

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350068

研究課題名（和文）隣接トリカルボニル骨格の Redox 系を利用した
新規機能性高分子の創製と応用研究課題名（英文）Synthesis and Application of New Functional Polymers Utilizing
Redox System of Vicinal Tricarbonyl Structure

研究代表者

遠藤 剛（ENDO TAKESHI）

近畿大学・分子工学研究所・教授

研究者番号：40016738

研究成果の概要（和文）：隣接トリカルボニル基を側鎖にもつポリスチレン誘導体を設計・合成した。その Redox 特性を利用した反応を検討する過程において、隣接トリカルボニル基に水やモノアルコールが無触媒下、室温で付加することを見いだした。この付加反応は可逆的であり、これらの付加体を減圧下で加熱すると元の隣接トリカルボニルポリマーが定量的に回収できることもわかった。同様にジオールを用いるとアルコール付加体部位が架橋点となり、各種溶媒に不溶のネットワークポリマーが生成した。一方、このネットワークポリマーを DMSO/H₂O (9/1, v/v) 中で攪拌した後、減圧下で加熱して揮発性分を留去することにより、元の隣接トリカルボニルポリマーをほぼ定量的に回収した。

研究成果の概要（英文）：We designed and synthesized new polystyrene derivatives bearing vicinal tricarbonyl group in the side chain. Over the course of our study to investigate the reactions utilizing the redox properties of the vicinal tricarbonyl structures, we found that water and monoalcohols added to their vicinal tricarbonyl groups at ambient temperature without any catalyst. The addition was reversible and the original vicinal tricarbonyl polymer was recovered by heating under reduced pressure. Similarly, diols reacted with the vicinal tricarbonyl groups to give networked polymer that are insoluble to most common solvents as a result of the newly formed alcohol adduct units acting as crosslinking points. On the other hand, the original vicinal tricarbonyl polymer was recovered by stirring in DMSO/H₂O (9/1, v/v) followed by heating under reduced pressure so as to remove volatile components.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2011 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	11,100,000	3,330,000	14,430,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子

1. 研究開始当初の背景

燃料電池に代表されるような水素をエネルギー源とする発電システムは、温暖化ガスである二酸化炭素が発生せず、生成物は水のみであるため、次世代のクリーンエネルギーとして非常に注目を集めている。そのため、効率的な水素発生システムの構築を目指した研究、特に水の還元反応による水素生成に関する研究が世界中で活発に行われている。

申請者らは、以前にトリカルボニル化合物の一種である alloxan (A) の酸化還元に関する系統的な研究を行っている(例えば、*J. Org. Chem.*, **45**, 2663 (1980))。Alloxan は、水存在下、水和物を形成する。この水和物に紫外光を照射すると、alloxan ラジカル(A \cdot)を生成した後、二量化して alloxantin(AT)を形成する。A \cdot や AT はキノンなどを還元可能であり、再生された alloxan に光照射し、A \cdot や AT へと変換することにより触媒的な還元サイクルが可能となる(*Tetrahedron Lett.*, **35**, 3301 (1979))。また、水中において 1,4-dihydronicotinamide 誘導体と白金コロイドの存在下、alloxan が電子移動触媒として働くことにより、水が還元されて水素が発生することも見いだしている(*J. Mol. Cat.*, **18**, 351 (1983))。これら一連の研究の中で、申請者らは、alloxan の光照射により生成する alloxan ラジカル \cdot の二量化の抑制により、トリカルボニル化合物を触媒とした水の光還元システムを構築できる可能性に着目した。しかしながら、alloxan のような環状のトリカルボニル化合物は光照射により分解反応が進行するという欠点があり、長時間および繰り返し光反応に用いることは困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、トリカルボニル骨格を主鎖および側鎖に有する新規酸化還元反応性高分子の開発を行い、得られた知見をもとに、トリカルボニル部位の光レドックスをトリガーとした有機化合物のみからなる水の還元による水素生成システムの構築を目指す。申請者らは高分子合成、特に架橋によって網目構造を有する高分子 (=ネットワークポリマー) の合成と材料としての応用に精通しているが(例えば、*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3798 (2007))、申請者らのこれまでの研究により得られた知見を活かすことで、直鎖上のトリカルボニル骨格が組み込まれた高分子およびネットワークポリマーを構築し、これまでに前例のない酸化還元反応性高分子を開発する。また、その研究過程で得られた知見をもとに、トリカルボニル化合物の光レドックスをトリガーとした有機化合物のみからなる水の還元反応を介した

水素生成システムの構築することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、まずトリカルボニル骨格を主鎖および側鎖に有する新規酸化還元反応性高分子の開発を行い、トリカルボニル部位の光レドックスをトリガーとした有機化合物のみからなる水の還元による水素生成システムの構築を目指して、以下の要領で研究を進めた。

