

平成 28 年 6 月 19 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620097

研究課題名（和文）明確な直鎖構造を有する次世代多価フェノール樹脂の創成

研究課題名（英文）Synthesis of new phenolic polymers with highly regular linear structures

研究代表者

生越 友樹（Ogoshi, Tomoki）

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：00447682

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）：本研究では、構造が明確な直鎖状フェノール性高分子の合成に成功した。第一に位置選択的なメチレン結合の開裂を伴う超原子価ヨウ素によるユニットの酸化により、直鎖状フェノール性高分子の合成に成功した。第二に多価フェノール化合物の分子構造を設計し、直鎖状フェノール性高分子の合成に成功した。得られた直鎖状フェノール性高分子の光学特性について検討したところ、空間的に 共役系が拡張することで、蛍光発光を示すことが分かった。

研究成果の概要（英文）：In this study, we successfully synthesized linear phenolic polymers. First, we produced linear phenolic polymers by position selective cleavage of methylene bridges between phenolic units by oxidation. Second, linear phenolic polymers were obtained by designing phenolic monomers to inhibit the formation of three dimensional phenolic polymers. The obtained phenolic polymer network showed very interesting fluorescence property in solid and solution states.

研究分野：超分子化学、高分子合成

キーワード：直鎖状フェノール性高分子 オリゴマー 蛍光発光 位置選択的結合切断 酸化 還元

1. 研究開始当初の背景

ヒドロキノン、2 電子酸化・還元が可逆的に起こるため、電子を自在に授受・供給することができる化合物である。このような特徴から、生体内において電子伝達物質として組み込まれているばかりではなく、酸化・還元剤としての利用や、リチウム二次電池の正極材料としての応用が期待されている。またカテコールは、ベンゼン環に 2 個のフェノール性水酸基がオルト位に置換した構造である。自然界においてムール貝やウルシが水中においても安定な接着効果を示すのは、カテコール部位を含んだ物質の分泌による効果であることが知られている。このように多価フェノール化合物は、シンプルな構造であるにも関わらず特筆すべき性質を示す。そのため、多価フェノールを単位ユニットとする明確な構造の多価フェノール高分子を合成できれば、酸化・還元剤、電極材料、接着材料といった新しい機能性高分子になりうる。しかし、多価フェノール化合物を古典的なフェノール樹脂の合成法で重合した場合、精密なモノマーの設計指針がない限り、3 次元ネットワーク構造を形成してしまうといった問題点があった。その中で研究代表者（生越）らは、多価フェノール化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合という、古典的なフェノール樹脂の重合法により、新規環状オリゴマーの合成を行ってきた。その際に反応条件によっては、環状オリゴマーは形成されず、構造が明確な直鎖状高分子が得られた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、この直鎖状高分子に注目する。なぜ反応点を多く有する多価フェノール化合物を用いても、位置選択的に 2 点でのみ重合反応が進行し、直鎖状高分子が得られたかを解明する。その形成メカニズムを基に、多価フェノール化合物の分子構造を設計し、多価フェノール化合物の重合を行う。その高分子構造を明らかにする。また逆に、3 次元ネットワークポリマーの架橋部位を選択的に切断することで、直鎖状高分子の合成を試みる。得られた直鎖状多価フェノール性高分子の酸化・還元剤、電極材料、接着材料といった機能を明らかにする。

3. 研究の方法

1) 超原子価ヨウ素を用いた位置選択的なメチレン結合切断による直鎖状フェノール性高分子の合成

フェノールユニットの酸化に伴うパラ位のメチレン結合切断反応を基に、3 次元ネットワークポリマーから直鎖状 1 次元高分子への変換を試みた。

2) 保護基によるオルト位の反応点制御を基にした多価フェノール性高分子の精密設計

オルト・パラ配向性及び保護基によるオルト位の反応性制御を基に、フェノール・カテ

コール系モノマーを設計し、重合反応を検討した。

3) パラ位でフェノール性ユニットが連結したオリゴマーの溶液・固相における発光特性について

パラ位でフェノール性ユニットが連結したオリゴマー・ポリマーについて、発光を示すことが分かったため、その特性について調べた。

4. 研究成果

1) 超原子価ヨウ素を用いた位置選択的なメチレン結合切断による直鎖状フェノール性高分子の合成

直鎖状フェノール性高分子の新たな合成法として、高分子反応を用いた架橋構造の切断を試みた。超原子価ヨウ素 (PIFA、図 1) を作用させることで、フェノールユニットは酸化され、ベンゾキノンへと変化する。それによりパラ位のメチレン結合が切断されると予測した。

