

令和 6 年 4 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19030

研究課題名（和文）重合と鎖切断による多環芳香族化合物の革新的合成

研究課題名（英文）Novel Synthesis of Polycyclic Aromatic Compounds by Polymerization and Chain Scission

研究代表者

新谷 亮（Shintani, Ryo）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：50372561

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）：近年、拡張電子系に基づく機能性有機材料の開発・利用が盛んに行われているが、アクセス可能な分子骨格には大きな制限がある。本研究では、新たな縮環型多環芳香族化合物の合成法として、鎖状分子の重合反応による多環芳香族ユニットをもつポリマーの形成とそれに続く鎖切断からなる新たなプロセスの開発を目指した。その結果、縫合重合とそれに続くアルケンの異性化による四環性の縮環型芳香環を繰返し単位にもつポリ(アリーレンビニレン)の合成法を確立した。また、得られたポリマーの鎖切断についても様々な条件検討を行い、低分子量体の発生まで確認することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、別々の研究分野として捉えられがちな低分子有機化合物の合成と有機高分子合成の垣根を取り除き、従来の合成法ではアクセス困難な低分子化合物の精密合成において、ポリマーを経由する「重合反応+鎖切断」というアプローチを新しい有効な選択肢として示し、方法論として確立することを目標とした。今回の研究期間では一定程度の進捗であったが、その成果は将来的な新しい方法論としての展開につながるものであり、学術的な意義は非常に大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Development and utilization of functional organic materials based on extended  $\pi$ -electron systems have been actively explored in recent years, but accessible molecular structures are highly limited. In this research project, we aimed to develop a new process involving the synthesis of polymers possessing polycyclic aromatic units by polymerization of linear molecules followed by cleavage of the chain. As a result, we established a synthetic method of poly(arylenevinylene)s having fused tetracyclic aromatic repeating units by stitching polymerization and subsequent alkene isomerization. In addition, various conditions were investigated for the chain scission of the obtained polymers, and the generation of low molecular weight products were confirmed.

研究分野：有機合成化学

キーワード：多環芳香族化合物 重合反応 縫合重合

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、拡張電子系に基づく機能性有機材料の開発・利用が盛んに行われており、基盤となる新たな母骨格をもつ共役有機分子を設計し、効率的に合成・提供することはますます重要な課題となっている。なかでも、多環(ヘテロ)芳香族化合物は、その中心的な役割を担っているが、逐次的な縮環構造の構築によって骨格を形成する従来の合成法では、効率面での問題があるばかりでなく、アクセス可能な分子骨格にも大きな制限がある。

このような単分散の(低分子)有機化合物の合成と分散のある有機高分子の合成は、それぞれ別の研究分野として位置づけられることが多い。高分子合成の中でも、連鎖重合による合成においては、得られる繰返し単位がモノマーの構造から大きく変化するものがあり、また、重合反応という連続的に素過程を繰返すプロセスであるからこそ容易に構築可能な単位構造も多く存在し、同様の骨格を直接単分散の低分子化合物として合成することが難しい場合もある。このことは見方を変えると、入手容易な低分子化合物を一旦重合することにより、その方法以外では合成が困難な繰返し構造をもつポリマーへと導き、その後、生じた繰返し単位を低分子として切り出すことができれば、従来法では実現困難な新しい低分子化合物の精密合成法になり得ると考えられる。しかしながら、このようなアプローチによる単分散の(低分子)有機化合物の合成を指向した取り組みはこれまでになされてこなかった。

### 2. 研究の目的

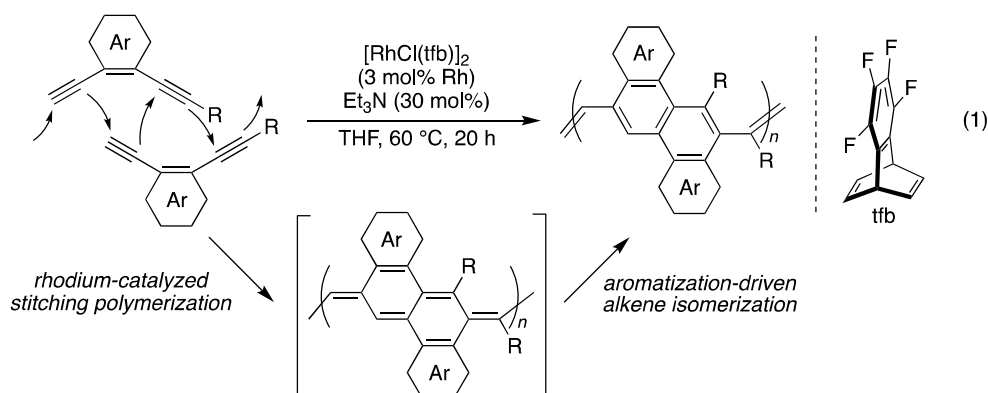
上記のような背景のもと、本研究では、新たな縮環型多環(ヘテロ)芳香族化合物の合成法として、鎖状分子の重合反応による多環(ヘテロ)芳香族ユニットをもつポリマーの形成とそれに続く鎖切断反応(解重合)からなるプロセスの開発を目指した。これにより、容易に調製できる鎖状分子から、従来法ではアクセスすることが難しい様々な新規多環(ヘテロ)芳香族化合物を簡単に合成することが可能になると考えられる。また、本研究を通じて、従来の合成法ではアクセス困難な低分子化合物の精密合成において、「重合反応+鎖切断」というアプローチを新たな選択肢として提示し、方法論として確立することも目的とした。

