

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04879

研究課題名(和文) 柔軟性と構造対称性を併せ持つ革新的ラダーポリマーの合成と物性研究

研究課題名(英文) Synthesis and properties of new ladder polymers with conformational flexibility and structural symmetry

研究代表者

石割 文崇 (Ishiwari, Fumitaka)

大阪大学・工学研究科・講師

研究者番号：00635807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,570,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高分子化学分野でこれまで未開拓であった、配座柔軟性と構造対称性を併せ持つ新しいラダーポリマーである、ジアザシクロオクタン(DACO)含有ラダーポリマー類の合成法開発と、機能物性研究を行った。DACO環の2つのN上に様々な側鎖置換基の導入に成功し、高対称性のDACO含有ラダーポリマーが得られた。また、DACO含有ラダーポリマーに対してBPh<sub>2</sub>Clのようなルイス酸を作用させると、B原子がこの二つの塩基性のN原子を架橋して剛直なボラTB骨格含有ラダーポリマーが形成され、塩基性水溶液で処理すると再び柔軟なDACO含有ラダーポリマーを与えるというユニークな刺激応答性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子材料は現代の人類の生活を支える不可欠な物質であり、今後もより高機能な高分子の開発が望まれている。ラダーポリマーは、主鎖に沿って二本以上の化学結合を有するため、優れた熱安定性や力学特性ばかりでなく、制限されたコンフォメーション挙動より、通常のポリマーでは実現できない特異な物性の発現が古くから期待されている。本研究ではこれまで高分子化学分野でこれまで未開拓であった、配座柔軟性と構造対称性を併せ持つ新しいラダーポリマーを世界に先駆けて開発することに成功し、そのユニークな物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of ladder polymers is still a big challenge in polymer chemistry, and in particular, there have been no reports on structurally well-defined ladder polymers with a conformationally flexible main chain. Recently, we have reported the first successful synthesis of conformationally flexible diazacyclooctane (DACO)-containing ladder polymers by a post-polymerization reaction of a rigid Troeger's base (TB)-containing ladder polymer. The post-polymerization reaction involves sequential N-alkylation and hydrolysis for the TB base unit, resulting in a DACO skeleton that can exhibit a ring-flipping motion. The secondary amine group can readily be functionalized by various acylation or alkylation reagents. Furthermore, reversible switching of the conformational flexibility of the polymer backbone by coordination and elimination of BPh<sub>2</sub>Cl. In this presentation, we will detail the synthesis, properties and conformational switching of the DACO-containing flexible ladder polymers.

研究分野：高分子科学

キーワード：ラダーポリマー 高分子反応 ジアザシクロオクタン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

モノマー単位が単結合で連結された通常のポリマー (図 1a) とは異なり、主鎖に沿って二本以上の化学結合を有するラダーポリマー (図 1b,c) は多重の化学結合に由来する優れた熱安定性や力学特性を示すと期待されている。しかし、通常の重合反応を用いてラダーポリマーを合成しようとしても、分岐や架橋が併発してしまうため、構造明確なラダーポリマーを得ることは困難である (M. Carta, *et al. Science*. **2013**, *339*, 303)。これまでに合成されたラダーポリマーの構造を見ると、全共役ラダーポリマーや Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM) など、いずれもコンフォメーション変化をほとんど起こさない剛直な主鎖構造を持つものばかりである (図 1c)。もし、図 1b に示すような主鎖に柔軟性を付与したラダーポリマーが合成できれば、コンフォメーション挙動が二次元に制限されるため、特異な高次構造形成や物性発現が期待できる (図 1b 下段)。しかし、このような構造的に柔軟なラダーポリマーの合成例はなく、物性研究も未開拓である。一方で、当時我々は、Polymers of Intrinsic Microporosity として知られるポリマーの高効率な変換反応により、過去に知られているラダーポリマーでは実現できない、高い対称性とコンフォメーション自由度を併せ持つ新規ラダーポリマーを簡便かつ大量に与える合成法を見出していた。本研究では、この手法により得られる革新的なラダーポリマーの構造特性と物性を徹底的に調べ、新機能を示す高分子材料を創製することを目的とする。

