

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550247

研究課題名(和文)フルオロアルキル-ヒドロカーボン交互型キラルポリマーの合成とその特性

研究課題名(英文) Synthesis and characterization of chiral fluoroalkyl-hydrocarbon alternating polymers.

研究代表者

矢島 知子 (YAJIMA, Tomoko)

お茶の水女子大学・大学院 人間文化創成科学研究科・准教授

研究者番号：10302994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：含フッ素ポリマーは重要な材料として求められている化合物である。今回我々は、光ラジカル付加反応を用いたキラル含フッ素ポリマーの合成に成功した。キラル部位としてジアミノシクロヘキサン骨格を用いることで、ヨードペルフルオロアルカンとの反応生成物では超分子ポリマーを形成しゲル状態を形成することを、ジヨードペルフルオロアルカンとの反応ではフッ素部-非フッ素部交互型ポリマーを生成することを明らかとした。また、これらの生成物の各種スペクトル測定を行い、その配列状態についての考察を行った。この成果は今後のキラル含フッ素ポリマーの可能性を広げる成果であるといえる。

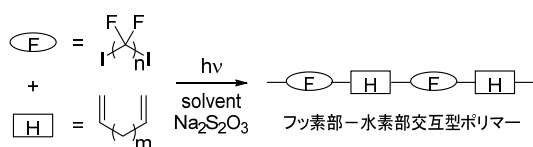
研究成果の概要(英文)：Fluorine containing polymers are important class of compounds for wide range of fields. We have successfully synthesized novel fluorine containing chiral polymers according to our previous photo-induced radical addition reaction. By using 1,2-diaminocyclohexane as a chiral framework, the reaction products with iodoperfluoroalkanes form supramolecular polymer networks and gelling various solvent and the reaction with diiodoperfluoroalkanes form perfluoroalkyl-alkyl alternative polymer.

研究分野：有機化学

キーワード：高分子材料合成 自己組織化 超分子

1. 研究開始当初の背景

含フッ素ポリマーは、耐光性、耐薬品性、撥水・撥油性に優れ、我々の生活に欠かすことのできない材料でありながら、フッ素化モノマーの種類は限定されており、新しい材料の開発は重要な課題となっている。また、長鎖のペルフルオロアルキル鎖を有する化合物は、その体内蓄積性から使用が制限されており、代替物質の開発は急務となっている。このような背景の中、我々は、ジエンとジヨードペルフルオロアルカンが紫外光により重合し、ペルフルオロアルキル-アルキル部交互型ポリマーを生成することを明らかとしてきた。



この手法は新しい含フッ素ポリマーの合成法であり、様々な応用展開が期待できるが、そのキラルポリマーへの展開は行ってこなかった。

2. 研究の目的

不斉点を有する高分子化合物はその性質、高次構造に興味をもたられ、多くの研究がなされている。また、ペルフルオロアルキル鎖は世界最小のらせん構造をとり、近傍の不斉点の影響を受け、らせんの向きが制御されることが知られており、高分子中での挙動も興味を持たれる。そこで、我々の手法で得られるフルオロアルキル- hidroカーボン交互型ポリマーの hidroカーボン部に不斉点を導入すれば、簡便なキラル含フッ素ポリマーの合成法となり得ると考え、研究を行うこととした。これらの生成物は、全体の高次構造の制御のみならず、フッ素鎖らせんの制御にも興味を持たれる。

3. 研究の方法

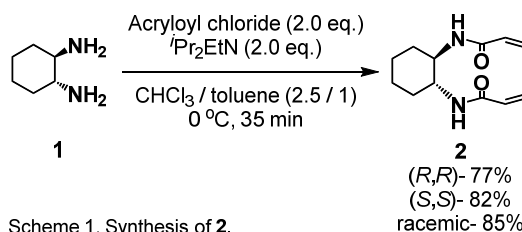
ヨードペルフルオロアルカンと不斉点を有

するジエンを用いて光反応を行い、まずは低分子化合物の合成を試みた。この反応において得られた化合物についても分子の配列に関する知見を得るため、単結晶 X 線解析、核磁気共鳴スペクトル測定 (NMR)、赤外円二色性分光測定 (VCD)、走査型顕微鏡 (SEM) 観察等を行った。また、低分子反応において良好な収率で生成物が得られた系についてはジヨードペルフルオロアルカンを用いた高分子化合物の合成を試み、得られた生成物の同定、分子量の決定、及び各種測定を行った。

