

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：32629

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870195

研究課題名(和文)ポリスクアリン酸アミドの精密合成

研究課題名(英文)Synthesis of well-defined polysquaramide

研究代表者

大石 智之(Ohishi, Tomoyuki)

成蹊大学・理工学部・助教

研究者番号：80582973

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では四員環の芳香族化合物であるスクアラミドのみを主鎖とする高分子の合成および重合の制御を目指し、検討を行った。まず、塩基性条件下およびルイス酸存在下で重縮合を検討した結果、ルイス酸存在下では重合が進行しなかったのに対し、塩基性条件下では40 分の時に最もモノマーが消費して、オリゴマーが生成したことがGPC溶出曲線から明らかになった。しかし、重合機構の解明するためモデル反応では、目的とする化合物を得ることができなかった。この理由として目的とする化合物の安定性が低いことが考えられる。そこで、段階的な縮合反応で目的とするスクアラミド骨格のオリゴマーが得られるか検討している。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of the polymers consisting of squaramide as a component of main chain has not been reported. If such polymers can be synthesized, the property is expected to be very interesting. We now report the synthesis of polysquaramide under a variety of conditions. When 1 was polymerized with LiHMDS in dry THF at 40 °C for 99 h, 1 was almost consumed and the molecular weight of the obtained product was higher than 1. We investigated the structure of obtained products ( $M_n = 670$ ,  $M_w = 730$ ), but it did not match the expected structure, such as oligomers or cyclic compounds. Accordingly, the condensation reaction between 2 and 3 was carried out as a model reaction to clarify the polymerization behavior. It revealed that the base was reacted with 3 under any conditions. Currently, we are the synthesis of squaramide oligomers by stepwise condensation reaction.

研究分野：有機合成・高分子合成

キーワード：スクアリン酸アミド 縮合反応 重縮合

## 1. 研究開始当初の背景

オキソカーボン酸とは  $C_nH_2O_n$  という一般式で表される化合物であり、芳香族性を示す。その中の一つであるスクアリン酸 ( $n = 4$ ) はトリフルオロ酢酸に匹敵する酸性度を持つ強酸性化合物として知られている。また、スクアリン酸は過剰量のアルコールを作用させると容易にエステルに変更され、そのエステルに一級または二級のアミンを作用させると容易に置換反応が起きてアミドを与え、高い反応性を示すことが知られている。これらの反応により得られたスクアリン酸アミドはアニオンセンサー<sup>[1]</sup>や有機触媒<sup>[2]</sup>などへ利用した例が報告されている。しかし、ユニークな構造と特性を持つスクアリン酸アミドは幅広い分野で利用されているが、スクアリン酸アミドのみを主鎖とする高分子の合成例は報告されていない。本研究ではスクアリン酸アミドの反応性を置換基効果により制御することで、スクアリン酸アミドを主鎖とするポリマーの合成が可能となり、重合条件の最適化によって分子量や分子量分布の制御が可能であると考えた。

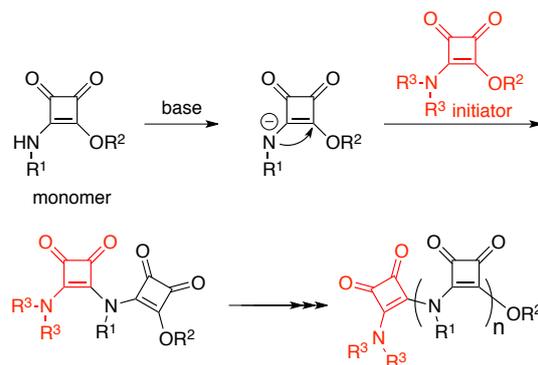
## 2. 研究の目的

本研究で使用するスクアリン酸誘導体はユニークな構造と性質を持ちあわせておりながら、現在もさまざまな応用が各化学分野で模索されている最中である。また、置換基効果を利用してモノマーの反応性を制御し、分子量と分子量分布の制御された縮合系高分子の合成方法(連鎖重縮合)はすでに横澤らによって芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、芳香族ポリエーテルなどが達成されている。しかし、いずれも六員環の芳香族化合物をモノマーとして用いられている。本研究はスクアリン酸誘導体の新規機能性高分子材料の創製を目指すだけでなく、置換基効果を利用した連鎖重縮合で得られる共役系高分子としても初めての合成例となり、ポリマーの重合法の確立から、得られるポリマーの特性解析まで新規性が高く学術的にも大変興味深い。また、これまでに報告されているスクアリン酸誘導体の性質を考慮しても既存の共役系高分子と異なる性質を示すことが予想でき、幅広い応用展開が可能である。

