

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05172

研究課題名(和文) 1,6-ジインの環化重合による環状ポリエンの合成および物性と利用

研究課題名(英文) Synthesis of cyclic polyenes by cycloaddition polymerization of 1,6-diynes and their properties

研究代表者

岡本 専太郎 (Okamoto, Sentaro)

神奈川大学・化学生命学部・教授

研究者番号：00201989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高いN,N-またはN,N,N-型配位子を有するニッケル錯体が、制御された方法で1,6-ジインの選択的付加環化オリゴマー化を触媒し、狭い分子量分散を有する中サイズの環状ポリエンを提供することを確立した。本法は、幅広い官能基選択性を持ち、再現性に優れている。得られた環状オリゴマーは熱的に異性化され、トランス二置換アルケンを含む位置異性環状ポリエンになる。異性化された環状ポリエンは、異性化前には観察されなかった共役構造を示す。オリゴマー化で達成される狭い分子量分散を含む本反応の反応機構を提示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

いずれも多大な興味を惹く「環状高分子」と「共役ポリエン」を合わせ持つ「環状ポリエン高分子」の合成例は、極めて少なく、さらに1,6-ジインの非環状ポリエンへの重合は、4つの形式が考えられ、その内二形式についてはメタセシス重合で合成可能であるが、本研究で明らかにしたtail-to-tail型の重合は、前例が無いものである点で、本研究は興味深い未開拓領域を切り開くものである。モノマー構造に依存しない一定の狭い分子量分散でオリゴマーが再現性よく、また、官能基選択性高く得られる点で、今後、本手法の材料化学などへの応用が期待される。

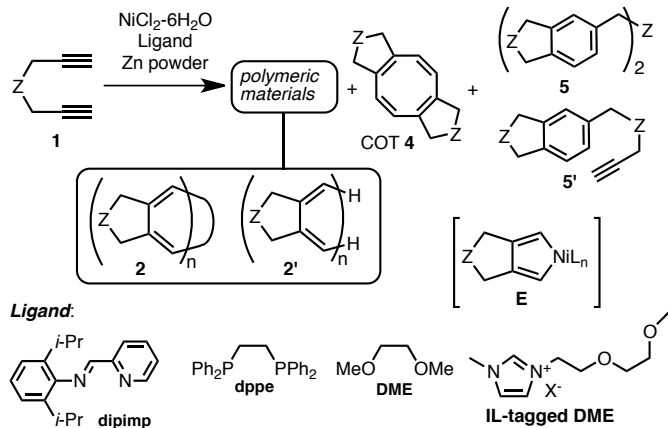
研究成果の概要(英文)：Nickel complexes having a sterically demanding N,N- or N,N,N-type ligand are demonstrated to catalyse the cycloaddition oligomerisation of 1,6-heptadiynes to produce medium-size cyclic polyenes selectively with narrow molecular dispersity and minimum side reactions. The resulting cyclic polyenes exhibit non-conjugated behaviour on NMR and UV-Vis. absorption analyses. Meanwhile, regio-isomerised cyclic polyenes including trans-disubstituted alkenes, which are generated via thermal isomerisation of the cyclic polyenes at 200 °C, exhibit conjugated behaviour. The present oligomerisation reaction has wide functional group compatibility, enabling the production of medium-size cyclic polyenes bearing various functional groups. A plausible reaction mechanism that accounts for the narrow polydispersity is proposed.

