

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2006年度～2008年度

課題番号：18681015

研究課題名（和文）動的共有結合化学を利用したラダー型環状化合物の合成とその特異的機能

研究課題名（英文）Synthesis and Particular Property of Ladder-Type Cyclic Compounds Based on the Dynamic Covalent Chemistry

研究代表者 工藤 宏人(KUDO HIROTO)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：30343635

研究成果の概要：レゾルシノールと1,5-ペンタンジアルの縮合反応により、ラダー型環状オリゴマーが選択的に合成されることを見出し、動的共有結合化学反応システムに基づくことを明らかにした。その構造を noria(ノーリア = 水車：ラテン語)と命名した。ノーリアは、ルビジウムを選択的に包接することが判明した。さらに、この反応システムを他のアルカンジアルに適応したところ、遇奇効果が存在することが判明し、選択的ラダーポリマーの新しい合成法をも見出した。合成した noria の水酸基に光脱保護反応性基を導入し、電子線(EB)レジストおよび、極端紫外線(EUV)レジスト特性について検討した結果、26～70 nm までの高解像度が得られることが判明した。これらのことは、次世代レジスト材料として有用であることを示した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 18 年度	19,900,000	5,970,000	25,870,000
平成 19 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
平成 20 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	23,300,000	6,990,000	30,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：動的共有結合化学、縮合反応、X線構造解析、レゾルシノール、ジアルデヒド、ラダー型環状オリゴマー、ラダーポリマー、包接能、

## 1. 研究開始当初の背景

1907年にL.H. Baeklandが合成高分子として、フェノール樹脂を開発したきっかけに様々な合成樹脂が世にもたらされ、文明を豊かなものにしてきた(*J. Ind. Eng. Chem.* 3, 932 (1911))。その研究の中で、合成条件によっては環状化合物が選択的に得られることを見出したのが1940年の頃であった(A. Zinke, E. Ziegler, *Ber.* B74, 1729 (1941))。それがカリックスアレーンの合成に関する研究の幕明け

となった。カリックスアレーンのような環状化合物が選択的に得られる理由が不明確であったが、近年、C.D. Gutcheの研究グループによって、カリックスアレーンが選択的に得られるのは、動的共有結合化学システムが作用していることがつきとめられた(*J. Org. Chem.* 64, 3747 (1999))。また、最近、SandersやOttoらによって、新しい化学分野として、動的共有結合化学システム概念が構築されはじめている(*Science* 297, 590 (2005), *Science* 308, 667, (2005), *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 7804, (2005), *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 898

(2002) )。彼らは、このシステムによる化学反応は、速度論的支配ではなく熱的支配によるものであり、特異的な構造を有する化合物を選択的に合成することが可能であることを、様々な例により報告している。カリックスアレーンの合成も熱的支配により高収率で得られることから、レゾルシノールと1,5-ペンタンジアルの縮合反応により、カルセランドのようなカリックスアレーン誘導体が収率は低いもの得られるのではないかとこの予想により実験を始めたところ、条件によっては、ゲル化合物が全く得られずに、環状化合物が高収率で得られることを見出した(工藤宏人 他新規ラダー環状化合物 (Noria) の合成およびその機能化 題54回高分子討論会 2pa063 2005年9月)。さらに、他のジアルデヒド類についても検討し始めているが、いずれもゲル化合物は得られず、環状化合物が得られることを明らかにしている。

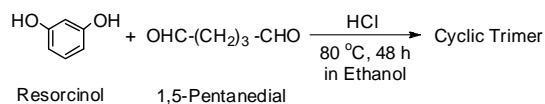
## 2. 研究の目的

レゾルシノールとビスアルデヒド化合物類の縮合反応について詳細に検討し、得られた化合物の構造とその反応機構、さらに得られた化合物の機能性について明らかにし、さらに新規機能性材料として展開できる可能性について明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

