

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)。

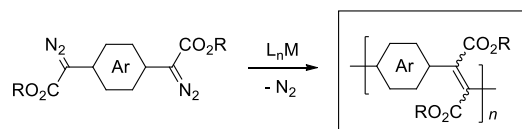


図1. ジアゾカルボニル化合物の縮合重合によるポリ(アリーレンビニレン)型共役系高分子の合成

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。

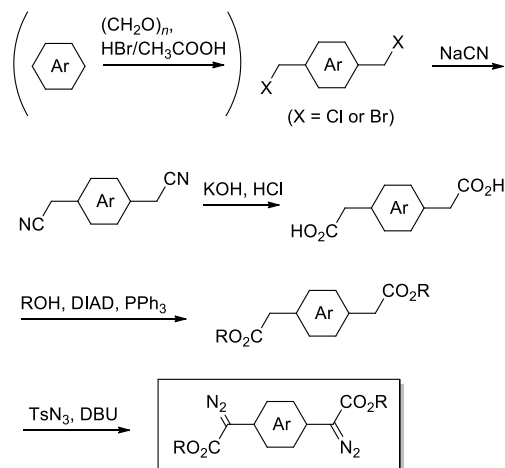


図2. 芳香族ビスジアゾ酢酸エステルの合成

(2) モデル反応

縮合重合によりポリマーを得るためには、重合の素反応が効率的に進行する必要がある。そこで、はじめにモデル反応として、一官能性のジアゾ化合物のカップリング反応を試みた。具体的には、フェニルジアゾ酢酸メチルのカップリング反応を、種々の溶媒・温度条件下、さまざまな遷移金属触媒を用い、目的化合物が定量的に得られる条件の探索を行った (図3)。

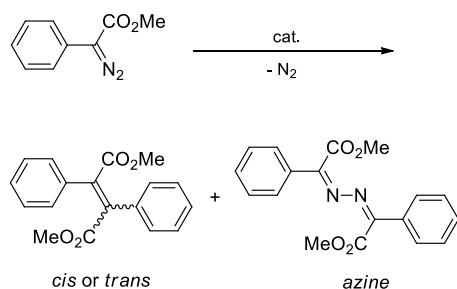


図3. ジアゾカルボニル化合物のカップリング反応

適切な反応条件下、Rh、Cu、Ru 錯体などを触媒として用いることでカップリング反応が効果的に進行することがわかった。しかし、想定していた C=C 二重結合形成によるカップリング化合物 (*cis* 体および *trans* 体) の他に、azine 構造を形成するカップリング化合物が副生し、その割合は用いる金属種や反応条件に大きく依存することがわかった。例えば、 $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ を触媒として用い、ジクロロメタン中、室温で反応を行ったところ、azine 構造が主生成物として得られた。ところが、反応温度を 60 °C まで上げるとその割合は減少し、C=C 二重結合形成によるカップリング化合物が主生成物として得られた。同様に、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ を用いた場合には、当初の目的のカップリング化合物が主生成物として得られた。しかし、その立体選択性は低いものであった。一方で、 $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})$ を用いた場合には、azine 構造の化合物はほとんど得られず、ほぼ選択的に C=C 二重結合形成によるカップリング化合物の *trans* 体得られた。以上の結果から、適切な触媒と反応条件を選択することで目的とする重合反応を進行させることができると予想される。

(3) 縮合重合

モデル反応での知見をもとに、芳香族ビスジアゾ酢酸エステル縮合重合を行った (図4)。すると、Ar 部にビフェニレンを有するモノマーの重合を、触媒として $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})$ を用いて行ったとき、それぞれの最適条件下において、いずれも数平均分子量が 3-5 万程度の高分子量体のポリマーを得ることができた。また、NMR によりポリマー構造を確認したところ、目的の構造に対応するピーク以外はほとんど観測されず、構造の明確なポリマーが得られていることがわかった。その結合様式はモデル反応の

結果と同様に、 $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ では azine 構造の高いものであった。一方で、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ および $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})$ を用いた場合には、C=C 二重結合形成によるカップリングの割合が高く、特に $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})$ を用いた場合には、*trans* の割合が 90% 程度のポリマーが得られた。また、Ar 部にフェニレンを有する場合にも同様に重合が進行し、構造の明確なポリマーを得ることに成功した。

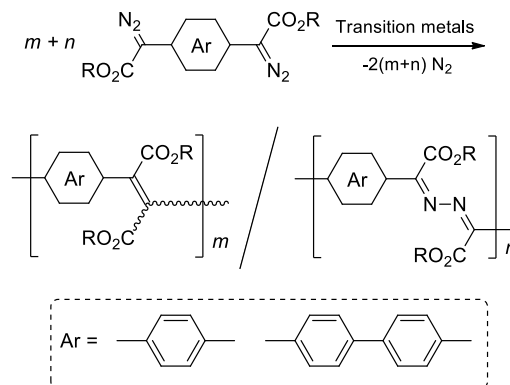


図4. ジアゾカルボニル化合物の縮合重合によるポリ (アリーレンビニレン) 型共役系高分子の合成

(4) 物性測定

上記で得られた新規ポリ (アリーレンビニレン) 型 π 共役系高分子の溶液中における光吸収および発光スペクトル測定を行った。すると、ビニレン部に置換基を持たない従来のポリマーに比べて、最大吸収波長が大きく低波長側へシフトした。また、 $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})$ を用いて得られた azine 構造を多く含むポリマーは、自立性のあるフィルムになり、その THF 溶液の UV 測定を行ったところ、385 nm 付近に最大吸収波長を示した。

以上、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、ビニレン部分に種々のエステルを有する新規ポリ (アリーレンビニレン) 型共役系高分子の合成に成功した。この新規合成法は、一成分のみの縮合重合でポリ (アリーレンビニレン) 骨格を直接形成することができ、反応中の脱離成分は窒素のみのため従来の合成法に比べて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で、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* 体の制御も可能であった。現在これらの成果をまとめ、以下のタイトル (仮) で論文投稿準備を進めている。

Hiroaki Shimomoto, Taka-aki Moriya, Tomomichi Itoh, and Eiji Ihara.

“Single-component Polycondensation of Bis(alkoxycarbonyldiazomethyl)aromatic Compounds to Afford Poly(arylene vinylene)s with Alkoxycarbonyl Group on Each Vinylene Carbon Atom”

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