

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：82717

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17863

研究課題名(和文)アラインのリビング重合法と機能・物性開拓

研究課題名(英文)Development of living aryne polymerization and functionality

研究代表者

已上 幸一郎(Mikami, Koichiro)

公益財団法人相模中央化学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：40633574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：最近我々は芳香環内に歪んだ三重結合を有する高反応性中間体であるアラインの単独重合が進行しポリオルトフェニレンがえられることを報告した。本研究ではアラインのリビング重合法を開発することを目的として、塩基の検討や添加剤の検討などを行った。その結果、有機系塩基を用いると分子量分布が狭くなることが分かった。また、NHC系配位子を有する銅錯体と無機系のフッ素源を用いることでも分子量分布の狭いポリマーが得られることも分かった。また、多官能性モノマーを用いるとガス吸着能を有する有機多孔質材料へと導けることも分かった。

研究成果の概要(英文)：Recently we reported that the polymerization of aryne which has a distorted triple bond in the aromatic ring, and is a highly reactive intermediate proceeds to afford poly(ortho-phenylene)s. In this work, I investigated aryne polymerization with living fashion. It was found that the polymerization gave resultant polymers with narrow polydispersity index when organic fluoride sources, or a combination of inorganic fluoride sources and NHC copper catalyst were used. On the other hand, the polymerization with multifunctional monomer gave microporous materials with gas absorption and desorption ability.

研究分野：高分子合成、有機化学

キーワード：リビング フェニレン オルト アライン 連鎖 銅 共役系

1. 研究開始当初の背景

オレフィンなどの炭素-炭素多重結合やエポキシなどの歪んだ環状化合物のような反応性官能基は有機化学だけでなく、高分子合成・材料科学などの様々な分野に多様性をもたらしている。アラインは環内に歪んだ三重結合を持ち、LUMO 準位が非常に低いことが知られる最も古い高反応性中間体のうちの一つである。これまで理論化学者や実験化学者によって 100 年以上にわたり研究が続けられ、多方面に応用されていたが、その発見以来単独重合反応は達成されていなかった。

2. 研究の目的

最近、我々は系中で発生させたアラインに対して触媒量の一価の銅塩を作用させることでアラインの単独重合が進行し、芳香環のオルト位が連続的に結合したポリオルトアリーレン類が得られることを見いだした。本重合は系中で発生したアラインが CuCN の Cu に配位した後に、配位したアラインが Cu-CN 結合間に挿入し、末端の Cu に対してアラインが配位-挿入を繰り返すことで重合反応が進行することが DFT 計算から示唆されている。一方で本重合は連鎖重合様式で進行し、開始剤である一価の銅塩とモノマー前駆体の仕込み比の増加に伴って得られるポリマーの数平均分子量の増加が見られた。しかし、得られたポリマーの分子量分布は比較的広がった。

本研究では、添加剤やフッ素源などがアラインの重合に及ぼす影響を精査し、アラインのリビング重合性に関して調べた。また、多官能性モノマーを重合することでガス吸着性多孔質材料になることも分かった。

3. 研究の方法

添加剤やフッ素源などがアラインの重合に及ぼす影響は、得られるポリマーの GPC と MALDI TOF mass を測定することで評価した (図 1)。多官能性モノマーを重合し、得られた固体のガス吸着測定をすることで多孔質性を評価した (図 2)。

