

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05174

研究課題名(和文) 可視光により駆動される重付加反応を利用した高耐熱性高分子の開発

研究課題名(英文) Development of Heat-Resistant Polymers Based on Visible-Light-Driven Polyaddition

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族炭化水素の一種であるペリレンを光レドックス触媒として用いることで、可視光照射によって進行するジイミン類の還元的カップリング重合を開発した。得られたポリアミン類は、比較的高いガラス転位温度を示した。さらに、ポリアミン類が繰り返し単位中に1,2-ジアミン構造をもつことに着目し、その環化反応にもとづく化学修飾を行うことで、ガラス転移温度がより高いポリマーを合成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

得られた研究成果は、これまで報告例のない「光レドックス触媒を用いた可視光駆動型反応の高分子合成への利用」特に「可視光照射下で進行する逐次重合系の開発」という学術的な意義をもつ。また、高価な金属触媒や、高活性で危険性を伴う試薬を必要とせず、反応を駆動するエネルギーとして可視光を使用できることから、「環境調和型の有用物質製造製造(本研究の場合には高耐熱性高分子の製造)」という社会的意義をもつ。

研究成果の概要(英文)：Using perylene, an aromatic hydrocarbon, as a photoredox catalyst, reductive coupling polymerization of diimines that proceeds under visible light irradiation has been developed. The resulting polyamines showed relatively high glass transition temperatures. Furthermore, based on the structural feature of polyamines having a 1,2-diamine structure in the repeating unit, chemical modification using cyclization reactions of the 1,2-diamine structure was conducted to synthesize polymers with higher glass transition temperatures.

研究分野：高分子化学

キーワード：可視光 光レドックス触媒 還元的カップリング ジイミン 重付加 高耐熱性高分子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

有機合成化学の分野において、可視光照射によって励起可能な分子を光レドックス触媒として用いる「可視光駆動型の反応」の開発が活発に行われている(Huang, X.; Meggers, E. *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 833-847)。可視光駆動型反応は、有機合成における高反応性試薬の使用回避や、太陽光エネルギーの有効利用にもつながることから、持続可能社会における低環境負荷型の有用物質の生産方法として着目されている。

イミン類の還元的カップリングは、炭素-炭素結合生成反応として重要な位置づけにあり、かつ高分子合成のためのモノマーや各種金属錯体の配位子として有用な 1,2-ジアミン類を与える反応である。従来、イミン類の還元的カップリングには、還元剤としてヨウ化サマリウム(II)などの低原子価金属試薬を化学量論量用いることが必要であったが、近年では光レドックス触媒を用いた反応が開発されている。Nakajima らは、イリジウム錯体を光レドックス触媒として用いた系を報告している (Nakajima, M. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8828-8832)。さらに、我々は多環芳香族の一種であるペリレンを光レドックス触媒として用いる反応系の開発に成功している (Okamoto, S.; Ariki, R.; Tsujioka, H.; Sudo, A. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 9731-9736) (図 1)。この反応系は低原子価金属や金属錯体を必要とせず、しかも高効率で 2 分子のイミンをカップリングさせることができることから、新たな高分子合成の基本反応としての活用が期待されていた。

一方、光レドックス触媒を用いた高分子合成に関しては、ビニルモノマーのラジカル重合やエポキシドのカチオン重合、すなわち「付加重合系」に限定されており、「逐次重合系」への利用による高性能高分子の開発については報告例が無かった。