4. 研究成果

ヨードペルフルオロアルカンと不斉点を有するジエンを用いて光反応を行いキラルポリマーの合成について検討を行った。ここでは、最も良好な結果が得られたシクロヘキサジエンを用いた結果について述べる。

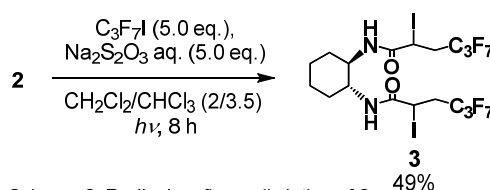
はじめに、市販のトランス 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン **1** からジエン **2** の合成を行った (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of **2**.

(S,S)、(R,R)、ラセミのジアミノシクロヘキサンをそれぞれ用いて、塩化アクリルとの反応を行ったところ、良好な収率で生成物 **2** を得た。

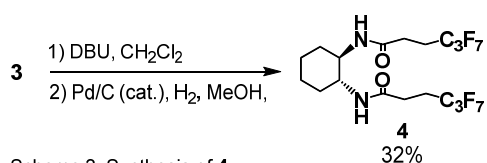
次に、この生成物へヨードペルフルオロアルカンとの光付加反応を試みた。



Scheme 2. Radical perfluoroalkylation of **2**.

塩化メチレン溶媒中、チオ硫酸ナトリウム水溶液存在下、紫外線照射を行い、ラセミ体の **2** に対してヨウ化ペルフルオロプロパンの反応を行った。種々反応条件を検討した結果、Scheme 2 に示す条件においてヨウ素移動型のラジカル付加生成物 **3** が 49%の収率で得られることを明らかにした。

ヨウ化物は不安定であることから、このヨウ化物 **3** の塩基を用いたオレフィンへの変換、続く還元剤を用いた水素添加の検討を行った。



条件検討を行った結果、塩基として DBU を、還元剤としてパラジウム炭素を用いた Scheme 3 の条件において良好な収率で生成物が得られた。

そこで、この反応条件を用いて (*S,S*)、(*R,R*)、ラセミ体それぞれのジエンを出発物とし、異なるペルフルオロアルキル鎖長を有する化合物を合成した。得られた生成物は種々の溶媒をゲル化し、そのゲル化能は立体、ペルフルオロアルキル鎖長に依存することを明らかとした。合成した化合物の光反応からの三段階の収率と、アセトニトリルに対するゲル化能の有無を Table 1 にまとめた。

Table 1

Rf	Yield (%)	Gelation Ability
Rf = C ₃ F ₇	(<i>RR</i>) 23	Yes
	(<i>SS</i>) 20	-
	racemic 31	No
Rf = C ₄ F ₉	(<i>RR</i>) 39	Yes
	(<i>SS</i>) 38	-
	racemic 33	Yes
Rf = C ₆ F ₁₃	(<i>RR</i>) 27	No
	(<i>SS</i>) 23	-
	racemic 35	No

