

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288060

研究課題名(和文)カルボニル基が3つ以上連続した構造の特性を利用した新規機能性高分子の創製と応用

研究課題名(英文) Synthesis and Application of New Functional Polymers Utilizing the Structural Feature of Vicinal Tri- and Tetracarbonyl Compound

研究代表者

遠藤 剛 (ENDO, Takeshi)

近畿大学・分子工学研究所・教授

研究者番号：40016738

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,600,000円

研究成果の概要(和文)：隣接するトリ・テトラカルボニル化合物が水およびアルコール類と可逆的に付加-脱離反応を起こすことを利用して、これらを架橋剤として用いることで水酸基含有のポリマーであるエチレングリコールやポリビニルアルコール等の多価アルコールのネットワークポリマーを構築できた。さらに、ネットワーク化により得られたゲルに水を加えると解架橋が進行し、原料のポリマーを収率よく回収することができた。

研究成果の概要(英文)：By utilizing the fact that the vicinal tri- and tetracarbonyl compound undergo reversible addition over elimination reaction with water and alcohols, networked polymers of series of hydroxy group-containing polymer are constructed by the use of tri- and tetra carbonyl compound as cross-linking agent. Furthermore, the de-crosslinking of obtained networked polymer proceeds with the addition of water, and the original polymer are recovered in high yield.

研究分野：高分子化学

キーワード：機能性高分子 トリカルボニル ネットワークポリマー 可逆な共有結合

1. 研究開始当初の背景

3つ以上の連続したカルボニル基をもつ化合物(隣接ポリカルボニル化合物)はカルボニル基が隣接した構造を有しており、中央のカルボニル基が両側のカルボニル基により活性化されているため、様々な興味深い反応性を示すことが知られている。一方で、反応性が高いため反応の制御は必ずしも容易ではなく、研究の進展は極めてゆっくりとしたものであった。そのような中、申請者らは隣接トリカルボニル化合物について興味深い2つの反応挙動を見だし、この分野に大きなインパクトを与えた。1つ目は水およびアルコールの可逆的な付加-脱離反応である(T. Endo *et al.*, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2245)。水やアルコールを加えるだけで付加反応は進行し、触媒等を全く必要としない。また反応は完全な平衡系であるため、濃度や温度により付加反応と脱離反応のどちらを優先させるかを完全に制御することができる。もう1つは光照射による有機物の触媒的還元反応である(T. Endo *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *35*, 3301)。環状の隣接トリカルボニル化合物である Alloxan の水和物(A-hydrate)に紫外光を照射すると、Alloxan ラジカル(A \cdot)を生成した後、二量化して Alloxantin(AT)を形成する。A \cdot や AT はキノンなどを還元可能であり、再生された Alloxan に光照射し、A \cdot や AT へと変換することにより、触媒的な還元サイクルが可能となる。非常にシンプルな構造と興味深い化学反応性をもっているにも関わらず、これまでにポリカルボニル化合物を使った材料の創製は行われていない。

2. 研究の目的

新規材料の創製のために隣接ポリカルボニル基を高分子に導入する。前述したように、隣接ポリカルボニル化合物に対して、水およびアルコール類は可逆的な付加-脱離反応をすることが知られている。そこでまず、エチレングリコールやポリビニルアルコール等の多価アルコールを用いることで可逆的に架橋-解架橋するリサイクル可能なネットワークポリマーの構築を目指す。また、隣接ポリカルボニル化合物が光照射により有機化合物を還元する能力を利用して、有機物のみからなる水の光還元システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、ポリカルボニル骨格を主鎖および側鎖に有する高分子の開発を行い、ポリカルボニル部位の還元力を利用した、有機化合物のみからなる水の還元による水素生成システムの構築を目指して、以下の要領で研究を進めた。まず、(1)モデル化合物として二官能性トリカルボニル化合物を合成した。さ

らに、水およびアルコール類は可逆的な付加-脱離について検討したのち、二官能性トリカルボニル化合物を架橋剤として用いることで、水酸基含有のポリマーのネットワークポリマー形成について検討した。(2)同様にテトラカルボニル化合物を合成し、水酸基含有ポリマーとのネットワークポリマー形成について検討した。(3)側鎖に隣接トリカルボニル構造を有するポリスチレンを合成し、ポリエチレングリコールのような水酸基を有するポリマーとのネットワーク形成について検討した。(4)ベンゾイン縮合を用いて主鎖型テトラカルボニルポリマーの合成について検討した。本研究ではポリカルボニル構造を利用した可逆的な架橋-解架橋系を構築することができたが、ポリカルボニル化合物の光照射による水の光還元システムの構築については、生成するカルボニルラジカルの反応性が極めて高く、様々な手法を試してみたが、制御することはできなかった。

