

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：23803

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15640

研究課題名(和文)メタルフリーかつ可視光で駆動する高分子触媒材料の開発

研究課題名(英文)The Development of metal-free and visible-light-driven polymer catalyst materials

研究代表者

岡本 衆資 (Okamoto, Shusuke)

静岡県立大学・食品栄養科学部・助教

研究者番号：50828100

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)： ビニルシクロプロパン骨格をもつジミアンと2官能モノマーとの重合によって、主鎖にビニルシクロプロパン骨格をもつ反応性高分子の合成に成功した。得られたポリマーと多官能チオールとのラジカル開環付加反応によって、対応する架橋高分子が得られた。新しい光レドックス触媒系の探索として、ピレン化合物を用いたベンズアルデヒドの還元のカップリング反応を実施した。結果として、アミド結合をもつピレン誘導体が高い触媒活性を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、高分子主鎖中にビニルシクロプロパン骨格をもつ反応性高分子の合成およびそれらのラジカル反応性の評価とピレン化合物を基盤とした新規光レドックス触媒系の構築を達成できた。本研究ではラジカル開環反応を高分子反応へと応用することで架橋高分子の合成を実現した。これらの研究成果は、低収縮材料を開発するうえで非常に有用な知見となりうることが期待できる。汎用性の高い多環芳香族化合物であるピレンを基盤とした光レドックス触媒系の開発は、環境調和型触媒の開拓に大きく寄与することが期待される。これらの研究成果は、学術的ならびに社会的にも意義深いものであると考えられる。

研究成果の概要(英文)： Reactive polymers bearing vinyl cyclopropane moieties in the main chain were successfully synthesized by the polymerizations of diamine bearing a vinyl cyclopropane core with bifunctional monomers. Radical ring-opening addition reactions of the resulting polymers with multifunctional thiols proceeded to afford the corresponding cross-linked polymers. As a search for a new photoredox catalytic system, reductive coupling reaction of benzaldehyde using pyrene compounds was performed. The results suggest that the pyrene derivative with an amide bond exhibited the highest catalytic activity.

研究分野：高分子化学

キーワード：光レドックス触媒 高分子反応 ビニルシクロプロパン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

触媒は反応を円滑に進行させることができ、触媒の種類によって使い分けることができることから、あらゆる化学分野に利用されている。近年では、環境負荷低減の観点から、光エネルギーを駆動力とする光触媒の開発が盛んになされている。特に、酸化・還元反応を進行させる光レドックス触媒 (PC) は、様々な有機合成反応に利用できる有用な触媒の1つであり、これらの大半は遷移金属を基盤とした金属錯体から合成されている。光レドックス触媒の有効性を示す一例として、これまでは大量の金属試薬が必要とされてきたカルボニル化合物の還元的カップリング反応を、光レドックス触媒としてイリジウム錯体を使用することで可視光条件かつ触媒量で効率的に同様の反応が進行することが報告されている (Rueping, M. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8828) (図1)。この反応で得られるジオール化合物は、高分子合成ならびに錯体の配位子として利用できることから、触媒反応で合成できることは非常に意義深い。申請者は、希少な金属試薬の代替法として、これまでに光吸収可能な多環芳香族を光レドックス触媒としたカルボニル化合物ならびにイミン化合物の還元的カップリング反応系の構築を実現している (Sudo, A. *et al. Chem. Comm.* **2016**, *52*, 11339, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9731) (図1)。

多環芳香族化合物を基盤とした光触媒の開発は重要な研究と位置づけられているが、凝集のしやすさや溶解性の低さが触媒として利用するうえで課題となっている。申請者は使用するモノマーの種類や配合によって配列構造や溶解性などを制御することが可能な高分子に着目し、高分子と多環芳香族由来の触媒を組み合わせた高分子触媒を合成することで、上記の課題解決を実現しようと考えた。

