

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05521

研究課題名(和文) ポリ(置換メチレン)合成におけるリビング重合と立体特異性重合の実現

研究課題名(英文) Living Polymerization and Stereospecific Polymerization of Diazoacetates

研究代表者

井原 栄治 (Ihara, Eiji)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：90243592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：デンドロンやホスファゼンといった立体的に高い置換基を有するジアゾ酢酸エステルの重合がリビング的に進行し、分子量の揃ったポリマーやブロック連鎖配列が制御されたブロック共重合体の合成が可能となることを明らかにした。(ナフトキノン)Pd/ボラート系という新たに開発した開始剤系を用いると、高くないジアゾ酢酸エチルの重合がある程度制御できることを明らかにした。

ポリ(アルコキシカルボニルメチレン)の tacticity を NMR から解析する手法の開発を目的として、ジアゾ酢酸メチルの4量体の合成とそのジアステレオ分割に成功した。ある程度の tacticity の制御を可能とする開始剤系を見出した。

研究成果の概要(英文)：We have established that polymerization of diazoacetates with sterically bulky substituents such as dendron and phosphazene proceeds in a living manner, affording polymers with narrow molecular weight distribution and block copolymers with a well-defined structure. A new initiating system, (naphthoquinone)Pd/borate, was revealed to be effective for controlling the polymerization of non-bulky ethyl diazoacetate.

In order to establish a method for characterizing tacticity of poly(alkoxycarbonylmethylene)s by NMR, tetramer of methyl diazoacetate was prepared and its diastereomeric separation into four isomers was successfully conducted. Two types of new initiating systems for diazoacetates were found to afford polymers with relatively controlled stereostructures.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：ポリ(置換メチレン) リビング重合 立体特異性重合 ジアゾ酢酸エステル パラジウム錯体

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、ジアゾ酢酸エステルの重合という、C-C結合からなる主鎖骨格を1炭素ユニットから構築する高分子合成法の開発に世界に先駆けて成功した。この重合では、主鎖のすべての炭素にアルコキシカルボニル基が結合した構造のポリマーが得られる(図1)。同じくC-C結合からなる主鎖骨格を有するビニルポリマーでは、基本的に主鎖の一つおきに置換基が結合しているため、この重合により得られるポリマー[ポリ(置換メチレン)]の方が主鎖周囲の置換基の密度が高くなる。この特徴を活かした機能性高分子(官能基集積型機能性高分子)の開発が期待できる。

研究代表者が開発した重合系では、Pd錯体を基本とする開始剤系を用いており、各種のエステル置換基を有するモノマーの重合で分子量数万程度のポリマーを得ることが可能である。しかしながら、分子量やポリマー主鎖の立体構造の制御については達成されておらず、重要な課題となっていた。

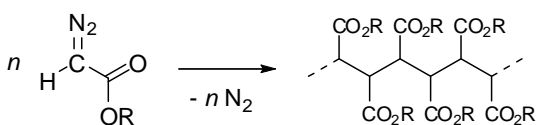


図1. ジアゾ酢酸エステルの重合

2. 研究の目的

この研究代表者が独自に開発したPd錯体を開始剤系とするジアゾ酢酸エステルの重合における、分子量の制御(リビング重合)と主鎖の立体構造(tacticity)の制御を目的とする。この目的の実現によって、ブロック連鎖配列の制御された分子量の揃ったブロック共重合体の合成や、アイソタクチック、シンジオタクチック等の tacticity の制御されたポリマーの合成(図2)が可能になり、機能性高分子材料開発への応用も期待できる。

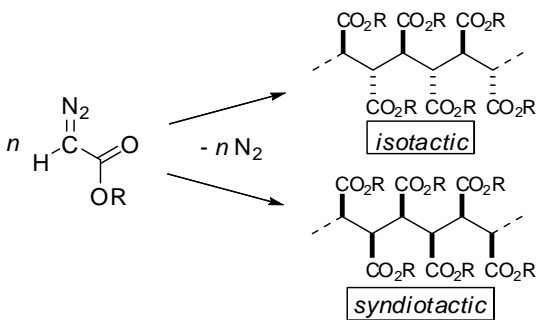


図2. ジアゾ酢酸エステルの立体特異性重合

3. 研究の方法

(1)分子量の制御(リビング重合の実現)

研究代表者は本研究の開始時まで、ホスファゼン骨格をエステル部に有するジアゾ酢酸エステルの重合がリビング的に進行し、分子量の揃ったポリマーや、ブロック連鎖配列の明確なブロック共重合体の合成が可能となることを明らかにしていた。この結果を

