

令和元年6月5日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21154

研究課題名(和文) イソシアニドと不飽和炭化水素による新規共重合反応系の創出

研究課題名(英文) Development of novel copolymerization systems using isocyanide and unsaturated hydrocarbons

研究代表者

神林 直哉 (kanbayashi, naoya)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：50706752

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)：申請者はイソシアニドの用いた全く新しい重合反応の開発を目指し、アリアルイソシアニドのオルト位に不飽和炭化水素を導入した二官能性モノマーを設計し、交互挿入を伴う重合反応について錯体レベルから研究を行った。現在までに、不飽和炭化水素としてエチニル基を有するモノマーを検討し、有機パラジウム錯体を開始剤とすることで、部分的に交互挿入反応(アセチレン挿入率67%)が進行することを見出した。また、置換基を反応性の高いアレンにした場合では完全な交互挿入反応が進行することに成功している。更に、反応機構解析の結果を基に、リビング重合反応を達成している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子合成においては、イソシアニドをモノマーとした反応例のほとんどがイソシアニドの単独重合であり、低分子有機合成において多彩な反応へと展開されていることを鑑みると、重合反応ではイソシアニドのモノマーとしての可能性を十分に発揮しているとは言えないのが現状である。本研究結果である、イソシアニドを用いた新しい精密重合系の開発は、反応活性種や反応機構などを詳細な検討に基づいて重合反応への応用・最適化を行っている。このような有機金属錯体化学を基盤とした新たな重合反応の開発が、イソシアニドを利用した新たな高分子材料創成に貢献できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We examined the intramolecular alternating insertion of isocyanide and unsaturated hydrocarbons into a palladium-carbon bond via a stoichiometric reaction between organopalladium complexes and aryl isocyanides bearing an alkyne as unsaturated hydrocarbons at the ortho-position. Based on the results, we applied this reaction system to a polymerization via an alternating intramolecular insertion of isocyanides and alkynes into palladium complexes. The polymerization reaction proceeded through the intramolecular alternating insertion of isocyanide and alkyne to produce indole unit. The ratio of the indole unit in the polymer was estimated to be 67%. Next, we designed a monomer, o-(allenyl)aryl isocyanide. The monomer polymerized rapidly using palladium complex through completely alternating insertion of isocyanide and allene. Additionally, the cyclocopolymerization was applicable to the living polymerization using appropriate bidentate ligands.

研究分野：高分子合成、有機金属化学

キーワード：イソシアニド 交互共重合 環化共重合 アレン アルキン リビング重合

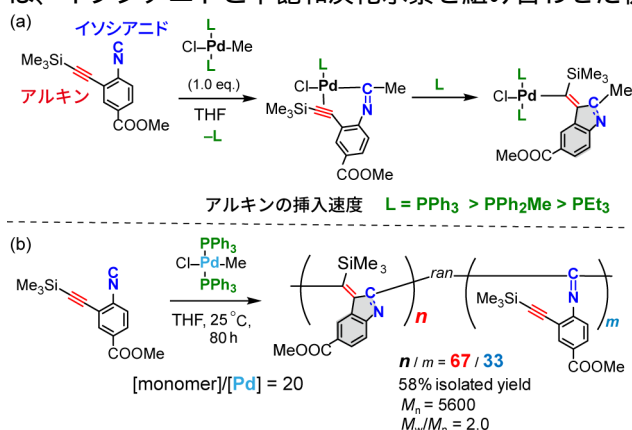
3. 研究の方法

オルト位に不飽和炭化水素を配置したアリールイソシアニドを設計した。このモノマーを用いた場合、イソシアニドの挿入後に不飽和炭化水素が金属近傍に位置するため速やかに連続挿入反応が進行する事が期待される。このモノマーを用いて金属-炭素結合への交互挿入反応について量論反応を基に検討し、イソシアニドと不飽和炭化水素の交互挿入反応に基づく新規環化共重合反応の開発に取り組んだ。

4. 研究成果

イソシアニドとアルキンの交互挿入反応に基づく新規環化重合反応の開発

不飽和炭化水素としてアルキンを持つ基質で量論反応を行った場合、パラジウム-炭素結合へのイソシアニドとアルキンの連続挿入反応が進行し、インドリデンメチルパラジウム骨格を形成する。この素反応を基に重合反応への展開を目指し、反応について詳細に検討した。その結果、イソシアニドの挿入反応に続くアルキンの挿入反応はパラジウム錯体上のホスフィン配位子の解離を伴って進行しており、金属から解離しやすいホスフィン配位子(解離のしやすさ: $\text{PPh}_3 > \text{PPh}_2\text{Me} > \text{PEt}_3$)を有する錯体ほどアルキンの挿入が速やかに進行することを明らかにした。素反応が最も効率的に進行する $(\text{PPh}_3)_2\text{PdMeCl}$ 錯体を開始剤に用いて重合を行ったところ、ポリマーの生成を確認した ($M_n = 5600$, $M_w/M_n = 2.0$)。種々の測定の結果、67%の割合でイソシアニドとアルキンの分子内交互挿入反応に基づく重合が進行していることが明らかになった。これは、イソシアニドと不飽和炭化水素を組み合わせた初めての重合反応である。



