

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 4 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810071

研究課題名(和文) 二官能性ジアゾカルボニル化合物の縮合重合による新規高分子合成法の開発

研究課題名(英文) Development of New Polymerization Methods Using Polycondensation of bis(diazocarbonyl) Compounds

研究代表者

下元 浩晃 (Shimomoto, Hiroaki)

愛媛大学・理工学研究科・講師

研究者番号：40625597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ジアゾ化合物の多様な反応性を利用した新規高分子合成法の開発に取り組んだ結果、遷移金属錯体を用いた芳香族ビスジアゾ酢酸エステル縮合重合により、ポリ(アリーレンビニレン)型共役系高分子の合成に成功した。この新規合成法を用いることで、従来法では合成困難であった、ビニレン部位に二つのエステルを有するポリ(アリーレンビニレン)を得ることが可能となった。

研究成果の概要(英文)：The research in this project has succeeded in establishing a new synthetic method for poly(arylene vinylene)s by transition-metal-catalyzed polycondensation of arylene bis(diazoacetate)s. This method can afford poly(arylene vinylene)s having two ester groups on the vinylene moiety.

研究分野：高分子化学

キーワード：共役系高分子 縮合重合 遷移金属錯体

1. 研究開始当初の背景

ジアゾカルボニル化合物は、遷移金属触媒存在下、シクロプロパン化やX-H挿入反応(X = C, N, O, Si など)、カップリング反応をはじめとする多種多様な反応性を示し、さまざまな有機合成において広く用いられている。この特異的な反応性をポリマー合成へと展開することができれば、これまでにない骨格のポリマーが得られると期待されるが、その検討例はほとんどない。

研究代表者らは最近、ジアゾカルボニル化合物の脱窒素を伴うカップリング反応(C=C二重結合形成反応)を利用した二官能性ジアゾカルボニル化合物の縮合重合に成功している【Macromolecules 2013】。この手法の注目すべき点は、得られるポリマーの構造が工業的に有用(強化プラスチックなどに利用)な不飽和ポリエステルとなることである。また、従来の合成法(無水マレイン酸とジオールとの脱水縮合重合)と比べて、反応条件が温和、一成分のみの縮合重合が可能、脂肪族のみならず芳香族の置換基導入が容易であるという点において優れた手法で、なおかつ構造の明確なポリマーを得ることができる。さらに、用いる触媒によって不飽和結合のE/Z体の制御ができ、その結果、ガラス転移温度や生分解性などの調節も可能であることを明らかにした。

一方、他のグループにおいても、ジアゾ化合物(ただし、ジアゾカルボニル化合物ではない)の縮合反応を利用した高分子合成がこれまでいくつか報告されているものの、用いているジアゾ化合物は不安定で、得られるポリマー構造の有用性に着目した研究例は研究代表者の知る限り存在しない。

2. 研究の目的

上記の研究背景をふまえて本研究では、ジアゾカルボニル化合物の縮合重合による新規高分子合成法の開発を検討し、有用であるものの従来は合成できなかった骨格を有するポリマーの合成あるいは既存の重合法より優れた代替合成ルートの開発を実現する。具体的には、ジアゾカルボニル化合物のC=C二重結合形成カップリング反応によるポリ(アリーレンビニレン)型高分子の合成を達成することを目的としている(図1)。

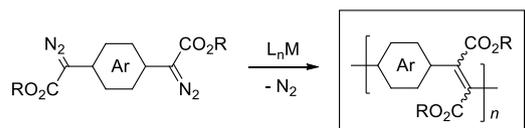


図1. ジアゾカルボニル化合物の縮合重合によるポリ(アリーレンビニレン)型共役系高分子の合成

この合成法が可能であれば、ポリ(アリーレンビニレン)骨格を一成分のみの縮合重合で直接形成することができる。しかも、反応

中の脱離成分は窒素のみで、アトムエコノミーの観点からも優れている。また、室温程度の温和な条件下で高分子量体の合成が可能だと考えられ、用いる触媒の中心金属の性質やリガンドの選択によってE/Z体の制御も期待できる。さらに、ビニレン部分に種々のエステルを導入することができ、溶解性や物性値の向上(ビニレン部に電子求引性の置換基を導入したものは無置換体と比べてπ共役系高分子としての性能が上昇することが知られている)も予想される。

3. 研究の方法

上記の研究の目的を遂行するにあたり、はじめにモノマー合成ルートの確立を試みた。その後、低分子系でのモデル反応を行うことで適切な遷移金属や反応条件を探索し、それらの知見を高分子合成系へと展開することで目的の構造を有するポリマーの合成を目指した。さらに、得られたポリマーの電気・光化学的性質を調査することにより、有機ELや有機電界効果トランジスタなどへの応用の可能性を探った。