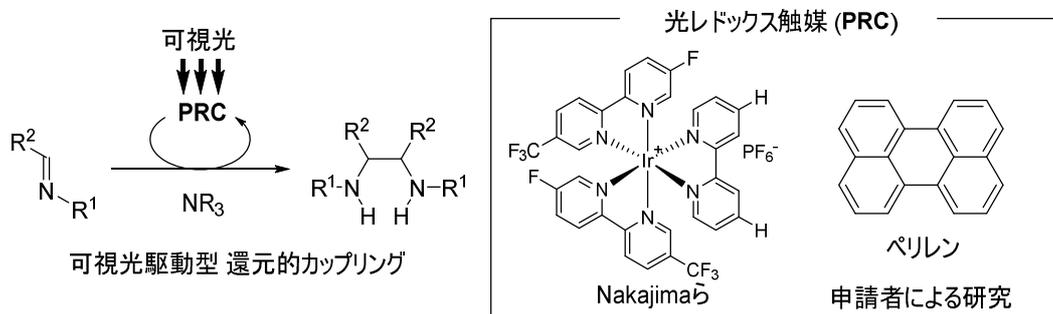


図 1. 本研究の基盤となったイミン類の可視光駆動型還元的カップリング

### 2. 研究の目的

本研究では、可視光を駆動力とする還元的な逐次重合系を第一の目的とした。上述のように、イミンの還元的カップリングは 1,2-ジアミンを合成するうえで有用な反応であり、この反応をジイミンの還元的カップリングに適用することで、新たな逐次重合系の開発が可能になると考えた(図 2)。加えて、ジイミンの還元的カップリングに基づく逐次重合を基盤とすることで、耐熱性に優れた高分子を合成することを第二の目的とした。このとき、ジイミンの還元的カップリングによって得られる高分子が、繰り返し単位中に 1,2-ジアミン構造をもつことに着目し、その環化反応による高分子主鎖構造の変換を利用したいと考えた。

これらの目的を達成することで、単に可視光を利用することに主眼を置くのではなく、可視光利用にもとづく高性能高分子材料の開発を実現することを目指した。

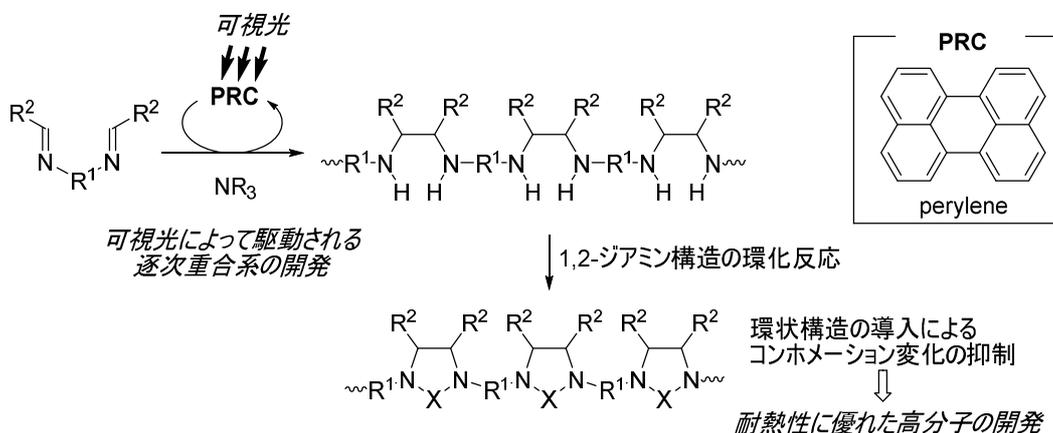


図 2. 本研究の概要

### 3. 研究の方法

本研究では3つのサブテーマを設定し、円滑に研究が進捗するよう配慮した(図3)。

まず、サブテーマ ①では、ジイミンの還元的カップリングによる高分子合成手法の確立を目指した。モノマーとして用いたジイミン類は、種々の芳香族アルデヒド類とジアミン類の脱水縮合によって合成した。得られたジイミン類に対して、光レドックス触媒としてペリレン、電子供与体として第三アミン類を添加し、室温で可視光を照射することで重合反応を実施した。また、サブテーマ ②では、熱重量分析や示差走査熱量測定によって、得られた高分子の耐熱性を評価した。

サブテーマ ③では、サブテーマ1で得られた高分子、すなわち繰り返し単位中に1,2-ジアミン構造をもつポリアミン、の高分子反応を検討した。1,2-ジアミン構造を5員環ウレアへと誘導することで、コンホメーション変化の自由度を低下させ、高分子のガラス転位温度の向上を図った。



図3. 研究期間における各サブテーマ実施の概要

### 4. 研究成果

#### (1) ジイミン類の還元的カップリング

ジイミン 1 の還元的カップリングによって、対応するポリアミン 2 を合成した(図4)。

まず、ジイミン 1a の還元的カップリングを実施したところ、対応するポリアミン 2a が得られた。その数平均分子量 ( $M_n$ ) は 8300、分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 2.5 であった。