- ・低分子芳香族および脂肪族トリカルボニル化合物の水和反応および光反応についての詳細な検討。
- ・主鎖あるいは側鎖にトリカルボニル部位を導入した線状高分子を合成、および、その酸化還元能、特に光レドックス挙動についての詳細な検討。
- ・トリカルボニル部位が導入されたネットワークポリマーの合成およびその酸化還元能についての検討。
- ・主鎖あるいは側鎖にトリカルボニル部位を導入した線状高分子およびネットワークポリマーの水あるいは水と有機溶媒の混合溶媒中での光反応についての検討、ならびに、水の光還元による水素生成の可能性についての検討。

その結果、隣接トリカルボニル基を側鎖にもつ新規な高分子の合成には成功したが、その光照射によって発生する隣接トリカルボニルラジカル \cdot の反応性は想定以上に極めて高く、様々な手法を試してみたが、残念ながら、うまく制御することができなかった。

一方、その検討過程において隣接トリカルボニル基が水やアルコール類と無触媒下、室温で可逆的に付加/脱離反応を起こすことを見いだした。そこで、この反応を詳細に検討し、以下に示すように、可逆的に架橋/解架橋を制御することのできるネットワークポリマーの構築を行った。

4. 研究成果

(1) 側鎖に隣接トリカルボニル構造を有するポリスチレン誘導体の合成と水との反応挙動：

図1に示すように、隣接トリカルボニル基を側鎖に有するポリスチレン誘導体 (1) の合成を行った。まず AIBN を開始剤とした 4-vinyldibenzoylmethane (VDBM) のラジカル重合によりポリスチレン誘導体 Poly(VDBM) を合成し、DMSO 中で N-bromosuccinimide (NBS) と 50°C、48 時間処理し、減圧下で加熱することにより 1 を良好な収率で得た。1 は水を含むアセトン溶液中で水和が進行し、定量的に 1 の水和体を与えた。また、固体状態でも水和は進行した(図2)。一方、1 の水和体 2 は昇華もしくは MS4A 存在下における乾

乾燥クロホルム中で脱水が進行し、1へと定量的に戻ることも分かった。

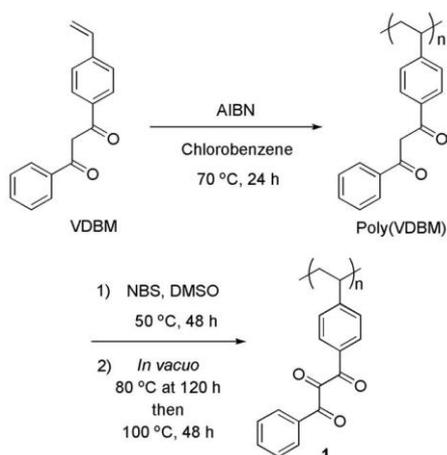


図1. 隣接トリカルボニル基を側鎖にもつポリスチレン誘導体1の合成

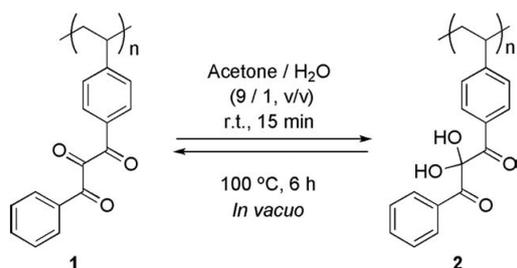


図2. 隣接トリカルボニル基を側鎖にもつポリスチレン誘導体1への可逆的な水の付加/脱離反応

(2) 隣接トリカルボニル構造を有するスチレン誘導体とビニルモノマーの共重合体の合成と水和-脱水反応挙動:

隣接トリカルボニル部位を有するスチレン誘導体(1)とスチレン(St)、メタクリル酸メチル(MMA)およびN-ビニルピロリドン(NVP)との共重合体(poly(1_{62} -co-St $_{38}$))、poly(1_{73} -co-MMA $_{27}$))、poly(1_{76} -co-NVP $_{24}$))の合成について検討した(図3)。また、得られた共重合体と水との反応性についても検討した。AIBNを開始剤としたビニル基を有するジケトンモノマーとSt、MMAおよびNVPの共重合により得られた前駆体ポリマーをDMSO中、NBSを用いて処理することで、側鎖にトリケトン部位を有するpoly(1_{62} -co-St $_{38}$))、poly(1_{73} -co-MMA $_{27}$))およびpoly(1_{76} -co-NVP $_{24}$))を合成した。得られた各共重合体の ^1H NMRおよびIRスペクトルより前駆体ポリマーのジケトン部位がほぼ定量的に隣接トリカルボニル骨格へと変換されたことが確認された。次に、得られた各共重合体の水和-脱水反応を検討した。各共重合体のアセトン/水(9/1, v/v)溶液を室温で15分間攪拌した後、溶媒