レゾルシノールとアルカンジアルの縮合反応を、塩酸存在下、エタノール中、80°Cの条件、様々な反応時間および、仕込み比において検討した。反応を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、追跡し、反応挙動について詳細に検討した。合成した化合物の構造、NMR および IR を用いて確認し、MALDI-TOF mass スペクトル装置を用いて、分子量の測定を行い、さらに、単結晶X線構造解析によりその絶対構造の同定を行った。合成した環状化合物およびラダーポリマーに光機能性基の導入を検討し、熱的特性をDSC および TGA を用いて測定し、屈折率特性をエリプソメーターを用いて測定した。また、レジス特性は、大阪大学、産業科学研究所、田川先生グループおよび、(株)半導体先端テクノロジーズ 第三研究部との共同研究により行った。

## 4. 研究成果



(1) noria の合成と構造解析 レゾルシノールと1,5-ペンタンジアルとの付加縮合反応を触媒として塩酸を用いて、エタノール中、80°C、48時間反応を行った (Scheme 1)。

Scheme 1

その結果、DMF、DMSO、DMAc、NMP 等の非プロトン性極性溶媒に可溶性化合物が得られた。構造確認は IR、<sup>1</sup>H NMR および質量分析により行った。これらの結果から、レゾルシノールと1,5-ペンタンジアルとの付加縮合反応の進行が示唆された。また、ベンゼン環のプロトンのシグナルとメチンプロトンのシグナルの積分強度比は2:1であった。さらに、MALDI-TOF MS により測定した分子量は、1706.84 g/mol であった。これらの結果より、その構造を推定し、カリックスレゾルシノール骨格を有する環状三量体構造であると予想した。さらに、詳細に構造決定を行うため、環状三量体の溶解性を向上させることを目的として、ジ-tert-ブチルジカーボネートとの反応により、環状三量体の水酸基を100%の反応率でtert-ブトキシカルボニル (Boc 基) で保護した環状三量体の合成を行った。得られた Cyclic Trimer-Boc の単結晶 X 線構造解析より、この化合物の構造は、当初予想していたカリックスアレーン

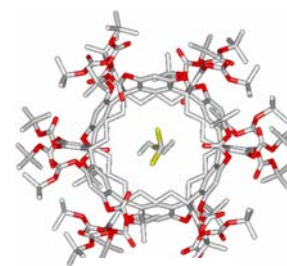


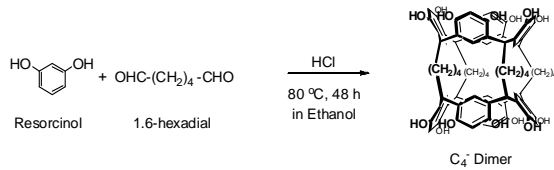
Figure 1

骨格を有する環状三量体とは異なり、レゾルシノール部位とメチレン部位が交互に並んだ、ラダー骨格を有する大環状化合物であることが判明した (Figure 1)。

この環状化合物は、水車のような特異的な構造を有していることから、ギリシャ語の水車にちなんで Noria と命名した。Noria は、24個の水酸基を有し、外側に6個の空孔、さらに内部に大きな疎水空孔 (径: 3.06 Å) を有する大環状化合物であることが判明した。単結晶 X 線構造解析の結果、Cyclic Trimer-Boc (Noria-Boc) は、内部の空孔において、再結晶溶媒であるクロロホルムとヘキサンを包接していることが判明した。また、Noria-Boc の元素分析において、その組成は、Noria-Boc 1分子が、クロロホルム1分子、ヘキサン1分子を包接した組成と一致し、溶媒を内包した形で安定化していることも判明した。

(2) 環状二量体の合成と反応機構

レゾルシノールと1,6-ヘキサジアルとの付加縮合反応を触媒として塩酸を用いて、エタノール中、80℃、48時間行った(Scheme

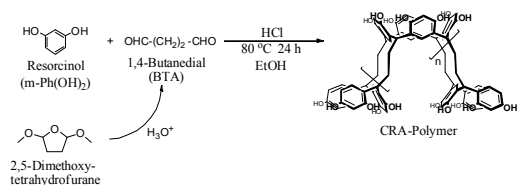


2)。その結果、DMF,DMSO,NMP 等の非プロトン性極性有機溶媒に可溶性化合物が得られた。構造確認は IR,<sup>1</sup>H NMR、および SEC(DMF)により行った。

