

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22219

研究課題名(和文) マルチブロック・ポリ(置換メチレン)の合成

研究課題名(英文) Synthesis of multi-block poly(substituted methylene)s

研究代表者

井原 栄治 (Ihara, Eiji)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：90243592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：ジアゾ酢酸エステルの重合により得られるポリ(置換メチレン)の末端に、定量的に官能基を導入する手法を確立した。重合溶媒として用いるTHFとポリマー成長末端との停止反応により停止末端に、そして水を連鎖移動剤として用いる重合により開始末端に、それぞれ水酸基を定量的に導入することに成功した。

マルチブロックポリ(置換メチレン)合成のための、これらの水酸基のアジド基への変換は期待通りには進行しなかったが、今後もその実現を目指した検討を継続する。これらの水酸基からのラクチドの開環重合による、ポリ(置換メチレン)とポリラクチドのブロック共重合体の合成が可能であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジアゾ酢酸エステルの重合によるポリ(置換メチレン)の合成は、炭素-炭素結合を主鎖骨格とする高分子の新しい合成法として注目されている。この重合により得られるポリマーの末端に官能基を定量的に導入する手法の開発は、新しい機能性高分子の合成のための基礎研究として極めて重要である。今回、ポリ(置換メチレン)の開始および停止末端への水酸基の定量的な導入法の開発に成功した。その水酸基のアジド基への変換は期待通りには進行しなかったが、本研究を継続して工業的にも有用な新しい機能性高分子材料を開発することにより、社会に貢献することができる。

研究成果の概要(英文)：We have established methods for quantitative incorporation of a functional group at a poly(substituted methylene) chain end. A hydroxy group was incorporated via termination with THF or H₂O-mediated chain transfer, at a terminating or initiating chain end, respectively. While the transformation of the hydroxy group to an azide group has not been achieved, we will try to realize it with more intensive optimization of the reaction conditions. Then, the chain end azide group will be utilized for the multi-block copolymer synthesis. The chain end hydroxy group was successfully used as an initiating group for ring-opening polymerization of lactide to afford a block copolymer.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：ジアゾ酢酸エステル ポリ(置換メチレン) 末端官能化 ブロック共重合体 機能性高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

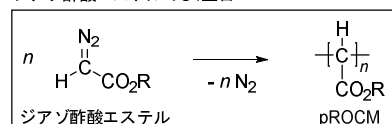
1. 研究開始当初の背景

炭素 炭素結合を主鎖骨格とする高分子は、学術的にも工業的にも極めて重要である。従来、それらの高分子は専ら炭素 炭素二重結合を有するビニルモノマーの重合(ビニル重合)によって合成されてきたが、最近、その炭素 炭素結合からなる主鎖骨格をビニル重合での2炭素ユニットとは異なり、1炭素ユニットから合成する重合法が注目されている。

そのC1重合と呼ばれる重合法に用いることのできる代表的なモノマーの一種に、ジアゾ酢酸エステルがある。このモノマーの脱窒素を伴うC1重合により、主鎖骨格を形成するすべての炭素にアルコキシカルボニル基(エステル)が結合した高分子[ポリ(アルコキシカルボニルメチレン) pROCM]が得られる(図1)。そして、そのジアゾ酢酸エステルの重合に有効な開始剤系として、研究代表者が独自に開発してきたPd錯体開始剤系と、オランダのde Bruinらにより開発されたRh錯体開始剤系の2種が存在する。Rh錯体系では数平均分子量(M_n)10万を超えるシンジオタクチックなポリマーが得られるが、溶媒に可溶性なポリマーを与える置換基の構造に制限がある。一方、我々のPd錯体系では M_n が数万程度のアタクチックなポリマーが得られるが、多様なエステル置換基を用いた場合にも溶媒に可溶性なポリマーを得ることができる。

