

## 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25年 5月24日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550113

研究課題名（和文） 遷移金属錯体開始剤系によるジアゾカルボニル化合物の重合制御の試み

研究課題名（英文） Development of Transition Metal-Initiated Controlled Polymerization of Diazocarbonyl Compounds

研究代表者

井原 栄治（IHARA EIJI）

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90243592

研究成果の概要（和文）：

本研究代表者は炭素-炭素結合が直線的に繋がった構造を有する高分子の新しい合成法の開発に成功している。その高分子合成法において、得られる高分子の大きさ（鎖の長さ、分子量）や、その鎖を構成する炭素の立体構造を自在に変えられるような技術の開発を試みた。その結果、パラジウムという金属を含む化合物に適切な工夫を施した触媒系を用いることにより、ある程度の目的を達成した。

研究成果の概要（英文）：

The researcher in this project has succeeded in establishing a new synthetic method for carbon-carbon main chain polymers. The objective of this project was development of a method for controlling the polymerization with respect to the molecular weight and stereo structure of the resulting polymers. By using certain initiators based on palladium complexes, the objective was achieved in a certain extent.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：高分子合成・ジアゾ酢酸エステル・パラジウム錯体触媒

## 1. 研究開始当初の背景

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（メタクリル酸メチル）等に代表される、炭素-炭素結合を主鎖骨格とするポリマー（C-Cポリマー）は、工業的および学術的に最も重要な合成高分子の一つである。従来、C-Cポリマーはビニル基（C=C）を有する化合物（ビニルモノマー）の付加重合（ビニル重合）によって、主に合成されてきた。研究代

表者は、ビニル重合とは異なり、このC-CポリマーのC-C主鎖骨格を1炭素ユニットから構築する合成法の開発に取り組み、Pd錯体を開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合という新しい合成手法の開発に世界に先駆けて成功した。

本研究開始当初には、(NHC)Pd/ボラート系（NHC = N-ヘテロ環状カルベン）という独自に開発した開始剤系により、分子量 2-3

万程度のポリマーをジアゾ酢酸エステルから合成できることを見出していた。しかし、この重合開始剤系では、開始反応・停止反応の機構は全く不明であり、分子量の制御も不可能であった。また、NHC 上の置換基の立体的な構造の違いにより、生成ポリマーの主鎖の炭素の立体構造(tacticity)が若干異なるということはわかっていたものの、基本的には得られるポリマーは atactic なものであった。

この重合法を、一般的な高分子合成法として確立するためには、上記のような問題を解決し、望みの分子量のポリマーを得ることが可能(リビング重合の実現)で、tacticity も自在に制御できる(立体特異性重合の実現)ようにする必要があった。

## 2. 研究の目的

研究代表者が開発した Pd 錯体開始剤系によるジアゾ酢酸エステルの重合における、リビング重合と立体特異性重合を実現するための、新たな開始剤系の開発、重合の開始・停止機構の解明を目的として検討を行った。

さらに、モノマーとしてエステル部に様々な置換基を有するジアゾ酢酸エステルの重合を行うことによる、主鎖の全ての炭素にこれらの置換基を有する新しいポリマーの合成を目的とする検討も実施した。

## 3. 研究の方法

### (1) 新たな重合開始剤系の開発

ジアゾ酢酸エステルに対して、様々な Pd 錯体を反応させることにより、それらの錯体の重合開始能について調査を行った。

### (2) 重合の開始・停止機構の解明

重合活性が確認できた開始剤系については、モノマーの仕込み比を下げた条件での重合を行って比較的分子量のポリマーを合成した。その低分子量ポリマーについて、MALDI-TOF-MS による解析を行い、ポリマーの開始および停止末端の構造を推定した。その結果を元にして、重合の開始・停止機構の解明を試みた。