## 3. 研究の方法

一級アミンとエステルを有するスクアリン酸アミドモノエステルに塩基を作用させ、脱プロトン化すると、置換基効果によってスクアリン酸モノマーどうしの反応(自己縮合反応)が抑制される。その系中にカルボニル基の反応性が低下していない化合物(開始剤)を添加すると、選択的に脱プロトン化されたモノマーが反応し、高分子量体得られると考えられる。また、重合条件を種々検討することで分子量と分子量分布の制御されたポリマーが得られると考えた。また、スクアリン酸エステルとアミンとの

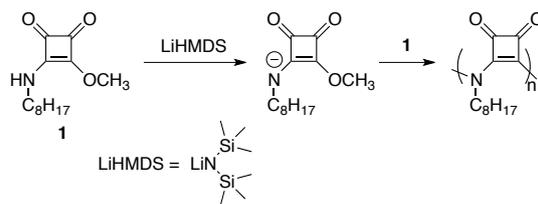
反応ではアミンの電子密度によって生成物が異なり、アミノ基に導入する官能基によって生成物の構造も制御できると考えた(Scheme 1)。



Scheme 1

## 4. 研究成果

モノマー **1** は文献を参考に、原料であるスクアリン酸ジメチルエステルにメタノール中でオクチルアミンを反応させて合成した<sup>[3]</sup>。重合検討では溶媒として脱水 THF、塩基としてリチウムヘキサメチルジシラジド (LiHMDS) を用い、モノマー **1** に対する塩基の当量と温度、時間を変えて行った(Scheme 2, Table 1, Figure 1)。

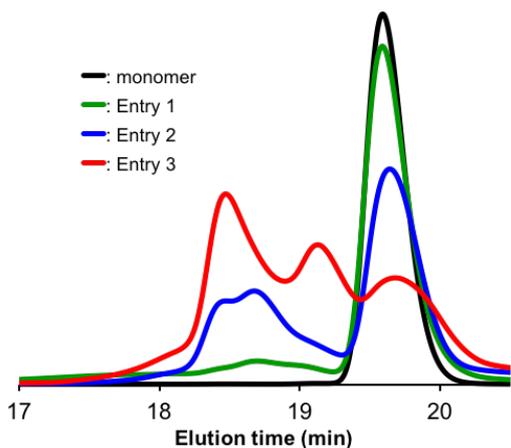


Scheme 2

Table 1. Polymerization of **1** with LiHMDS in THF under various conditions.

Entry	[LiHMDS] <sub>0</sub> /[ <b>1</b> ] <sub>0</sub>	Temperature (°C)	Time (h)
1	1.5	rt	25
2	1.0	rt	121
3	1.0	40	99

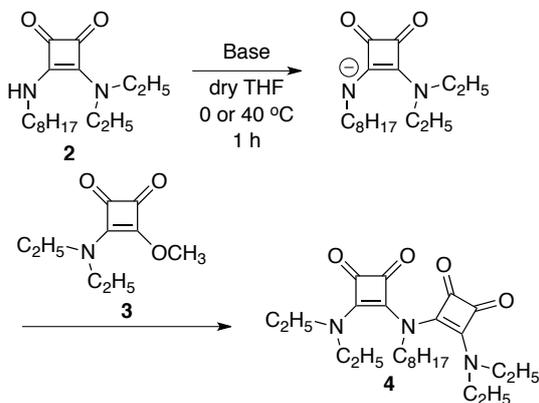
Entry 1 ではモノマー **1** に対して 1.5 当量の LiHMDS を用い、室温で 25 時間重合したが、GPC 溶出曲線ではほぼモノマー **1** のピークのみが検出された。この理由として LiHMDS がモノマー **1** より多いために脱プロトン化だけでなく、モノマー **1** の求電子部位であるメチルエステルにも反応して重合が阻害されたことが考えられた。そこで Entry 2 では LiHMDS をモノマー **1** と等量用いて重合を行った。すると、時間の経過とともに GPC 溶出曲線上のモノマー **1** のピークが小さくなり、モノマー **1** よりも高分子量側のピークが徐々に大きく検出された。しかし 121 時間後においてもモノマー **1** が消費されなかった。そこで反



**Figure 1.** GPC profiles of the products obtained by the polymerization of **1** (eluent: THF).

反応温度を室温から 40 °C に変更して重合を行った (Entry 3)。GPC 溶出曲線では、Entry 1 や 2 の重合と比べて明らかにモノマー **1** のピークが減少し、高分子量側のピークが大きく検出された。GPC 溶出曲線より算出した分子量は  $M_n=670$ 、 $M_w=730$  であり二、三量体程度の分子量を持つオリゴマーおよび環化物の生成が考えられたため、モノマー **1** よりも高分子量側の生成物を分取し、構造解析を試みた。その結果、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは生成物がオクチル基を有していることは確認できたが、ESI-MS スペクトルでは予想されるオリゴマーや環化物の分子量と一致しなかった。