Scheme 2

その結果、DMF,DMSO,NMP 等の非プロトン性極性有機溶媒に可溶性化合物が得られた。構造確認は IR,<sup>1</sup>H NMR、および SEC(DMF)により行った。IR において 1730 cm<sup>-1</sup> 付近のアルデヒドに基づく C=O 伸縮振動が消失し、2931 cm<sup>-1</sup> のアルキル基に基づく C-H 伸縮振動と 1505 cm<sup>-1</sup> にベンゼン核の吸収ピークがそれぞれ確認された。また、<sup>1</sup>H NMR において、アルデヒドに起因するシグナルが消失し、4.05~4.22 ppm にメチン基に起因するシグナルを、6.14 と 6.91ppm にベンゼン環に起因するシグナルを確認した。これらの結果から、レゾルシノールと1,6-ヘキサジアルとの付加縮合反応の進行が示唆された。また、ベンゼン環のプロトンのシグナルとメチンプロトンのシグナルの積分強度比は 2 : 1 であった。これらの結果より、その構造を推定し、カリックスアレーン骨格を有する環状二量体であると予想した。

### (3) ラダー型ポリマーの合成

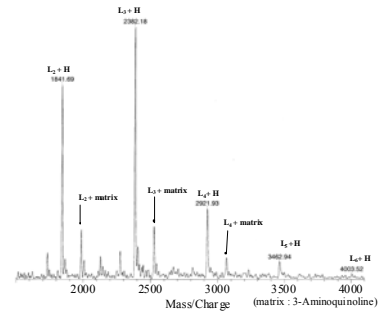


レゾルシノール (2.20 g)と2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン(1,4-ブタンジアル(BTA))との反応を触媒として塩酸を用い、EtOH(6 mL)中で反応を行った(Scheme 3)。

Scheme 3

反応は当初は均一系で進行するが、反応開始2時間後には系中に固形物が析出してまた、24時間反応後、混合物をメタノール中に注ぎ、過をしてメタノール不溶部として回収した。得られた化合物の収率は29%であった。また、このポリマーの構造確認は IR、<sup>1</sup>H NMR、MALDI-TOF MS スペクトルにより

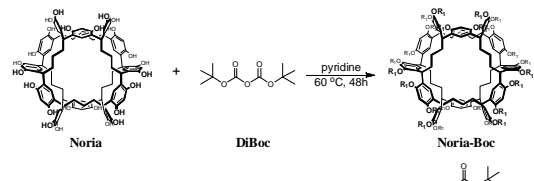
行い、数平均分子量 ( $M_n$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ )は、DMF を溶離液に用いた SEC により算出した。<sup>1</sup>H NMR スペクトルよりメチンプロトンとメチレンプロトンの比が 4 : 8 であり、ベンゼン環および水酸基のプロトンの積分値が想定される構造のプロトン数と一致することから得られたポリマーはカリックスアレーン骨



格を有するラダー型ポリマーであることが示唆された。さらに、この得られたポリマー ( $M_n$ : 5700、 $M_w/M_n$ : 1.4) の MALDI-TOF-MS スペクトルの測定結果を示す(Figure 2)。

Figure 2

その結果、等間隔にピークが観測されることから一定の繰り返し単位を有するポリマーが生成しているものと考えられる。このピークの間隔はカリックス[4]アレーン+メチレン鎖部分の分子量( $M_w = 540.57$ )とほぼ一致していた。以上、<sup>1</sup>H NMR、IR、MALDI-TOF MS スペクトルの結果から Scheme 4 に示したようなカリックスアレーン骨格を有するラダー型ポリマー類であることが強く示唆された。