イソシアニドとアレンの完全な交互挿入に基づく環化共重合反応

上述したようにイソシアニドとアルキンの分子内の環化反応系を設計することで、イソシアニドと不飽和炭化水素の交互挿入に基づく環化共重合反応を開発することができた。しかしながら、この場合もイソシアニドの単独重合が一部進行し、目的とする重合反応の完全な制御はできていない。そこで筆者らは、有機パラジウム錯体に対して、アルキンよりも速やかに挿入反応が進行することが知られているアレンに注目し、新たに不飽和炭化水素としてアレン基を有する二官能性アリールイソシアニドを設計及び合成し、同様に重合反応を検討した。先程と同様に $(\text{PPh}_3)_2\text{PdMeCl}$ 錯体を開始剤として反応を行ったところ、重合反応は速やかに進行し高分子が得られた ($M_n = 15,000$, $M_w/M_n = 1.4$)。得られた高分子はイソシアニドとアレンの交互挿入反応に基づいてキノリンメチル骨格が定量的に形成されていることがわかった(図3)。この方法によって、イソシアニドの単独重合を完全に抑制し、不飽和炭化水素との完全な交互挿入に基づく新規環化共重合反応を開発することができた。また、得られたポリ(キノリンメチレン)は新規の高分子骨格であり、その性質についても興味もたれる。

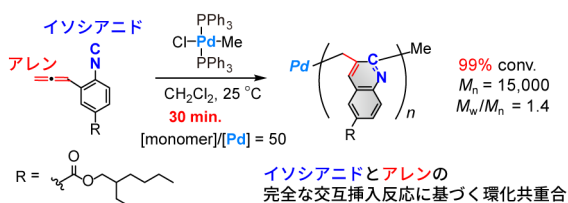


図3 イソシアニドとアレンの交互挿入反応に基づく環化共重合反応

イソシアニドとアレンのリビング環化共重合反応の開発

従来のイソシアニドを用いた重合系と比較して本系は、分子量及び分子量分布の制御が難しく、完全な重合反応の制御には至っておらず、成長末端の構造も不明瞭であった。これらの原因として、単座ホスフィンを配位子として用いた場合、成長末端の反応性が非常に高く、成長反応を制御できないことが挙げられる。筆者らは、パラジウム錯体の配位子として二座配位子

であるピピリジンを用いた場合、分子量分布の狭い目的とする高分子 ($M_n = 10,000$, $M_w/M_n = 1.06$) が得られることを見出した (図4)。更にこの反応系では、開始剤であるパラジウム錯体とモノマーの仕込み比によって分子量を直線的に制御することができた。また、重合後の成長末端にキノリルメチルパラジウム錯体の存在が確認でき、重合後に再度モノマーを添加した場合も、狭い分子量分布を維持したまま分子量が増加した。以上の実験からこの反応がリビング重合性を有していることがわかった。反応解析の結果、本重合系では二座配位子の種類によって成長末端の反応性を制御することができ、リビング重合系の達成には配位子を適切に選択することが重要であることが明らかになった。今後、これらの知見を基にして、イソシアニドと不飽和炭化水素を組み合わせた重合系のさらなる発展が期待される。

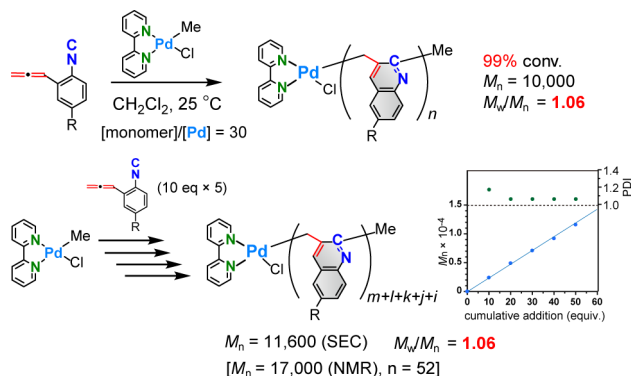


図4 イソシアニドとアレンの交互挿入に基づくリビング環化共重合反応

本研究では、従来のイソシアニド単独重合とは異なる、イソシアニドと不飽和炭化水素を組み合わせた新しい共重合系について達成した。近年、低分子合成において、イソシアニドは重要な含窒素 C1 ビルディングブロックとして注目されており、種々の含窒素ヘテロ環等の様々な合成反応が報告されている。一方、高分子合成においては、イソシアニドをモノマーとした反応例のほとんどがイソシアニドの単独重合であり、低分子有機合成において多彩な反応へと展開されていることを鑑みると、重合反応ではイソシアニドのモノマーとしてのポテンシャルを十分に発揮しているとは言い難いのが現状である。今回見出したようなイソシアニドを用いた新しい精密重合系の開発は、反応活性種や反応機構などを詳細な検討に基づいて重合反応への応用・最適化を行っている。このような有機金属錯体化学を基盤とした新たな重合反応の開発が、イソシアニドを利用した新たな高分子材料創成に貢献できることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