このジアゾ酢酸エステルのC1重合により得られるpROCMの構造的な大きな特徴は、すべての主鎖炭素に結合したエステル部の置換基が、主鎖の周囲に高密度に集積することである。これによって、同じエステル置換基を有するビニルポリマー[ポリ(アルキルアクリレート) pRA]とは異なる物性や機能の発現が期待されている。

ジアゾ酢酸エステルのC1重合



アルキルアクリレートのビニル重合

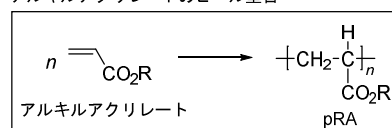


図1. C1重合とビニル重合

2. 研究の目的

我々は既に、エステル部に様々な置換基を有するジアゾ酢酸エステルの重合を行い、得られるpROCMと同じ置換基を有するpRAと比較して特徴的な物性や機能性の発現を確認してきた。しかしながら、ジアゾ酢酸エステルの重合において分子量を十分に制御することが困難なため、例えば構造の明確なブロック共重合体を合成することは難しい。

そこで本研究では、まずポリマー末端に定量的に官能基を導入する手法を開発し、その手法に基づき末端に反応性の官能基を有する分子量数千程度のpROCMの合成を行う。そして、そのオリゴマーの末端官能基の反応性を利用して、複数のオリゴマーを結合してマルチブロックポリ(置換メチレン)を合成する手法を確立することを目的とした。

既に我々が合成してきた各種の官能基を有するジアゾ酢酸エステルから、上記の手法で末端官能性オリゴマーを合成し、それらを各種組み合わせでマルチブロックポリマーを合成することにより、精密に構造が制御された、様々な機能を有する新しい機能性高分子材料の合成が実現できることが期待される。

3. 研究の方法

(1) 末端への定量的な官能基導入手法の開発

まず、これまでの研究成果として、重合停止段階での成長末端と溶媒として使用したTHFとの停止反応によるpROCM末端への水酸基の導入が可能になることを明らかにしている。この反応の効率を高めて、末端への定量的な水酸基の導入手法として確立することを試みる。そして、その導入した水酸基を他の官能基へと変換する手法の確立を目指した検討を行う。さらには、その水酸基を開始種とする他のモノマーの重合開始についても検討する。

また、既に確立している連鎖移動反応を利用したオリゴマーの開始末端へ官能基の導入法の利用を検討する。

(2) 各種の官能基を有するpROCMオリゴマーの合成

マルチブロックポリ(置換メチレン)合成への利用を念頭に、各種の官能基を有する構造の明確なpROCMオリゴマーの合成を検討する。

4. 研究成果

(1) 停止末端への定量的な水酸基導入手法の開発

既に、塩化アリルパラジウム錯体(π -allylPdCl)を開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合において、成長末端が溶媒として用いたTHFと反応して開環し、ポリマー末端に水酸基が導入される場合があることを明らかにしている。そこで、この停止反応をポリマーの停止末端への水酸基の定量的な導入法とするための条件検討

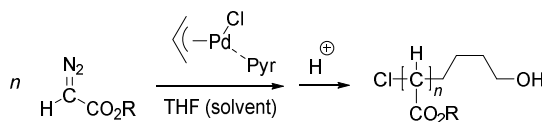


図2. THFとの停止反応による末端への定量的な水酸基の導入

を行った。その結果、 π -allylPdCl にピリジンを経配位させた錯体を開始剤として用いると、末端に定量的に開環した THF に由来する水酸基が導入されることが MALDI-TOF-MS 分析によって判明した (図 2)。

(2) 連鎖移動反応を利用した開始末端への定量的な官能基の導入と、その変換反応

我々は既に、連鎖移動剤としてのアルコールの存在下、 π -allylPdCl を開始剤としてジアゾ酢酸エステルとの重合を行うことにより、開始末端にアルコール由来の置換基を定量的に導入することができることを見出している。例えば、連鎖移動剤として 2-クロロエタノールを用いると、図 3 に示すように、開始末端に定量的に塩素-炭素部位 (Cl-CH₂) の導入が可能である。