元にして、モノマーの立体構造および開始剤として用いるPd錯体の構造と重合制御能との関連を明らかにし、より一般性の高いリビング重合系の開発を目指した。

(2)立体特異性重合の実現

重合の成長反応の立体選択性に最も大きく影響すると想定されるPd錯体の立体構造を、その配位子(リガンド)の構造を工夫することによって変化させ、それに伴うポリマーの tacticity の変化を詳細に検討することとした。これによって、高度な tacticity の制御を実現するために有効な開始剤系の開発を目指した。

また、この重合により得られるポリマー[ポリ(アルコキシカルボニルメチレン)]の tacticity を解析する手法が確立されていない。そこで、本研究では、連鎖移動を利用して重合度10程度以下のオリゴマーを合成し、これを重合度分別し、得られた4量体を構造の明確なジアステレオマーに分割して単離することを試みた。そのジアステレオマーのNMRスペクトルをポリマーのスペクトルと比較することにより、NMRでの tacticity の解析手法の確立を目指した。

4. 研究成果

(1)分子量の制御(リビング重合の実現)

各種の dendron 骨格を置換基として有するジアゾ酢酸エステルの重合

エステル部に導入する置換基として、ホスファゼン骨格の代わりに、世代異なるベンジルエーテル型 dendron を用いて、それら置換基の高さと重合制御性との関係を明らかにすることを試みた。図3に示す dendron 含有ジアゾ酢酸エステルの π -allylPdCl/NaBPh₄系を開始剤とする重合を[モノマー]/[Pd] = 50の仕込み比で行い、得られたポリマーの分子量分布を比較したところ、第0世代に相当するジアゾ酢酸ベンジル($M_w/M_n = 1.40$)、第1世代($M_w/M_n = 1.12$)、第2世代($M_w/M_n = 1.04$)と dendron 部の高さの順に得られるポリマーの分子量分布が狭くなることが判明した。これらのモノマーの重合で得られたポリマーは、dendron 骨格が集積した剛直な主鎖を有しており、その特徴的な構造に由来する特異な物性の発現が期待できる。

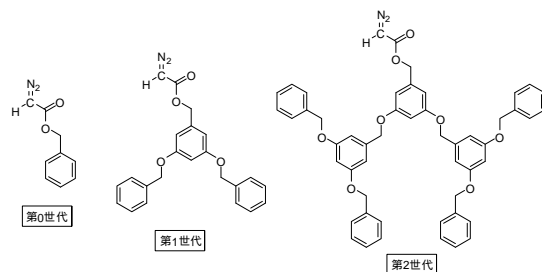


図3. dendron含有ジアゾ酢酸エステル

ホスファゼン含有ジアゾ酢酸エステルの制御重合を利用した高分子材料合成

ホスファゼンホスファゼン含有ジアゾ酢酸エステルとジアゾ酢酸 *n*-ヘキシルとのブロック共重合を行い、構造の明確なブロック共重合体を合成し(図 4)、その固体状態をX線回折や電子顕微鏡観察により解析した。その結果、ホスファゼン含有モノマー由来の剛直な主鎖骨格がヘキサゴナルにバンドルして、*n*-ヘキシル含有部とラメラ状のマイクロ相分離構造を形成していることが判明した。このような制御重合により合成した構造の明確なブロック共重合体は、今後新たな機能性材料としての応用が期待できる。

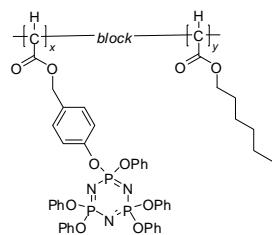


図 4. 構造の明確なブロック共重合体

(ナフトキノ)Pd/ボラート系を開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合制御

ナフトキノを配位子とする Pd の 0 価錯体を用いる(ナフトキノ)Pd/ボラート系というジアゾ酢酸エステルの新しい開始剤系を開発したが、この重合系を用いると嵩高いモノマーであるジアゾ酢酸エチルの重合がある程度制御できることが判明した。

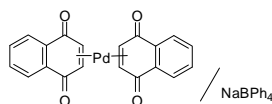


図 5. (ナフトキノ)Pd/ボラート系

(2)tacticity の制御(立体特異性重合の実現)