4. 研究成果

(1) 二官能性トリケトン化合物とポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)の架橋・解架橋挙動

二官能性隣接トリケトンである 1,4-フェニレンビズ(フェニルプロパントリオン)1 を合成し、1 が無触媒下で水やアルコールが付加し、また減圧化で加熱すると水およびアルコールが定量的に脱離することを確認した。ここで得られた知見をもとにして、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(PHEMA)の DMSO 溶液に、1 を PHEMA の水酸基に対してトリカルボニル部位が 0.2 当量になるように加え室温で攪拌すると、数時間で大きな粘度上昇が確認された(図 1)。そのまま 4 日間攪拌し、生成した黄色ゲルを THF で洗浄、減圧乾燥することで 97%の収率でネットワークポリマーを得た。また生成したゲルをメタノールに浸漬させ攪拌すると数時間で均一溶液となった。そのまま 4 日間攪拌した溶液をジエチルエーテルに再沈殿させ、不溶部を濾別することで原料 PHEMA を 94%の収率で回収した。同様にしてポリビニルアルコールを(PVA)と 1 を用いることで、可逆的な架橋-解架橋も構築することが可能であった。

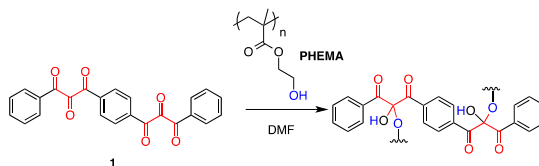


図 1. 二官能性トリケトンと PHEMA を用いた架橋反応

(2) 隣接テトラカルボニル化合物のネットワークポリマー構築

図 2 に示すように、アセトフェノン 2 を過剰量の二酸化セレンで処理することによりフェニルグリオキサール 3 が得られた。さらにエタノール溶液中に KCN を 10mol% 添加し、室温で 3 時間反応するとベンゾイン縮合が進行し、ベンゾイルホルモイン 4 が得られた。最後に、濃硝酸で酸化することにより得られた黄色の水付加体 DPBT-H₂O を昇華精製することで、DPBT を赤紫色の固体として得た。

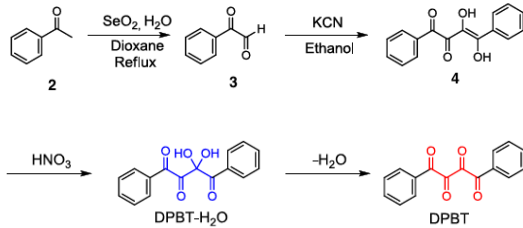


図 2. 隣接テトラカルボニル化合物(DPBT)の合成

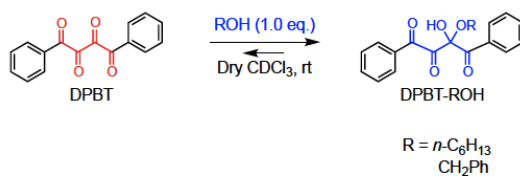


図 3 隣接テトラカルボニル化合物(DPBT)へのアルコールの付加

DPBT とアルコールとの付加反応を ¹H NMR スペクトルにより検討した。まず、DPBT と等量のベンジルアルコール (BnOH) を CDCl₃ 溶液中 (0.75 M) で静置すると、隣接トリカルボニル化合物の場合 (約 24 時間) に比べて著しく速く付加反応が進行し、3 時間程度で平衡に達した (図 3)。平衡時の付加体 (DPBT-BnOH) の生成比は 81% であり、隣接トリカルボニル化合物の場合と同程度であった。1-ヘキサノールを用いた場合もほぼ同様の結果を与えた。一方、MeOH も室温で速やかに反応し、付加体 (DPBT-MeOH) を与えたが、過剰量の MeOH を加えて加熱すると、さらにもう一分子の MeOH が付加した二付加体 (DPBT-(MeOH)₂) が生成することが ¹H NMR および単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。このような DPBT がアルコール二分子付加体を形成することを利用して、PHEMA の架橋を試みた (図 4)。PHEMA (M_w = 31,000) の DMF 溶液 (2 M) に、水酸基に対して 1eq となるように DPBT を添加し、室温で 24 時間撹拌を行なった。反応後、DMF を除去し、残った固体を無水 DMF 中で 1 日撹拌することで、膨潤した透明のゲルが得られた。DPBT が架橋剤としての役割をしていることが示唆され