神林直哉, 鬼塚清孝, 「金属 - 炭素結合へのイソシアニドと不飽和炭化水素の交互挿入反応に基づく環化共重合」 *高分子学会会誌「高分子」*, **2019**, 68(2), 63-65 (査読有り)

Naoya Kanbayashi*, Jun Ikegami, Yuki Kataoka, Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka* "Cyclocopolymerization Based on Alternating Insertions of Isocyanide and Allene Units into Palladium-Carbon Bond" *Macromolecules*, **2018**, 51, 6092-6098. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01554 (査読有り)

Yuki Kataoka, Naoya Kanbayashi*, Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka* "Polymerization Based on Alternating Insertion of an Isocyanide and Alkyne into Palladium-Carbon Bonds" *Polym. Chem.*, **2018**, 9, 2797-2804. DOI: 10.1039/C8PY00381E (査読有り)

Naoya Kanbayashi*, Shingo Tokuhara, Tomoko Sekine, Yuki Kataoka, Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka* "Synthesis of helical polyisocyanides bearing aza-crown ether groups as pendant" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2018**, 56, 496-504 DOI: 10.1002/pola.28919 (査読有り)

[学会発表](計 12 件)

片岡裕貴・神林直哉・岡村高明・鬼塚清孝「側鎖にアミノ酸を有する光学活性ポリキノリレンメチレンの合成と二次構造」日本化学会第 99 春季年会 2019 年 3 月

神林直哉・岡村高明・鬼塚清孝「有機パラジウム錯体に対するイソシアニドとアレンの交互挿入反応に基づくリビング環化重合反応」第 67 回高分子討論会 2018 年 9 月

神林直哉・池上潤・松清良雄・片岡裕貴・岡村高明・鬼塚清孝、「有機パラジウム錯体に対するイソシアニドとアレンの交互挿入反応に基づく環化重合反応」第 67 回高分子年次大会 2018 年 5 月

神林直哉・池上潤・岡村高明・鬼塚清孝「Development of Novel Cyclocopolymerization Based on Intramolecular Alternative Insertion of Isocyanide and Allene into Palladium-Carbon Bond」日本化学会 第 98 春季年会 2018 年 3 月

神林直哉・池上潤・片岡裕貴・岡村高明・鬼塚清孝 「有機パラジウム錯体に対するイソシアニド - アレン挿入反応による新規重合系の開発」第 64 回有機金属化学討論会 2017 年 9 月

池上 潤・神林直哉・片岡裕貴・岡村高明・鬼塚清孝 「パラジウム-炭素結合へのイソシアニドとアレンの分子内交互挿入反応に基づく新規重合反応の開発」第 66 回高分子討論会 2017 年 9 月

池上 潤・神林直哉・片岡裕貴・岡村高明・鬼塚清孝「*o*-イソシアノアレニルベンゼンの交互挿入反応に基づく新規重合系の開発」第 63 回高分子研究発表会[神戸]、2017 年 7 月

池上 潤・神林直哉・片岡裕貴・岡村高明・鬼塚清孝「有機パラジウム錯体に対するイソシアニド - アレン挿入反応による新規重合系の開発」第 66 回高分子学会年次大会、2017 年 5 月

Yuki Kataoka, [Naoya Kanbayashi](#), Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka “Novel Type of Alternating Copolymerization Based on Successive Insertion of Isocyanide and Acetylene into Palladium-Carbon Bond” 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016) 2016 年 12 月

片岡 裕貴・神林直哉・岡村高明・鬼塚清孝「パラジウム錯体に対するイソシアニドとアセチレンの交互挿入反応に基づく新規重合系の開発」第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月、神奈川大学

片岡 裕貴・神林直哉・岡村高明・鬼塚清孝「パラジウム錯体に対するイソシアニドとアセチレンの交互挿入反応に基づく新規重合系の開発」第 62 回高分子研究発表会(神戸) 2016 年 7 月 兵庫県民会館

片岡 裕貴・神林直哉・岡村高明・鬼塚清孝 「パラジウム - 炭素結合へのイソシアニド及びアセチレンの連続挿入反応に基づく新規交互共重」第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 神戸国際会議場・展示場

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/onitsuka/ja/index.html>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。