の架橋点に導入することで大幅に T_g が向上することを見出している (図 1 *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1193 など)。また、*myo*-イノシトールから剛直棒状構造をもつポリスピロケタルを合成し、これが高い T_g (130 °C) をもつことを報告している (図 2 *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 808)。なお、主鎖中のスピロケタル構造は酸性条件下加水分解可能である。

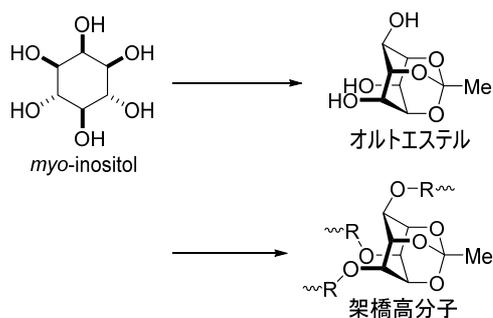


図 1

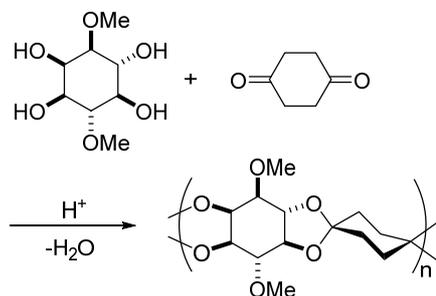
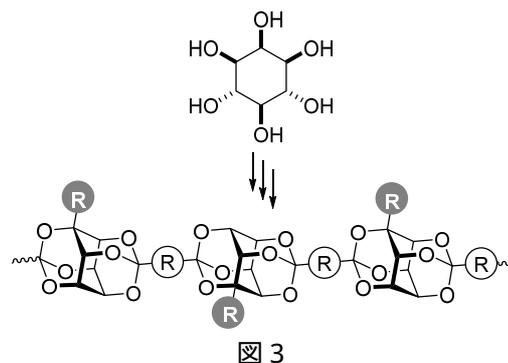


図 2

このような背景から、さらに剛直な棒状骨格をもつ高分子として、2つのアダマンタン骨格が縮環した構造、すなわちジアマンタンに類似の“ビスオルトエステル骨格”が連続した主鎖構造をもつ高分子を着想するに至った (図 3)。この高分子は剛直な主鎖をもつことから高い耐熱性をもち、しかもオルトエステル骨格が酸分解性をもつことから、近年その需要が高まっている短波長光を用いた超高解像度フォトレジストとしての利用が期待できる。



2. 研究の目的

本研究では、これまでの申請者らによる *myo*-イノシトールのオルトエステル誘導体を用いた高分子合成をさらに発展させ、2つのオルトエステル骨格が縮環したビスオルトエステル骨格をもつ高分子の合成法の確立を目指した。

その実現には以下の3つの研究意義があると考えられる。1つ目は、あらたな剛直棒状高分子の提供である。2つ目は、天然物由来の新たな機能性高分子の提供である。3つ目は、新しいレジスト材料の基本骨格の提供である。本研究で得られる高分子は芳香環をもたず、高 T_g と主鎖分解性を併せ持つと考えられることから、耐エッチング性能と高解像度を兼ね備えた新規レジスト材料としての応用が期待できる。

3. 研究の方法

以下のサブテーマを設定し、それらを順次達成した。

まず、サブテーマ1では、*myo*-イノシトールがもつ6つのヒドロキシ基のうち、1つを選択的に立体反転することで、全てのヒドロキシル基がアキシアル配向可能なイノシトール誘導体の合成を目指した。

サブテーマ2・3では、上記サブテーマ1で得られたイノシトール誘導体のオルトエステル化および重縮合反応によるポリ(ビスオルトエステル)の合成への展開を予定していた。ただし、実際にはオルトエステル化が困難であったことから当初方針を変更した。

修正サブテーマ2・3では、あらかじめ2つの反応性官能基をもつビスオルトエステルを合成し、これをモノマーとして用いることでポリ(ビスオルトエステル)の合成を目指した。

4. 研究成果

(1) 全てのヒドロキシル基がアキシャル配向可能なイノシトール誘導体の合成

ビスオルトエステルを合成するうえで、*myo*-イノシトールの6つのヒドロキシ基のうち1つだけを選択的に立体反転させる必要があった。また、そのようにして得られるイノシトール誘導体をモノマーとして利用するため、有機溶媒に対する溶解性の向上と置換基導入の自由度向上を考慮する必要があった。そこで、立体反転と同時にアルキル基を導入可能な反応ルートを設計した(図4)。

まず文献記載の方法に従い、*myo*-イノシトールから得られるオルトエステル誘導体 **1** を酸化し、ケトン **2** を調製した(Lee, H. W.; Kishi, Y. *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 4402-4403)。次に、このケトンに対してアルキル金属試薬を作用させることでアルキル基の導入を試みた。その結果、グリニヤール反応剤を単独で用いた場合にはヒドリド還元が併発する問題したが、石原らの報告(Hatano, M.; Suzuki, S.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9998-9999)を参考にシリルメチルマグネシウムプロミドおよび塩化亜鉛を共存させることで選択的にアルキル基導入が可能になることを見出した。