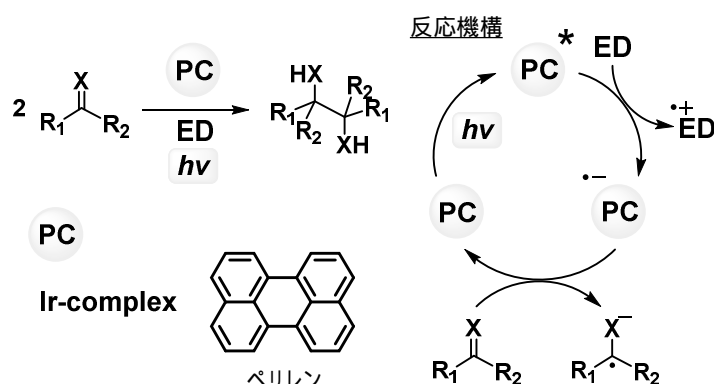


図1. 光レドックス触媒を用いた還元的カップリング反応

ビニルシクロプロパンは重合性基であるビニル基と3員環のシクロプロパンで構成された環状モノマーであり、ラジカル条件下で通常のビニルモノマーのラジカル重合挙動とは異なり、ラジカル開環重合を進行させることが知られている (Endo, T. *et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 265)。また、チオール類と反応させた場合は、ラジカル開環付加反応が効率的に進行することも明らかにされている (Endo, T. *et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2029)。環状モノマーの開環重合系は重合時に低体積収縮を示すことから、複数のビニルシクロプロパン骨格で構成されている多官能モノマーが合成され、低硬化を必要とする歯科材料などの接着分野に使用されている。一方で、ビニルシクロプロパン骨格をもつ2官能モノマーの重合についての研究例はないが、得られるポリマーは主鎖中に反応点であるビニルシクロプロパン骨格をもつことから、高分子反応によって物性や溶解性を制御できる特色を有しているため、様々な高分子材料への応用が期待できる。

これらの研究成果をもとに、本研究ではビニルシクロプロパン骨格をもつポリマーと光触媒を組み合わせた独自の可視光駆動型の光レドックス触媒の開発に従事した。

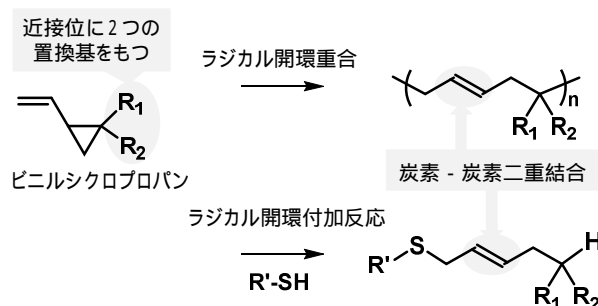


図2. ビニルシクロプロパン骨格をもつ化合物のラジカル反応

## 2. 研究の目的

本研究では、ビニルシクロプロパン構造のラジカル反応性の特性を活かした可視光駆動型高分子触媒を開発することを目的とした。本研究を遂行するにあたり、2つのサブテーマを設定し、取り組んだ。テーマ1では、主鎖中にビニルシクロプロパン骨格をもつポリマーの合成と高分子反応への応用を実施した。テーマ2では、多環芳香族を基盤とした新たな光レドックス触媒の探索に取り組んだ。テーマ1とテーマ2で得られる研究成果を組み合わせることで、目的の高分子触媒の合成を実現しようと考えた。

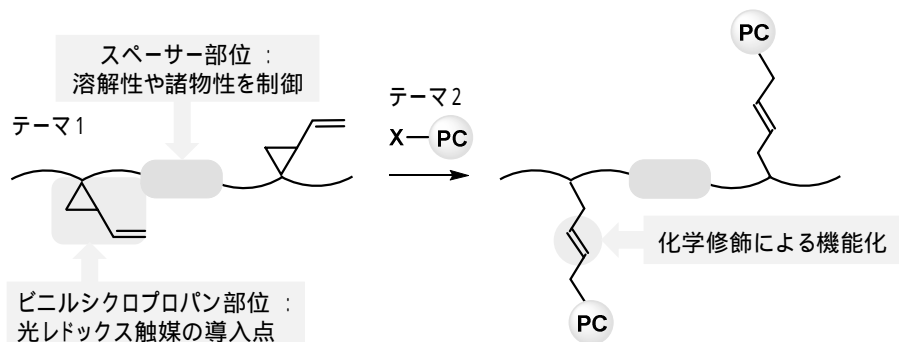


図3. 本研究の概要図

## 3. 研究の方法

テーマ1において、ビニルシクロプロパン骨格をもつ2官能シアノ化合物の還元反応による新規ジアミンの合成に取り組んだ。2官能シアノ化合物は既報 (Okamoto, S.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 1723) に従い合成し、窒素雰囲気下で  $\text{LiAlH}_4$  を用いた還元反応を行うことで、目的のジアミンを無色透明の液体として得た。次いで、得られたジアミンと種々の2官能モノマーとの重合を行うことで、高分子主鎖中にビニルシクロプロパン骨格をもつポリマー類を得た。最後に、得られたポリマー類とジチオールとのラジカル開環付加反応を通じて、主鎖中のビニルシクロプロパン部位のラジカル反応性を評価した。