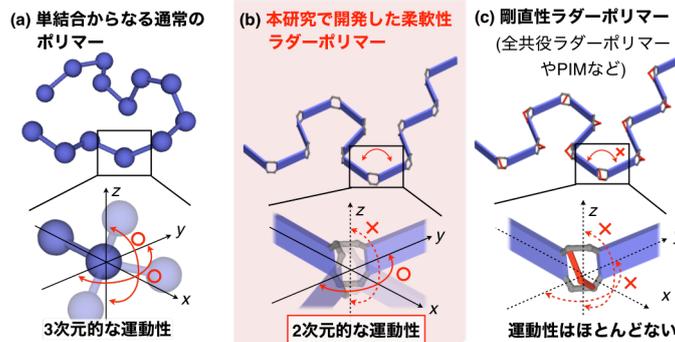


図 1. (a) 通常のポリマー, (b) 柔軟性ラダーポリマー(c) 剛直性ラダーポリマーのコンフォメーション挙動の模式図.

### 2. 研究の目的

研究代表者らが見出した、トレガー塩基 (TB) 含有ラダーポリマーの高効率変換反応に基づく、配座柔軟性のジアザシクロオクタン (DACO) 含有ラダーポリマーの合成法を基盤とし、様々な官能基を持つ DACO 含有ラダーポリマーの合成や、それらの機能物性研究を行い、これまで高分子化学分野で未開拓の領域であった、配座柔軟性を持つラダーポリマーの物性研究を展開する。

### 3. 研究の方法

- (1) DACO 含有ラダーポリマーの合成: TB 含有ラダーポリマーに対する高効率変換反応の詳細の検討や、DACO 含有ラダーポリマーの DACO の窒素原子上に導入可能な置換基の種類の検討を行う。
- (2) DACO 含有ラダーポリマーの物性研究・機能開拓: DACO 含有ラダーポリマーの溶液物性や固体状態における物性を徹底的に調査する。

### 4. 研究成果

(1) DACO 含有ラダーポリマーの合成:  
図 2b に示したように、TB 含有ラダーポリマーに対し、ジメチル硫酸やヨードメタンにより TB 部位の窒素を N-メチル化した後、NaOH 水溶液を作用させると、アミノアル炭素に対する選択的な求核反応を起点とする加水分解反応が起こり、DACO 骨格へと変換される。この一連の反応は、固体ポリマーを空气中、各反応溶液に浸漬させるだけでほぼ 100% の転化率で進行する。反応後は水などの貧溶媒で洗浄するだけでポリマーが精製できるので、例えば自立膜の形状を保ったまま主鎖構造の変換が行える。反応後に生成する二級アミンに対する酸ハロゲン化物などを用いたアシル化も効率良く進行するため、官能基化も容易である (図 2c)。得られた DACO 含有ラダーポリマーの <sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、DACO 環の同一のメチレン炭素上のプロトンが等価に観測され、DACO 環が <sup>1</sup>H NMR のタイムスケールよりも速い環反転を起こし、柔軟な配座変化を示すことが確認されている (F. Ishiwari *et al.*, *ACS Macro Lett.* 2017)。この成果は「Mission Accomplished: Synthesis of 'Flexible' Ladder Polymers」として *Synfacts* 誌にてハイライトされた。

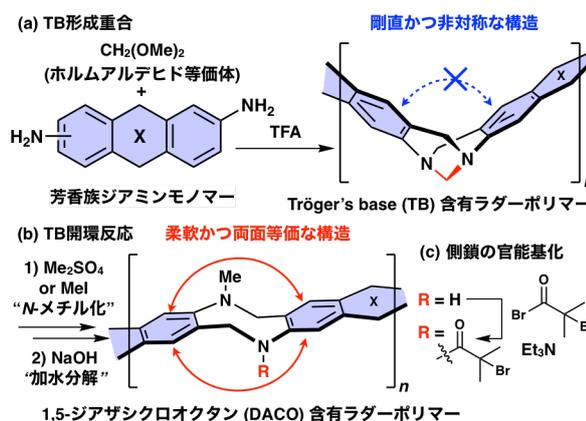


図 2. DACO 含有柔軟性ラダーポリマーの合成法.

