

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18H02022

研究課題名(和文) 構造多様なホスフィンブロックを主鎖構成要素とする新高機能性高分子材料の創成

研究課題名(英文) Development of New Functional Polymer Materials containing Various Phosphine Blocks in the Main Chain

研究代表者

林 実 (Hayashi, Minoru)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：20272403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,800,000円

研究成果の概要(和文)：P-Cクロスカップリング重合を用いた多種多様な構造を組み込んだ有機ホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマーの合成手法を確立した。合成したハイブリッドポリマーの錯形成によって、水溶性高分子触媒や自己修復能を有する新規材料の開発を行うことができた他、P=Sポリマー-Pdサブナノ粒子触媒が特異な選択性を発現することを明らかにした。また、環状ホスフィン化合物の合成など、有機ホスフィン化学に関する多くの有用な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、学術的には研究開始当初ほぼ不可能であったホスフィン主鎖高分子の汎用合成法を確立し、有機/無機高分子ハイブリッドポリマーを高い自由度で合成できるようにしたこと、及び光学活性ホスフィンや環状ホスフィン化合物など有機ホスフィン化学に関する多くの有用な知見を得たことである。一方、社会的意義としては、全く新しい高分子を創り出すことによる革新的な新材料開発の可能性を示したことである。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of organophosphine-organic/inorganic-polymer hybrid polymers with various structures has been established using P-C cross-coupling polymerization. Water-soluble polymer catalysts and novel materials with self-healing properties were developed by the application of the synthesized hybrid polymers, especially on complexation with transition metals. The P=S-polymer-Pd sub-nanoparticle catalysts have been shown to exhibit unique selectivity. In addition, many valuable findings on organophosphine chemistry were obtained, including the synthesis of chiral phosphines and cyclic phosphine compounds.

研究分野：有機合成化学

キーワード：ホスフィン 高分子 オリゴマー 機能性材料 ハイブリッド材料

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

有機ホスフィン類は遷移金属触媒の配位子として広く用いられるため様々な構造のものが開発されてきたが、未だに古典的な高反応性試薬を用いて合成されることが多い。それ故に官能基許容性に乏しく、またリン原子上の3つの置換基の選択的導入は困難であった。我々はこれらを克服した全く新しい高効率触媒的リン-炭素結合生成反応の開発に成功し、有機ホスフィン類のリン上3つの置換基を自由自在に  $sp^2$  炭素に置換することを可能とした<sup>1,2</sup>。

一方、リンを含む高分子は、主に側鎖や末端にリン官能基を持つものが多く、多様な構造を自由に構築出来るホスフィン主鎖高分子の汎用合成法は皆無であったため、主鎖にリンを含むものは極めて限られた構造のものしかなかった。これに対し、我々は先述の有機ホスフィン類合成法を応用し、P-Cクロスカップリング重合を基盤とした主鎖・分岐部にリン原子を有する高分子の合成技術を確立してきた。これは従来の手法では合成困難な多様で広範なホスフィン含有高分子を簡便に合成できる画期的手法である。

そこで本研究では、この技術の応用し、様々な有機/無機高分子と組み合わせて、未踏の有機・無機-ホスフィンハイブリッド高分子を合成し、新しい高機能材料を創成することを着想した。

## 2. 研究の目的

本研究の基盤は、我々が独自に開発した安定なホスフィン前駆体を特徴とする P-C クロスカップリング反応/重合であり、その前駆体の入手/取扱容易性、構造自由度、官能基許容性は、従来既知の他のホスフィン高分子合成法とは比較にならない程の汎用性、多様性をもたらすものである。従って、その手法を応用することで全く新しい物質を創成することが可能であり、元来リン原子の持つ特性に加えて、高分子構造を適切に設計することで、新たな機能を持ったホスフィン含有高分子材料の創造に繋がるものと考えた。

そこで本研究では、我々が開発した有機ホスフィン高分子の合成技術を基盤として、有機ホスフィン類を構成要素とする新機能性高分子材料群を創成することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、我々が開発した手法でオリゴ（ポリ）有機ホスフィン類を合成し、汎用高分子と融合することによって新しい機能性高分子材料群を創成することを目指した。