た。

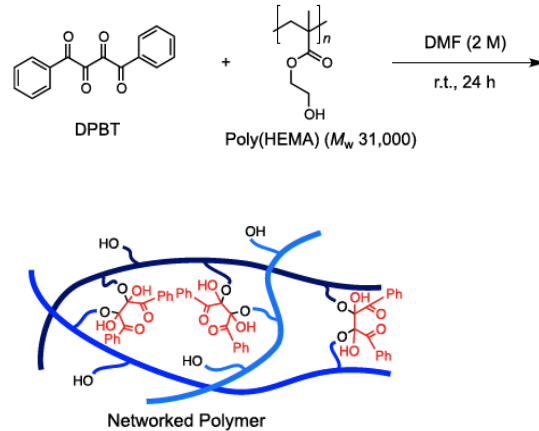


図 4. 隣接テトラカルボニル化合物 (DPBT) と PHEMA を用いたネットワークポリマー形成

(3) 隣接トリカルボニル含有ポリスチレンとポリエチレングリコールとのネットワークポリマー構築

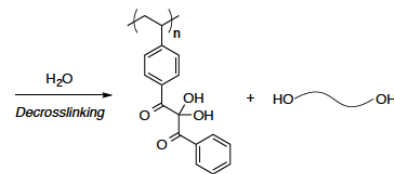
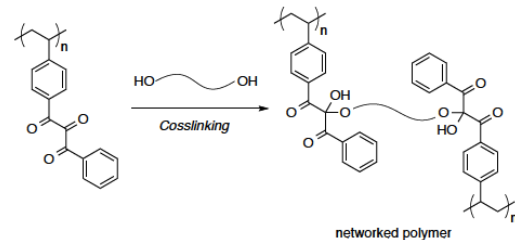


図 5. 隣接トリカルボニルポリマーを用いた架橋-解架橋挙動

4-ビニル安息香酸を出発原料として用いて、数段階に渡る工程を経て、側鎖に隣接トリカルボニル基をもつポリスチレンを合成した。この側鎖に隣接トリカルボニル基を持つポリスチレンと水酸基含有ポリマー (ポリエチレングリコール) を塩化メチレンまたは N-メチルピロリドンに溶解させ、2 つの溶液を混合し、室温で撹拌した。隣接トリカルボニルポリマーと水酸基含有ポリマーの溶液を混合し室温で数時間から数日間撹拌するとゲル化が進行し、対応するネットワークポリマーの生成が確認された (図 5)。このネットワークポリマーの熱重量分析 (TGA) による熱物性評価では T_{d5} (5% 重量減少温度) の低下が見られ、ネットワークポリマー中で何らかの反応が起きていることが示唆された。また、ネットワークポリマーに水を加えることによる解架橋を検討したところ、数日後には溶媒に溶解し、ネットワークポリマーの解架橋が

確認された。さらに、再沈殿によりトリカルボニルポリマーを収率よく回収することが出来た。

(4) ベンゾイン縮合を用いた主鎖型テトラカルボニルポリマーの合成検討

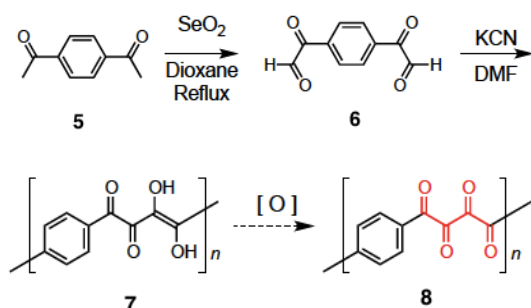


図 6. 主鎖型テトラカルボニルポリマーの合成

二官能性 α -ケトアルデヒドのベンゾイン縮合を利用した重縮合による主鎖型テトラカルボニルポリマーの前駆体の合成を行なった(図6)。5を過剰量の二酸化セレンで処理することにより p-ジグリオキサリルベンゼン6を得た。6のDMF溶液にKCNを10 mol%添加して室温で3時間攪拌すると、ベンゾイン縮合が進行し、重合度は低いものの主鎖型隣接テトラカルボニルポリマーの前駆体7が得られた。さらに濃硝酸酸化による8の合成を検討したが副生成物が多く生じた(カルボニルの分解など)。NMRおよびIRを用いた解析からはポリカルボニルの生成に関する情報は得られなかった。今後、穏和な反応条件を経由する合成ルートを再度検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

