

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05586

研究課題名(和文)ジアゾカルボニル化合物を鍵モノマーとする多成分縮合重合系の開発

研究課題名(英文)Development of multicomponent polycondensation of diazocarbonyl compounds

研究代表者

下元 浩晃 (Shimomoto, Hiroaki)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・講師

研究者番号：40625597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「ジアゾカルボニル化合物を鍵モノマーとする多成分縮合重合系の開発」と題し、ジアゾカルボニル化合物(金属カルベノイド前駆体)の多様な反応性に基づく新規多成分重合系の開発を目指して検討を行った。その結果、既存の高分子合成法では得ることが困難な骨格を有する新規な機能性ポリマーの開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子合成技術の発展に伴い、優れた機能ないし物性を有する種々の機能性ポリマーあるいは高性能ポリマーが多数開発されてきた。しかし、既存の重合法ではいまだ合成困難な構造の骨格のポリマーが存在する。本研究では、そのような合成面の制限を取り除くべく、新規な高分子合成法の開発を目指して研究を進めた。その結果、いくつかの全く新しい高分子合成法の開発に成功した。今後は、これらの成果をもとに、実際の材料への応用展開の可能性を探っている。

研究成果の概要(英文)：We have tried to develop new multicomponent polycondensation on the basis of the various reactivity of diazocarbonyl compounds. Here we have successfully synthesized poly(-keto enol ether)s by three-component polycondensation of bis(diazoketone), bis(1,3-diketone), and tetrahydrofuran.

研究分野：高分子化学

キーワード：ポリマー ジアゾカルボニル化合物 遷移金属錯体 多成分反応 生分解性ポリマー 共役系ポリマー

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

「高分子の発見」からおよそ100年が経過した。その間、新しい重合法の開発が絶え間なく行われ、多種多様な構造・物性を有するポリマーが開発されてきた。しかし、いまだ既存の重合法では合成できない骨格のポリマーや発現できない性質が存在する。そのため、新しい高分子合成手法の開発は、引き続き高分子科学分野における重要な課題の一つである。

このような背景のもと、我々の研究グループでは、ジアゾカルボニル化合物をモノマーとする新規高分子合成手法の開発に取り組んできた。ジアゾカルボニル化合物は、数多くの特異な反応性を有することから有機合成において広く用いられており、それらを高分子合成のための素反応として応用することで、新たな高分子合成手法の開発が見込まれ、高分子科学分野のさらなる発展への貢献が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、「ジアゾカルボニル化合物を鍵モノマーとする多成分縮合重合系の開発」と題し、ジアゾ

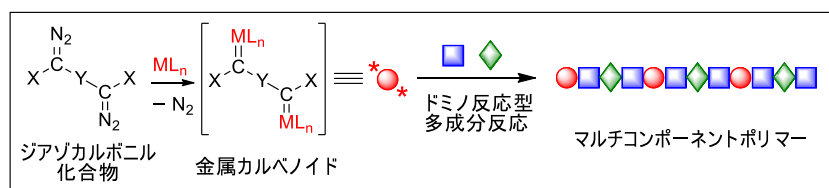


図1. 本研究の目的の概略図

カルボニル化合物（金属カルベノイド前駆体）の多様な反応性に基づく新規多成分重合系の開発を目的としている（図1）。さらに、生成するマルチコンポーネントポリマーの構造に着目した物性評価を行い、新規な機能性ポリマーとしての応用の可能性を探索することを目的としている。

3. 研究の方法

我々の研究グループでは既に、ジアゾカルボニル化合物をモノマーとする多成分縮合重合を2例報告しているが、合成可能なポリマー構造に大きな制限があった。そこで本研究では、より一般性の高い多成分重合系としての確立を念頭にし、コモノマーの適用範囲の拡大を検討するとともに、全く新しい多成分縮合重合系の開発を目指した。その結果、ビスジアゾケトン・ β -ジカルボニル化合物・環状エーテルの3成分縮合重合に成功し、生成ポリマーが易酸分解性を示すことを明らかにした。本報告書では、その結果について報告する。

4. 研究成果

我々のグループでは以前、ビスジアゾケトン・ジオールないしジカルボン酸・環状エーテルの3成分縮合重合により、ポリ(エステルエーテルケトン)の合成に成功している。この結果をもとにして、本研究では新たに、ジオールもしくはジカルボン酸の代わりに、 β -ジカルボニル化合物を用いた3成分