### 3. 研究の方法

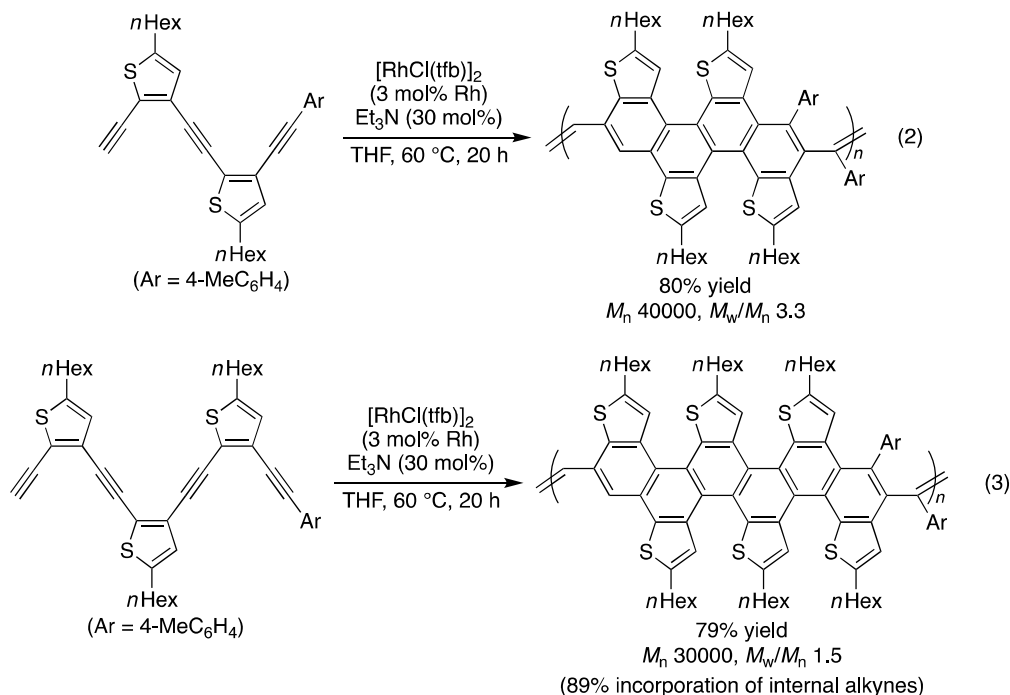
本研究の方法としてはまず、アルキン部位をもつ合成容易な鎖状分子から、従来法では合成困難な多環(ヘテロ)芳香族ユニットをもつ共役ポリマーの合成法を開発に取り組む。具体的には、コンセプトの実証として、1,2-ジアルキニル(ヘテロ)アレーンをモノマーとした縫合重合およびそれに続くアルケンの異性化による四環性の縮環型(ヘテロ)芳香環を繰返し単位にもつポリ(アリーレンピニレン)の合成から検討を行う。また、この「重合反応+異性化反応」の開発後、合成可能な多環芳香族ユニットの拡充に向けて研究を進める。さらに、得られたポリマー鎖のピニレン部位を選択的に切断することで、対応する多環芳香族化合物への変換を行う。切断方法としては、例えば、ルテニウム触媒と酸化剤を用いる反応や、オゾン分解反応など酸化的切断反応の利用を中心に検討する。これらの検討を通じて本研究の目的を達成する。

### 4. 研究成果

本研究開始までに我々は、鎖状の非共役モノマーから縮環型共役構造をもつポリマーの新規合成法として、複数のアルキン部位をもつモノマーを縫い合わせるように結合形成をしながら重合させる、ロジウム触媒を用いた縫合重合を開発してきた。本研究ではまず、これまでに得てきた知見をもとに、1,2-ジアルキニル(ヘテロ)アレーンをモノマーとした縫合重合およびそれに続くアルケンの異性化による四環性の縮環型(ヘテロ)芳香環を繰返し単位にもつポリ(アリーレンピニレン)の合成から検討を行った。その結果、Rh/tfb 錯体を触媒として用いることにより、末端アルキン部位と内部アルキン部位をもつ様々なジインモノマーの縫合重合が効率よく進行することを見出すとともに、重合条件下において続くアルケンの異性化まで進行し、対応するポリ(アリーレンピニレン)が一挙に得られることも明らかにした(式1)。