3 のベンジル基を除去してトリオール **4** へと誘導し、これをオルトエステル化することでビスオルトエステル **5** が得られた。このことから、アルキル基導入によってアキシャル配向したヒドロキシ基が生成したことを確認することができた。

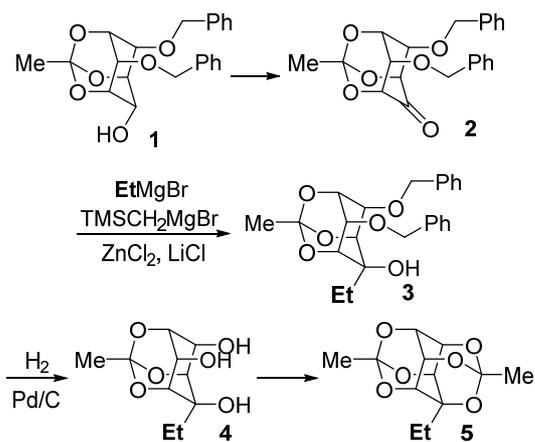


図4

(2) 両橋頭位にビニル基をもつビスオルトエステル誘導体の合成

本研究が目標とするビスオルトエステル骨格をもつ高分子の合成を目指し、両橋頭位に反応性基、特に、様々な反応に利用可能なビニル基をもつビスオルトエステル誘導体の合成を検討した(図5)。

まず、*myo*-イノシトールに対してプロモアルキル基をもつオルトエステルを作用させ、

つづいてヒドロキシ基の保護・脱保護を行うことで化合物 **6** を合成した。つぎに、**6** を酸化してケトンへと誘導し、これを水素化ホウ素ナトリウムによって還元することで、**6** のエカトリアル配向したヒドロキシ基をアキシャル配向したヒドロキシ基へと変換した。このような合成ルートを通じて得られたトリオール **7** をオルトエステル化することで両橋頭位にプロモエチル基をもつビスオルトエステル **8** が得られた。最後に、**8** に塩基を作用させることでプロモエチル基からの脱臭化水素を行い、両橋頭位にビニル基をもつビスオルトエステル **9** を得ることに成功した。

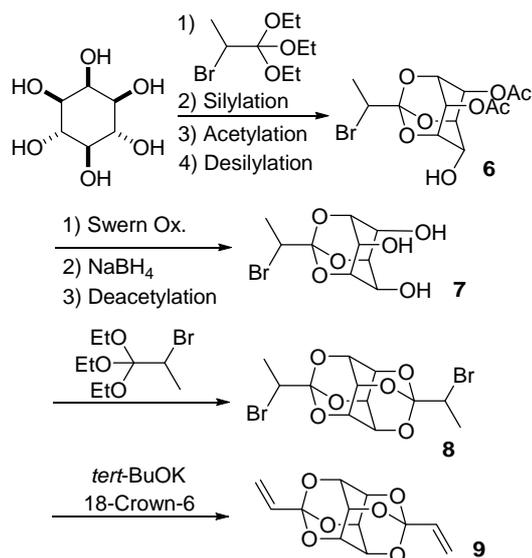


図5

(3) ジビニル化合物 **9** とチオールのラジカル付加反応

得られたジビニル化合物 **9** をモノマーとして用いた高分子合成を検討した。**9** に対して Grubbs 第二世代触媒を作用させることでオレフィンメタセシス反応を用いた重合を検討したが、**9** はほとんど反応しなかった。

そこで、**9** のビニル基に対するチオール類のラジカル付加反応を検討したところ、円滑に付加反応が進行し、対応する付加体 **10** がほぼ定量的に得られた(図6)。本反応は **9** とジチオールのラジカル重付加による高分子合成の可能性を示したものであり、剛直なビスオルトエステル骨格をもつ高分子の合成における **9** の有用性が示された。

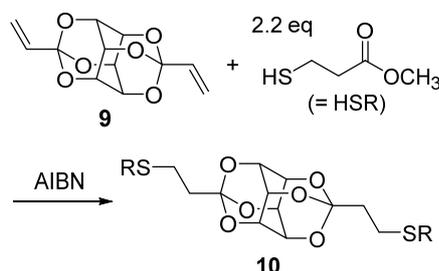


図6

(4) その他

myo-イノシトールのヒドロキシ基の立体反転手法を開発する過程で、図7に示すジオール **11** に着目し、その酸化と還元を経る立体反転手法を検討した(図8)。本研究の目的に即した立体反転とはならなかったものの、イノシトール類の中でも希少な立体異性体の一つである *neo*-イノシトールを簡便に合成する手法として期待される。