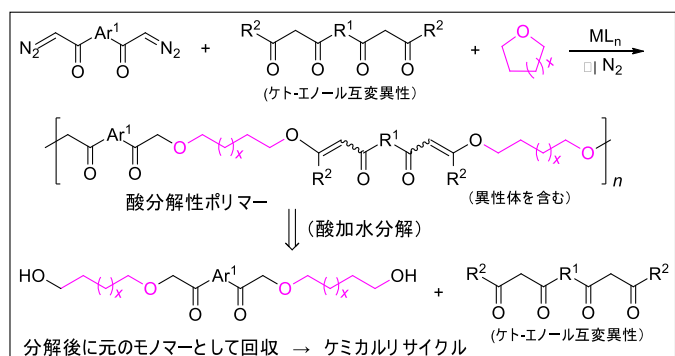


図2. ビスジアゾケトン・ β -ジカルボニル化合物・環状エーテルの3成分縮合重合および生成マルチコンポーネントポリマーの酸分解反応

縮合重合を目指した（図2）。もし期待通りの構造のポリマーを得ることができれば、それらは酸によって容易に分解可能であると考えられる。さらに注目すべきは、分解後の生成物

の一つは元のモノマーのうちの一つ (β -ジカルボニル化合物) となるため、ケミカルリサイクル可能な新規マルチコンポーネントポリマーとしての利用が期待できる。

モデル反応

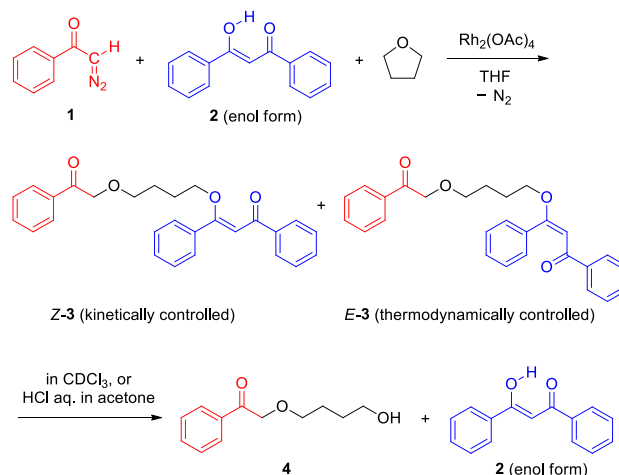
はじめに、モデル反応として、ジアゾケトン **1** と 1,3-ジケトン **2** の反応を行った (Scheme 1)。溶媒にテトラヒドロフラン (THF)、触媒に $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ を用いて、25 °C の温度条件下、 $[\mathbf{1}]/[\mathbf{2}] = 1.2 : 1.0$ の比率で反応を 13 時間行った。その結果、溶媒として用いた THF が開環して結合した化合物 **3** が 84% の収率で得られ、その *E/Z* 比は 7 : 93 であった。

生成した **3** は、酸によって容易に分解され、**1** と THF のカップリング生成物である **4** と、元の原料である **2** とにほぼ定量的に分解した。

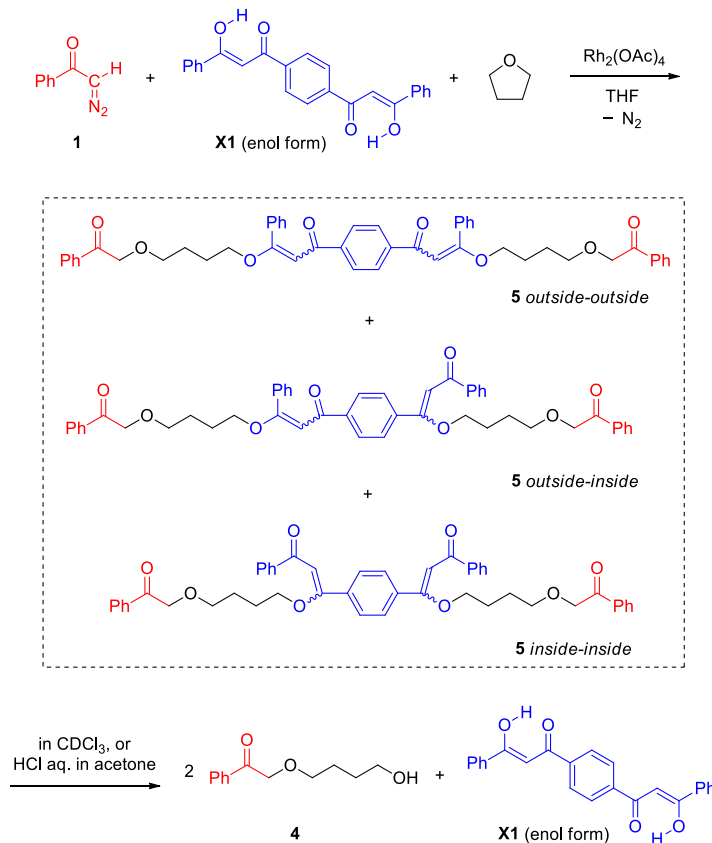
一方で、酸が存在しなければ **3** はほぼ全く分解することなく、DMSO などの溶媒中で安定に存在した。