NMR による tacticity の解析手法の確立を目指した構造の明確なオリゴマーの合成

π -allylPdCl を開始剤とするジアゾ酢酸メチルの重合を、連鎖移動剤としてのベンジルアルコールの存在下で行い、ベンジルオキシ末端を有するオリゴマーを合成した。これを分取 SEC を用いて重合度分別し、4 量体を単離した。そして、その 4 量体を HPLC によりジアステレオ分別し *mm*, *mr*, *rm*, *rr* という 4 種のジアステレオマーに分離することに成功した(図 6)。これらの 4 種のジアステレオマーの構造を同定すれば、その NMR スペクトルのポリマーのスペクトルとの比較から、tacticity の解析手法の確立が可能となる。

これらのジアステレオマーの結晶化による構造解析を試みているが、結晶性が低く今のところは成功していない。今後はモノマーとしてジアゾ酢酸ベンジルを用いることにより結晶性の上昇したオリゴマーを合成し、この検討を継続する予定である。

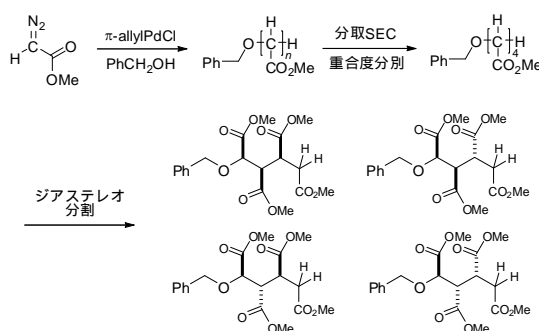


図 6. ジアゾ酢酸メチル 4 量体のジアステレオマーの合成

アミジナート/Pd 系による重合

新たに開発したアミジナート/Pd 系を用いてジアゾ酢酸エステルの重合を行うと、ある程度、tacticity の制御が可能となることを明らかにした。この重合開始剤系は、ジシクロヘキシルカルボジイミドと *n*-BuLi との反応により発生させたリチウムアミジナートと酢酸パラジウムとの反応により系中で簡便に発生させることができる(図 7)。

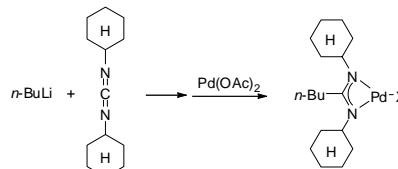


図 7. アミジナート/Pd 系

(ナフトキノ)Pd/ボラート系による重合

(ナフトキノ)Pd/ボラート系によるジアゾ酢酸エステルの重合において、ナフトキノに Cl や Ph といった置換基を導入すると、得られるポリマーの tacticity が無置換のナフトキノを用いた場合とはかなり異なることが判明した。この結果を元に、(ナフトキノ)Pd/ボラート系を用いて、さらに高度な tacticity の制御を目指した検討を実施する予定である。

(3)今後の展望

本研究の 3 年間で、ジアゾ酢酸エステルの重合における分子量と tacticity の制御について、大きく進展させることができた。今後はさらに高度な制御の実現を目指した検討を行っていく予定である。

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 9 件)

Hiroaki Shimomoto, Tomohiko Kudo, Shogo Tsunematsu, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara,

“Fluorinated Poly(substituted methylene)s Prepared by Pd-Initiated Polymerization of Fluorine-Containing Alkyl and Phenyl Diazoacetates: Their Unique Solubility and