研究分野：高分子化学 有機金属化学 触媒化学

キーワード：環化付加重合 環状ポリエン ニッケル触媒 環状高分子

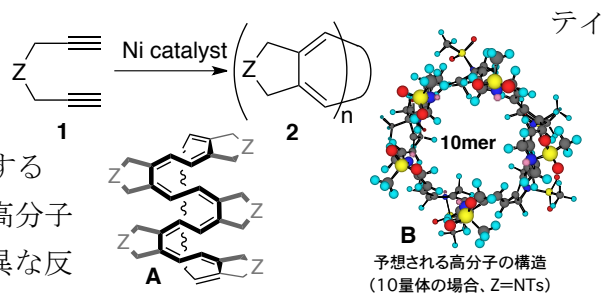
1. 研究開始当初の背景

共役系高分子の最も基礎的で基本的構造を有するポリアセチレンについて、その環状高分子は、上述の意味で極めて興味深い分子構造であると言えよう。しかし、環状ポリエン高分子の合成は、Veigeらのタングステン触媒を用いる報告例¹⁾およびMaedaらのTaCl₅/Bu₄Sn触媒を用いる報告例²⁾に限られており、また、様々な物性についての研究は未開拓の領域となっている。筆者らは、1,6-ジイン**1**のCOT**4**への変換反応を進行させるNiCl₂·6H₂O/Ligand/Zn触媒系 (Ligand: dipimp, IL-tagged DME) を開発した。³⁾ この際、**1**のNi触媒反応は、配位子と反応条件によって生成物が大きく変化することを見いだしている。リン配位子dppeでは、アルキン[2+2+2]環化付加体置換ベンゼン**5**および**5'**が生成するが、酸素および窒素配位子DMEやdipimpでは、COT**4**と高分子様化合物が生成した。生成した高分子様化合物を最近になって詳細に分析した結果、環状ポリエン**2**およびその線状高分子体**2'**の混合物であることを見いだした。しかも、**2**の分子量分散は極めて狭いものであった。これが本研究のセレンディブ的な発見によるきっかけとなった。



2. 研究の目的

末端構造を持たない環状高分子は、多くのユニークな物性を示し興味を持たれる。一方、共役系高分子は、分子軌道の縮退による特異な導電性、電荷分離、光吸収および発光性から光・電子材料として注目を集めている。以上を合わせ持つ「環状共役高分子」は、環状構造による物性変化のみならずπ-π相互作用を含む Host-Guest 化学や自己組織化にも興味を持たれる。我々は、1,6-ジイン **1** の Ni 触媒反応の検討中に、環状ポリエン **2** の副生を発見した。**2** は、狭い分子量分散で得られ、分析結果および予想反応機構から all-cis の環状ポリエン構造 **A** であると考えられる (10 量体の場合 **B**)。本研究では、(i) 前述したセレンディブ的な発見を元として環状ポリエン高分子を選択的に生成する Ni 触媒系を精査・構築し、合成手法を開発・確立すること、同時に、同種の線状 (非環状) 高分子の合成法も開発すること、(ii) この特異な反応の適用範囲および反応機構を明らかにすること、(iii) その合成法を基盤に各種の環状ポリエン高分子を合成しそれらの物性を同種の線状ポリエンと比較しながら明らかにすること、(iv) 種々の置換基の導入や複数のジインモノマーによる共重合について適用性を明らかにすることを目的とする。



3. 研究の方法

初期的な知見として、ジインの NiCl₂·6H₂O + Dipimp を触媒とする反応では、COT とともに 54% の高分子化合物が得られ、GPC 分析で二峰性を示した。これらはカラム

分離可能な黄色とオレンジ色の高分子であり、低分子量体は分子量分散が狭いことが分かっていた。これらの MALDI-TOF-MS および NMR 分析から、前者が環状、後者が線状の高分子であることが示唆された。まず最初に、(i) 生成した環状高分子の分子構造を確定し、(ii) 高選択的に分子量分散の狭い環状高分子をより選択的かつ高収率で与える触媒系を確立する。既に、配位子を検討し、収率・選択性の向上を図る。この際、触媒量などの反応条件の分子量と分子量分散への影響についても調査する。(iii) 1,6-ジインの構造を変えた基質について適用性を明らかにし、その都度、生成する高分子の構造確認や重合挙動を明らかにする。分子量や分子量分散への影響を明らかにする。これらを元に、(iv) 環状高分子を生成し、しかも狭い分子量分散が実現する反応機構を明らかにする。

環状ポリエンの物性を比較検討するために、(v) 同じ繰り返しユニットからなる線状の高分子が得られる条件を見いだす。これに対しては、初期的実験結果では、高分子量体の MALDI-TOF-MS は両末端がプロトン化された線状高分子の生成を示しており、その生成機構を考察することで達成できると考えている。(vi) 環状高分子の基礎物性 (Tg, Mp, TGA など) および光学特性 (吸発光, 屈折率など) を対応する線状高分子と比較しながら明らかにする。さらに、(vii) 複数の 1,6-ジインモノマーを基質とする共重合への適用性を明らかにする。この際、ジインモノマーの構造の違いによる反応性の変化と重合の挙動を明らかにする。