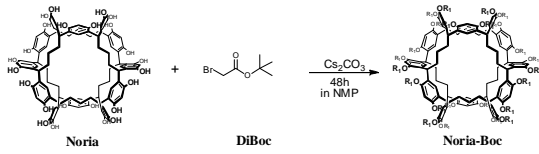


### (4) *tert*ブチルカルボキシル残基を有する Noria 誘導体 (Noria-Boc)の合成 (Scheme 4)

Scheme 4

Noria と Noria の水酸基に対して 1.5 倍量の DiBOC との求核置換反応をピリジン中、60℃で48時間行った。その結果、IR において Noria の水酸基に基づく 3420 cm<sup>-1</sup> の吸収が完全に消失し、代わってカルボニル基の 1760 cm<sup>-1</sup> の C=O に基づく吸収と 1370 cm<sup>-1</sup> の *tert*ブチル基に基づく吸収、また、1150 cm<sup>-1</sup> の C-O-C に基づく吸収がそれぞれ認められた。<sup>1</sup>H NMR においては、Noria の水酸基に基づく 8.56- 9.82 ppm のシグナルが消失し、代わって 0.83- 2.17 ppm に *tert*ブチ

ル基に基づくシグナルが現れ、それぞれの積分比もよく一致した。以上より、定量的に



*tert*-ブチルカルボニル基が導入され、Noria-Boc が収率 81 % で得られることが判明した。

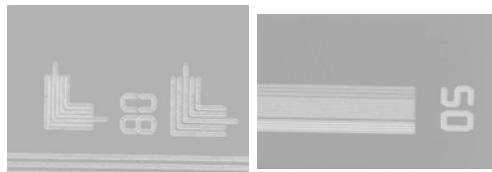
*tert*-ブチルエステル残基を有する Noria 誘導体(Noria-BAc)の合成(Scheme 5)

Scheme 5

Noria と Noria の水酸基に対して 1.5 倍量の BBAc との求核置換反応を  $K_2CO_3$  存在下、NMP 中 80 °C で 48 時間行った。その結果、IR において Noria の水酸基に基づく  $3420\text{ cm}^{-1}$  の吸収とが完全に消失し、代わってカルボニル基の  $1760\text{ cm}^{-1}$  の  $C=O$  に基づく吸収と  $1370\text{ cm}^{-1}$  の *tert*-ブチル基に基づく吸収、また  $1150\text{ cm}^{-1}$  の  $C-O-C$  に基づく吸収が認められた。 $^1H$  NMR においては、Noria の水酸基に基づく 8.56- 9.82 ppm のシグナルが消失し、代わって 0.83-2.17 ppm に *tert*-ブチル基に基づくシグナルが現れ、それぞれの積分比もよく一致した。以上より、定量的に *tert*-ブチルエステル基が導入され Noria-BAc が収率 57 % で得られることが判明した。

(5) *tert*-ブチルカルボニル基を有する Noria 誘導体(Noria-Boc)のパターニング特性

電子線を用いた EB 露光機を用いてパターニング特性の検討を行った。*tert*-ブチルカルボニル基を有する Noria 誘導体(Noria-Boc)に光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムノナフェイト 5 wt% を添加した溶液を調整した。この溶液をシリコンウェハー上にスピコートし、このフィルムを 60 秒間、115 °C でプレベイク(PAB)を行い、EB 露光をした後、さらに 150 秒間、140 °C でポストベイク(PEB)を



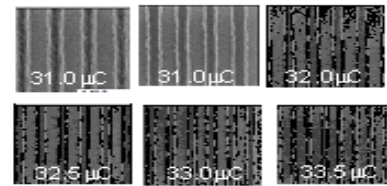
行い、現像を行った。Figure 3 にラインアンドスペースがそれぞれ 80 nm, 50 nm の SEM 写真を示す。その結果、Noria-Boc では 50 nm のパターン形成が可能であることが判明した (Figure 4)。