一方、**11** の剛直性に着目し、ジイソシアナートとの重付加によるポリウレタンの合成を検討した(図8)。得られたポリウレタンは、主鎖中に導入された 6-6-6 縮環骨格の剛直性のため、200 °C を超える高いガラス転移点を示した。

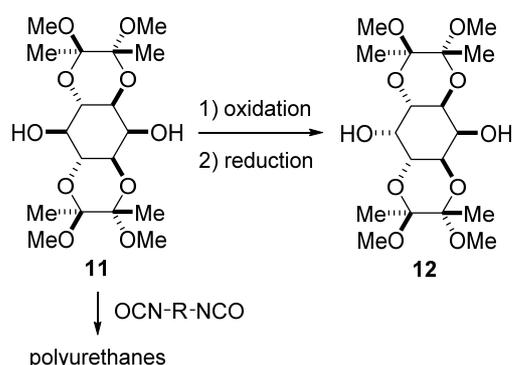


図 8

以上、米糠由来の天然化合物 *myo*-イノシトールを出発原料として用い、ビスオルトエステル骨格からなる新たな剛直棒状高分子への合成ルートを切り開くことができた。特に、開発されたジビニル化合物は、種々の化学変換によりさまざまなモノマーへと誘導可能であることが期待される。また、その過程において、*myo*-イノシトールの立体反転手法およびその他の化学変換手法を開発することができた。今後のイノシトールの材料開発への応用を促進することが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Arata Yoshida; Atsushi Sudo
Rigid Diol Bearing 6-6-6 Fused Ring System Derived from Naturally Occurring *myo*-Inositol and Its Polyaddition with Diisocyanates
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.、査読有
55 巻、2017、3798-3803
DOI: 10.1002/pola.28765

須藤 篤
天然化合物 *myo*-イノシトールを原料とする高性能高分子の開発
日本接着学会誌、査読有
53 巻、2017、63-68

〔学会発表〕(計10件)

須藤 篤
米糠成分 *myo*-イノシトールを原料とする高性能高分子の開発
高分子同友会「関西勉強会」
2018年1月23日(大阪YMCA)

Kimikatsu Ikeya ; Syusuke Okamoto ; Atsushi Sudo
Development of Monomers with a Highly Rigid Diamantane-like Core from Naturally Occurring *myo*-Inositol
International Symposium on Chemistry for Solar Energy Applications 2017
2017年8月30日~31日(近畿大学・11月ホール)

池谷 仁克 ; 水野 倫徳 ; 岡本 衆資 ; 須藤 篤
myo-イノシトールから *scyllo*-イノシトール誘導体への変換ルートの開発
第111回有機合成シンポジウム 2017年【春】
2017年6月8日~9日(岡山大学・創立五十周年記念館)

Atsushi Sudo; Shusuke Okamoto; Arata Yoshida; Takuya Takahashi
Development of High Performance Polymers from Naturally Occurring *myo*-Inositol
The 12th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering
2017年5月21日~5月25日(ゲント大学、ベルギー)

Shusuke Okamoto; Tomonori Mizuno; Atsushi Sudo
Development of Rigid Monomer Bearing Diamantane-like Core from Naturally Occurring *myo*-Inositol
The 11th SPSJ International Polymer Conference
2016年12月13日~16日(福岡国際会議場)

岡本 衆資 ; 水野 倫徳 ; 池谷 仁克 ; 須藤 篤
myo-イノシトールを出発原料とする剛直なビスオルトエステル骨格をもつ多官能モノマーの開発
2016年10月19日~21日(千葉大学けやき会館)

Shusuke Okamoto; Tomonori Mizuno; Atsushi Sudo
Development of Rigid Building Blocks Bearing a Diamantane-like Core Derived from *myo*-Inositol

2016年3月24日～27日(同志社大学田
辺キャンパス)

Shusuke Okamoto; Atsushi Sudo
Synthesis of Diamantane-like Rigid
Monomers from Naturally Occurring
myo-Inositol
IUPAC 11th International Conference on
Advanced Polymers via Macromolecular
Engineering
2015年10月18日～22日(パシフィコ
横浜)

Shusuke Okamoto; Atsushi Sudo
Development of Rigid Monomers with
Diamantane-like Core from *myo*-Inositol
高分子学会第64回高分子討論会
2015年9月15日～17日(東北大学川内
キャンパス)

岡本 衆資; 須藤 篤
myo-イノシトールを原料とする剛直な
ジアマンタン類似骨格をもつモノマー
へのアプローチ
高分子学会関西支部 第61回高分子研究
発表会 [神戸]
2015年7月17日(兵庫県民会館)

[その他]

ホームページ等

<http://www.apch.kindai.ac.jp/polymer-folder/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須藤 篤 (SUDO, Atsushi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号: 20293053

(4) 研究協力者

岡本 衆資 (OKAMOTO, Shusuke)

池谷 仁克 (IKEYA, Kimikatsu)