これらのゲルを乾燥し、キセロゲルとし、走

査型顕微鏡 (SEM) による観察を行った。

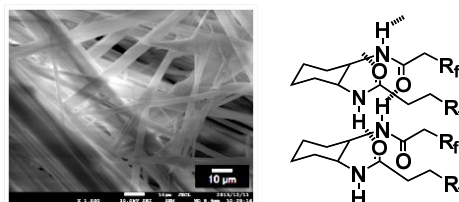


Figure 1. SEM 画像と繊維の形成

その結果、ゲル化した化合物に関しては、繊維状のフィブリルの形成を観測し、超分子ポリマー構造の形成が確認できた。(*R,R*) - **4** の結果を Figure 1 に示す。これまでの類似の化合物の結果から推測すると、この繊維の形成は分子間でのアミドのカルボニルと水素との水素結合によると考えられる (Figure 1 右)。しかしながら、VCD 測定によるフッ素鎖のらせん性は観測されなかった。これは、メチレン鎖を 2 つ挟むため、その回転の自由度が大きくなり、らせんの向きの制御ができないためと考えられる。

次に高分子化合物の合成を試みた。

ジエン **2** に対して等量のジヨードペルフルオロオロヘキサンを用いて、反応条件の検討を行った。塩化メチレン溶液中、チオ硫酸ナトリウム水溶液存在下、種々の条件で反応の検討を行った。また、反応生成物の単離方法についても検討し、ヘキサンを用いた再沈を行うこととした。

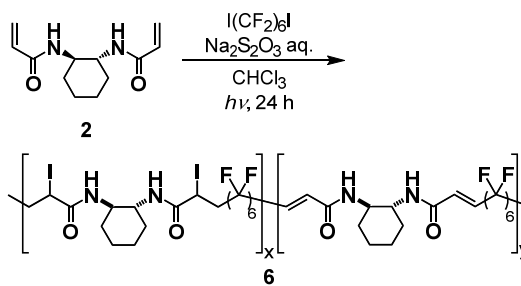


Table 2.

	Mw	Mw/Mn	x:y	yield
(<i>RR</i>)- 2	2.2X10 ³	2.7	1:0.7	50%
(<i>SS</i>)- 2	4.9X10 ³	2.3	1:1.0	47%
racemic- 2	1.7X10 ³	1.5	1:0.3	39%

溶媒、濃度、反応時間等の反応条件検討を行い、紫外光照射下、24 時間クロロホルム溶液中で攪拌する条件を最適条件とした。最適条件において、キラル体、ラセミ体の反応を行った (Table 2)。その結果、生成物はヨウ素移動型のラジカル付加で進行し、一部ヨウ素の脱離を伴うことから、ヨウ素部とオレフィン部を有するポリマーが得られた。この生成比は、¹H-NMR を用いて決定した。

得られたポリマーの VCD、SEM の測定を試みた。しかし、得られたポリマーは粘度の高いアモルファスであり、測定が困難であった。そこで、接触角の測定を行った。

ポリマーのクロロホルム溶液をガラス板に滴下し、乾燥後、精製水又は n - ヘキサデカン を 2 μL 滴下し、撥水・撥油性の評価を行った。

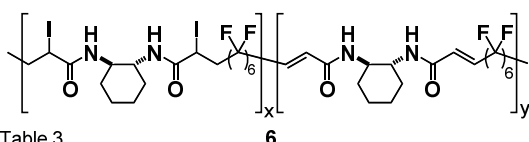
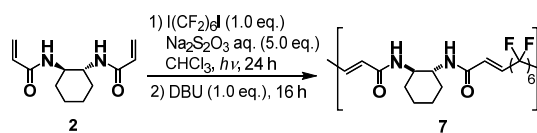


Table 3.

polymer	M_w	$x + y$	$CA_{H_2O} (^{\circ})$	$CA_{oil} (^{\circ})$
racemic- 6	4.7×10^3	6.3	94.3	17.1
(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)- 6	2.2×10^3	3.4	110.1	15.3
(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)- 6	4.9×10^3	7.6	132.2	12.1

その結果、高い撥水性、親油性が見られた。また、ラセミ体を用いるか、キラル体を用いるかによって接触角が異なることを明らかとした。これは、ラセミ体、キラル体で構造が異なり、フッ素鎖の配向が異なるためと考えられる。今後、より長く固体となるポリマーを合成し、VCD、SEM、XPS 等の測定を行い、その配列に関する考察を行いたい。

次に、得られたポリマーがヨウ素を含有していると、安定性が低いことから、ヨウ素の還元を試みた。様々な還元法を試みたが、反応が進行しにくい、還元剤の除去が困難などの問題点が生じたことから、塩基を用いた脱離を試みた。



Scheme 4.

