

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655096

研究課題名(和文)芳香族モノマーの配位重合が拓く新しい化学

研究課題名(英文)New Chemistry Exploited by Coordination Polymerization of Aromatic Monomers

研究代表者

伊藤 慎庫 (Ito, Shingo)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90508194

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、配位重合の概念を芳香族高分子の合成にまで拡張することを目的とし、アラインの合成等価体である「芳香族モノマー」の配位(共)重合反応の開発を行った。アラインの合成等価体である酸素架橋二環性アルケンを単独重合させ脱水することでポリ(オルト-アリーレン)を、また酸素架橋二環性アルケンを一酸化炭素と共重合させ脱水することで芳香族ポリケトン合成した。いずれも既存の方法では得られない芳香族高分子である。また、ポリ(オルト-アリーレン)を脱水素酸化することでグラフェンナノリボンを合成することができた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present research is to expand the concept of coordination-insertion polymerization, which is usually used to prepare aliphatic polymers, to the synthesis of aromatic polymers. The coordination-insertion polymerization of [2.2.1]oxabicyclic alkenes, as aryne equivalents, by palladium catalysts followed by dehydration afforded poly(ortho-arylene)s. The palladium-catalyzed copolymerization of [2.2.1]oxabicyclic alkenes with carbon monoxide followed by dehydration afforded aromatic polyketones and polyacetals. The obtained poly(ortho-arylene)s were then oxidized in the presence of ferric chloride to produce graphene nanoribbons. The present study provides a versatile and efficient method to synthesize aromatic polymers having ortho-arylene units.

研究分野：化学

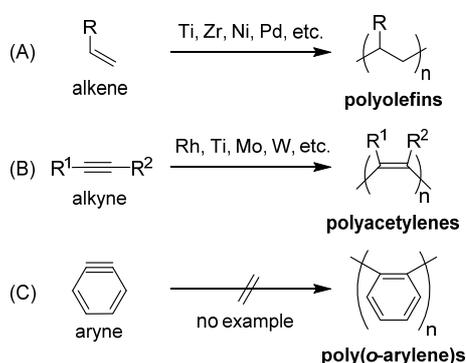
科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：芳香族モノマー 配位重合 ポリ(オルト-アリーレン) 芳香族ポリケトン グラフェンナノリボン

1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒を用いた配位重合反応はポリエチレン (図 1A) やポリアセチレン (図 1B) といった“脂肪族高分子”の合成に用いられる最も重要な重合手法のひとつである。配位重合を、例えばアラインなどの“芳香族モノマー”に適応できれば“芳香族高分子”の合成が可能となるはずであるが、これまでにそのような重合は知られていない (図 1C)。アラインは有機合成における重要な中間体として有用性が広く知られる化合物だが、非常に反応性が高く不安定であるため、アライン同士の間分子間反応を必要とする単独重合反応には不向きであった。井原らはベンザインとピリジンの共重合を報告しているが、各種重合形式にて単独重合しなかったと報告している (*Macromolecules* 2005, 38, 2167)。

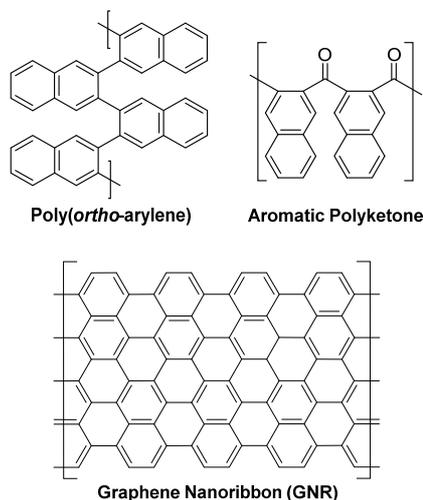
図 1



2. 研究の目的

本研究では、配位重合の概念を芳香族高分子の合成にまで拡張し、既存の方法では得られない新規高分子材料の創製を行うことを目的とする。具体的には、アラインの合成等価体である“芳香族モノマー”の配位(共)重合により様々な芳香族高分子 (ポリ(オルト-アリーレン)・芳香族ポリケトン・グラフェンナノリボン) の合成を行う (図 2)。本研究により、オルト-アリーレン基を有する高分子の汎用的かつ効率的な合成法を提供する。

