

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：56101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14278

研究課題名（和文）環化付加重合によるモルホロジーを持つ高分子合成法の開発

研究課題名（英文）Development of Methods for Synthesis of Polymers with Morphology by Cycloaddition Polymerization

研究代表者

杉山 雄樹 (Sugiyama, Yuki)

阿南工業高等専門学校・創造技術工学科・講師

研究者番号：90748998

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：アルキン又はアルキン/ニトリル [2+2+2]環化付加重合による、従来法では合成が困難な機能性高分子の合成を行った。本重合反応は、芳香環を構築しながら重合が進行するこれまでにない形式の重合反応であり、共役系高分子合成においては従来構造とは異なる構造を与えることができる。本研究では、含ヘテロ系共役系高分子としてチオフェンやインドール骨格に着目し、本重合に適応するモノマーの設計・合成を行った。設計したモノマーを重合したところ問題なく重合反応が進行し、従来法では合成が困難な構造を持つ共役系高分子の合成ができることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はアルキン又はアルキン/ニトリル [2+2+2]環化付加重合を用いた、機能性高分子の創出を行った。創出された高分子は従来法では合成困難構造を持たせることができ、新しい機能・性能を持った高分子を合成することが可能と示唆され、本重合による機能性高分子の新しい精密合成法の提供ができると考えている。また、合成した高分子のひとつのポリインドールは、レドックスキャパシタ等の新しい材料として期待されているが、合成手段が限られており、得られる構造が限定されてしまっている。本研究により従来法とは異なるアプローチでポリインドール合成が可能と明らかになり、有機材料のさらなる進展に寄与できると考えている。

研究成果の概要（英文）：We have synthesized functional polymers that are difficult to synthesize by conventional methods by alkyne or alkyne/nitrile [2+2+2] cycloaddition polymerization. This polymerization reaction is an unusual polymerization reaction in which polymerization proceeds while building aromatic rings. It can provide a structure different from conventional structures in the synthesis of conjugated polymers. This study focused on thiophene and indole skeleton as hetero-conjugated polymers and designed and synthesized monomers suitable for this polymerization. The polymerization of the designed monomers proceeded without any problem, and it was found that conjugated polymers with structures that are difficult to synthesize by conventional methods can be synthesized.

研究分野：有機合成化学

キーワード：高分子合成

1. 研究開始当初の背景

環化付加重合により生成する高分子は、ユニークな構造を持つため新しい機能性高分子の創成という観点だけでなく、付加重合であり極めて反応効率が高く実用的な重合反応である。これまでに[4+2]型(Diels-Alder型)あるいは[3+2]型(Click反応等)などの環化付加重合は広く利用され、またアルキン[2+2+2]型(アルキンのホモ三量化反応)による多分岐高分子合成は Tang らによって報告されているが[引用文献 1]、いずれの環化付加重合も逐次重合であるため分子量、分子量分布および分岐度の制御は困難であり、基質適用範囲も広くはない。申請者は環化付加重合反応としてこれまでに例のない「触媒移動型連鎖」環化付加重合を見出し、分子量、分子量分布の制御、自発的共重合反応によりブロック、成分勾配型共重合を行い、新しいタイプの高分子合成手法として報告した[引用文献 2]。本重合は、高い官能基選択性を有することや連鎖性をもつ環化付加重合として、従来に無い構造高分子を合成することができるだけでなく、モルホロジーを与えることができ、新しい機能を持つ材料を創り出す効率的な重合手法としてポテンシャルを秘めている。しかし、本重合において機能性を意図した高分子合成は現時点で 1 例のみであり与えたモルホロジーや構造が機能に影響もしくは機能の発現は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本課題は、筆者らが開発している芳香環を構築しながら結合していくことや連鎖性を持っているなどこれまでにない形式の環化付加重合を用いた機能性高分子合成として芳香環が生成しながら結合していく本重合の特徴を活かした π 共役系高分子を主眼に起き実例を複数例示し合成及び物性等の評価を行い、実用性の高い新しい機能性高分子合成手法の一つとして提供することを目的とする。