種々の塩基を検討したところ、塩基として DBU 用いた場合に、全てオレフィンへと変換することができた。また、再沈条件についても検討を行ったところ、水で再沈することにより、単離できることを明らかにした。また、熱重量測定 (TG) を行うことにより、ヨウ化物 **6** と、オレフィン体 **7** では 30 度熱安定性が向上することを明らかにした。

以上、本研究はヨードペルフルオロアルカンと不斉点を有するジエンを用いて光反応を行い、キラルポリマーの合成とその物性に関する研究を行った。ジアミノシクロヘキサンを骨格とするジエンを用いたとき、ヨードペルフルオロヘキサンを用いた反応生成物においてもその超分子ポリマーの生成を確認した。また、ジヨードペルフルオロヘキサンを用いた反応では、新規な重合体を得られることを明らかにした。これらの結果は、キラルでリジットな骨格を有するフッ素 - 非フッ素交互型ポリマーの初めての合成例であり、新しい機能性材料のデザインに結びつく成果であるといえる。

今後、ここで得られた生成物の分子配列を明らかにすると共に、開発した合成法を用いて様々なキラル含フッ素 (超分子) ポリマーのデザイン、合成を行っていく。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

An Intermediate State in Gelation as Revealed by Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy; Hisako Sato, Tomoko Yajima, Akihiko Yamagishi; *RSC Adv.*; **2014**, *4*(49), 25867-25870. 査読有
DOI:10.1039/C4RA02526A

Terminal Effects on Gelation by Low Molecular Weight Chiral Gelators; Hisako Sato, Emiko Nogami, Tomoko Yajima,

Akihiko Yamagishi; *RSC Adv.*; **2014**, 4(4),
1659–1665. 査読有
DOI:10.1039/C3RA44070B

ラジカルペルフルオロアルキル化反応の
開発と含フッ素アミノ酸の合成; 矢島
知子; *有機合成化学協会誌*, **2013**, 71(7),
683–693. 査読有
[http://dx.doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.
71.683](http://dx.doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.71.683)

〔学会発表〕(計55件)

笹原 佳奈・矢島 知子、光ラジカル付加
反応を利用したジヨードペルフルオロア
ルカンとジアリルエーテルの交互型共重
合体の合成、日本化学会第95回春季年会、
2015年3月26-29日、日本大学理工学部
船橋キャンパス/薬学部(千葉・船橋市)

田淵 恵里香・矢島 知子・佐藤 久子・
山岸 皓彦、エチレンパーフルオロアルキ
ル基を有する含フッ素キラルゲル化剤の
合成とその物性、日本化学会第95回春季
年会、2015年3月26-29日、日本大学理
工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉・船
橋市)

田淵 恵里香・矢島 知子・佐藤 久子・
山岸 皓彦、パーフルオロアルキル基を有
するキラルゲル化剤による含フッ素溶媒
のゲル化、フルオラス科学研究会第7回シ
ンポジウム、2014年9月9日、北海道大
学百年記念館(北海道・札幌市)

〔産業財産権〕

出願状況(計5件)

名称: エチレングリコール鎖とパーフルオロ
アルキレン鎖を主鎖骨格中に有するポリマ
ー

発明者: 矢島 知子、笹原 佳奈、神原 將、
辻本 伸幸

権利者: 国立大学法人お茶の水女子大学、ダ
イキン工業株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2015-047416 号

出願年月日: 平成27年3月10日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢島 知子 (YAJIMA, Tomoko)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科
学研究科・准教授

研究者番号: 10302994

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

田淵 恵里香 (TABUCHI, Erika)

笹原 佳奈 (SASAHARA, Kana)

居石 けい子 (ORIISHI, Keiko)