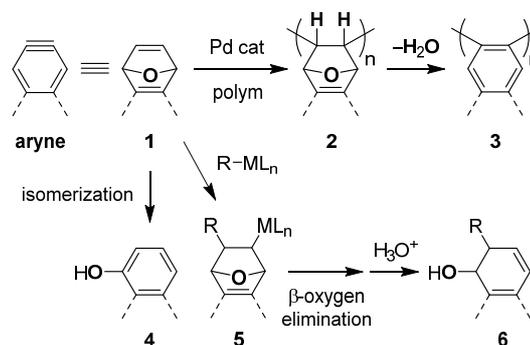
図 2



3. 研究の方法

本研究では、アラインの合成等価体として酸素架橋二環性アルケン1に着目する (図 3)。アルケン1を単独重合し(1→2)、その後脱水することで(2→3)、オルト-アリーレン基を有する様々な芳香族高分子の合成が可能になるはずである。また、他のモノマーとの共重合によってオルト-アリーレン基をもつ共重合体を得ることもできる。アルケン1の重合の際に大きな障害と考えられる反応が二つある。一つはモノマー1のヒドロキシアリーレン4への異性化反応(1→4)、もう一つは重合途中のβ-酸素脱離反応(5→6)による連鎖成長反応の停止である。

図 3



適切な触媒設計により、重合の阻害要因であるこれらの副反応を抑制する必要がある。そのために具体的に以下の事項を検討した。

- 1) 触媒の中心金属の検討：ノルボルネン重合に実績のある遷移金属触媒、特に鉄やニッケル、パラジウム触媒を幅広く検討した。
- 2) 配位子・溶媒の検討：ルイス酸性の高い金属触媒を用いると上記の副反応が進行しやすいことが知られているため、ルイス酸性を適切に調整できる配位子および溶媒の選択が副反応を抑える鍵になる。
- 3) モノマーの検討：特に重合途中のβ-酸素脱離反応(1→5→6)が問題となると考え、窒素架橋二環性アルケンなどより脱離しにくいモノマーを検討した。

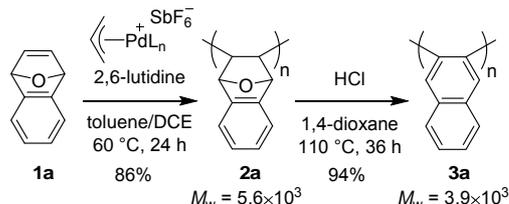
4. 研究成果

(1) 芳香族モノマーの単独重合によるポリアリーレンの合成

2,3-ナフタリン(2,3-デヒドロナフタレン)の等価体である酸素架橋二環性アルケン1aを様々な遷移金属触媒により配位重合することで、対応するポリマー2aを合成した。本重合反応には、パラジウム触媒が特に有効であることが分かり、また溶媒と配位子の選択が重要であった。例えば、トルエン/1,2-ジクロロエタン(DCE)の1:1混合溶媒を用いることで触媒およびポリマーの溶解性を犠牲にすることなく副反応が抑制でき、また配位子として2,6-ルチジンを用いることで重

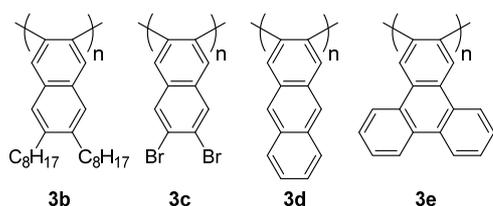
合中の 2a から 3a への脱水が抑制できた。重合後はポリマー 2a を塩酸あるいは硫酸で処理することにより、ポリマー 3a へと誘導できた。得られた 3a の重量平均分子量は 3.9×10^3 に達し、文献既知の最大のオリゴ(ナフタレン-2,3-ジイル)が五量体であることから (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 142), 現在知られる中で最長のポリ(ナフタレン-2,3-ジイル)の合成に成功したといえる。

図 4



見出した最適条件を用いて、引き続き様々な“芳香族モノマー”を用いてポリ(オルト-アリーレン)を合成した(図 5)。電子豊富な置換基(3b)や電子求引性置換基(3c)を有するポリ(ナフタレン-2,3-ジイル)の他、ポリ(アントラセン-2,3-ジイル)(3d)やポリ(トリフェニレン-2,3-ジイル)(3e)の合成にも適応可能であった。得られたポリマーは各種 NMR や MALDI-TOF-MS によって同定した。