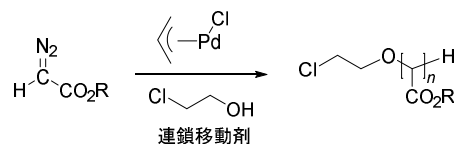
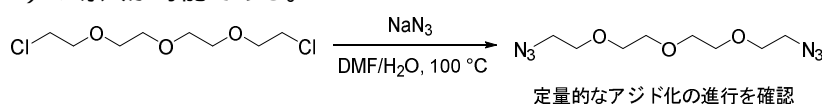
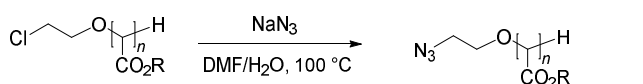


図3. 連鎖移動反応を利用した開始末端へCl-CH₂の導入

この連鎖移動反応により導入した開始末端の Cl-CH₂ 部位に対して、アジ化ナトリウムを用いた求核置換反応によるアジド基の導入を試みた。図 4 に示す Cl-CH₂ 部位を有する低分子化合物を用いたモデル反応が定量的に進行する条件を確認し、その条件下、ポリマー末端へのアジド化を試みたが、その導入効率は低く、反応条件の探索を行っても導入率の改善には至らなかった。



定量的なアジド化の進行を確認



アジド化は部分的にしか進行せず

図4. モデル化合物とpROCMオリゴマーのアジド化の試み

一方、連鎖移動剤として水を使用すれば、図 5 に示すように、開始末端に定量的に水酸基が導入されたポリマーが得られることを MALDI-TOF-MS による末端構造解析により明らかにした。

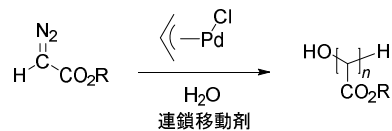
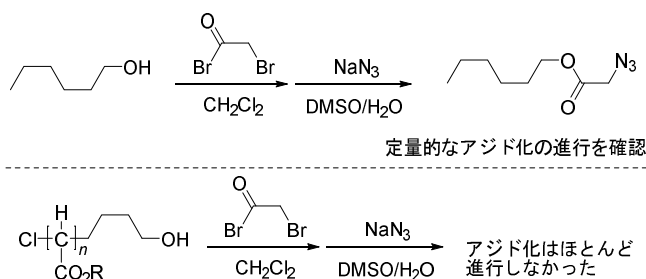


図5. 連鎖移動反応を利用した開始末端への水酸基の導入

(3) ポリマー末端水酸基の変換反応の試み

上記の(1)の手法により合成したポリマーの、停止末端に結合した THF 由来の水酸基の変換反応を試みた。その水酸基に対して、プロモアセチルブロミドとアジ化ナトリウムとの 2 段階の反応によるアジド基の導入を試みた。まずはモデル反応として、図 6 に示す 1-ヘキサノールに対する反応が定量的に進行する反応条件を確認した。その後、pROCM 末端の水酸基に対する反応を行ったが、期待した変換反応の進行は確認できなかった。現時点ではこの反応が進行しない理由は明らかではないが、反応条件の最適化により、この反応によるアジド基の導入手法の確立を目指している。



定量的なアジド化の進行を確認

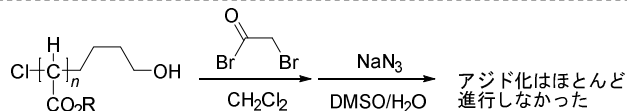


図6. モデル化合物(1-ヘキサノール)とpROCMオリゴマーのアジド化の試み

(4) ポリマー末端水酸基を開始種とするブロック共重合体合成の試み

ポリマー末端に導入した水酸基を開始種とする環状エステルのアニオン開環重合による、pROCM とポリエステルのブロック共重合体の合成を試みた。

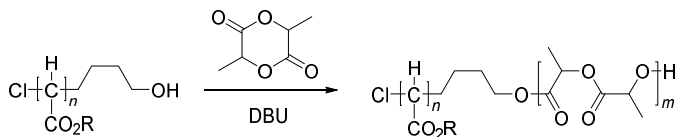


図7. pROCMの末端水酸基からのラクチドの開環重合

上記の(1)の手法により合成した末端に水酸基を有する pROCM に、塩基としての DBU の存在下、ラクチドを加えて反応させた。その結果、一部、pROCM にポリラクチドが結合したブロック共重合体の生成が確認できた。