Figure 4

(6) *tert*-ブチルエステル残基を有する Noria 誘導体(Noria-BAc, D.I 60 %)のパターニング特性

*tert*-ブチルエステル基を有する Noria 誘導体 (Noria-BAc, D.I 60%)に光酸発生剤を加え溶液を調整した。この溶液をシリコンウェハー上にスピコートし、このフィルムを 90 秒間、130 °C でプレベイク(PAB)を行い、EB 露光をした後、さらに 90 秒間、130 °C でポストベイク(PEB)を行い、現像を 2.38 wt% TMAH 水溶液を用いて行った。

Figure 2-16. にラインアンドスペースの SEM



写真を示す。その結果、Noria-BAc(D.I.60%)では 70 nm のパターン形成が可能であることが判明した。また、他のサンプル(*tert*-ブチルエステル基と水酸基を有するポリマー)と比較した場合、より高解像度のパターンが得られることが明らかとなった(Figure 5)。 Figure 5

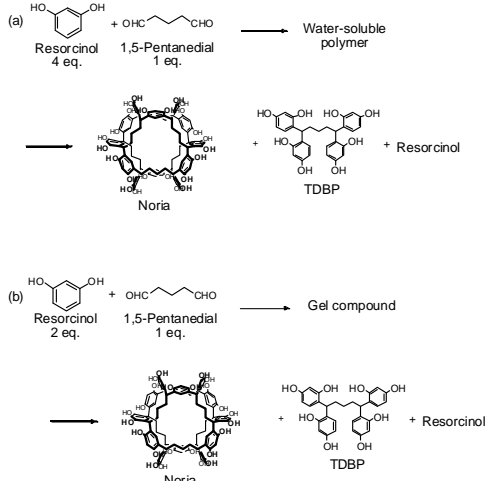
(7) Noria の反応機構の解明について

3 - 1 - 1. レゾルシノールと 1,5-ペンタンジアルの縮合反応によるポリマーの合成

レゾルシノールと 1,5-ペンタンジアルの縮合反応を、塩酸存在下、エタノール中、80 °C、48 時間で行うと、ゲル化合物は全く得られず、ラダー型環状オリゴマー(Noria)が選択的に 80%以上の収率で得られる<sup>11)</sup>。この反応の初期段階では、高分子量のポリマーおよびゲル化合物が生成するが、反応は、動的共有結合化学に基づいて進行し、分子間および分子内で付加縮合反応を繰り返し、最も安定な環状オリゴマー(Noria)に収束するものと考えられる。しかし、詳細な反応機構については、未検討であった。本研究では、Noria が生成する反応機構の解明を目的として、反応初期に生成する可溶性のポリマーやゲル、および反応中間体を単離し、その構造の解明と反応挙動について検討した(Scheme6)。

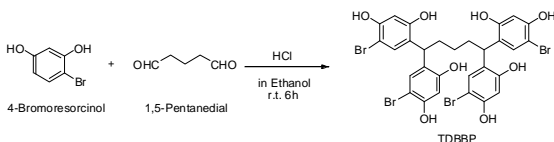
レゾルシノール(4 eq.)と 1,5-ペンタンジアル(1 eq.)の反応を、触媒として塩酸を用いて、エタノール中、40 °C、1 時間の条件で行った。得られた生成物をメタノールで再沈殿精製を行い、数平均分子量  $M_n=4200$  のポリマーを得た。得られたポリマーを同様の条件下、反応温度 80 °C で反応させ、経時変化をサイズ排除クロマトグラフィ(SEC)を用いて

測定した。その結果、ポリマーから、Noria と 1,1,5,5-tetra(2,4-dihydroxybenzene-1-yl)pentane (TDBP) およびレゾルシノールを生成することが判明した(Scheme 6(a))。この反応はポリマーが分子内縮合反応を繰り返すことで、熱力学的に安定な構造体 Noria に収束していくことを示唆している。さらに、レゾルシノールと 1,5-ペンタンジアルの仕



込み比を 2:1 で行った場合、定量的にゲル化合物が得られる。ここで、得られたゲル化合物を単離精製し、レゾルシノール存在下、同様に反応させると、Noria が高収率で合成されることも判明した(Scheme 6 (b))。