- Shinya Maeda, Atsushi Sudo, Takeshi Endo "Reversible addition and elimination of alcohols by vicinal tetracarbonyl compound" *Tetrahedron Letters*, 57, 1061-1065(2016) DOI:10.1016/j.tetlet.2015.12.112 (査読有り)
- Tatsuya Yuki, Morio Yonekawa, Kozo Matsumoto, Ikuyoshi Tomita, Takeshi Endo, "Construction of reversible crosslinking-decrosslinking system consisting of a polymer bearing vicinal tricarboxyl structure and poly(ethylene glycol)" *Polym. Bull.*, 73, 345-356 (2016) DOI: 10.1007/s00289-015-1490-5

(査読有り)

- Tatsuya Yuki, Morio Yonekawa, Yoshio Furusho, Yoshihisa Sei, Ikuyoshi Tomita, Takeshi Endo, "Reversible Capture and Release of Aromatic Amines by Vicinal Tricarboxyl Compound", *Tetrahedron*, in press. DOI: 10.1016/j.tet.2016.03.093 (査読有り)

[学会発表](計9件)

- 柚木辰也・米川盛生・松本幸三・富田育義・遠藤剛 "隣接トリカルボニル構造をもつポリマーと水酸基含有ポリマー系による架橋 解架橋挙動" 第65回ネットワークポリマー講演討論会, 2015/10/07~09, 新潟大学五十嵐キャンパス(新潟)
- 前田真也, 米川盛生, 柚木辰也, 遠藤剛 "隣接トリカルボニル化合物とポリ(ヒドロキシウレタン)の架橋 解架橋挙動" 第64回ネットワークポリマー講演討論会, 2014年10月24日, 関西大学(大阪)
- 柚木辰也・米川盛生・松本幸三・遠藤剛 "隣接トリカルボニル構造をもつポリマーと水酸基含有ポリマー系による架橋 解架橋挙動" 第63回高分子学会年次大会, 2014/5/28~30, 名古屋国際会議場(名古屋)
- 柚木辰也・米川盛生・松本幸三・富田育義・遠藤剛 "隣接トリカルボニル構造をもつポリマーと水酸基含有ポリマー系による架橋 解架橋挙動" 第63回高分子討論会, 2014/9/24~26, 長崎大学文京キャンパス(長崎)
- 柚木辰也・米川盛生・松本幸三・富田育義・遠藤剛 "隣接トリカルボニル構造をもつポリマーと水酸基含有ポリマー系による架橋 解架橋挙動" 第64回ネットワークポリマー講演討論会, 2014/10/22~24, 関西大学千里山キャンパス(大阪)
- 末次翔・柚木辰也・米川盛生・遠藤剛 "隣接トリカルボニル構造を有するポリマーの合成とポリエチレングリコールとのネットワーク形成" 第64回ネットワークポリマー講演討論会, 2014/10/22~24, 関西大学千里山キャンパス(大阪)
- 前田真也・米川盛生・古荘義雄・遠藤剛 "隣接テトラカルボニル基への可逆的なアルコールの付加-脱離反応による構

造変換およびネットワークポリマーへの応用” 第62回高分子年次大会, 2013年5月30日, 京都国際会館 (京都)

8. 前田真也・米川盛生・古荘義雄・遠藤剛
“隣接テトラカルボニル化合物への水およびアルコールの可逆的付加-脱離反応を駆動力とする反応系の構築とネットワークポリマーへの展開” 第63回ネットワークポリマー講演討論会講演, 2013年10月23日, 千葉大学 (千葉)
9. Shinya Maeda, Morio Yonekawa, Yoshio Furusyo, Takeshi Endo “Structure Transformation of Vicinal Tetracaronyl Compound through Reversible Addition and Elimination Reactions of Alcohol and Its Application to Networked Polymer” 10th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, 2013年8月20日, ダラム大学 (UK)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.moleng.fuk.kindai.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 剛 (ENDO Takeshi)

近畿大学・分子工学研究所・教授

研究者番号：40016738

(2) 研究分担者

古荘 義雄 (FURUSHO Yoshio)

滋賀医科大学・医学部・教授

研究者番号：00281270

山田修平 (YAMADA Shuhei)

近畿大学・分子工学研究所・助教

研究者番号：00615932