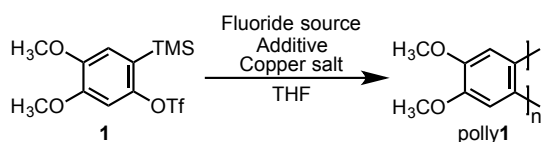


図 1

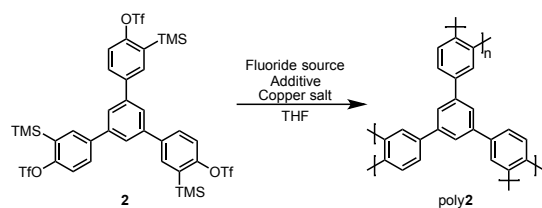


図 2

4. 研究成果

まず、アラインの重合において様々な添加剤を検討した (図 1)。重合の生長末端を安定化させる目的でアミン系配位子およびリン系配位子を系中に添加して重合した。ビビリジン (byp) や *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA) などの窒素系配位子を用いた場合、GPC 溶出曲線は、何も添加しない場合に比べて低分子量側に観測され、オリゴマーしか得られなかった。フェナントロリン (Phen) を用いた場合は理論分子量に比べて大きな分子量のポリマーが得られた。次にリン系配位子を用いて重合を行った。添加剤として PPh_3 を用いた場合は分子量分布が狭くなる傾向が見られた。そこで芳香環上の電子密度、ならびに立体的な影響を調べる目的で、 $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ と $(o\text{-tol})_3\text{P}$ をそれぞれ用いて重合を行ったが PPh_3 を用いた場合よりも分子量分布が広がった。また、 tBu_3P や $(\text{PhO})_3\text{P}$ 、二座配位子として 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) を用いた場合にも、 PPh_3 を用いた場合よりも分子量分布は広がった。そこで添加剤として PPh_3 を使用し、**1** に対して 1.1 mol% の CuCN を用いた重合を行った。その結果、添加剤を加えない場合とほぼ同様の数平均分子量と分子量分布を持つポリマーが得られた。これらの結果から添加剤を用いて重合を制御することは困難であることがわかった。

アラインを用いた多成分連結反応やシグマ結合切断反応などはアラインを発生させるフッ素源の種類に大きく影響されることが知られている。そこで様々な無機系/有機系フッ素源を用いて重合反応を検討した。まず CsF/18-crown-6 系の代わりに塩基として CsF や KF/18-crown-6 系、ならびに tetrabutylammonium

difluorotriphenylsilicate (TBAT) を用いた場合は重合反応は進行しなかった。一方で tetrabutylammonium fluoride (TBAF) の THF 溶液や TBAF(tBuOH)₄ を用いると、理論分子量に近い分子量と狭い分子量分布を有するポリマーが得られた。また、TBAF in THF を塩基として用いて **1** と開始種の仕込み比を変化させて重合を行うと、仕込み比の増加にともない狭い分子量分布を維持しながら得られるポリマーの数平均分子量も増加した。CsF/18-crown-6 系を塩基として用いた重合の場合、得られるポリマーの分子量分布が広がったことから、TBAF 系フッ素源がアラインの重合制御において有効な塩基であることがわかった。

そこで塩基として TBAF in THF と TBAF(tBuOH)₄ をそれぞれ用いて、**1** の消費後に **1** を再添加する実験を行った。フッ素源として TBAF in THF を用いると、**1** の再添加後の GPC 溶出曲線は高分子量側へシフトしたが分子量分布は広がった (PDI = 1.25 → PDI = 1.61)。これに対して、TBAF(tBuOH)₄ を塩基として用いると GPC 溶出曲線は狭い分子量分布を維持したまま高分子量側へシフ

トした (PDI = 1.31 → PDI = 1.36)。これらの結果は TBAF (BuOH)₄ を塩基として用いて重合を行うと、重合反応後にもポリマーの生長末端が活性であることを示しており、アラインの重合がリビング重合性を有していることを示している。一方で、得られるポリマーの収量が低かった。そこで重合後のクルードの ¹H NMR を測定した結果、4,5-ジメトキシ-1-フルオロベンゼンが観測された。すなわち、本重合では分子量分布の狭いポリマーが得られるが、系中に存在するフッ化物イオンが発生したアラインに反応する副反応が起きていることが分かった。

一方で、NHC 系配位子を有する銅錯体を用いて、塩基として CsF/18-crown-6 を用いても分子量分布の狭いポリマーが得られることが分かった。今後は NHC 系配位子を有する銅錯体を用いた重合に関してさらに調査を進めず予定である。

次に、アラインの重合において多官能性モノマー **2** を用いると得られるポリマーが多孔質性を示すことも分かった。まずシアン化銅存在下、溶媒として THF とアセトニトリル、フッ素源として TBAF と CsF/18-crown-6 をそれぞれ用いてモノマー **1** と架橋剤 **2** の共重合反応を検討した。その結果、**1** に対する **2** の仕込み比 ($[2]_0/[1]_0$) が 0.02-0.75 において、アセトニトリル、ならびに CsF/18-crown-6 を用いたときに、THF やアセトニトリル、クロロホルムなどの有機溶媒に不溶な茶色固体が得られた。