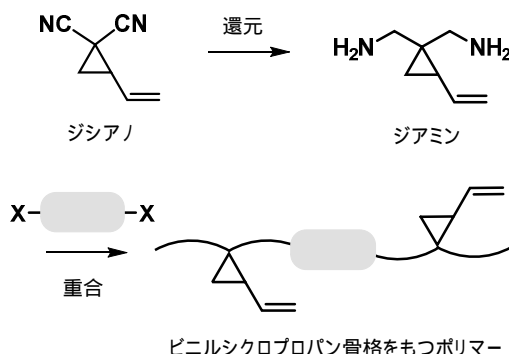


図4. ビニルシクロプロパン骨格をもつ2官能ジアミンの合成と重合

テーマ2では、申請者がこれまで取り組んできたペリレンを光レドックス触媒とした可視光駆動型の還元的カップリング反応系をもとに、多環芳香族であるピレンおよびその誘導体を新たな光レドックス触媒としたベンズアルデヒドの還元的カップリング反応を検討することで、ピレン類の光触媒活性を評価した。

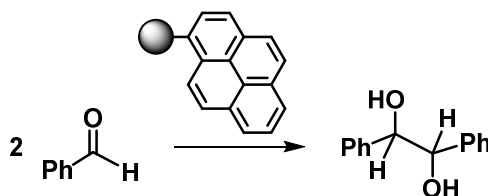


図5. ピレン類を光レドックス触媒としたベンズアルデヒドの還元的カップリング反応

#### 4. 研究成果

##### テーマ1

ビニルシクロプロパン骨格をもつ2官能シアノ化合物を出発原料として、これを還元することで新規ジアミンを合成した。このジアミンを種々の2官能モノマーと重合することで、主鎖にビニルシクロプロパン骨格をもつポリウレア（発表論文：Okamoto, S.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 1601）、ポリイミド（発表論文：Okamoto, S.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 50529）、ポリアミド（発表論文：Okamoto, S.; Sudo, A.; Endo, T. *Polym. Bull.*, **2023**, *Accepted*）の合成に成功した。さらに、得られたポリマーと多官能チオールとのラジカル開環付加反応による高分子反応をそれぞれ検討したところ、ポリウレアおよびポリイミドの高分子鎖中のビニルシクロプロパン部位が高い反応性を示すことが明らかとなった。

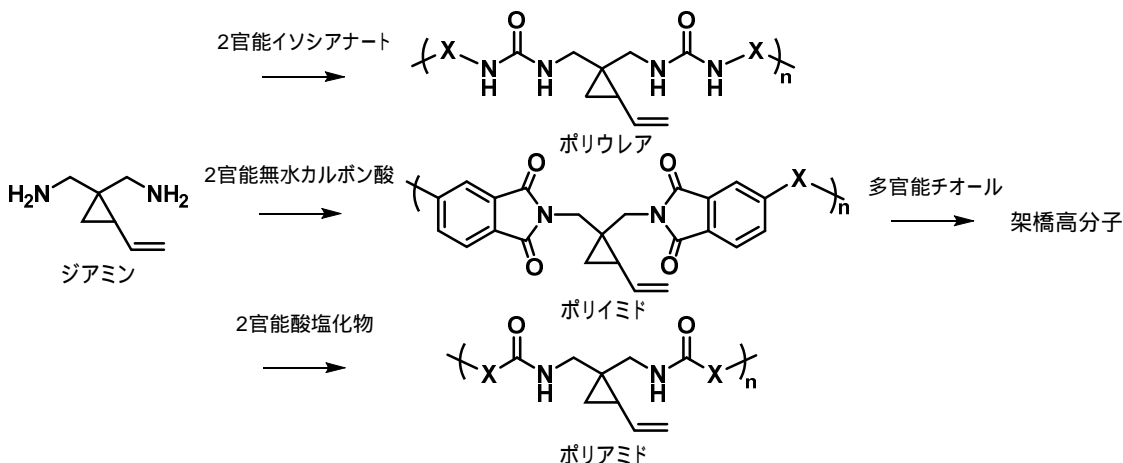


図6. 主鎖にビニルシクロプロパン骨格をもつポリマーの合成と多官能チオールとのラジカル開環付加反応による架橋高分子の合成

上述のポリイミドに関する知見をもとに、ビニルシクロプロパン骨格をもつジアミンとペリレン骨格をもつ2官能無水カルボン酸との重合によって、目的の高分子触媒を合成することに成功した。得られたポリマーは溶解性が非常に低かったことから、溶解性を改善する目的で2-エチル-1-ヘキシルチオールとのラジカル開環付加反応によるチオール付加体を合成した。これらの2つの高分子を用いたベンズアルデヒドの可視光駆動型の還元的カップリング反応を行った結果、いずれにおいても光レドックス触媒活性は確認されなかった。