次に、ベンゼン環のパラ位にメトキシ基をもつジイミン 1b の重合を試みたところ、還元的カップリングがほとんど進行しなかった。これは、メトキシ基の電子供与性のためにイミノ基の電子受容性が低下し、ペリレンのラジカルアニオンからの一電子供与が起こりにくかったためであると考えた。

続いて、パラ位がフッ素で置換されたベンゼン環をもつジイミン 1c の重合を実施したところ、反応は円滑に進行し、対応するポリアミン 2c が得られた。その  $M_n$  は 16000、分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 3.4 であった。この場合の重合の効率、ジイミン 1a をモノマーとして用いた場合よりも明らかに高く、フッ素原子の電子求引性のためにイミノ基の電子受容性が向上し、一電子移動がより効率よく進行したことが示唆された。

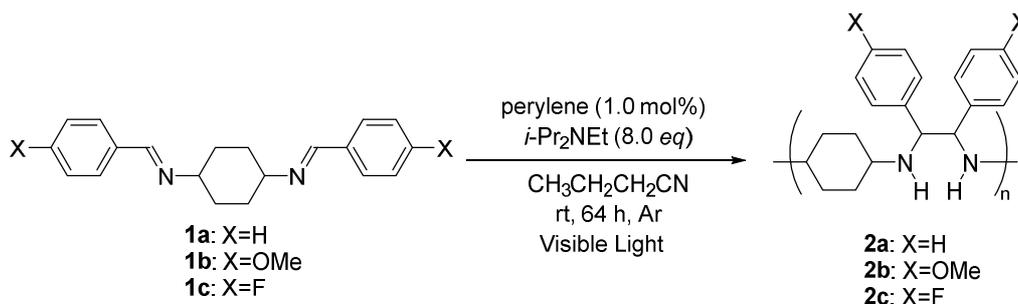


図4. ジイミン類の可視光駆動型還元的カップリングによるポリアミン類の合成

得られたポリアミン 1a および 1c の示差走査熱量測定を行った。その結果、これらのポリアミンは非晶性の高分子であり、ガラス転移温度はそれぞれ 128 °C および 158 °C であった。このように、ジイミン類の還元的カップリングによって得られたポリアミン類の  $T_g$  は比較的高く、繰り返し単位中の 1,2-ジアミン部位における結合の回転がかさ高い芳香環の隣接によって抑制されていること、加えてシクロヘキサン環の導入によってコンホメーション変化が抑制されていることなどが示唆された。

#### (2) ポリアミン類の化学修飾

上述のように、ジイミン類の可視光駆動型還元的カップリングによって対応するポリアミン類が得られ、しかもそれらの  $T_g$  が比較的高いことが明らかになった。そこで、得られたポリアミン類の簡便な化学修飾により、より  $T_g$  の高い高分子への変換を目指した。

化学修飾の方法としては、アミノ基のアルキル化やアシル化(アミド化・ウレア化)などが考えられるが、ここでは高分子主鎖の剛直性向上を念頭におき、1,2-ジアミン構造を環状構造へと誘導できる反応を利用した。1つはアルデヒドとの縮合によるアミナル化(図5)、もう1つはトリホスゲンとの反応による環状ウレア化である(図6)。

ポリアミン 2a は、*dl* 体と *meso* 体の繰り返し単位をおよそ 60:40 の割合でもつ。ここにベンズアルデヒドを加えたところ、*dl* 体の繰り返し単位の 15% が環状アミナルへと変換された。なお、*meso* 体は全く反応しないことが明らかになった。ポリアミン 2a の  $T_g$  は 128 °C であったが、ポリマー 3 の  $T_g$  は 148 °C であった。この  $T_g$  の向上は、コンホメーション変化が抑制された環状アミナル構造の導入によるものと考えられる。アミナル化の効率向上により、 $T_g$  のさらなる向上が期待できる。