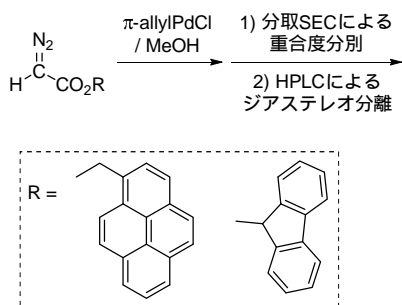
今後、このブロック共重合の効率を上げ、pROCM をベースとする各種のブロック共重合体の一般的な合成手法としての確立を目指す。

(5) 構造の明確なオリゴマー合成

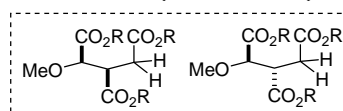
機能性の pROCM ブロックとしての利用を念頭に、光機能性基としてピレンを有するジアゾ酢酸エステルのメタノールを連鎖移動剤とするオリゴメリゼーションを行って、構造の明確なオリゴマーの合成を試みた。

大過剰のメタノールを連鎖移動剤として、ピレンをエステル置換基とするジアゾ酢酸エステルの重合を行い、重合度約 5 程度のオリゴマーを合成した。これをリサイクル分取 SEC を用いて重合度分別することによって、重合度 3, 4 のオリゴマー (トリマー、テトラマー) を単離し

た。そして、これらをシリカゲルのHPLCを用いてジアステレオ分別することにより、それぞれトリマーは2種、テトラマーは4種のジアステレオマーに分離することに成功した(図8)。これらの構造の明確なオリゴマーについて、



3量体ジアステレオマー (それぞれを単離)



4量体ジアステレオマー (それぞれを単離)

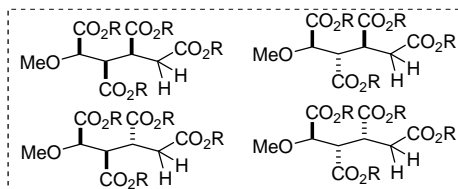


図8. pROCM 3,4量体ジアステレオマーの合成と単離

結晶構造解析による構造決定を行い、その結果とNMRスペクトルとを関連づけることによる、ポリマー主鎖の立体構造(tacticity)をNMRにより解析する手法の確立への応用を検討中である。さらに、ピレンの代わりにフルオレンをエステル置換基として用いる検討も開始した。

このようにして得られる構造の明確なオリゴマーは、その開始、停止末端への官能基の導入により、機能性マルチブロックポリ(置換メチレン)の合成へと応用することが可能である。

(6)今後の展望

本研究計画の目的は、ポリ(置換メチレン)の末端に定量的に官能基を導入し、異なるエステル置換基を有するポリマー間でのそれらの官能基間の反応により、マルチブロックポリマーを合成することである。ポリマー末端への官能基の導入に関しては、計画通りに、開始、停止末端への水酸基の定量的な導入手法を確立することに成功した。しかしながら、その水酸基を利用したアジド基の導入については、低分子を用いたモデル反応が定量的に進行する条件下においても、ポリマー末端への反応はうまく進行しなかった。同様に、連鎖移動反応を利用して開始末端に定量的に導入したClCH₂部に対しても、アジド化が進行しなかった。

上記の想定外の結果のために、アジド基とアルキンを末端に導入したポリマー間の反応によるマルチブロックポリ(置換メチレン)の合成を達成することができなかった。しかしながら、研究計画上の検討課題を明確にすることができたので、今後の研究の継続により目的を達成していく予定である。