### (3) 主鎖の全ての炭素に置換基を有する新しい高分子の合成

ジアゾ酢酸エステルのエステル部に 1, 2, 3 級のアルキル基、各種の芳香環を有するモノマーを合成し、その重合挙動について検討した。

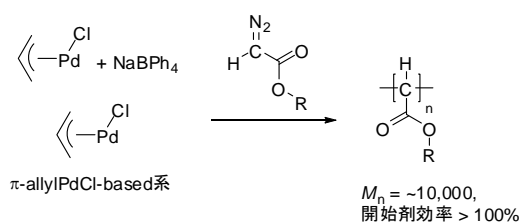
## 4. 研究成果

### (1) 新たな重合開始剤系の開発

既に、(NHC)Pd/borate 系を開始剤とする重合により、高収率で分子量数万以上の高分子量ポリマーが得られることは明らかになってきた。ここでは、高分子量体を得られるだけでなく、リビング重合により生成するポリマ

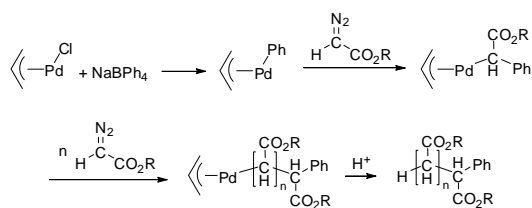
一の分子量を自在に制御できるような開始剤系の開発を目的として、様々な Pd 錯体とジアゾ酢酸エステル類との反応を検討した。その結果、 $\pi$ -allylPdCl を基本とする開始剤系が高い重合活性を示すことを見出した。

(NHC)Pd/borate 系と同様に、 $\pi$ -allylPdCl に添加剤として NaBPh<sub>4</sub> を用いた系はもちろんのこと、 $\pi$ -allylPdCl のみでも高い重合活性が確認できた。しかし、(NHC)Pd/borate 系に比べて得られるポリマーの分子量は低く、約 1 万程度が限界であった。開始剤効率を計算すると 100%を越えていることから、高分子量体を得られないのは、何らかの連鎖移動反応が進行するためであると考えられる。

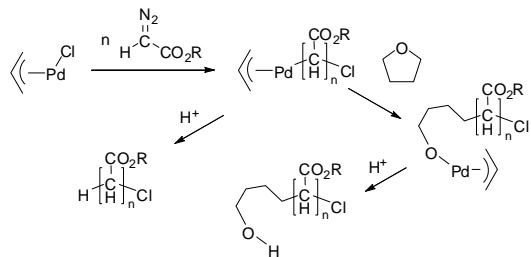


### (2) 重合の開始・停止機構の解明

今回新たに見出した  $\pi$ -allylPdCl を基本とする開始剤系は、モノマーと開始剤の仕込み比を下げることにより、分子量 2000 程度の低分子量ポリマーを得ることが可能である。そこで、そのような低分子量ポリマーの MALDI-TOF-MS による構造解析を行い、ポリマーの開始および停止末端の構造の同定を試みた。その結果、 $\pi$ -allylPdCl/NaBPh<sub>4</sub> 系を開始剤とした場合には、開始末端に NaBPh<sub>4</sub> に由来する Ph 基、停止末端には H が結合したポリマーが生成していることが判明した。この結果から、開始反応は NaBPh<sub>4</sub> の B 上の Ph 基の Pd へのトランスメタル化により生成した Ph-Pd 種のモノマーへの求核攻撃であり、停止反応は後処理における H<sup>+</sup>のポリマー成長末端との反応であると推定される。

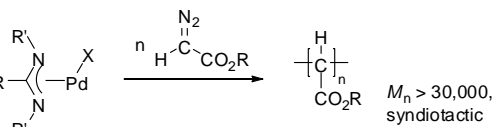


一方、 $\pi$ -allylPdCl のみを開始剤とした重合により得られたポリマーの場合、開始末端には  $\pi$ -allylPdCl に由来する Cl が結合しており、停止末端には、溶媒として用いた THF が開環した構造と H が結合した構造の両者が混在していることが判明した。この場合の重合開始・停止機構は以下の式に示すようなものであると推測された。