また、この DACO 含有ラダーポリマーの官能基化とポリマーの構造対称性の向上を目指し、DACO 環の 2 つの窒素上に様々な官能基を持つアルキル基の導入を検討した。まず初めに、低分子モデル化合物 Tröger's base (TB) に対し、(I) Table 1 に示した種々のアルキルプロミドを用いた四級化、

(II) 塩基による開環反応、および、(III) 生じた二級アミン部位に対する 1 段階目の反応と同一のアルキルプロミドを用いた *N*-アルキル化反応について検討した (Scheme 2)。その結果、MeI、BnBr 類、アリルプロミド、 $\alpha$ -プロモ

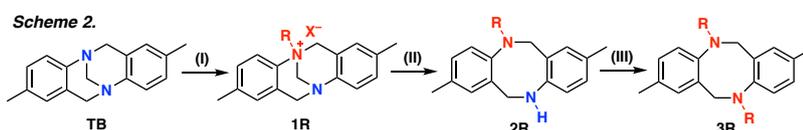
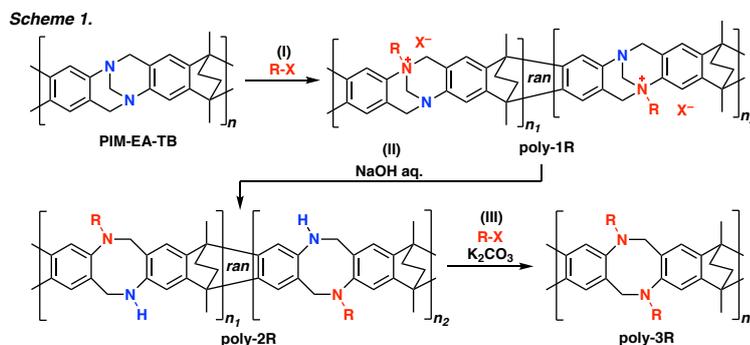
酢酸エステルなど、活性化されたアルキルハライドを用いた際にこれら (I) ~ (III) の一連の反応が円滑に進行し、1R~3R が定量的に得られることを確認した (Table 1)。一方で、*n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>I などの単純アルキルハライドでは (I) の四級化反応がほとんど進行せず、プロパルギルプロミドでは (I) は問題なく進行するものの、(II) の反応で原料の完全消費は確認されるが、構造不明の複雑な混合物を与えた (Table 1)。次いで、モデル実験において定量的に反応が進行したアルキルハライドを用い、TB 含有ラダーポリマー PIM-EA-TB を基質として (I) ~ (III) の反応を検討した。この場合も一連の反応は定量的に進行し、DACO 環の二つの窒素原子上にメチル基、ベンジル基、アリル基を持ち、高い構造対称性を持つ DACO 含有ラダーポリマー poly-3R を得ることに成功した (Scheme 1, Table 1) (F. Ishiwari, *et al.*, *Polym. Chem.* 2020, 裏表紙として採択)。

(2) DACO 含有ラダーポリマーの物性研究・機能開拓: DACO 含有ラダーポリマーの DACO 骨格の配座柔軟性を可逆的に変化させることができれば、多孔性や力学特性が制御可能な、新しい刺激応答性ラダーポリマーの創成につながると期待される (図 3)。DACO 骨格を有する低分子モデル化合物 **1** に、ルイス酸化合物 BPh<sub>2</sub>Cl を配位させ、その配座変化を NMR により調査した (Fig. 1c)。その結果、BPh<sub>2</sub>Cl の配位/脱離により、DACO 骨格の配座柔軟性が可逆的に変化することが明らかとなった。DACO 含有ラダーポリマーにおいても同様の BPh<sub>2</sub>Cl の配位/脱離が進行することが固体 NMR 測定により明らかとなり、本ポリマーは主鎖の剛直性が変化するユニークな刺激応答性ラダーポリマーとして機能することを見出した (F. Ishiwari, *et al.*, *Polym. Chem.* 2020, 裏表紙として採択)。また本研究により、