上記の 1 官能性の化合物同士のモデル反応の結果を踏まえ、次に、化合物 **2** の 2 官能性モノマーにあたるビス (1,3-ジケトン) **X1** を用いたモデル反応を行った (Scheme 2)。溶媒、触媒、反応温度、反応時間などの条件をそのままに、 $[\mathbf{1}]/[\mathbf{X1}] = 2.4 : 1.0$ の比率で反応を行ったところ、目的の化合物 **5** が収率 91% で得られた。NMR 測定の結果、**5** は複数の異性体の混合物であることを示唆する結果が得られた。これは、THF と **X1** が結合する位置 (outside or inside) や二重結合の *E/Z* の違いによって生じる異性体であると考えられる。

生成した **5** は複数の異性体を含むが、酸を加えることで予想通り速やかに分解反応が進行し、**1** と THF のカップリング生成物である **4** と、元の原料である **X1** とにほぼ定量的に分解した。



Scheme 1. Model reaction of **1** and **2** with THF followed by acid-catalyzed degradation

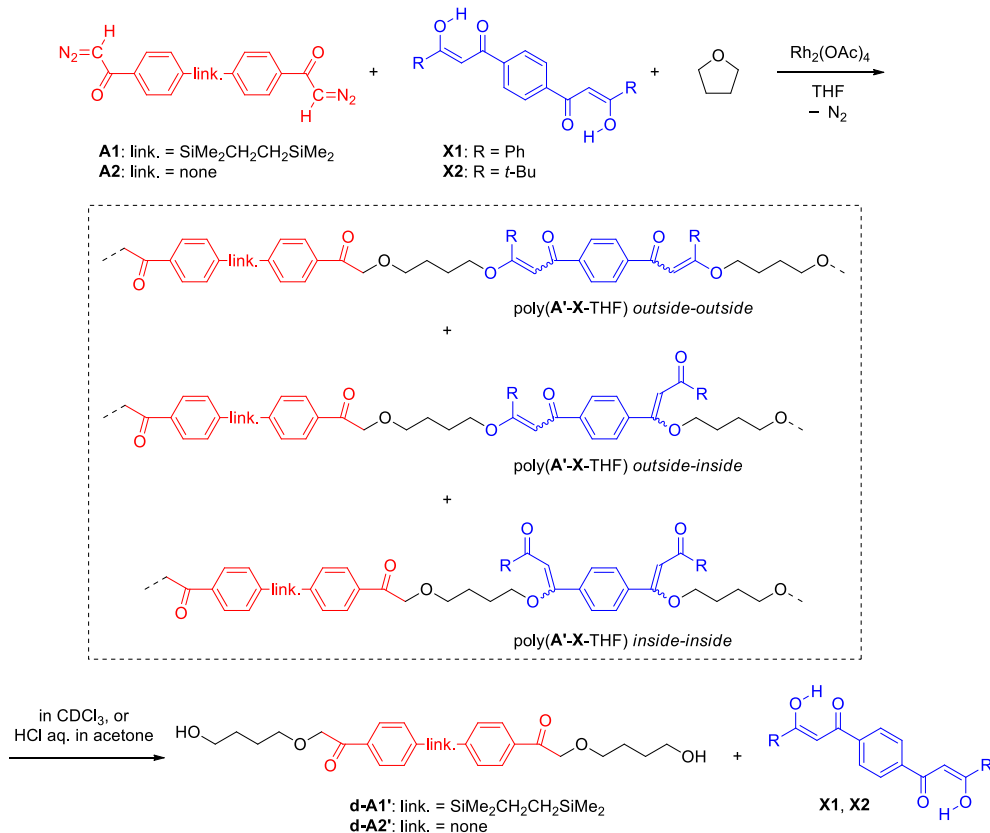


Scheme 2. Three-component coupling of **1**, **X1**, and THF and acid-catalyzed decomposition of the product **5**