研究は以下の項目を順に実施した。

- (1) 独自の多様性/汎用性に優れたホスフィン合成技術で合成される様々な形（例えば環状、直鎖状、分岐状など）のオリゴ（ポリ）有機ホスフィン類を合成
- (2) P-C クロスカップリング重合に適した末端官能基を有する有機高分子（PS や PEG, PMMA など）やシリコーンのような無機高分子をマクロモノマーとして合成
- (3) 合成したオリゴ（ポリ）有機ホスフィン類と有機/無機マクロモノマーを用いて、P-C クロスカップリング重合によって交互共重合体となるように反応させることで、オリゴホスフィン部位が有機/無機高分子中に点在する新しいハイブリッド高分子を合成
- (4) 得られたハイブリッド高分子の物性（金属との親和性・錯形成能など）評価と動的配位結合に基づく高次構造形成や制御可能な接着性/自己修復能と柔軟性・耐熱性・難燃性を併せ持つ高機能有機（無機）-リン-金属ハイブリッド材料への展開
- (5) その他、研究中にホスフィンオリゴマー/ポリマー合成から派生した課題

## 4. 研究成果

### (1)オリゴ（ポリ）有機ホスフィン類合成

側鎖官能基を変換可能な形で、図 1a に示す 2 官能性直鎖状のリン原子 2 つ (P2)、3 つ (P3)、および 4 つ (P4) を有する構造の規定されたホスフィン誘導体の合成を行った。また、両末端の側鎖官能基を有するより P 数の多いオリゴマーの合成を検討し、末端と中央 2 種類のホスフィン前駆体を適切な比で反応させることで合成に成功した（図 1b）。

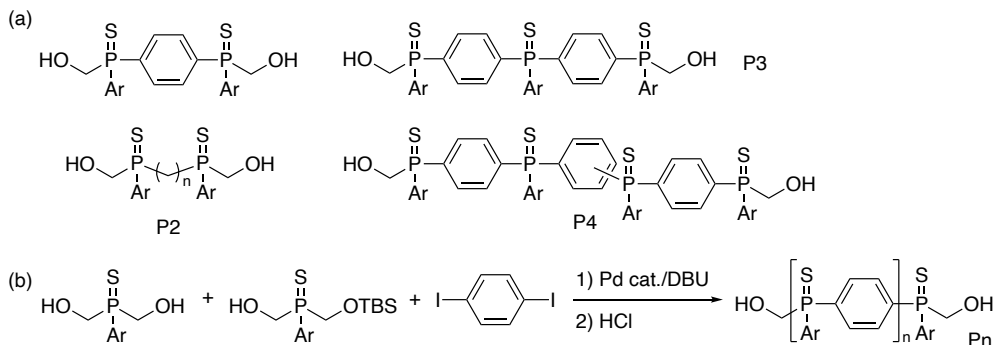
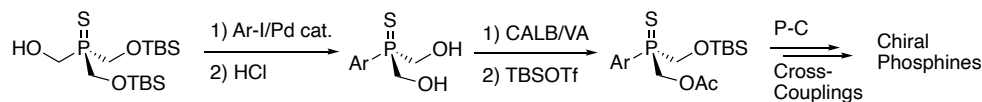


図 1. 構造の規定された 2 官能性直鎖状ホスフィン誘導体 (P2, P3, P4, Pn) の合成

さらに、リン原子上に不斉中心がある前駆体について、不斉ホスフィン合成法を開発・利用しエナンチオマーの不斉合成にも成功している (式1) <sup>3</sup>。



式1. リン原子上に不斉中心がある前駆体ホスフィンの不斉合成法

## (2) 重合に適した末端官能基を有する有機/無機高分子マクロモノマー合成

各種有機・無機高分子によってホスフィン部位を連結したハイブリッド高分子合成の基礎技術検討のため、2官能性の有機および無機高分子マクロモノマーの合成についても検討した。まず、重合に適した末端官能基として末端ヨードフェニル基を導入することを基本とし、実際にP-Cクロスカップリング重合によるポリマー合成ができることを確認するためのモデル基質を合成した (図2a)。次に、実際に合成したモデル基質とホスフィン前駆体とのP-Cクロスカップリング重合を行い、想定された単位構造を有するホスフィンポリマーが得られることを明らかにした (図2b, c)。そこで、各種有機・無機高分子の両末端にヨードフェニル基を導入したマクロモノマーの合成を検討した。PSマクロモノマーをATRP法で、PEGマクロモノマーを市販PEGから両末端ベンジルエーテル型として合成し、シリコンマクロモノマーを既報のシロキサンの開環重合とヨードフェニルシリルキャップによって合成できた (図2d)。