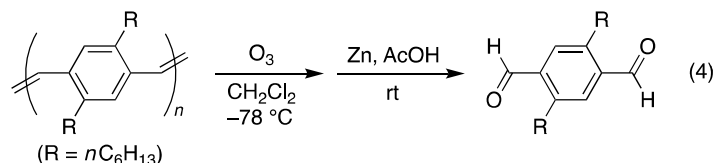


また、アレーン部位 2 つによってアルキン部位 3 つを連結したトリインモノマーやアレーン部位 3 つによってアルキン部位 4 つを連結したテトラインモノマーについても本重合反応が適用できることがわかり、続くアルケンの異性化を経て、対応する複雑な縮環型(ヘテロ)芳香環を繰返し単位にもつポリマーの合成にも成功した(式 2, 3)。これらの繰返し構造は従来の有機合成法ではアクセスすることが非常に困難であり、骨格構築における本手法の優位性を示す結果と言える。



本研究では最終的にポリマーの鎖切断を目指しているが、得られたポリマーの光学特性についても評価を行い、繰返し単位の共役系が伸長するのに伴い、紫外可視吸収スペクトルにおける極大吸収波長が長波長シフトすることが確認された。また、これらのポリマーはいずれも蛍光発光性を示し、発光波長についても、繰返し単位の共役系が伸長するほど長波長にシフトすることがわかった。

以上の重合反応の開発を踏まえ、得られた共役ポリマーであるポリ(アリーレンビニレン)の鎖切断による新たな縮環型多環(ヘテロ)芳香族化合物の合成検討を行った。とくに、ビニレン部位の酸化反応を用いた切断を中心に取り組み、オゾン分解をはじめ様々な酸化条件を検討した。まず、モデルポリマーとして、既報によって合成可能な比較的単純な繰返し単位をもつポリ(フェニレンビニレン)誘導体を用いて検討を行った結果、オゾン分解によって対応するテレフタルアルデヒド誘導体が低収率ながら得られることを見出した(式 4)。この知見をもとに、今回新たに合成したポリ(アリーレンビニレン)について酸化分解を行った。分解後の化合物の構造決定およびその収率の向上についてはさらなる検討が必要であるが、低分子量体の生成については確認することができた。



以上のように本研究では、新たな縮環型多環(ヘテロ)芳香族化合物の合成アプローチとして、鎖状分子の重合反応による多環(ヘテロ)芳香族ユニットをもつポリマーの形成に取り組み、ロジウム触媒を用いた 1,2-ジアルキニルアレーン類の縫合重合とそれに続くアルケンの異性化によって実現できることを見出した。また、得られたポリマーの酸化的な鎖切断反応についても検討を行い、低分子量体の観測に至った。今後のさらなる研究によって、解重合条件を確立することで、従来の合成法ではアクセス困難な低分子化合物の精密合成において、「重合反応 + 鎖切断」というアプローチが新たな選択肢となることが期待される。

## 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 1件）

1. 著者名 Togawa, S.; Shintani, R.	4. 巻 144
2. 論文標題 Synthesis of Poly(arylenevinylene)s by Rhodium-Catalyzed Stitching Polymerization/Alkene Isomerization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 18545-18551
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.2c07835	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12件（うち招待講演 5件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 新谷 亮
2. 発表標題 縫合反応/縫合重合: 新規架橋型分子の効率合成法
3. 学会等名 先端有機化学講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱田祐介、外川蒼野、新谷 亮
2. 発表標題 ラジカル縫合重合による新規環状ポリマーの合成
3. 学会等名 第55回有機金属若手の会夏の学校
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 新谷 亮
2. 発表標題 縫合反応による新規 共役分子の合成と単分子有機素子としての利用
3. 学会等名 第162回フロンティア材料研究所学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浜田祐介、外川蒼野、新谷 亮
2. 発表標題 ラジカル縫合重合の開発による架橋型ポリケトンの合成
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 新谷 亮
2. 発表標題 拡張 共役分子の迅速合成を可能にするロジウム触媒を用いた縫合反応の開発
3. 学会等名 有機合成化学協会2022年度企業冠賞受賞講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryo Shintani
2. 発表標題 Synthesis of New Bridged Polymers by the Stitching Polymerization
3. 学会等名 3rd Japanese-Spanish Symposium on Organic Synthesis（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浜田祐介、外川蒼野、新谷 亮
2. 発表標題 ラジカル縫合重合の開発による新規架橋型ポリマーの合成
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 守田壮輝、新谷 亮
2. 発表標題 ロジウム触媒を用いた縫合反応と続く遠隔位での脱水反応による新規縮環オリゴシロールの合成
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 外川蒼野、新谷 亮
2. 発表標題 アルケンの異性化を伴う縫合重合による新規ポリ(アリーレンピニレン)の合成
3. 学会等名 第54回有機金属若手の会夏の学校
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新谷 亮
2. 発表標題 縫合重合による新規架橋型ポリマーの合成
3. 学会等名 第71回高分子討論会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 外川蒼野、新谷 亮
2. 発表標題 縫合重合を用いたポリ(アリーレンピニレン)の合成
3. 学会等名 第51回複素環化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Shintani
2. 発表標題 Rhodium-Catalyzed Stitching Polymerization for the Synthesis of New $\pi$ -Conjugated Polymers
3. 学会等名 The 22nd Tateshina Conference on Organic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------