得られた固体の ¹³C CP/MAS NMR スペクトルでは TMS に起因するシグナルが消失し、**1** と **2** の芳香環に由来するシグナルが観測された。このことから、目的とする架橋反応が進行して poly(**1-sta-2**) を与えたことがわかった。また、 $[2]_0/[1]_0 = 0.5$ の場合の生成物の XRD では、3.17 Å と 11.32 Å ピークが観測された。すでに報告されているオリゴオルトフェニレンの単結晶 X 線構造解析の結果から考えると、3.17 Å に観測されたピークは芳香環の π - π スタッキング距離に帰属できる。従って、粉末状態においても π - π スタックしたらせん構造が部分的に存在することが示唆された。一方で可溶部は、反応時間が長くなるほど、GPC の高分子量体のピーク強度が、低分子量体に対して、小さくなる傾向が見られた。したがって、本反応は初めに **1** と **2** からなる線状のポリオルトフェニレン鎖がまず生成した後に、徐々に架橋反応が進行していると考えられた。

得られた架橋体の多孔性を窒素吸脱着測定により評価した。その結果、 $[2]_0/[1]_0$ が 0.02 から 0.4 の時は多孔性を示さなかったが、0.5 の時には、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面積が 160 m²/g であり、多孔性を示すことがわかった。このとき得られた吸着等温線の形状からは、

マイクロ孔の存在が示唆された。また、**2** の単独重合体の BET 表面積も 240 m²/g となり、多孔性を示し、吸着等温線の形状からは共重合体と同様にマイクロ孔の存在が示唆された。これらの結果から、アラインの重合により有機多孔質材料が合成できることが明らかになった。

一方、側鎖のないモノマーを用いた架橋体の合成の検討では、**1** と **2** の共重合時と同様に有機溶媒に不溶な固体が得られたが、¹³C CP/MAS NMR 測定では、モノマーの単独重合体と同じシグナルが観測され、目的の共重合体を得られたか判断ができなかった。また、**1** と **2** の共重合体よりも収率が著しく低かった。これは側鎖を持たないモノマーを用いたことで重合初期にポリマーが系中で沈殿し、共重合反応が十分に進行しなかったためと考えられる。この結果は、**1** と **2** の共重合反応で考察した線状ポリマー鎖の形成が架橋反応に先立って進行する反応機構を支持した。

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 6件)

1. Koichiro Mikami, Yoshihide Mizukoshi, Yuki Okada, Masanobu Uchiyama, Synthesis and fundamental properties of poly(ortho-phenylene)s, The international chemical congress of pacific basin societies 2015, 2015/12/15-2015/12/20, Honolulu, Hawaii, USA.
2. Koichiro Mikami, Recent development of poly(ortho-phenylene) chemistry, International conference on small science (invited), 2015/11/4-2015/11/7, Phuket, Thailand
3. 巴上幸一郎, ポリオルトアリーレン類の合成化学、高分子化学、物質化学、関東高分子若手研究会サマーキャンプ 2015 (invited)、2015年8月4日~2015年8月6日、東京農工大学合宿泊施設館山荘(千葉)
4. 巴上幸一郎, 新しい連続的な結合形成反応に立脚した有機化学、高分子化学、物質科学、複合材料研究会 (invited)、2015年7月19日~2015年7月21日、草津セミナーハウス(群馬)
5. 巴上幸一郎, 水越祥英、岡田侑己、内山真伸、アラインのリビング重合へ向けた種々の検討、第64回高分子学会年大会、2015年5月27日~2015年5月29日、札幌コンベンションセンター(北海道)
6. 坂井小雪、巴上幸一郎、太田佳宏、横澤勉、アラインの重合を利用した共役系多

孔質材料の合成法の開発、第 65 回高分子
年次大会、2016 年 5 月 25 日～5 月 27 日、
神戸国際会議場・展示場（兵庫県神戸市）

研究者番号：

(4) 研究協力者
()

〔図書〕（計 3 件）

1. 已上幸一郎、横澤勉、芳香環の新しいつ
なげ方：オリゴ/ポリオルトフェニレンの
合成法、月刊化学、化学同仁、
2015, 70(12), 66-67.
2. 已上幸一郎、DFT 計算を利用した重合反
応解析、高分子、in press.
3. Koichiro Mikami,
“Poly(ortho-phenylene)s and their
derivatives:synthesis, conformation,
and physical properties” (Chapter 3:
Conjugated Objects, Atsushi Nagai and
Koji Takagi Ed., Pan Stanford
Publishing)

〔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

已上幸一郎 (Mikami, Koichiro)

相模中央化学研究所・研究員

研究者番号：40633574

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()