Scheme 6



#### (8) 中間体の合成

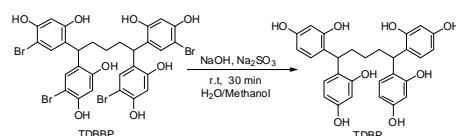
4-ブロモレゾルシノールと 1,5-ペンタンジアルの付加縮合反応を触媒として塩酸を用いて、エタノール中、室温、6 時間反応を行った(Scheme 7)。

Scheme 7

構造確認は、IR、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR および元素分析を用いて行った。IR において、1730 cm<sup>-1</sup> のアルデヒドに基づく C=O 伸縮振動が消失し、2942 cm<sup>-1</sup> のアルキル基に基づく C-H 伸縮振動と、1612 cm<sup>-1</sup> にベンゼン核の吸収ピークがそれぞれ確認された(Figure 3-18)。また、<sup>1</sup>H NMR において、アルデヒドに起因するシグナルが消失し、4.19 ppm にメチレン基に起因するシグナルを、6.43 ~ 6.93 ppm にベンゼン環に起因するシグナルを確認した。

また、元素分析において、その組成比は、C:42.48 %、H:2.73%であった。これらの結果から、4-ブロモレゾルシノールと 1,5-ペン

タンジアルの付加縮合反応の進行が示唆された。これらの結果より、反応生成物は、4 等量の 4-ブロモレゾルシノールと 1 等量の 1,5-ペンタンジアルが反応した 1,1,5,5-tetra(2,4-dihydroxy-5-



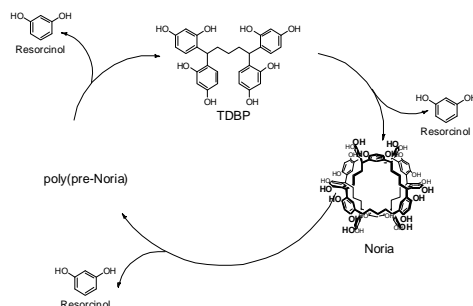
bromo-benzene-1-yl)pentane (TDBBP) であることが判明した。次に、TDBBP の脱プロモ反応を、触媒として、水酸化ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムを用いて、水/メタノール混合溶媒中、室温、30 分間反応を行った(Scheme 8)。

Scheme 8

構造確認は、IR および <sup>1</sup>H NMR により行った。<sup>1</sup>H NMR において、6.17ppm にベンゼン環の末端に起因するシグナルが確認された。この結果より、TDBBP の脱プロモ反応が進行し、TDBP が得られたことが明らかとなった。

反応中間体(TDBP)から Noria の合成において、種々の反応時間において SEC 測定により反応を追跡した。その結果を Figure 6 に示した。

その結果、反応開始直後にレゾルシノールの脱離が確認され、ポリマーおよび、Noria

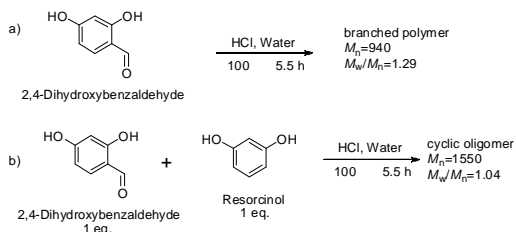


が生成していることが明らかになった。また、反応時間と共に、ポリマー由来のピークが減少し、Noria に収束することが判明した。このことは、poly(pre-Noria)と反応中間体 TDBP は、可逆であることを示唆した(Scheme 9)。