3成分縮合重合

上記のモデル反応での結果をもとに、実際に縮合重合を試みた。はじめに、ビス(ジアゾケトン)として、二つのジアゾケトン部位を-SiMe₂CH₂CH₂SiMe₂-リンカーで結んだ **A1** を設計・合成して、**X1** と THF との3成分縮合重合を行った (Scheme 3)。モデル反応同様に、溶媒に THF、触媒として Rh₂(OAc)₄ を用いて、25 °Cの温度条件下、反応を13時間行った。[**A1**]/[**X1**]/[Rh] = 100 : 100 : 1 の比率で反応を行い、生成物をリサイクル分取 GPC により精製したところ、M_n = 11100, M_w/M_n = 1.49 のポリマーが収率 57% で得られた。生成ポリマーの NMR 測定の結果、モデル反応で得られた異性体の存在から推定されるように、結合様式には位置および立体異性体に基づく複数のピークが観測されたものの、比較的構造の明確なポリマーが生成していることが確認できた。また、モノマー仕込み比を変化させて重合を行ったところ、興味深いことに、化学量論量からずれた[**A1**]/[**X1**]/[Rh] = 120 : 100 : 1 の比率で行った際に分子量が増大 (M_n = 27700, M_w/M_n = 1.98, yield = 57%) する結果となり、本縮合重合は非等モル重合が進行する系であることがわかった。

次に、モノマー適応性を調査するため、ビス(ジケトン)として **X1** の代わりに **X2** を用いて重合を行った。**X1** のときと同様の条件下、[**A1**]/[**X2**]/[Rh] = 100 : 100 : 1 のモノマー仕込み比で重合を行ったところ、M_n = 42800, M_w/M_n = 2.47 のポリマー [poly(**A1'**-**X2**-THF)] が収率 52% で生成した。また、2官能性ジアゾケトンとして **A1** のかわりに **A2** を用い、[**A2**]/[**X1**]/[Rh] = 120 : 100 : 1 のモノマー仕込み比で重合を行ったところ、M_n = 19300, M_w/M_n = 3.31 のポリマー [poly(**A2'**-**X1**-THF)] が収率 37% で生成した。いずれのポリマーも、NMR 測定の結果、構造の比較的明確なポリマーであることが確認された。



Scheme 3. Three-component polycondensation of bis(diazoketone) **A**, bis(1,3-diketone) **X**, and THF, and acid-catalyzed degradation of the resulting poly(**A'-X-THF**).

続いて、生成ポリマーの酸分解性の調査を行った。例えば、ポリマーとして poly(**A1'**-**X1**-THF) ($M_n = 37800, M_w/M_n = 1.65$) を用い、アセトン中、ごく少量の塩酸を加えることで分解が進行し、**d-A1'** (**A1** と THF のカップリング生成物) と **X1** とが高収率で生成した。

物性調査

最後に、生成ポリマーの熱特性を調査した。フレキシブルなリンカーを有する 2 官能性ジアゾケトンである **A1** を用いて得られたポリマーである poly(**A1'**-**X1**-THF) ($M_n = 32100, M_w/M_n = 1.44$) と poly(**A1'**-**X2**-THF) ($M_n = 42800, M_w/M_n = 2.48$) は、それぞれ 15 °C と 13 °C にガラス転移温度を示した。一方で、フレキシブルなリンカーを持たない **A2** を 2 官能性ジアゾケトンとして用いた重合で得られたポリマーである poly(**A2'**-**X1**-THF) ($M_n = 14700, M_w/M_n = 4.33$) ではガラス転移温度が 27 °C まで上昇したが、期待していたような著しい上昇は見られなかった。これは、THF ユニットのフレキシブルさによるものだと考えられる。