を留去することで各共重合体の水和体が定量的に得られた。IRスペクトルの結果から水和反応が定量的に進行していることが確認された。また、得られた水和体を減圧下、100 °Cに加熱することでトリケトン体への脱水反応が定量的に進行した。以上の結果は、得られた共重合体のトリカルボニル部位においても可逆的な水和-脱水反応が可能であることを示している。

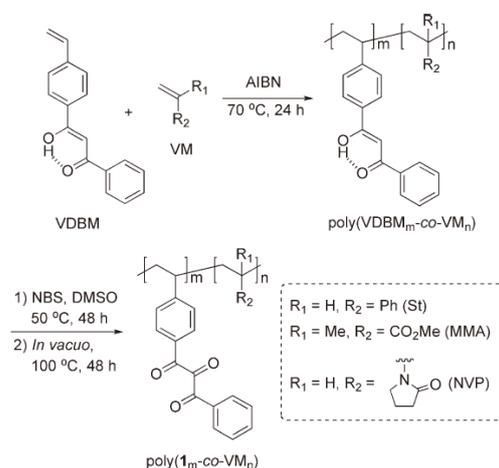


図3. 隣接トリカルボニル部位を有するスチレン誘導体(1)とスチレン(St)、メタクリル酸メチル(MMA)およびN-ビニルピロリドン(NVP)との共重合体の合成

(3) 側鎖に隣接トリカルボニル構造を有するポリスチレン誘導体とアルコールとの反応挙動:

次に、非環状の隣接トリカルボニル部位を側鎖に有するポリスチレン誘導体のアルコールとの反応について検討した(図4)。まず、隣接トリカルボニルポリマーのモノアルコールの付加-脱離反応について検討した。隣接トリカルボニルポリマー1のCHCl $_3$ 溶液に1-ヘキサノールやベンジルアルコールを加えて、室温で20時間攪拌した後、溶媒を留去したところ、対応するアルコール付加体を側鎖に有するポリマー1-HexOHがほぼ定量的に得られた。NMRおよびIRスペクトルからアルコールの付加反応は85%程度進行していることが確認された。また、このアルコール付加体ポリマー1-HexOHを減圧下、100 °Cで12時間加熱すると、アルコールが完全に脱離して元の隣接トリカルボニルポリマー1が94%の収率で回収された。

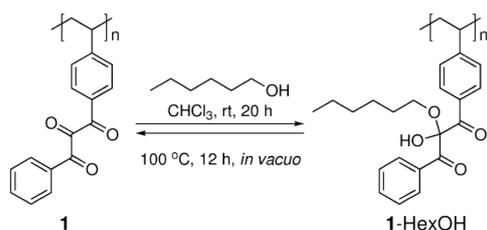


図4. 隣接トリカルボニル基を側鎖にもつポリスチレン誘導体への可逆的なアルコールの付加/脱離反応

(4) 隣接トリカルボニル構造を持つポリスチレンとジオールとの付加反応によるネットワークポリマー合成 :

二価のアルコールを用いた隣接トリカルボニルポリマーの可逆的な架橋/解架橋について検討した(図5)。隣接トリカルボニルポリマーの CHCl_3 溶液に 1,6-ヘキサジオールを加えて、室温で 20 時間攪拌した後、生成した固体を CHCl_3 で洗浄してネットワークポリマーを良好な収率で得た。IR スペクトルから、このポリマーはジオールが隣接トリカルボニル基に付加することによって架橋されたものであることが確かめられた。また、得られたネットワークポリマーを $\text{DMSO}/\text{水}$ (9/1, v/v) 溶液を 50°C で 6 時間攪拌した後、減圧下、 100°C で 6 時間加熱して揮発性分を留去することで元の隣接トリカルボニルポリマーがほぼ定量的に回収された。

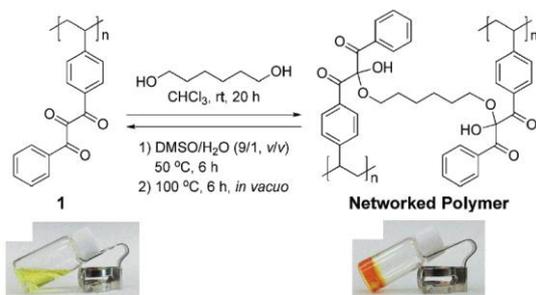


図5. ジオールを用いた隣接トリカルボニル基を側鎖にもつポリスチレン誘導体の可逆的な架橋/解架橋反応

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 3 件)