3. 研究の方法

本重合反応を用いた従来法では合成困難である構造を持つ共役系高分子合成を行うため、以下の計画に従って研究を進めた。(i) アルキン[2+2+2]環化付加重合における共役系結合部を持つモノマーの設計・合成、(ii) 重合及び光吸収・発光測定、(iii) アルキン/ニトリル [2+2+2]環化付加重合を用いた共役系高分子合成および物性評価(iv) 1, 3, 6-トリインモノマーによるポリフルオレンの新しい合成法を行った。

4. 研究成果

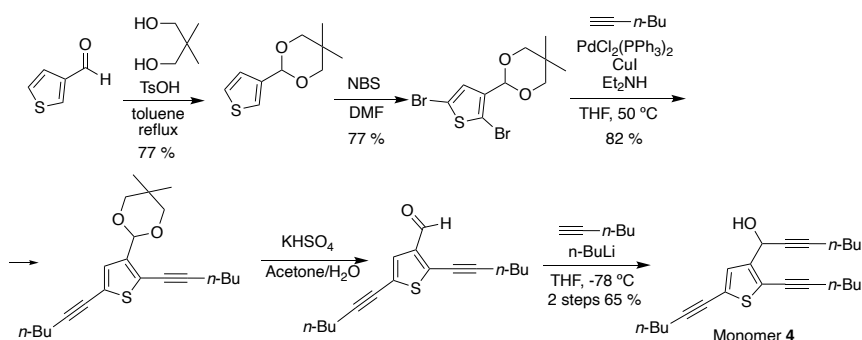
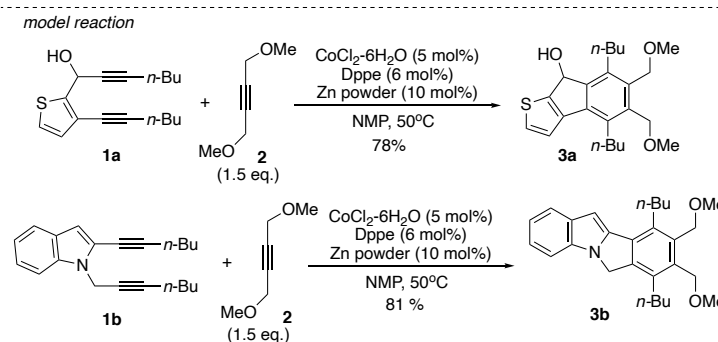
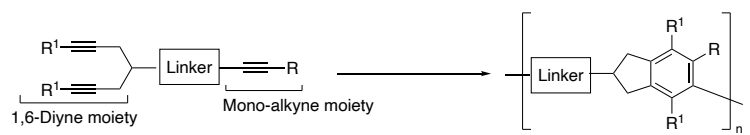
(1) モノマーの設計・合成

アルキン[2+2+2]環化付加重合は、モノマーの設計が重要となる。モノマーは 1, 6-ジイン部位とモノアルキン部位から構成されるが、高分子合成のためには、それぞれの部位の自己環化付加反応を抑制し、交差環化付加反応のみを進行させる必要がある。また、モノマーにはアルキンを 3 箇所導入する必要があり、共役系リンカー部位の選定も行う必要がある。従って、まず低分子モデル反応を行うことで

モノマーの設計を行った。最初にリンカー部位の検討を行ったところ、共役系リンカー部位はアルキル化、リチオ化、ハロゲン化が比較的容易であるチオフェンとインドールを選択した。次にチオフェン及びインドール骨格における低分子モデル反応を行った。その結果、チオフェン **1a**