Scheme 9

#### (9) 新規 DCC システムの構築を目指して。

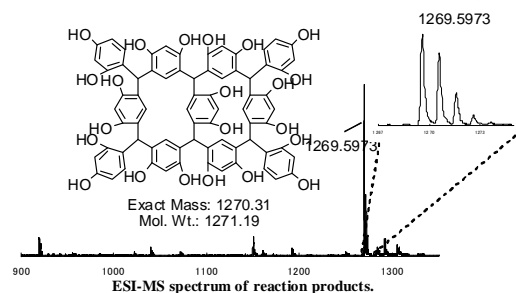
動的共有結合化学に基づくレゾルシノールと 2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドの縮合反応による新規環状オリゴマーの合成について詳細に検討した。2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(AB<sub>2</sub> モノマー)の単独重合を、塩酸存在下、水中、100 °C、9 時間の条件で行った(Scheme 10 (a))。その結果、数平均分子量(*M<sub>n</sub>*) = 3900、分子量分布(*M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>*) = 1.50 のオリゴマーが得られた。次に、AB<sub>2</sub> モノマーとレゾルシノール(A<sub>2</sub> モノマー)との共重



合を同様な条件で、仕込み比  $AB_2 / A_2 = 2 / 1, 1 / 1, 1 / 2$  で検討した結果、 $A_2$  モノマーの仕込み量を多くすると分子量分布の狭いオリゴマー ( $M_n = 1550, M_w / M_n = 1.04$ ) が選択的に得られることが判明した (Scheme 10)。

Scheme 10

得られた化合物の構造解析を IR、 $^1H$  NMR で行った結果、 $AB_2$  モノマーと  $AB$  モノマーの縮合生成物であることが判明した。さらに、ESI-MS 測定により分子量を測定した結果 1270 に相当する単一化合物であることが判明した (Figure 6)。これらのことは、1 分子内にカリックスアレーン骨格を 2 つ有する環状化合物であることが示唆された。次に、こ



の環状化合物のトリメチルシリルエーテル化を行い、その単結晶の作成を行った。この化合物の単結晶 X 線構造解析を行った結果、CRA 骨格を 2 つ有する環状化合物であることが判明し、さらに現在も解析中である。

Figure 6

## 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 13 件)

- (1) Hiroto Kudo, Daisuke Watanabe, Tadatomi Nishikubo, Ken Maruyama, Daisuke Shimizu, Toshiyuki Kai, Tsutomu Shimokawa, Christopher K. Ober, "A novel noria (water-wheel-like cyclic oligomer) derivatives as a chemically amplified electron-beam resist material" *Journal of Materials Chemistry* 18, 3588 – 3592 (2008).
- (2) Hiroto Kudo, Kyosuke Shigematsu, Kouji

Mitani, Tadatomi Nishikubo, Noriko C. Kasuga, Hideyuki Uekusa, and Yuji Ohashi, "One-Pot Synthesis of a Novel Ladder Polymer of Calixarene via Condensation Reaction of Resorcinol and Alkanedial Based on Dynamic Covalent Chemistry", *Macromolecules*, 41, (6), 2030-2036 (2008).

- (3) Hiroto Kudo, Rieko Hayashi, Kouji Mitani, Tsutomu Yokozawa, Noriko C. Kasuga, and Tadatomi Nishikubo "Molecular Water-Wheel (Noria) from Simple Condensation of Resorcinol and Alkanedial" *Angewandte Chemie Int. Ed.* 45, 7948-7952 (2006).

他 10 報

[学会発表] (計 4 件)

- (1) 工藤 宏、環状オリゴマーを基盤とした光機能性材料 (レジスト、屈折率変換材料) の開発、高分子討論会、2007 年 9 月 20 日、名古屋工業大学
- (2) 工藤 宏、環状オリゴマーを基盤とした光機能性材料の開発、平成 19 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2007 年 10 月 26 日、神奈川県産業技術センター、
- (3) Hiroto KUDO, Synthesis and Application of Ladder Cyclic Oligomer (noria) and Ladder Polymer obtained by New Dynamic Covalent Chemistry System, International Symposium on Polymer Chemistry, June 15 – 19, 2008, Hefei in China.
- (4) 工藤 宏、ラダー型環状オリゴマーの合成と性質およびその機能化、第 57 回高分子討論会 2G17、2008 年 9 月 24 日、大阪市立大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 工藤 宏

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 西久保 忠臣