研究代表者は *Polym. Chem.* 誌の Emerging Investigator 2020 として選出された。

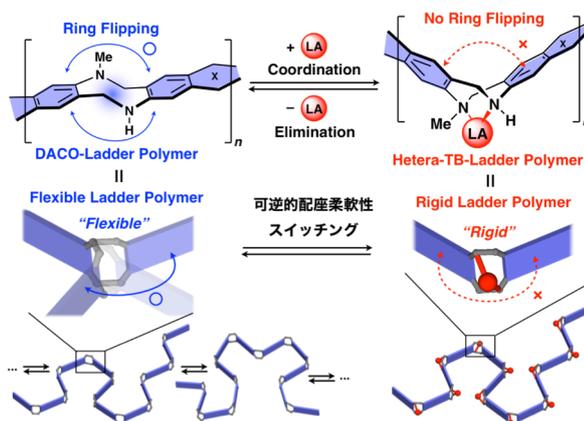
DACO 含有ラダーポリマーの物性を調査するために、異なる開環率のポリマーを合成し、各ポリマーの CHCl<sub>3</sub> 溶液を用いて動的光散乱測定を行ったところ、剛直なラダーポリマー(開環率 0%)が棒状のコンフォメーションをとるのに対し、開環型ラダーポリマーは、開環率の増加とともに収縮したコンフォメーションをとることを明らかにした。また、固体状態における N<sub>2</sub> ガスに対する CO<sub>2</sub> ガスの吸着量が開環率の増加に伴い増大することも見だし、開環構造を含む柔軟性ラダーポリマーがガス分離膜として高い機能を有する可能性を示した(論文執筆中)。

以上本研究を通じ、柔軟性 DACO 含有ラダーポリマーの開発や機能開拓を世界に先駆けて行い、そのユニークな物性を明らかにした。



**Table 1.**

R-X	MeI	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> I	BnBr				
Reaction (I)	quant.	0%	quant.	quant.	quant.	quant.	quant.
Reaction (II)	quant.	-	quant.	quant.	quant.	0%	quant.
Reaction (III)	quant.	-	quant.	quant.	quant.	-	quant.