とモノアルキン **2** 及び、インドール **1b** とモノアルキン **2** の反応では問題なく交差環化付加反応のみが進行することが明らかとなった。

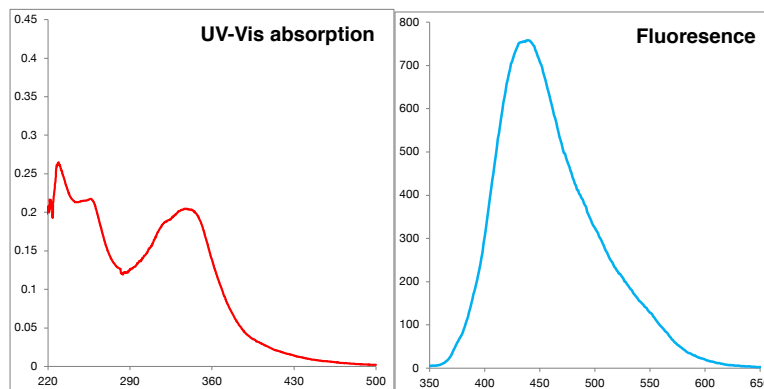
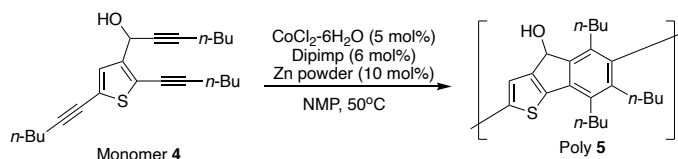
また、本課題ではモデル反応であるが、これら環化付加物 **3** である



チオフェンやインドール骨格変換反応としても有機合成上有用であると示唆される。次に上記結果を基にモノマーの合成を行い、6行程32%で得られた。

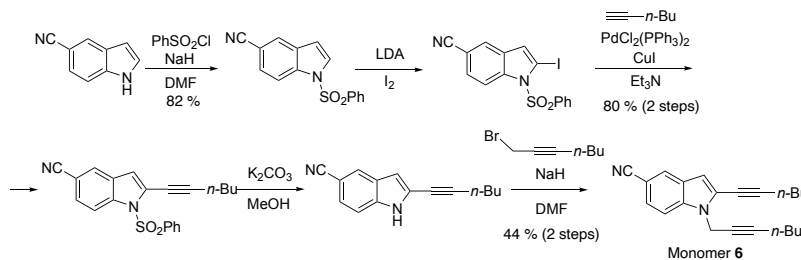
(2) 共役系高分子の合成検討

次に合成したモノマー4を塩化コバルト六水和物/イミノメチルピリジン配位子/亜鉛粉末触媒下重合反応の検討を行った。重合反応は円滑に進行し、数平均分子量 8.9×10^3 、重量平均分子量 1.8×10^4 、分子量分布1.98のポリチオフェンを64%で得た。重合反応は問題なく進行した一方で、分子量分布が広く、本重合機構の連鎖機構だけでなく、従来の環化付加重合の逐次機構も起きたため分子量分布が広がってしまったと示唆された。本重合の連鎖性については、コバルトが還元的脱離をする際に、ジーン部位に配位をしながら触媒が分子内移動をする、すなわち触媒移動型連鎖反応であるため[引用文献2]、モノマー4ではチオフェンの硫黄部位がコバルトに配位をしてしまい、触媒移動を阻害したため、従来通り還元的脱離の際触媒が系中に拡散してしまい、結果として逐次機構で進行してしまったと考えている。これらのことから、分子量分布を制御しなければ、上記(1)の設計で問題ないが、連鎖機構で進行させるためにはリンカー部位に配位性元素又は原子団が存在する場合、反応点すなわちアルキン部位をエンーイン構造などすることで共役を確保しつつ遠ざけることで達成が可能と考えている。次に合成したポリマー5の紫外・可視吸収及び蛍光発光測定を行った。その結果、極大吸収波長が337nmであり、最大発光波長が439nmであった。以前本重合で合成したポリフルオレノール共役系高分子と比較しても長波長シフトしていることは、ポリマー5はヘテロ環を有することだけでなく、数平均分子量も3倍近く大きいことから、共役長が伸び、可視光領域までシフトしたと示唆される。