4. 研究成果

本研究によって、少量の Ni 触媒によって、1,6-ジインからおよそ 8 量体を中心とする環状ポリエンオリゴマーが選択性、収率、再現性よく得られることが明らかになった。さらに、幅広い官能基に選択性があり、様々な官能基を有する環状ポリエンオリゴマーが合成できることを明らかにした。この環状ポリエンオリゴマーのポリエン部分は all-cis 体であり、立体的に折り畳み縮退した構造を持っており、共役していないこと、さらに、熱処理によって位置及び幾何配置が異性化し、環状に広がった高分子に変化することを明らかにした。

以下に詳細を述べる。

式 1 の反応について、高分子 (オリゴマー) を選択的かつ収率よく与える反応条件を検討した (Table 1)。(Dipimp)NiCl₂に加えて、各種 Ni 錯体 A~(phen)NiCl₂を用い、反応条件を最適化し、COT とベンゼン誘導体の生成を最小限に抑えることでポリマー材料の高収率を達成することで、分散の狭い中サイズの環状ポリエンを得ることができた。表 1 に示すように、1,6-ジイン 1a を亜鉛の存在下、N,N-または N,N,N-型配位子を持つニッケル錯体と亜鉛粉末で処理した場合、高分子化合物が主生成物として COT およびベンゼン誘導体とともに得られた。すべての場合において、ポリマー生成物は、シリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって副生成物から容易に分離された。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析により、得られたポリマー材料は $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ の範囲の分子量 (M_w) 値と 1.19~1.31 の比較的狭い PDI を示すことが明らかになった。調査したニッケル錯体の中で、立体的に嵩高い配位子を持つものは、より選択的にポリマー材料を生成した (entries 1, 6, 7 および 9)。触媒および溶媒の量は、得られるポリマーの M_w および PDI に大きな影響を与えなかった。同様に、同じ量の触媒について基質の濃度を変化させた場合 (entry 1 [0.1 M] Vs. entry 11 [1.0 M]), ポリマープロファイルへの影響は観察されなかった。EtMgBr も、亜鉛粉末

の代わりに還元 (開始) 剤として適していることが判明した (entry 10)。同じ条件で繰り返し反応を行うことにより、反応系の高い再現性が実証された (entries 2~4)。

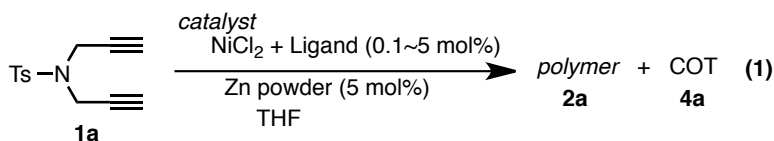


Table 1. Polymerisation of **1a** with nickel catalysts.^a

Entry	Ni catalyst (mol%)	°C/h	COT 4a	Benzene(s)	Polymer(s) 2a [M_w , PDI] ^b
1	(Dipimp)NiCl ₂ (1)	60/48		n.d. ^c	45% [M_w 3.0 × 10 ³ , PDI 1.23]
2	Complex A (1)	60/48	16%	<3%	78% [M_w 2.5 × 10 ³ , PDI 1.22]
3	As above ^d		18%	trace	70% [M_w 2.3 × 10 ³ , PDI 1.23]
4	As above ^d		22%	trace	72% [M_w 2.4 × 10 ³ , PDI 1.23]
5	Complex A (5)	60/48		n.d. ^{c,e}	35% [M_w 2.3 × 10 ³ , PDI 1.16]
6	Complex B (1)	60/48	22%	9%	52% [M_w 2.0 × 10 ³ , PDI 1.19]
7	Complex C (1)	60/65	27%	12%	56% [M_w 1.9 × 10 ³ , PDI 1.17]
8	Complex D (1)	60/48	17%	10%	69% [M_w 2.0 × 10 ³ , PDI 1.19]
9	(phen)NiCl ₂ (1)	60/48		29% ^f	55% [M_w 2.1 × 10 ³ , PDI 1.31]
10	Complex A (1) ^g	60/96		n.d. ^c	41% [M_w 1.8 × 10 ³ , PDI 1.23]
11	Complex A (0.1) ^h	60/48		n.d. ^c	35% [M_w 2.3 × 10 ³ , PDI 1.16]