一方で、機能性マルチブロックポリ(置換メチレン)の合成に向けて、光機能性基としてピレンを有する構造の明確なオリゴマー合成に成功した。また、末端の水酸基を開始剤として利用したラクチドの重合によるポリ(置換メチレン)ポリエステルブロック共重合体の生成も確認することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shimomoto Hiroaki, Ichihara Shohei, Hayashi Hinano, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 52
2. 論文標題 Polymerization of Alkyl Diazoacetates Initiated by Pd(Naphthoquinone)/Borate Systems: Dual Role of Naphthoquinones as Oxidant and Anionic Ligand for Generating Active Pd(II) Species	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6976 ~ 6987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00857	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 Shimomoto Hiroaki, Nakajima Moemi, Watanabe Akihiro, Murakami Hirokazu, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 11
2. 論文標題 Effects of solvents, additives, and π -allyl ligand structures on the polymerization behavior of diazoacetates initiated by π -allylPd complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1774 ~ 1784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py01654f	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 Shimomoto Hiroaki, Moriya Taka-aki, Mori Takeshi, Itoh Tomomichi, Kanehashi Shinji, Ogino Kenji, Ihara Eiji	4. 巻 5
2. 論文標題 Single-Component Polycondensation of Bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic Compounds To Afford Poly(arylene vinylene)s with an Alkoxycarbonyl Group on Each Vinylene Carbon Atom	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 4787 ~ 4797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b03408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Shimomoto Hiroaki, Hoshiki Ryo, Hiramatsu Daisuke, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 53
2. 論文標題 Pd-Initiated Polymerization of Dendron-Containing Diazoacetates to Afford Dendronized Poly(substituted methylene)s with Narrow Molecular Weight Distribution and Its Application to Synthesis of pH-Responsive Dendronized Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6369 ~ 6379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c01029	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 Shimomoto Hiroaki、Tsunematsu Shogo、Itoh Tomomichi、Ihara Eiji	4. 巻 12
2. 論文標題 Reactivity of poly(alkoxycarbonylmethylene)s under basic conditions: alkylation of main chain carbon atoms via a ketene silyl acetal-type intermediate and cleavage of the carbon-carbon main chain	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 689 - 701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY01486A	査読の有無 無
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8件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 井原栄治
2. 発表標題 炭素-炭素結合を主鎖骨格とするポリマーの新しい合成法: ジアゾ酢酸エステル _{C1} 重合
3. 学会等名 2019 年度 日本化学会中国四国支部 香川地区化学講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiji Ihara
2. 発表標題 Polycondensation of Bis(diazocarbonyl) Compounds
3. 学会等名 Japan Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下元 浩晃, 井原 栄治
2. 発表標題 Pd錯体を用いたジアゾ酢酸エステル _{C1} の立体特異性重合の試み: Pd(naphthoquinone)/borate開始剤系による重合と生成ポリ(置換メチレン)の物性調査
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井原栄治
2. 発表標題 炭素 炭素結合を主鎖骨格とするポリマーの新しい合成法：ジアゾ酢酸エステルのC1 重合
3. 学会等名 19-2高分子学会講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Eiji Ihara
2. 発表標題 Pd-initiated C1 Polymerization of Diazoacetates
3. 学会等名 The 3rd Symposium of Metal-Carbene Consortium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下元 浩晃、宮野 雄斗、松村祐美、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 ナフトキノン系配位子を有するPd錯体を用いたジアゾ酢酸エステルの重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下元 浩晃、恒松 翔吾、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 ポリ(アルコキシカルボニルメチレン)の重合後修飾：主鎖炭素のアルキル化と切断
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 緋菜乃、下元 浩晃、伊藤 大道、井原 栄治
2. 発表標題 Pd 錯体を用いたジアゾ酢酸エステルとのC1 重合： N-置換マレイミドを配位子とする新規Pd 錯体の合成と重合活性調査
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
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
研究協力者	下元 浩晃 (Shimomoto Hiroaki)		

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
---------	---------