**図 3. DACO 含有ラダーポリマーのルイス酸の付加/脱離による配座柔軟性スイッチング**

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 石割文崇・福島孝典	4. 巻 39
2. 論文標題 柔軟性と対称性を持つ新しいラダーポリマーの展望	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 公益社団法人 高分子学会 超分子研究会アニュアルレビュー	6. 最初と最後の頁 4-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Ishiwari Fumitaka, Takeuchi Nobuhiko, Sato Takahiro, Yamazaki Hiroshi, Osuga Ryota, Kondo Junko N., Fukushima Takanori	4. 巻 6
2. 論文標題 Rigid-to-Flexible Conformational Transformation: An Efficient Route to Ring-Opening of a Troeger's Base-Containing Ladder Polymer	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 775 ~ 780
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.7b00385	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 石割 文崇	4. 巻 71-4
2. 論文標題 柔軟性と対称性を併せ持つ新しいラダーポリマーの合成	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 344 ~ 344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Ishiwari Fumitaka, Ofuchi Momoko, Inoue Keiki, Sei Yoshihisa, Fukushima Takanori	4. 巻 11
2. 論文標題 Switching of the conformational flexibility of a diazacyclooctane-containing ladder polymer by coordination and elimination of a Lewis acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 236 ~ 240
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY01104H	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 Inoue Keiki, Ishiwari Fumitaka, Fukushima Takanori	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Selective synthesis of diazacyclooctane -containing flexible ladder polymers with symmetrically or unsymmetrically substituted side chains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY00603C	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23件(うち招待講演 8件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 阿部 大樹・石割 文崇・福島 孝典
2. 発表標題 二面性 共役ポリマーの合成
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会 名古屋国際会議場 (2018. 5. 23-25)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石割 文崇・竹内 信彦・佐藤 高浩・福島 孝典
2. 発表標題 Troeger 塩基の高効率開環反応を鍵とした柔軟性と対称性を併せ持つラダーポリマーの合成と物性
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会 名古屋国際会議場 (2018. 5. 23-25)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部 大樹・石割 文崇・福島 孝典
2. 発表標題 二面性共役ポリマーの合成と性質
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会 東京工業大学 大岡山キャンパス (2018.9.6-8)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部 大樹・石割 文崇・福島 孝典
2. 発表標題 二面性 共役ポリマーの合成と光電子物性
3. 学会等名 第67回高分子討論会 北海道大学 札幌キャンパス (2018. 9. 12-14)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大淵 萌々子・石割文崇・福島孝典
2. 発表標題 ルイス酸の配位と脱離によるジアザシクロオクタン骨格含有 ラダーポリマーの可逆的配座柔軟性スイッチング
3. 学会等名 第67回高分子討論会 北海道大学 札幌キャンパス (2018. 9. 12-14)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上恵希・竹内信彦・石割文崇・福島孝典
2. 発表標題 ジアザシクロオクタン骨格を主鎖に持つ柔軟性と対称性を併せ持つラダーポリマーの合成
3. 学会等名 第67回高分子討論会 北海道大学 札幌キャンパス (2018. 9. 12-14)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石割文崇
2. 発表標題 新奇トポロジカル分子・高分子の創成とその物性、機能
3. 学会等名 日本化学会関東支部栃木地区講演会 宇都宮大学陽東キャンパス(2018. 7. 10) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石割文崇
2. 発表標題 特異な構造特性および集合構造を有する高分子の合成と機能
3. 学会等名 有機合成化学協会関東支部 平成30年度若手研究者のためのセミナー 東京大学薬学系総合研究棟 2階講堂 (2018. 8. 4) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上 恵希・石割 文崇・福島孝典
2. 発表標題 ジアザシクロオクタン骨格を主鎖に含む高い柔軟性と構造対称性を併せ持つラダーポリマーの合成と性質
3. 学会等名 第99回日本化学会春季年会 甲南大学 岡本キャンパス (2019.3.16-19)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大淵 萌々子・石割 文崇・福島 孝典
2. 発表標題 ジアザシクロオクタン骨格含有ラダーポリマーへのルイス酸の配位/脱離による可逆的配座柔軟性スイッチング
3. 学会等名 第99回日本化学会春季年会 甲南大学 岡本キャンパス (2019.3.16-19)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石割文崇
2. 発表標題 “面”を持つ新たな高分子の合成と機能
3. 学会等名 第3回東工大応用化学系 次世代を担う若手シンポジウム 東京工業大学大岡山キャンパス ELSI棟三島ホール (2019. 3. 23) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹内 信彦・石割 文崇・佐藤 高浩・山崎 弘史・大須賀 遼太・野村 淳子・福島 孝典
2. 発表標題 Troeger's baseの高効率変換反応を鍵とするジアザシクロオクタン骨格を主鎖に含む新規柔軟性ラダーポリマーの合成と物性
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石割 文崇・大淵 萌々子・井上 恵希・福島 孝典
2. 発表標題 ルイス酸の配位/脱離によるジアザシクロオクタン類の可逆的配座柔軟性スイッチングとラダーポリマーへの応用
3. 学会等名 第17回 ホストゲスト超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石割 文崇・井上 恵希・大淵 萌々子・福島 孝典
2. 発表標題 ジアザシクロオクタン骨格を主鎖に持つ柔軟性ラダーポリマーの合成、物性、および可逆的配座柔軟性スイッチング
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部大樹・石割文崇・福島孝典
2. 発表標題 有効共役長の伸長と高次構造形成をもたらす二面性 共役ポリマーの合成と性質
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiki Inoue, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima
2. 発表標題 Synthesis and physical properties of diazacyclooctane-containing ladder polymers featuring conformational flexibility
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yalun Yin, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima
2. 発表標題 Synthesis and properties of optically active bifacial polyindenofluorene with hydrophilic and hydrophobic side chains
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumitaka Ishiwari, Daiki Abe, Yalun Yin, Akinori Saeki, Takanori Fukushima
2. 発表標題 Bifacial $\pi$ -conjugated polymers: A new design strategy leading to the extension of the effective conjugation length as well as the formation of higher-order structure
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石割 文崇
2. 発表標題 NMR を用いた有機高分子および分子集合体のダイナミクス解析
3. 学会等名 19-1NMR研究会, 多角的材料分析におけるNMRの役割, 東京海洋大学・品川キャンパス楽水会館 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石割 文崇
2. 発表標題 "面"を持つ新しいポリマーの開発とその展望
3. 学会等名 第3回 化学系同期勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石割 文崇
2. 発表標題 面を有する新たな高分子の合成と機能
3. 学会等名 第3回 産総研化学研究シンポジウム 「産学官で活躍する30代がつくばに集う」 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumitaka Ishiwari
2. 発表標題 Remarkable effects of tripodal triptycene units that affect self-assembly behavior and physical properties of polymers
3. 学会等名 2nd G'L'owing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石割 文崇
2. 発表標題 構造有機化学と高分子化学が織りなす世界 ~どのように私は研究を進めてきたか~
3. 学会等名 令和元年度 錯体化学若手の会北陸支部勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科・応用化学専攻・物質機能化学コース・佐伯研究室 <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~saeki/cmhc/>

石割文崇 研究業績

<http://fuku.res.titech.ac.jp/members/ishiwaripapers.html>

ラダーポリマー研究会HP

<https://110hide.wixsite.com/ladder-polymer>

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
--	---------------------------	-----------------------	----