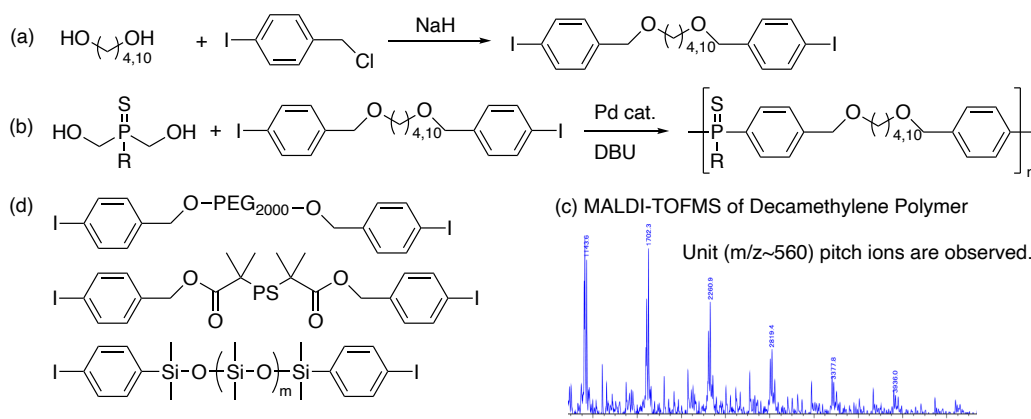


図2. 末端官能基を有する有機/無機高分子マクロモノマーとモデルポリマー合成

## (3) クロスカップリング重合によるホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマー合成

まず、連結部にリン原子1つを有する基本形のホスフィンモノマーと(2)の各種マクロモノマーを用いたマクロモノマーを用いたクロスカップリング重合を行い、それぞれ対応するホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマーを得た (例: 図3a)。次に、(1)で合成したオリゴホスフィンモノマーを用いて同様のクロスカップリング重合を行い、オリゴホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマーを得た (例: 図3b)。得られたポリマーは、主鎖内に多くのP=S部位を有するため、触媒で用いたPdの残渣と強く結合するため除去するのが極めて困難であり、いずれのポリマーも茶色~黒褐色を呈した (図3c)。本手法で合成したポリマーを光学材料として用いるためには、この残留金属の除去による透明化が必要である。

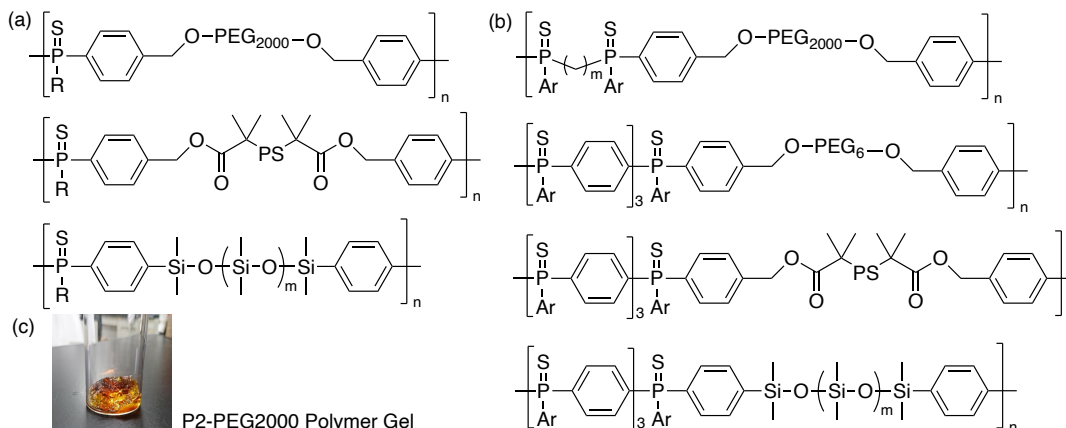


図3. ホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマー合成

## (4) ハイブリッド高分子の物性評価と高機能有機(無機)-リン-金属ハイブリッド材料への展開

シリコン連結したP1ポリマーのP=S部位を還元した後、金属種 (Pd錯体) を作用させたところ、高分子内に点在するリンと金属の錯化で架橋され、ゲル化することがわかった (図4a)。また、PEG2000連結したP1ポリマーのP=S部位を還元した後、Pd錯体を作用させたところ、黒