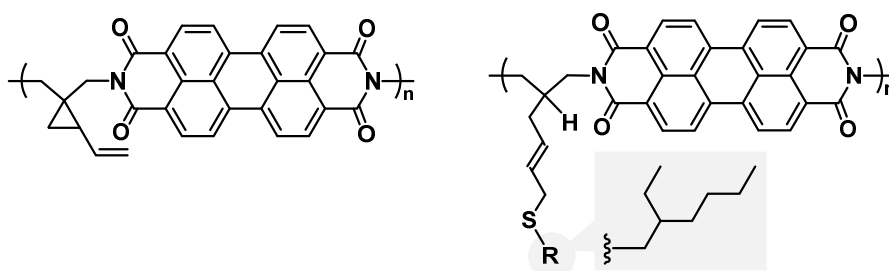


図7. ビニルシクロプロパン骨格とペリレン部位をもつポリイミドの合成とチオール誘導体

##### テーマ2

テーマ1で合成したペリレン骨格をもつポリイミド類が光レドックス触媒能を示さなかった原因としては、ポリマー同士のパッキングによる溶解性の低下が大きな要因であると考えたことから、ペリレンよりも溶解性の良い多環芳香族であるピレンを新たな光レドックス触媒として選定した。

ピレンおよび、1-ヒドロキシピレン、1-アミノピレンを光レドックス触媒としたベンズアルデヒドの還元的カップリング反応を、窒素雰囲気下、電子供与体であるジイソピルエチルアミンの存在下、アセトニトリル中、青色LED照射下で検討した。種々の条件検討の結果、ピレンおよび1-アミノピレンにおいて、この還元的カップリング反応が転化率40%程度で進行する反応条件を見出した。これまでの先行研究では、いずれもピレンは低い光レドックス触媒活性を示すことが報告されていたことから、本研究において新たにピレンも光レドックス触媒として十分に機能することを明らかにした。

さらなる高効率な触媒反応を実現する目的で、1-アミノピレンとヘプタノイルクロリドとの反応によって1-ヘキシルアミドピレンを合成し、同様の還元的カップリング反応を検討したところ、原料であるベンズアルデヒドの定量的な消費と目的化合物であるジオールが高収率で生成していることが確認された。

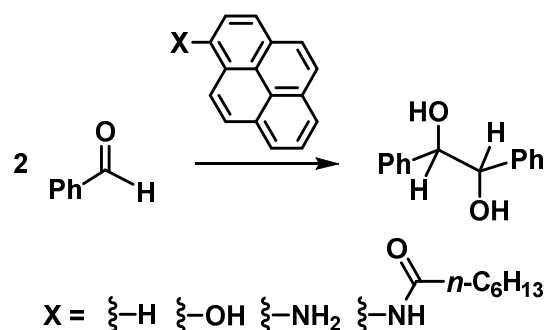


図8 . ピレン類を光レドックス触媒としたベンズアルデヒドの還元的カップリング反応

以上、本研究を通じて、高分子主鎖中にビニルシクロプロパン骨格をもつ反応性高分子の合成とピレン化合物を基盤とした新規光レドックス触媒系の構築を達成した。

ビニルシクロプロパンの研究に関しては、新規2官能モノマーを簡便に合成できる手法を確立するとともに、3種類の2官能モノマーとの重合によって、対応するポリマーを得た。さらに、得られたポリマー類とチオール類との高分子反応を検討することで、主鎖の構造の違いによって反応性が異なることを明らかにした。これらの研究成果は、ラジカル開環反応性を有する高分子に対する有用な知見となるとともに、新たな低収縮材料の開発に繋がることを期待できる。

光レドックス触媒の研究に関して、ピレン類が可視光領域で光レドックス触媒として機能することを明らかにした。さらに、アミド結合のように標的分子を引き付けるような置換基を導入することで、触媒活性が大きく向上することを見出した。ピレンは多環芳香族化合物の中でも、様々な誘導体の合成方法が確立されていることから、今後さらなる応用展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Okamoto Shusuke, Sudo Atsushi, Endo Takeshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of reactive polyureas bearing vinylcyclopropane moiety in main chain and their radical cross linking with multifunctional thiols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1601 ~ 1608
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pol.20200167	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 -

1. 著者名 Okamoto Shusuke, Sudo Atsushi, Endo Takeshi	4. 巻 138
2. 論文標題 Molecular design and synthesis of crosslinked polyimides using radical isomerization of vinylcyclopropane with thiols	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 50529 ~ 50529
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/app.50529	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 -

1. 著者名 Okamoto Shusuke, Sudo Atsushi, Endo Takeshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis of reactive polyamide bearing vinylcyclopropane moieties in the main chain and its cross-linking reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Bulletin	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00289-023-04881-8	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2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡本 衆資 遠藤 剛
2. 発表標題 主鎖にビニルシクロプロパン骨格をもつ反応性ポリウレア類の合成およびチオール類とのラジカル架橋反応
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡本 衆資 遠藤 剛
2. 発表標題 主鎖にビニルシクロプロパン骨格をもつ反応性高分子の合成とそれらのラジカル架橋によるネットワークポリマーへの展開
3. 学会等名 第70回ネットワークポリマー講演討論会
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
---------	---------