まとめ

以上のように、本研究では新たに、ビスジアゾケトン・ β -ジカルボニル化合物・環状エーテルの 3 成分縮合重合により、既存の重合法では得ることが困難な骨格のポリマー [ポリ(β -ケトエノールエーテル)] の合成に成功した。また、生成ポリマーが易酸分解性を示し、構造の明確な低分子化合物へとほぼ定量的に分解することを明らかにした。なお、その分解生成物のうちの一つは、元の原料と同一であるため、部分的なケミカルリサイクルが可能な系であることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shimomoto Hiroaki, Hohsaki Ryo, Hiramatsu Daisuke, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 53
2. 論文標題 Pd-Initiated Polymerization of Dendron-Containing Diazoacetates to Afford Dendronized Poly(substituted methylene)s with Narrow Molecular Weight Distribution and Its Application to Synthesis of pH-Responsive Dendronized Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6369 ~ 6379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c01029	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 -
1. 著者名 Shimomoto Hiroaki, Tsunematsu Shogo, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 12
2. 論文標題 Reactivity of poly(alkoxycarbonylmethylene)s under basic conditions: alkylation of main chain carbon atoms via a ketene silyl acetal-type intermediate and cleavage of the carbon-carbon main chain	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 689 ~ 701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0PY01486A	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 -
1. 著者名 Shimomoto Hiroaki, Mori Takeshi, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 52
2. 論文標題 Poly(-keto enol ether) Prepared by Three-Component Polycondensation of Bis(diazoketone), Bis(1,3-diketone), and Tetrahydrofuran: Mild Acid-Degradable Polymers To Afford Well-Defined Low Molecular Weight Components	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5761 ~ 5768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00653	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 -

1. 著者名 Shimomoto Hiroaki, Yamada Tomohiro, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 52
2. 論文標題 Carbon-carbon main chain polymer with accumulated oligo(ethylene glycol)-substituted cyclotriphosphazenes: Study on the LCST-type phase separation of organic-inorganic poly(substituted methylene)s	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 51 ~ 56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0247-7	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 -

1. 著者名 Shimomoto Hiroaki, Ichihara Shohei, Hayashi Hinano, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 52
2. 論文標題 Polymerization of Alkyl Diazoacetates Initiated by Pd(Naphthoquinone)/Borate Systems: Dual Role of Naphthoquinones as Oxidant and Anionic Ligand for Generating Active Pd(II) Species	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6976 ~ 6987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b00857	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 -

1. 著者名 Shimomoto Hiroaki	4. 巻 52
2. 論文標題 Synthesis of functional polymers by the Pd-mediated polymerization of diazoacetates and polycondensation of bis(diazocarbonyl) compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 269 ~ 277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0271-7	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 Shimomoto Hiroaki, Moriya Taka-aki, Mori Takeshi, Itoh Tomomichi, Kanehashi Shinji, Ogino Kenji, Ihara Eiji	4. 巻 5
2. 論文標題 Single-Component Polycondensation of Bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic Compounds To Afford Poly(arylene vinylene)s with an Alkoxycarbonyl Group on Each Vinylene Carbon Atom	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 4787 ~ 4797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b03408	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 Shimomoto Hiroaki, Nakajima Moemi, Watanabe Akihiro, Murakami Hirokazu, Itoh Tomomichi, Ihara Eiji	4. 巻 11
2. 論文標題 Effects of solvents, additives, and π -allyl ligand structures on the polymerization behavior of diazoacetates initiated by π -allylPd complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1774 ~ 1784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py01654f	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8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 別宮 英明・○下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 ヒドロキシ基含有ジアゾカルボニル化合物と環状エーテルの縮合重合
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下元 浩晃
2. 発表標題 機能性高分子の創製を指向したジアゾカルボニル化合物の重合手法の開発
3. 学会等名 第66回高分子研究発表会 (神戸) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 ○秋山 栄太・下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 O-H挿入反応を用いたAB型ジアゾカルボニルモノマーの縮合重合
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森 豪志・ 下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 ビス(ジアゾケトン)・ビス(1,3-ジケトン)・テトラヒドロフランの 3 成分縮合重合による酸分解性ポリマーの合成
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ○秋山 栄太・下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 C - C挿入反応を用いた芳香族ビス(ジアゾケトン)とビス(1,3-ジケトン)の縮合重合
3. 学会等名 第 6 5 回高分子研究発表会 (神戸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Shimomoto
2. 発表標題 Synthesis of poly(substituted methylene): polymerization of diazoacetates initiated by Pd(naphthoquinone)/borate systems
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Yangon 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋山 栄太・下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 C - C挿入反応による芳香族ビス(ジアゾケトン)とビス(1,3-ジケトン)の縮合重合
3. 学会等名 第 3 4 回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 別宮 英明・下元 浩晃・伊藤 大道・井原 栄治
2. 発表標題 ジアゾカルボニル基を有するAB型モノマーのO-H挿入反応による縮合重合
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻 高分子化学研究室ホームページ
<http://www.ach.ehime-u.ac.jp/poly/index.html>
 愛媛大学工学部応用化学科 高分子化学研究室
<http://www.ach.ehime-u.ac.jp/poly/>

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
研究協力者	井原 栄治 (Ihara Eiji)		

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
---------	---------