色ゴム状固体となった。この固体を切断した後、切断面を元通り接触させておくと自己修復されることがわかった (図 4b)。さらにより相互作用の多い P4-PEG ポリマーを同様に処理し、得られたゲルから作成したフィルムに引っかき傷を付けて放置すると、自己修復されることがわかった (図 4c)。

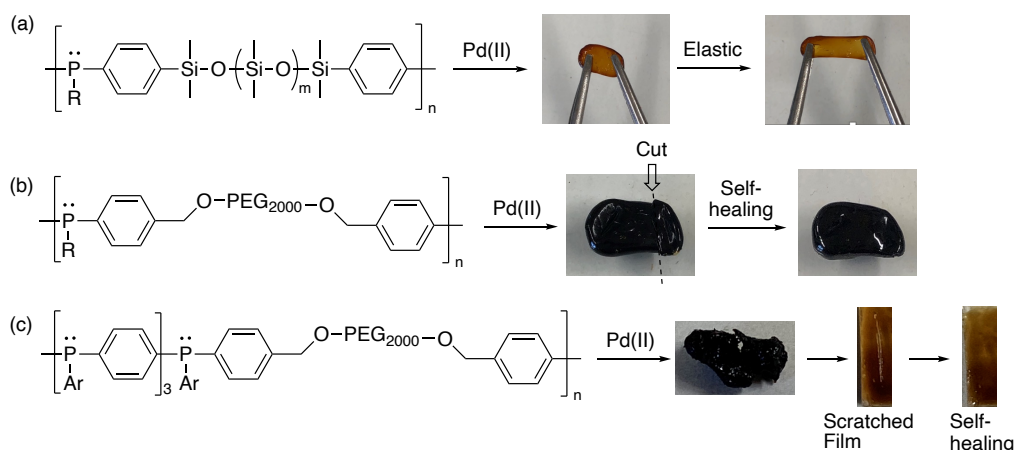


図 4. ホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマー/金属イオン複合材料の定性物性評価

#### (5) ホスフィンオリゴマー/ポリマー合成から派生したその他の成果

- ①長さや形状の異なる直鎖状のホスフィン含有オリゴマーを用いた新規ポリマー合成を行い、その合成を達成した他、そのポリマー (例: P4-Polymer) によって得られる金属サブナノ粒子が連結形状によって異なる触媒活性を示すことを見出した。特にアルキンの半還元反応に良好な活性・選択性を発揮し、また金属ナノ粒子の溶出が極めて少なくなることを明らかにした (図 5)。

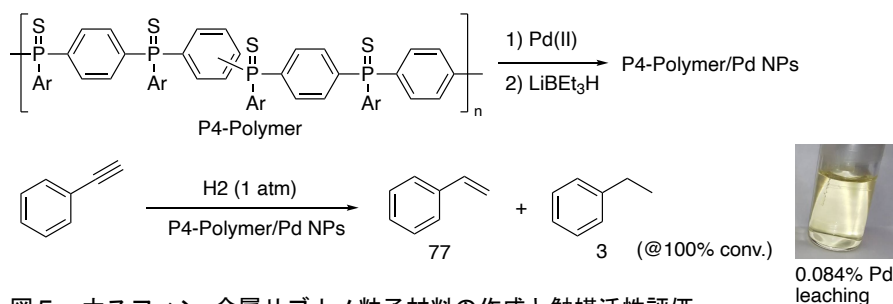


図 5. ホスフィン-金属サブナノ粒子材料の作成と触媒活性評価

- ②合成したハイブリッド高分子のうち、ジホスフィンと PEG6000 から得られるハイブリッド高分子は良好な水溶性を示し、ホスフィン sulfid 官能基を還元して得られる 3 価ホスフィン型ポリマーをパラジウム錯体化した高分子錯体も水溶性を示した。この水溶性高分子パラジウム錯体を触媒として各種パラジウム触媒反応に適用し、水中で十分な触媒活性を示すこと、及び反応後の分液操作で生成物を分離した後に、再沈殿によって容易に触媒が回収でき、少なくとも数回の触媒再利用がパラジウム金属の追加を行うことなく可能であることを確認した (図 6)。