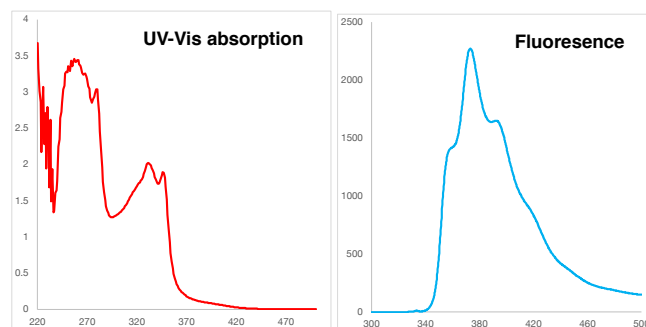
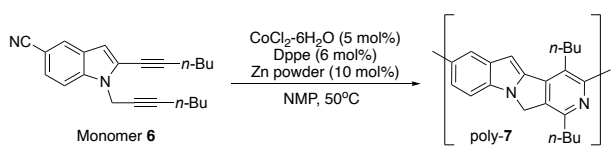


(3) アルキン/ニトリル共環化付加重合による共役系高分子合成検討

重合触媒のコバルト触媒は、配位子をイミノメチルピリジンから dppe などのリン配位子に変更することで、アルキンとニトリルの共環化付加反応を選択的に進行させることができる[引用文献3]。さらに、重合反応へも適用が可能であることを報告しており[引用文献4]、本課題では共環化付加重合による共役系ポリピリジンの合成を検討した。モノマーの設計においては、これまでの知見及び(1), (2)の結果を基にインドール型のモノマーの設計を行い、合成を行い5行程29%でモノマー6を得た。次にモノマー6



6を塩化コバルト六水和物/dppe配位子/亜鉛粉末触媒下重合反応の検討を行った。重合反応は問題なく進行し、分子量1821 (NMRより算出)のインドール骨格を有するポリピリジン7を収率71%で得た。また得られたポリマー7の紫外・可視吸収及び蛍光発光スペクトルをクロロホルム溶液 (1×10^{-3} M)で測定を行った。その結果、極大吸収波長が266, 332nmであり、最大発光波長が373nm (励起波長332 nm)であった。ポリマー7のような構造を持つポリマーは従来法では合成が困難であり、物性について興味を持たれる。今後、導電性等の電気的特性についても調査を行っていく。以上のことから、共環化付加重合においても共役系高分子の合成が可能であることを明らかにした。また、

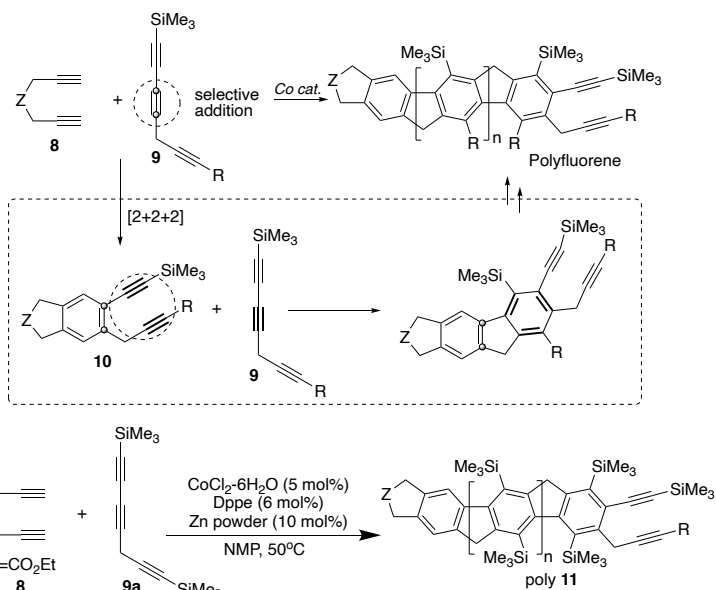


モノマー6の合成ルートはアルキン末端に置換基を導入することが容易であるため、任意の置換基を導入することが可能であり、従来法では合成が困難なインドール骨格を有するポリピリジン誘導体を迅速に合成することができ、(2)における共役系高分子合成と合わせて、新たな機能を持つ分子の創出へ向けた展開が考えられる。