図 5



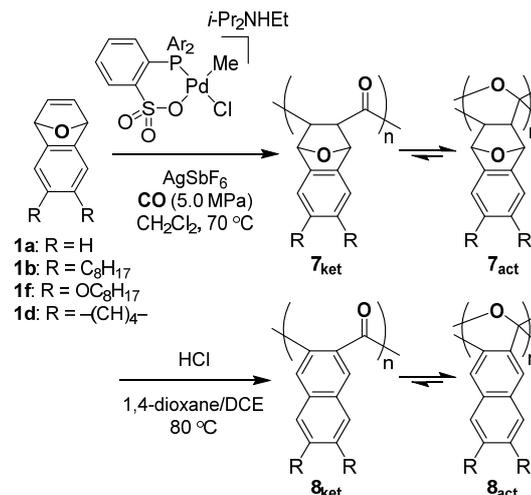
(2) 芳香族モノマーと一酸化炭素との共重合による芳香族ポリケトン合成

芳香族ポリケトンはエンジニアリングプラスチックとしての応用が期待される化合物群である。しかし、これまでにアリーレン基とカルボニル基が完全交互に並んだ芳香族ポリケトンの合成例は少なく、その開発が望まれていた(review: *Polym. J.* **2009**, *41*, 899)。特に、オルト-アリーレン基とカルボニル基が完全交互に並んだ構造はこれまでに前例はない。

本研究では、パラジウム/ホスフィン-スルホナート触媒を用いてアライン等価体である酸素架橋二環性アルケン 1 と一酸化炭素と共重合させてポリマー 7 を合成し、その後に酸性条件で脱水させることにより、芳香族ポリケトン 8 の合成に成功した(図 6)。本共重合体 8 はケトン体(8_{ket})とアセタール体(8_{act})の混合物として得られたものの、オルト-アリーレン基とカルボニル基が完全交互に配列した前例のないポリマーである。本共重合も、様々な“芳香族モノマー”を用いて共重

合体 8 を合成した(図 6)。電子供与性置換基を有するポリ(ナフタレン-2,3-ジイル-co-カルボニル)(3b,3c)の他、ポリ(アントラセン-2,3-ジイル-co-カルボニル)(3d)を合成した。ポリマーは各種 NMR や MALDI-TOF-MS によって同定した。

図 6



(3) ポリ(オルト-アリーレン)の脱水素酸化によるグラフェンナノリボンの合成

ポリ(オルト-アリーレン)はアリーレン基が連結している構造を有するため、脱水素酸化することでグラフェンナノリボンの合成できる可能性がある。そこで、化学量論量の塩化鉄を用いてポリマー 3b を酸化したところ、黒色の生成物を得た。難溶であるため完全には同定できていないが、電子顕微鏡(SEM)観測およびラマン分光によりグラフェンナノリボンの生成が強く示唆された。

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 1 件)

Ito, S.; Takahashi, K.; Nozaki, K. "Formal Aryne Polymerization: Use of [2.2.1]Oxabicyclic Alkenes as Aryne Equivalents" *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7547-7550.

〔学会発表〕(計 6 件)

王 文瀚・伊藤 慎庫・野崎 京子, アライン等価体と一酸化炭素の交互共重合反応, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014 年 3 月 27-30 日, 104-13

王 文瀚・伊藤 慎庫・野崎 京子, オキサビシクロアルケンと一酸化炭素の交互共重合反応, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ, 船堀タワーホール, 2013 年 10 月 21-23 日, P1-48

高橋 京佑・伊藤 慎庫・野崎 京子, Formal Aryne Polymerization (アライン等価体の重合), 第 60 回有機金属化学討論会, 学習院大

学, 2013年9月12-14日, P3A-02

Keisuke Takahashi, Shingo Ito, Kyoko Nozaki, Formal Aryne Polymerization, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2013/8/4-8/9 2P-22

Shingo Ito, Keisuke Takahashi, Kyoko Nozaki, Formal Aryne Polymerization for Poly(o-arylene)s, 17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 17), Lincoln Center, Fort Collins, USA, 2013/7/28-8/1

高橋 京佑・伊藤 慎庫・野崎 京子, アライン等価体の重合, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013年3月22-25日, 2C6-48

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 慎庫 (Ito Shingo)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 90508194