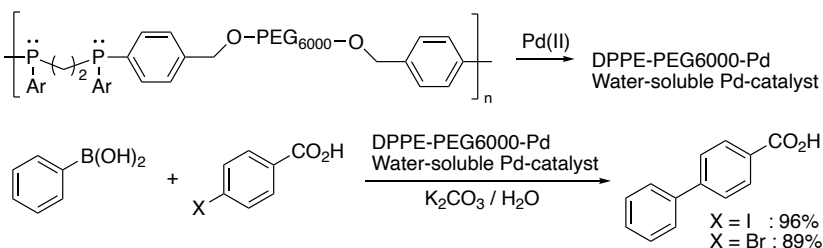
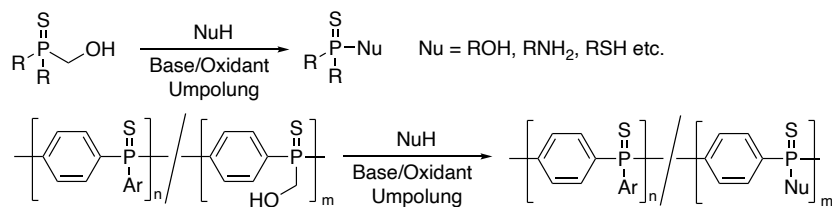


図 6. DPPE-PEG6000-Pd 触媒 (水溶性) による水中での鈴木-宮浦クロスカップリング反応

- ③合成したホスフィン含有高分子のホスフィン官能基を変換するための新たな素反応開発を行い、リン原子上に各種ヘテロ原子を組み入れる 新たな反応開発に成功した。この反応をモデルホスフィン高分子に適用し、高分子主鎖上においてもヘテロ原子を導入しホスフィン酸型官能基への変換を達成できることを示した (式 2)。



式 2. ホスフィン前駆体の極性転換反応開発とポリマー上での極性転換反応

④P2 および P3 オリゴマーを反応させることによって、環状ホスフィンオリゴマーの合成を行い、分取 GPC を用いて環状ホスフィンオリゴマー 3 量体～15 量体までを分離精製することに成功した (図 7a: 3～6 量体の例)。また、複雑なジアステレオ混合物となる環状オリゴマーについて単一の異性体の単離に成功した他、選択的に単一の異性体のみを合成する新たな手法の開発に成功し、特に環状 3～6 量体は X 線構造解析にも成功した (図 7b)。これらは今後ポリマー化した際の金属との相互作用の方向制御に重要であり、機能開発を目指すために重要な知見である。