^aUnless otherwise indicated, **1a** (1.0 mmol), catalyst (0.01 mmol, 1 mol%), Zn powder (5 mol%) and THF (10 mL) were used. ^bDetermined via GPC analysis (polystyrene standard). ^cNot determined. ^dRepeated to examine reproducibility. ^eA large amount of COT **4a** was produced. ^fCombined yield of **4** and benzene derivatives. ^gInstead of Zn powder, EtMgBr (8 mol%) was used as a reducing agent. ^h**1a** (5.0 mmol), catalyst (complex **A**: 3.0 mg, 0.005 mmol, 0.1 mol%), Zn powder (0.5 mol%) and THF (5 mL) were used. After 48 h, 40% of **1a** was recovered.

一般に、環状ポリマーは、対応する線状ポリマーとは異なる GPC 挙動を示す。さらに、前述したように、環状ポリマー**2a**は立体反発により、異常に剛直で縮退した構造をとっていると考えられる。したがって、NMR 分析によって正確な分子量を解明するために、ジイン **1a** と官能化ジインモノ

マー**1a'**の混合物を使用して反応を実行した (図 2)。官能化ジインモノマー**1a'**は、OSiMe₂tBu (OTBS) 部分を持つが、**1a** の反応性と同様の反応性を持つ (図 4)。実際、**1a** と **1a'** の 7:1 混合物を亜鉛粉末の存在下で錯体 **A** (1 mol%) で処理し、モノマーが完全に消費された後、COT およびベンゼン誘導体を粗混合物からクロマトグラフィーで除去して、ホモポリマー**2a**、単官能化コポリマー **2a'-OTBS** および他の多官能化コポリマーを含むポリマーの混合物 (合計収率 64%) を得た。得られたポリマー生成物混合物を THF 中の *n*-Bu₄NF で処理することにより脱シリル化し、その後、極性の違いに基づいてシリカゲルクロマトグラフィーによって混合物を分離し、ホモポリマー**2a** (収率 14%)、単官能化コポリマー**2a'-OH** (単離収率 17%) および多官能性コポリマーの生成 (収率 17%) を単離した。

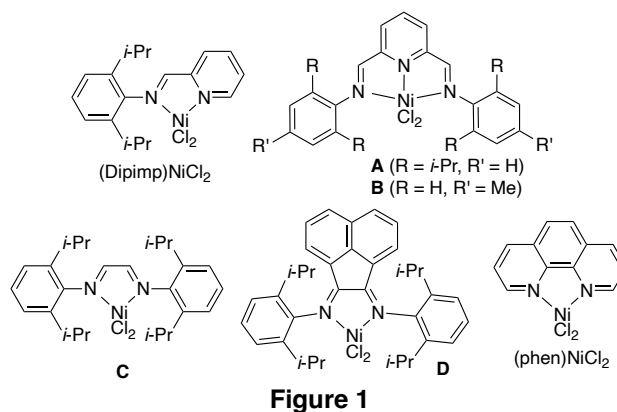


Figure 1

^1H NMR スペクトルでは、アルコール性ベンジル型メチレン CH_2O 基とベンジル型メチル CH_3 基のピークが別々に観察された。これらのピークの積分値より、 M_n (NMR)は 1.98×10^3

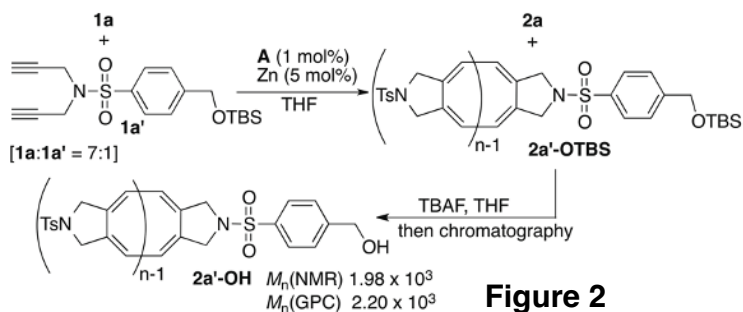


Figure 2

[263.1 ($1a'$) + 6.79 \times 247.1 ($1a$)] と算出された。即ち、ポリマー $2a$ および $2a'$ -OH は、平均 7.6 モノマー単位 (7.6 マー) で構成されていた。これらの結果は、本方法が小さい PDI を有する中程度の大きさの環状ポリエン、すなわちポリマーではなくオリゴマーを生成したことを実証している。