これらの結果からは、この重合による高分子量体の生成を妨げている連鎖移動反応についての情報は得られていない。しかし、これはジアゾ酢酸エステルの重合における開始・停止機構を明確に示した初めての例であり、今後のリビング重合の実現に向けての重要な知見であるといえる。

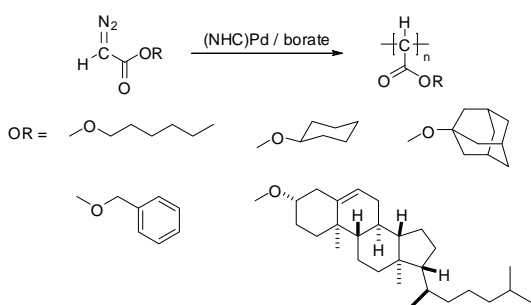
また最近、 $\pi$ -allyl の代わりにリガンドとしてアミジナートを有する Pd 錯体を用いた重合により、分子量数万程度で、主鎖が高度にシンジオタクチックに富んだ構造のポリマーが得られることを明らかにした。これは、今後の立体特異性重合の実現に向けた足がかりとなる重要な結果である。



(3) 主鎖の全ての炭素に置換基を有する新しい高分子の合成

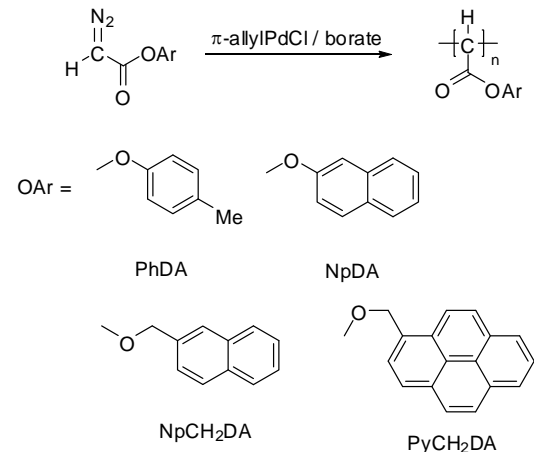
エステル部の置換基として、次式に示すような 1、2、3 級のアルキル基を有するジアゾ酢酸エステルの (NHC)Pd/borate 系による重合を行った。その結果、1、2 級のエステルモノマーからは分子量 1 万以上のポリマーが得られたが、3 級のアダマンチルエステルモノマーからは分子量数千程度のポリマーしか得ることができなかった。この結果は、(NHC)Pd/borate 系による重合では、モノマーのエステル部の立体的な嵩高さが、重合の進行に影響することを示している。

ジアゾ酢酸ベンジルやジアゾ酢酸コレステリルでも、1 級、2 級エステルであることを反映し、分子量 1 万以上のポリマーが生成した。



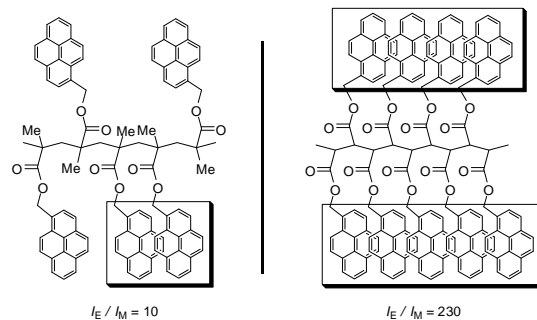
次に、各種の芳香環をエステル部に有する

ジアゾ酢酸エステルモノマーの重合による、主鎖の周囲に芳香環が集積した構造のポリマーの合成を試みた。芳香環として、ベンゼン、ナフタレン、ピレンを有するモノマーを合成し、その重合を行ったところ、何れの場合も分子量 1 万程度のポリマーを高収率で得ることができた。



特に、ピレンを主鎖の周囲に集積した構造のポリマーに関して、光物性の測定を行い、また、同様のピレンを含む置換基が主鎖の一つおきに存在するビニルポリマーの光物性との比較を行った。