Postpolymerization Modification”
Macromolecules, **51**, 328-335 (2018).
査読有、DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01964.
Fuminobu Kato, Alvin Chandra, Masatoshi Tokita, Hironori Asano, Hiroaki Shimomoto, Eiji Ihara, Teruaki Hayakawa.
“Self-Assembly of Hierarchical Structures Using Cyclotriphosphazene-Containing Poly(substituted methylene) Block Copolymers”
ACS Macro Lett., **50**, 37-41 (2018).
査読有、DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00789.
Hiroaki Shimomoto, Hiroto Mukai, Hideaki Bekku, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara.
“Ru-Catalyzed Polycondensation of Dialkyl 1,4-Phenylenebis(diazoacetate) with Dianiline: Synthesis of Well-Defined Aromatic Polyamines Bearing an Alkoxy carbonyl Group at the Adjacent Carbon of Each Nitrogen in the Main Chain Framework”
Macromolecules, **50**, 9233-9238 (2017).
査読有、DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01994.
Hiroaki Shimomoto, Junya Kawamata, Hirokazu Murakami, Kazuki Yamashita, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara.
“Polymerization of Alkyl Diazoacetates Initiated with Amidinate/Pd System: Efficient Synthesis of High Molecular Weight Poly(alkoxy carbonylmethylene)s with Moderate Stereoregularity”
Polym. Chem., **8**, 4030-4037 (2017).
査読有、DOI: 10.1039/c7py00816c.
Hiroaki Shimomoto, Misaki Kikuchi, Junya Aoyama, Dai Sakayoshi, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara.
“Cyclopolymerization of Bis(diazocarbonyl) Compounds Leading to Well-Defined Polymers Essentially Consisting of Cyclic Constitutional Units”
Macromolecules, **49**, 8459-8465 (2016).
査読有、DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01809.
Hiroaki Shimomoto, Takahiro Uegaito, Shohei Yabuki, Soichiro Teratani, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara, Naohiro Hoshikawa, Akihiko Koiwai, Naoki Hasegawa.
“Lithium ion conductivity of polymers containing N-phenyl-2,6-dimethoxybenzamide framework in their side chains: possible role of bond rotation in polymer side chain substituents for efficient ion transport”
Solid State Ionics, **292**, 1-6 (2016).
査読有、doi.org/10.1016/j.ssi.2016.05.001.
Hiroaki Shimomoto, Akira Oda, Motoki Kanayama, Tomoya Sako, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara, Naohiro Hoshikawa, Akihiko Koiwai, Naoki Hasegawa.
“Pd-initiated Polymerization of Diazo Compounds Bearing Dialkoxyphosphinyl Group and Hydrolysis of the Resulting Polymers and Oligomers to Afford Phosphonic Acid-Containing Products”

J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **54**, 1742-1751 (2016).
査読有、DOI: 10.1002/pola.28030.
Hiroaki Shimomoto, Kohta Shimizu, Chiharu Takeda, Misaki Kikuchi, Tomohiro Kudo, Hiroto Mukai, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara, Naohiro Hoshikawa, Akihiko Koiwai, Naoki Hasegawa.
“Synthesis of Polymers with Densely-grafted Oligo(ethylene glycol)s by Pd-initiated Polymerization of Oxyethylene-containing Diazoacetates”
Polym. Chem., **6**, 8124-8131 (2015).
査読有、DOI: 10.1039/c5py01378j.
Hiroaki Shimomoto, Hironori Asano, Tomomichi Itoh, Eiji Ihara.
“Pd-initiated Controlled Polymerization of Diazoacetates with a Bulky Substituent: Synthesis of Well-defined Homopolymers and Block Copolymers with Narrow Molecular Weight Distribution from Cyclophosphazene-containing Diazoacetates”
Polym. Chem., **6**, 4709-4714 (2015).
査読有、DOI: 10.1039/c5py00532a.
〔学会発表〕(計 8 件)
井原栄治、「Pd 錯体を開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合：精密重合の実現と機能性高分子合成の試み」、九州大学先端物質化学研究所 特別講演会、2018 年
Eiji Ihara, “Pd-initiated Polymerization of Diazoacetates: New Synthetic Strategy for C-C Main Chain Polymers”, International Symposium on Advanced Polymeric Materials 2017 (ISAPM 2017), 2017.
Eiji Ihara, “Pd-initiated Polymerization of Diazoacetates: New Synthetic Strategy for C-C Main Chain Polymers”, The 11th SPSJ International Polymer conference (IPC2016), 2016.
井原栄治、「ジアゾ酢酸エステルの精密重合：ポリ(置換メチレン)合成の新展開」、2016 年度中国四国地区高分子講演会、2016 年
Eiji Ihara, “Controlled Polymerization of Diazoacetates to Afford Well-defined Poly(alkoxy carbonylmethylene)s”, 10th Korea-Japan Joint Symposium on Polymer Science 2016 (KJJS2016), 2016.
Eiji Ihara, “Pd-initiated controlled polymerization of diazoacetates”, The 251th American Chemical Society National Meeting, 2016.
Eiji Ihara, Controlled Polymerization of Diazoacetates by Pd-based Initiating Systems, IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME 2015), 2015.
Eiji Ihara, “Pd-Initiated Controlled Polymerization of Diazoacetates”, The 10th East Asian Symposium on Polymers for Advanced

Technology (EASPAT 2015), 2015.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0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0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
<http://www.ach.ehime-u.ac.jp/poly/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井原 栄治 (IHARA, Eiji)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：90243592

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()