- ① Kazuhide Morino, Atsushi Sudo, and Takeshi Endo, "Reversible Fixation and Release of Alcohols by a Polymer Bearing Vicinal Tricarbonyl Moieties and Its Application to Synthesis and Reversible

Crosslinking-decrosslinking System of a Networked Polymer." *Macromolecules* 査読有, **2012**, in press. DOI: 10.1021/ma3003196

- ② Takehito Dei, Kazuhide Morino, Atsushi Sudo, and Takeshi Endo, "Synthesis and Reversible Hydration-Dehydration System of Copolymers Bearing a Vicinal Tricarbonyl Structure." *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 査読有, **2012**, *50*, 2619-2625. DOI: 10.1002/pola.26035
- ③ Takehito Dei, Kazuhide Morino, Atsushi Sudo, and Takeshi Endo, "Construction of Reversible Hydration-Dehydration System by a Model Compound and a Novel Polymer Bearing Vicinal Tricarbonyl Structure." *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 査読有, **2011**, *49*, 2245-2251. DOI: 10.1002/pola.24656

[学会発表] (計 8 件)

- ① 米川 盛生・古荘 義雄・森野 一英・遠藤 剛、隣接トリカルボニル化合物をもつポリスチレン型の高分子合成とジオールの可逆的付加-脱離反応を利用したネットワークポリマー合成、第 61 回ネットワークポリマー講演討論会、2011 年 10 月 12 日、関西大学 100 周年記念会館 (大阪)
- ② 古荘 義雄・米川 盛生・森野 一英・遠藤 剛、ネットワークポリマーへのアプローチ：隣接トリカルボニル化合物への水およびアルコール類の可逆的付加-脱離を駆動力とする反応系の構築、第 61 回ネットワークポリマー講演討論会、2011 年 10 月 12 日、関西大学 100 周年記念会館 (大阪)
- ③ 森野一英・出井岳人・須藤篤・遠藤剛、隣接トリカルボニル構造を持つポリスチレンの合成と水およびアルコールの可逆的付加-脱離反応およびジオールとの付加反応によるネットワークポリマー合成、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 26 日、大阪国際会議場 (大阪)
- ④ 遠藤剛・森野一英・出井岳人・須藤篤、隣接トリカルボニル化合物の特徴と機能性高分子へのアプローチ：トリカルボ

ニル化合物への水およびアルコールの可逆的付加-脱離反応系の構築 (モデル系)、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 26 日、大阪国際会議場 (大阪)

- ⑤ 出井岳人・森野一英・須藤 篤・遠藤 剛、隣接トリカルボニル構造を有するスチレン誘導体とビニルモノマーの共重合体の合成と水和 - 脱水反応挙動、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 28 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)
- ⑥ Takehito DEI, Kazuhide MORINO, Atsushi SUDO, and Takeshi ENDO、Polystyrene Having Vicinal Tricarbonyl Moieties in the Side Chain: Synthesis and Its Reaction Behavior with Water、11th Pacific Polymer Conference 2009、2009 年 12 月 7 日、Cairns Convention Centre, Cairns, Australia
- ⑦ 出井岳人・森野一英・須藤 篤・遠藤 剛、側鎖に隣接トリカルボニル構造を有するポリスチレン誘導体の合成と水との反応挙動、第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 17 日、熊本大学 (熊本)
- ⑧ 出井岳人・森野一英・須藤 篤・遠藤 剛、側鎖に隣接トリカルボニル構造を有するポリマーの合成と水との反応挙動、第 58 回高分子学会年次大会、2009 年 5 月 29 日、神戸国際会議場 (兵庫)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：新規重合体又は共重合体およびその製造方法
発明者：出井岳人，森野一英，須藤 篤，遠藤 剛
権利者：JSR 株式会社
種類：特許
番号：特願 2009-193138
出願年月日：2009 年 8 月 24 日
国内外の別：国内

名称：新規重合体およびその製造方法
発明者：出井岳人，森野一英，須藤 篤，遠藤 剛
権利者：JSR 株式会社
種類：特許
番号：特願 2009-107616

出願年月日：2009 年 4 月 27 日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.moleng.fuk.kindai.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 剛 (ENDO TAKESHI)

近畿大学・分子工学研究所・教授

研究者番号：40016738

(2) 研究分担者

須藤 篤 (SUDO ATSUSHI)

近畿大学・分子工学研究所・准教授

研究者番号：20293053

森野 一英 (MORINO KAZUHIDE)

近畿大学・分子工学研究所・講師

研究者番号：00362286

古荘 義雄 (FURUSHO YOSHIO)

近畿大学・分子工学研究所・准教授

研究者番号：00281270