吸収スペクトルでは、ピレン同士が基底状態で相互作用していることが確認された。そして、蛍光スペクトルを測定したところ、2 つのピレンの励起状態での相互作用により形成されるエキシマーからの発光が確認された。興味深いことに、単独の励起されたピレンからの発光 (モノマー発光) のエキシマー発光に対する相対的な割合が、大きく減少していることが判明した。そのエキシマー発光/モノマー発光の強度比 ( $I_E/I_M$ ) は、主鎖の一つおきの炭素にピレンを有するビニルポリマーに比べて約 20 倍以上になっていた。これは、主鎖の周囲にピレンが集積していることによって、ピレンが単独で存在することがほとんどできない状況になっていることを示しており、ジアゾ酢酸エステルの重合により得られるポリマーの構造的な特徴を反映した物性の発現によるものである。



## 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5件)

① Eiji Ihara, Ryoji Okada, Takanobu Sogai, Tetsuya Asano, Masami Kida, Kenzo Inoue, Tomomichi Itoh, Hiroaki Shimomoto, Yukihide Ishibashi, and Tsuyoshi Asahi.

Pd-mediated Polymerization of Diazoacetates with Aromatic Ester Group: Synthesis and Photophysical Property of Poly(1-pyrenylmethoxycarbonylmethylene).

J. Poly. Sci., Part A: Polym. Chem., 査読有、Vol. 51, 2013, 1020-1023

DOI: 10.1002/pola.26480

② Eiji Ihara, Masaki Akazawa, Takashi Itoh, Mototaka Fujii, Kazuki Yamashita, Kenzo Inoue, Tomomichi Itoh, and Hiroaki Shimomoto.

$\pi$ -AllylPdCl-based Initiating Systems for Polymerization of Alkyl Diazoacetates: Initiation and Termination Mechanism Based on Analysis of Polymer Chain End Structures.

Macromolecules, 査読有、Vol. 45, 2012, 6869-6877

DOI: 10.1021/ma3013527

③ 井原栄治

遷移金属錯体を開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合

未来材料、査読無、11巻、2011、18-24

④ Eiji Ihara, Hiroki Takahashi, Masaki Akazawa, Tomomichi Itoh, and Kenzo Inoue.

Polymerization of Various Alkyl Diazoacetates Initiated with (N-Heterocyclic Carbene)Pd/Borate Systems.

Macromolecules, 査読有、Vol. 44, 2011, 3287-3292

DOI: 10.1021/ma200064b

⑤ 井原栄治

ポリ(置換メチレン)合成：炭素-炭素結合を主鎖骨格とする高分子の新しい合成法  
触媒、査読無、52巻、2010、575-581

[学会発表] (計13件)

① Hiroaki Shimomoto (Eiji Ihara)

Synthesis of Water-Soluble Poly(substituted methylene)s with hydroxy and oxyethylene groups by Palladium-Mediated Polymerization of Diazocarbonyl Compounds.

The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012年12月14日、Kobe

② 居藤崇志 (井原栄治)

$\pi$ -アリルパラジウムクロリドを開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合/一末端構造解析による重合開始・停止機構の解析一。  
第61回高分子討論会、2012年9月21日、

名古屋

③ 清水康太 (井原栄治)

Pd 錯体開始剤系によるオリゴエチレングリコール鎖を有するジアゾ酢酸エステルの重合

第61回高分子討論会、2012年9月19日、名古屋

④ 伊藤絵里加 (井原栄治)

水酸基を保護したジアゾ酢酸 2-ヒドロキシエチルの重合と得られるポリマーの脱保護

第61回高分子討論会、2012年9月19日、名古屋

⑤ 井原栄治

Pd 錯体を開始剤とするジアゾ酢酸エステルの重合によるポリ(置換メチレン)合成

第61回高分子討論会、2012年9月19日、名古屋

[その他]

ホームページ等

<http://www.ehime-u.ac.jp/~achem/poly/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

井原 栄治 (IHARA EIJI)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90243592

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：