(4) 1,3,6-トリインモノマーによる、ポリフルオレンの合成反応開発

塩化コバルト六水和物/イミノメチルピリジン/亜鉛粉末触媒系は、1,3,6-トリインを用いたとき、選択的に3位のアルキン部位が環化付加反応することがわかっている。そこで、これまでの得られている[2+2+2]環化付加重合の知見及び(2)結果と合わせることで以下の重合が可能であると考えられる。すなわち、1,6-ジイン **8** と1,3,6-トリイン **9** を環化付加反応させることで、環化付加体 **10** が生成する。この際にトリイン **9** は3位で環化付加反応進行した後に、環化付加体 **10** では反応を起こさなかったアルキン部位は1,6-ジイン部位となる。そのため、環化付加反応前では3位のみが反応するモノアルキンとして振る舞い、付加後では1,6-ジインとして振る舞うこととなる。すなわち、最初にトリインと環化付加反応させる1,6-ジインを開始剤とすることで、環化付加後にトリイン由来の1,6-ジインに変換され、再度環化付加反応が進行していき、ポリフルオレンが生成すると考えられ、これまでの合成法とは全く異なるポリフルオレンの合成法として期待が持てる。トリインにはトリメチルシリル基(SiMe₃)を導入した **9a** と開始剤に1,6-ジインは **8a** を5 mol%添加し環化付加反応を行った。

その結果、反応時間24時間でトリイン **9a** の原料が完全に消費し、分子量4825 (NMRより算出) ポリマー **11** が収率48%で得られた。本反応はトリインの1位にトリメチルシリル基が必要となるが、環化付加後にシリル基の様々な変換反応が可能である利点を生かすことで、置換基の導入が後修飾できることが考えられる。以上のことより、本触媒系と1,3,6-トリインの特性を活かしたポリフルオレンの新たな合成法を例示することができ、今後のポリフルオレンの合成法としての展開が期待される。



[引用文献]

- [1] M. Hälussler, J. Liu, R. Zheng, J. W. Y. Lam, A. Qin, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1914 and references cited therein.
- [2] Y. Sugiyama, R. Kato, T. Sakurada, S. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9712.
- [3] S. Okamoto, Y. Sugiyama, *Synlett*, **2013**, *24*, 1044-1060.
- [4] Y. Sugiyama, S. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 345.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N.Kikuta, T.Sindo, Y.Sugiyama, T.Yamada, S.Okamoto	4. 巻 212
2. 論文標題 Cobalt-catalyzed [2+2+2] cycloaddition copolymerization of diyne and internal alkyne monomes to highly branched polymer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123133-123140
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2020.123133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 木村友哉, 浜中未有, 桑原那弥, 杉山雄樹
2. 発表標題 アルキン[2+2+2]環化付加重合による共役系高分子の合成
3. 学会等名 2019中国四国支部日本化学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoya Kimura, Miu Hamanaka, Tomoya Kuwahara, Yu-ki Sugiyama
2. 発表標題 Synthesis of Conjugated Polymers by Cycloaddition Polymerization
3. 学会等名 日本化学会第 100 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村友哉, 杉山雄樹
2. 発表標題 ジインをモノマーとして環状高分子重合法の開発
3. 学会等名 2018年 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堀井翔太, 篠原仁, 杉山雄樹
2. 発表標題 環化付加反応を鍵反応とするナフタレン誘導体合成法の開発
3. 学会等名 2021年 日本化学会中四国支部大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------