図 3 はオリゴマー化の基質範囲を示している。さまざまな 1,6-ジエン 1 を比較的小さい PDI で合成的に有用な収率で対応するポリエン 2 に重合させることができた。各生成物の MALDI-TOF-MS スペクトルにより、すべてのオリゴマー生成物が環状構造を持っていることが明らかになった。窒素結合ジエン $1a \sim 1d$ に加えて、炭素結合ジエン $1e \sim 1g$ も良好な基質であること、スルホンアミド($1a$)、アミド($1b$, $1e$)、エステル($1c$, $1f$)、アミン($1c$)、ウレタン($1d$)、シリルエーテル($1a'$)などの多様な官能基が反応系に適合することを明らかにした。

以上述べたように、本研究では、我々は、嵩高い N,N -または N,N,N -型配位子を有するニッケル錯体が、制御された方法で 1,6-ジエンの選択的付加環化オリゴマー化を触媒し、狭い分子量分散を有する中サイズの環状ポリエンを提供することを確立した。本法は、幅広い官能基選択性を持ち、再現性に優れている。得られた環状オリゴマーは熱的に異性化され、トランス二置換アルケンを含む位置異性環状ポリエンになる。異性化された環状ポリエンは、異性化前には観察されなかった共役構造を示す。オリゴマー化で達成される狭い不純物分散は、環拡大の中間ニッケルサイクルの柔軟性の増加によるものと考えられ、一定サイズに到達時にニッケル原子に結合した sp^2 炭素上の分子軌道の十分な重なりが担保され、高速な還元的脱離を促進する。

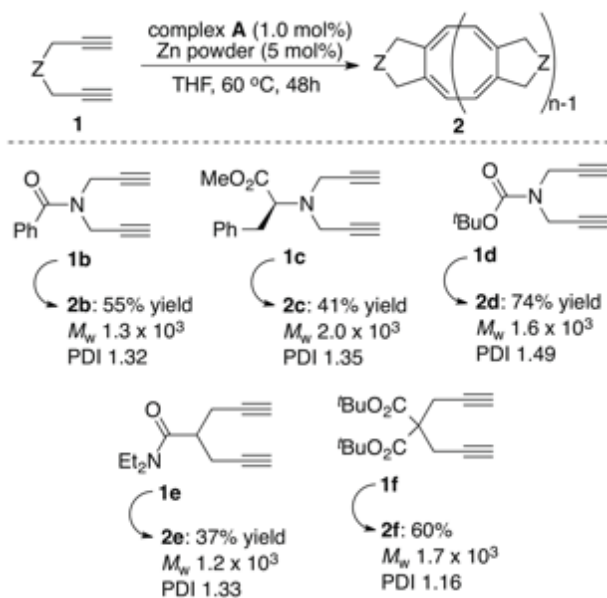


Figure 3

<引用文献> (1) C. D. Roland, R. H. Li, K. A. Abboud, K. B. Wagener, A. S. Veige, *Nat. Chem.*, **2016**, *8*, 791–796. (2) S. Sueyoshi, T. Taniguchi, S. Tanaka, H. Asakawa, T. Nishiyama, K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 16136–16146. (3) A. Goswami, T. Ito, N. Saino, K. Kase, C. Matsuno, S. Okamoto, *Chem. Commun.*, **2009**, 439–441.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Yuhsaku Okabe, Takeshi Yamada, Sentaro Okamoto	4. 巻 13
2. 論文標題 Nickel-catalysed cycloaddition oligomerisation of 1,6-diyne to medium-size cyclic polyenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 6127-6133
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2py01033j	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 Yu-ki Sugiyama, Masaki Amo, Kouta Ibe, Sentaro Okamoto	4. 巻 365
2. 論文標題 Synthesis of 2-Aminopyridines via Cobalt-Catalyzed Cycloaddition of Dienes with N-Substituted and N-Unsubstituted Cyanamides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Synthesis & Catalysis	6. 最初と最後の頁 3897-3901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adsc.202300818	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Y. Okabe, T. Yamada, S. Okamoto
2. 発表標題 1,6-ジインのNi触媒環化付加重合
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
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
---------	---------