4. 研究成果

(1) モノマー合成ルートの確立

研究目的を達成するにあたり、種々の置換基の導入が可能な芳香族ビスジアゾ酢酸エステルの合成ルートの開発が必要であった。検討を行った結果、安価で入手容易な前駆体から比較的簡便に種々の置換基を有するモノマーの合成が可能ルートの確立に成功した(図2)。この方法では、無置換ないしハロゲン化された種々の芳香族化合物を出発原料としており、芳香族Arとエステル部の置換基Rを自由に変えることが可能である。実際に、Arとしてフェニレンおよびピフェニレン、Rにメチル基、エチル基、ヘキシル基、ドデシル基を有するモノマーの合成が可能となった。

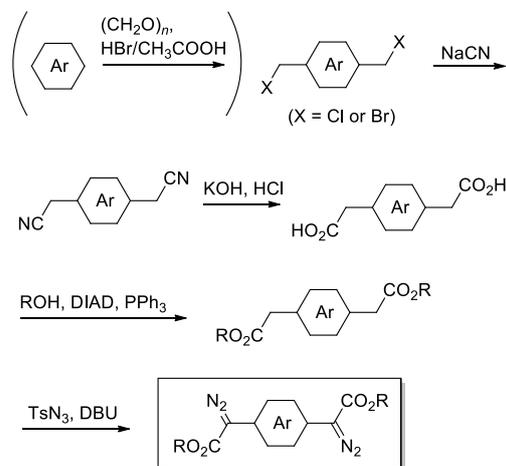


図2. 芳香族ビスジアゾ酢酸エステルの合成

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 9 件)

① 守屋 孝晃 (下元 浩晃)、芳香族ビスジアゾ酢酸エステルの重縮合によるポリ(アリレンビニレン)型共役ポリマーの合成、2015 日本化学会中国四国支部大会、2015 年 11 月、岡山大学(岡山県・岡山市)

② 守屋 孝晃 (下元 浩晃)、ポリ(アリレンビニレン)型共役ポリマーの合成: 遷移金属錯体を用いた芳香族ビスジアゾ酢酸エステルの縮合重合、第 30 回中国四国地区高分子若手研究会、2015 年 11 月、道後温泉にぎたつ会館(愛媛県・松山市)

③ 向井 皓人 (下元 浩晃)、遷移金属錯体を用いた N-H 挿入反応による二官能性ジアゾカルボニル化合物の縮合重合、第 30 回中国四国地区高分子若手研究会、2015 年 11 月、道後温泉にぎたつ会館(愛媛県・松山市)

④ Hiroaki Shimomoto, Synthesis of Functional Polymers by Polymerization of Diazocarbonyl Compounds, 2015 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR2015), 2015 年 8 月, 南投県魚池郷(台湾)

⑤ 向井 皓人 (下元 浩晃)、二官能性ジアゾカルボニル化合物とジアミドの N-H 挿入反応による縮合重合、第 61 回高分子研究発表会(神戸)、2015 年 7 月、兵庫県民会館(兵庫県・神戸市)

⑥ 下元 浩晃、ジアゾ化合物の重合による機能性ポリマーの合成、平成 27 年度九州地区高分子若手研究会・夏の講演会、2015 年 6 月、小倉興産 KMM ビル(福岡県・北九州市)

⑦ Hiroaki Shimomoto, Development of New Synthetic Method for Poly(arylene vinylene)s: Transition-metal-catalyzed Polycondensation of Arylene Bis(diazoacetate)s, The 10th SPSJ International Polymer Conference, 2014 年 12 月, つくば国際会議場(茨城県・つくば市)
(なお、本研究発表に対し、Polymer Chemistry Poster Award が授与された)

⑧ 守屋 孝晃 (下元 浩晃)、ポリ(アリレンビニレン)型共役系高分子の合成: 遷移金属錯体による芳香族ビスジアゾ酢酸エステルの重縮合、第 29 回中国四国地区高分子若手研究会、2014 年 10 月、サンポートホール高松(香川県・高松市)

⑨ 守屋 孝晃 (下元 浩晃)、芳香族ビスジアゾ酢酸エステルの重縮合によるポリ(アリレンビニレン)型共役系高分子の合成、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

[その他]

所属研究室ホームページ

<http://www.ach.ehime-u.ac.jp/poly/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下元 浩晃 (SHIMOMOTO, Hiroaki)

愛媛大学・大学院理工学研究科・講師

研究者番号: 40625597