そこで重合機構を詳細に確認するために、スクアリン酸アミド **2** と **3** を用いた縮合反応をモデル反応として検討した (Scheme 3)。ここで、重合を行なった際に用いた **1** は一分子中に求核部位と求電子部位の両方を合わせ持つが、モデル反応で用いる **2** は求核部位のみ、**3** は求電子部位のみを有する化合物としてデザインした。まず重合を検討した際に最もモノマー **1** が消費した反応温度 40 °C でモデル反応を行った。得られた粗生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは目的物である **4** のシグナルは確認できず、**2** のシグナルのみが検出され、**3** のシグナルは検出されなかった。また、後処理後に



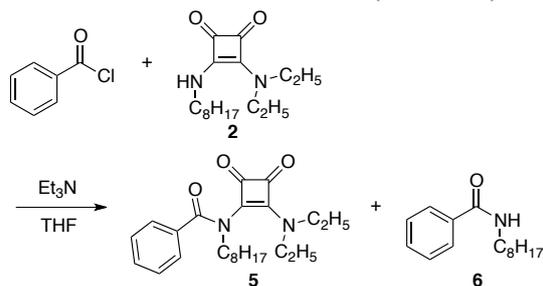
**Scheme 3**

得られた粗生成物の質量は、原料として用いた **2** と **3** の質量より四割ほど減少し、得られた粗生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは副生成物のシグナルが見られなかった。この結果から、LiHMDS と **3** との間で副反応が進行し、副生成物が後処理中に除かれてしまったと考えた。

次に、反応温度を下げることによってこの副反応が抑制できるか確かめるために 0 °C でモデル反応を行った。得られた結果は 40 °C の場合とほぼ同様で、粗生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは目的物である **4** のシグナルが確認できなかったことに加え、**3** のシグナルの積分比が減少した。この結果から、反応温度を下げて副反応が抑制できないことが明らかになった。LiHMDS が **3** と反応しているということは、LiHMDS が **2** を脱プロトン化する速度よりも **3** と反応する速度の方が速いことが推測され、副反応を抑えるには反応条件の更なる検討が必要である事が分かった。

塩基性条件下での検討以外に、ルイス酸触媒存在下におけるモデル反応の検討も行ったが、反応が全く進行しなかった。この理由として、求電子部位および求核部位を有するそれぞれのスクアラミドにルイス酸が配位してしまい、いずれも反応性が低下したことが考えられる。

ここまでの検討内容から、スクアリン酸エステル骨格の反応性の高いことや立体的にスクアリン酸アミドどうしが反応しづらいこと、生成物の安定性が低いことなどが挙げられる。実際にこれまで合成を目指していたスクアラミドが結合した分子はイミド構造となり、アミドやエステルよりも不安定であると考えられる。そこで、ベンゾイルクロリドと **2** の縮合反応を行い、イミド体 **5** が得られるか検討した (Scheme 4)。



**Scheme 4**

その結果、目的とする **5** の生成を確認したが、一部目的物が分解したと思われる **6** の生成も NMR スペクトルから確認された。目的とする生成物が不安定であるものの、イミド体の **5** を得ることが可能であった。また、炭酸セシウム存在下、**2** とベンジルを反応させると、定量的に **5** を得ることができた。そこで、温和な条件下で段階的な縮合反応によりスクアラミドのオリゴマーを合成し、その特性を調べている。

<引用文献>

[1] A. Rostami, A. Colin, X. Y. Li, M. G. Chudzinski, A. J. Lough, M. S. Taylor, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3983.

[2] H. L. Song, K. Yuan, X. Y. Wu, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1012.

[3] Y. Ohsedo, M. Miyamoto, A. Tanaka, H. Watanabe, *New J. Chem.* **2013**, 37, 2874.

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 件)

[学会発表] (計 2件)

①曾根拓馬・大石智之・横山明弘、スクアリン酸アミドを主鎖とする縮合系高分子の合成：モデル反応による重合条件の最適化、第65回高分子年次大会、2016年5月25日～2016年5月27日、神戸国際会議場・展示場(兵庫県神戸市)

②曾根拓馬・大石智之・横山明弘、スクアリン酸アミドの重合検討：重合条件の最適化、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日～2016年3月27日、同志社大学(京都府京田辺市)

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大石 智之 (Ohishi, Tomoyuki)

成蹊大学・理工学部・助教

研究者番号：80582973

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：