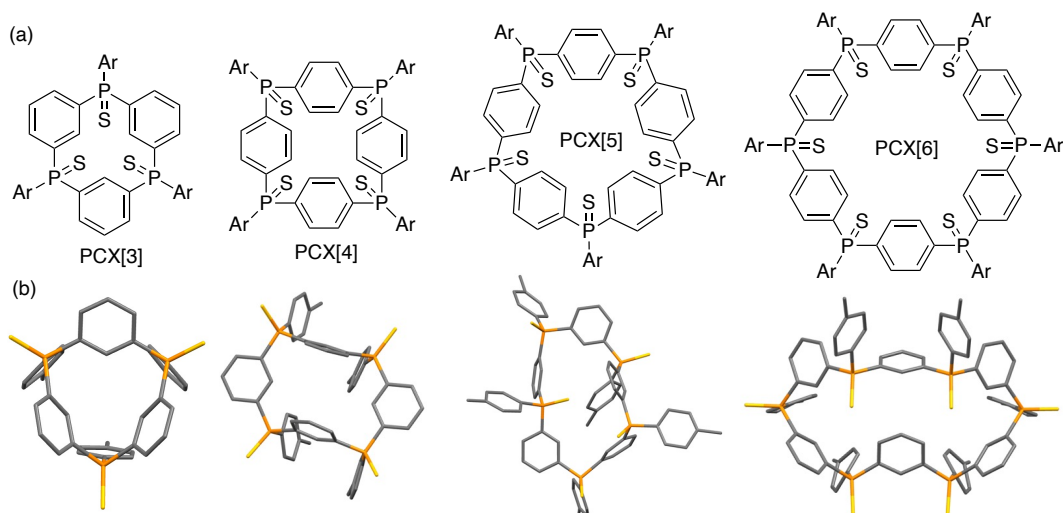


図 7. 環状ホスフィン類 PCX[n] の合成と単離・構造解析

以上まとめると、本研究にて我々が開発した P-C クロスカップリング重合を用いることで、多種多様な構造を組み込んだ有機ホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマーを合成することができ、さらに新しく合成したハイブリッドポリマーの錯形成によって、ポリマー由来の水溶性等の機能を有する高分子触媒への応用や自己修復能を有する新規材料の開発も行うことができた。また P=S 基の金属との親和性を活かし、特異な Pd サブナノ粒子の作成に成功し、触媒として用いることで特異的な選択性を発現できることもわかった。このように、新たに開発したホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマーの特性を活かした新しい触媒や機能性材料開発の可能性<sup>4</sup>を示すことができ、開発した反応の汎用性と基質多様性により、極めて応用範囲の広いホスフィンハイブリッドポリマー合成手法を確立できたといえる。

またこの他、本重合反応の主な停止反応が自己環化であることに着目し、環状ホスフィン化合物の効率的な合成と単離・構造解析を行えたほか、その立体選択的合成反応のためのキラルホスフィン合成、ホスフィン上の極性転換反応も開発することができた。これらは光学活性ホスフィン類の合成から、ホスフィン酸誘導体合成、イオン性高分子合成に応用できるほか、新たな金属錯体や金属-有機複合体 (MOF) の開発に繋がるものであり、ホスフィン-有機/無機高分子ハイブリッドポリマーに加えて、有機ホスフィン化学の応用に関する多くの有用な知見が得られたといえる。

<sup>1</sup> M. Hayashi, T. Matsuura, I. Tanaka, H. Ohta, Y. Watanabe *Org. Lett.* **2013**, *15*, 628-631.

<sup>2</sup> H. Ohta, Q. Xue, M. Hayashi *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 735-738.

<sup>3</sup> H. Ohta, Y. Nakashima, K. Kayahara, N. Hashimoto, I. Tanaka, T. Tadokoro, Y. Watanabe, M. Hayashi *Synlett* **2022**, *33*, 1511-1514.