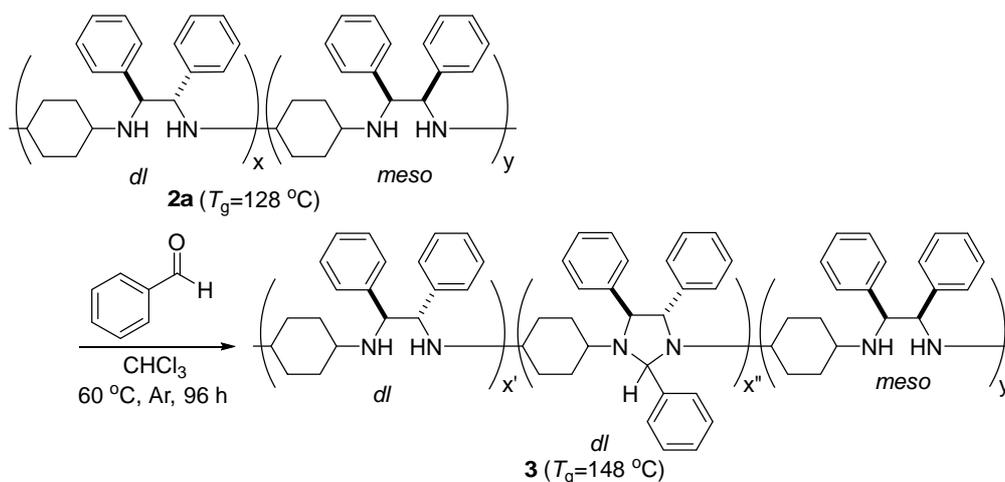


図 5 . アミナル化を用いた環状構造の導入

次いで、トリホスゲンとの反応による環状ウレア骨格の導入を検討した (図 6)。反応は円滑に進行し、繰り返し単位の立体構造に関わらずほぼ全ての 1,2-ジアミン構造が反応した。剛直な 5 員環ウレア骨格が導入されることで、ポリマー 4 の  $T_g$  は 200 °C となった。

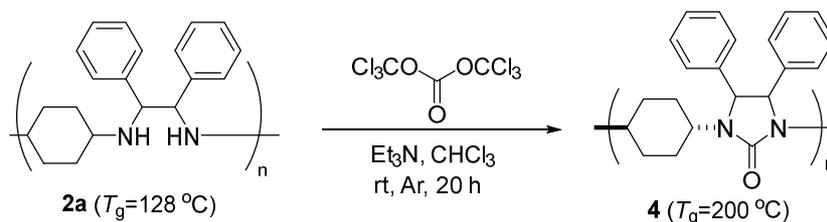


図 6 . 環状ウレア化を用いた環状構造の導入

以上、本研究を通じて、可視光照射によって進行するジイミン類の還元的カップリング重合を開発することができた。さらに、得られたポリアミン類が、その繰り返し単位中に 1,2-ジアミン構造をもつことに着目し、その環化反応にもとづく化学修飾を行うことでガラス転移点の高いポリマーを合成することに成功した。

これらの研究成果は、「光レドックス触媒を用いた可視光駆動型反応の高分子合成への利用、特に逐次重合系への展開」という学術的な意義に加え、高価な金属触媒や高活性試薬を必要とせず、「可視光照射を用いた温和な条件での高耐熱性高分子材料の製造」という環境調和型の有用物質製造への将来展望を有する。モノマーとして用いるジイミン類は、種々のアルデヒド類とジアミン類から合成可能であるため、構造選択の自由度が高く、今後さらに耐熱性に優れた高分子材料の開発が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Atsushi Sudo, Hideya Tanaka, Masaki Yoneda, Shunta Ayabe
2. 発表標題 Reductive Coupling Polymerization of Dialdehydes and Diimines Driven by Visible Light Irradiation
3. 学会等名 Advanced Polymers via Macromolecular Engineering 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 綾部 俊太・田中 秀弥・須藤 篤
2. 発表標題 イミン類の可視光駆動型カップリングを用いたポリアミン類の合成と架橋反応
3. 学会等名 第71回ネットワークポリマー講演討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤 篤・大谷 一馬・山田 彩佳・田中 秀弥
2. 発表標題 可視光駆動型還元的カップリングにもとづくネットワークポリマーの合成
3. 学会等名 第70回 高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須藤 篤・岡本 衆資・田中 秀弥・伊藤 大将・綾部 俊太・米田 真希
2. 発表標題 可視光により駆動される還元的カップリングにもとづくネットワークポリマーの合成
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
---------	---------