<sup>4</sup> 類似構造ポリマーの機能材料開発例: R. Hifumi, I. Tomita *Polymer* **186** (2020) 121855.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Minoru Hayashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Phosphine Sulfides: New Aspects of Organophosphorus Compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200651	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Minoru	4. 巻 197
2. 論文標題 Development of novel syntheses of organophosphorus compounds: from a simple P-C bond formation to phosphacycles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements	6. 最初と最後の頁 1~11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10426507.2021.2008932	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29件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 足羽健作・湯浅亮輝・太田英俊・林実
2. 発表標題 立体特異的なP-Cクロスカップリング反応を用いた環状ホスフィン類の立体選択的合成
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 足羽健作・湯浅亮輝・太田英俊・林実
2. 発表標題 立体特異的なP-Cクロスカップリング反応を用いた環状ホスフィン類の立体選択的合成
3. 学会等名 2022日本化学会中国四国支部大会広島大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田 陸・矢野誠人・太田英俊・林 実
2. 発表標題 リン原子含有新規青色蛍光化合物の合成と光物性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 足羽健作・湯浅亮輝・太田英俊・林 実
2. 発表標題 P-Cクロスカップリングを用いた大環状ホスフィンの合成と構造
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 合田宏樹・末永悠太・藤永 朔・寒原啓介・太田英俊・林 実
2. 発表標題 オリゴホスフィンスルフィド化合物を保護剤とするPdナノ粒子触媒の合成と応用
3. 学会等名 2021日本化学会中国四国支部大会, 高知大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Minoru Hayashi
2. 発表標題 Development of Novel Syntheses of Organophosphorus Compounds: From a Simple P-C Bond Formation to Phosphacycles
3. 学会等名 International Conference on Phosphorus Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 足羽 健作・湯浅 亮輝・太田 英俊・林 実
2. 発表標題 P-Cクロスカップリング反応を用いた環状ホスフィン化合物の合成と構造
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂元 建幸・蔵田 雅典・瀬野 結梨香・曾我部 祥多・太田 英俊・林 実
2. 発表標題 高い第三級アルキルホスフィン類の合成とその応用
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 合田宏樹・末永悠太・藤永 朔・寒原啓介・太田英俊・林 実
2. 発表標題 ホスフィンスルフィド化合物を保護剤とするPdナノ粒子の合成
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅原峻佑・湯浅亮輝・正岡和也・太田英俊・林 実
2. 発表標題 -ヒドロキシメチルホスフィンスルフィドの極性転換によるリン官能基導入反応の開発
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会（国際学会）
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 高橋秀史・太田英俊・林 実
2. 発表標題 ネックレス型ホスフィンポリマーの合成
3. 学会等名 2020日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀬野結梨香・太田英俊・林 実
2. 発表標題 高いアルキル置換P-キラルホスフィン配位子の合成と応用
3. 学会等名 2020日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寒原啓介・藤永朔・末永悠太・太田英俊・林 実
2. 発表標題 オリゴホスフィン誘導体による金属ナノ粒子の合成とその触媒反応
3. 学会等名 2019日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋秀史・太田英俊・林 実
2. 発表標題 ネックレス型ホスフィンポリマーの合成
3. 学会等名 2019日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 曾我部祥多・太田英俊・林 実
2. 発表標題 アルケニル及びアルキルホスフィン類の汎用的合成手法の開発と応用
3. 学会等名 2019日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯浅亮輝・太田英俊・林 実
2. 発表標題 P-Cクロスカップリング反応を用いた大環状ホスフィン化合物の合成と応用
3. 学会等名 2019日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鬼武慎・太田英俊・林 実
2. 発表標題 P-Cクロスカップリング重合による高分子ホスフィン配位子の合成と応用
3. 学会等名 2019日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬野結梨香・曾我部祥多・太田英俊・林 実
2. 発表標題 Pd触媒P-Cクロスカップリング反応を用いたP-キラルホスフィン配位子の合成
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 実
2. 発表標題 有機リン化合物新規合成法の開発：単純なホスフィンから高分子・蛍光化合物へ
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 合田宏樹・末永悠太・藤永朔・寒原啓介・太田英俊・林 実
2. 発表標題 オリゴホスフィン類を保護剤とするPdサブナノクラスターの合成
3. 学会等名 日本化学会 第100回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蔵田雅典・曾我部祥多・NGO KHANH LINH・太田英俊・林 実
2. 発表標題 高いアルキルホスフィン誘導体の合成とその応用
3. 学会等名 日本化学会 第100回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SOGABE Shota; NGO Khanh Linh; OHTA Hidetoshi; HAYASHI Minoru
2. 発表標題 Versatile Synthesis of Bulky Alkylphosphine Derivatives from Alkenylphosphines
3. 学会等名 日本化学第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬野 結梨香・貞利 和希・曾我部 祥多・太田 英俊・林 実
2. 発表標題 Pd触媒P-Cクロスカップリング反応を用いたP-キラルホスフィン配位子の合成と応用
3. 学会等名 日本化学第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯浅亮輝・太田英俊・林 実
2. 発表標題 オリゴパラフェニレンホスフィン類の逐次的合成とその応用
3. 学会等名 2018日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 和田悠暉・窪田尚子・太田英俊・林 実
2. 発表標題 主鎖型ホスフィンポリマーの開発と応用
3. 学会等名 2018日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤永 朔・中村慎吾・苅山慎之介・太田英俊・林 実
2. 発表標題 ホスフィン含有 dendritic マーの合成
3. 学会等名 2018日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 曾我部祥多・太田英俊・林 実
2. 発表標題 P-Cクロスカップリングを利用するアルケニル及びアルキルホスフィン類の汎用的合成
3. 学会等名 2018日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 湯浅亮輝・太田英俊・林 実
2. 発表標題 P-Cクロスカップリング反応を用いるオリゴホスフィン類の逐次的合成とその応用
3. 学会等名 第34回若手化学者のための化学道場
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 曾我部祥多・太田英俊・林 実
2. 発表標題 P-Cクロスカップリングによるアルケニルホスフィン類の合成及びアルキルホスフィン類への汎用的変換手法の開発
3. 学会等名 第34回若手化学者のための化学道場
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------