3 次元ネットワーク構造を有するフェノール樹脂として、オルトクレゾール及びフェノールをパラホルムアルデヒドで重合した高分子 (図 1、Polym-1、Polym-2) を合成した。また比較高分子として、パラクレゾールをパラホルムと反応させた高分子 (図 1、Polym-3) を合成した。Polym-3 は、パラ位にメチレン結合を導入しているために、 $o-o'$ 結合のみからなる 1 次元高分子である。

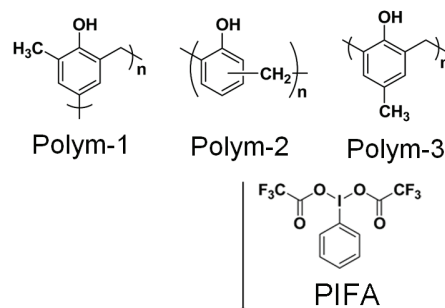


図 1 超原子価ヨウ素 (PIFA) を用いたフェノール樹脂の架橋構造の切断

Polym-1、-2 及び -3 に PIFA を作用させると、可溶部と不溶部が生じた。得られた可溶部について GPC 測定を行った (図 2)。その結果、Polym-1、-2 では分子量の低下が見られたが、Polym-3 では、ほとんど分子量は変化しないという結果となった。Polym-1、-2 ではパラ位でのメチレン結合を含んでいる。そのため PIFA を作用させることで、酸化に伴いパラ位のメチレン結合が切断され、分子量が低下したと考えられる。一方で Polym-3 は、パラ位でのメチレン結合を含んでいない構造であるために、PIFA を作用させた後も分子量はほとんど変化しなかったと考えられる。

結合の切断位置について調べるために ^{13}C

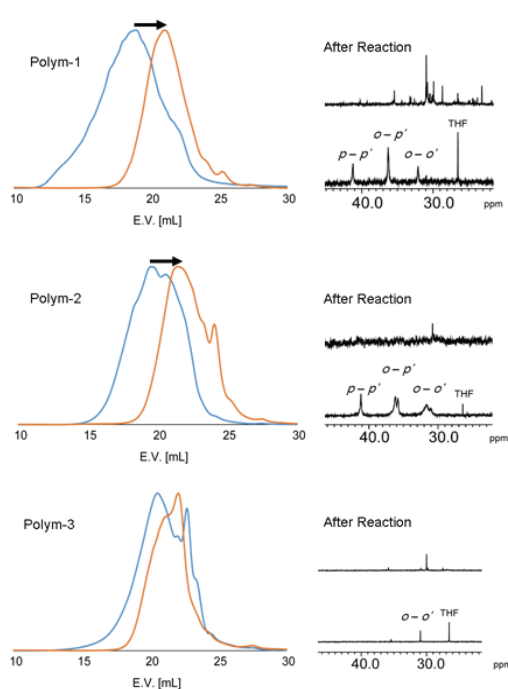


図 2 超原子価ヨウ素 (PIFA) 反応前後での GPC 及び ^{13}C NMR スペクトル

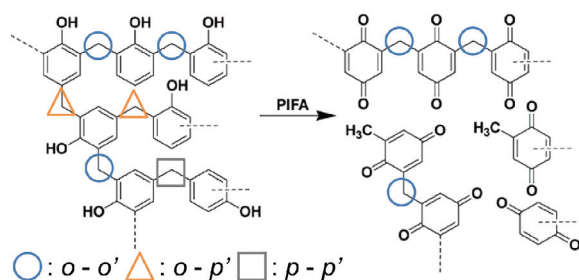


図 3 超原子価ヨウ素 (PIFA) を用いたパラ位架橋部位の選択的切断による一次元高分子の合成

NMR 測定を行った (図 2)。その結果、Polym-1、Polym-2 とともに、p-p'、o-o'、o-p' 結合に由来するピークが確認されていたが、PIFA を作用させた後は p-p' 及び o-p' 結合に由来するピークが消失した。また、Polym-3 では o-o' 結合に由来するピークが確認されたが、そのピークは PIFA を作用させた後でも全く変化しなかった。これより p-p' 及び o-p' 結合が選択的に切断されていることが明らかとなった (図 3)。

PIFA の量を変化させた際の結合切断についてより詳細に調査を行った。Polym-2 に対して、作用させる PIFA の量を増加させると低分子量化した。さらに、p-p'、o-p' 結合に由来するピークは、0.7 equiv. 以上の PIFA を反応させた際に消失することが分かった (図 4)。

2) 保護基によるオルト位の反応点制御を基にした多価フェノール性高分子の精密設計

モノマーとして 1,4-ジメトキシベンゼン及び 1,2,4,5-テトラメトキシベンゼンをモ

ノマーとして用い、パラホルムアルデヒドを

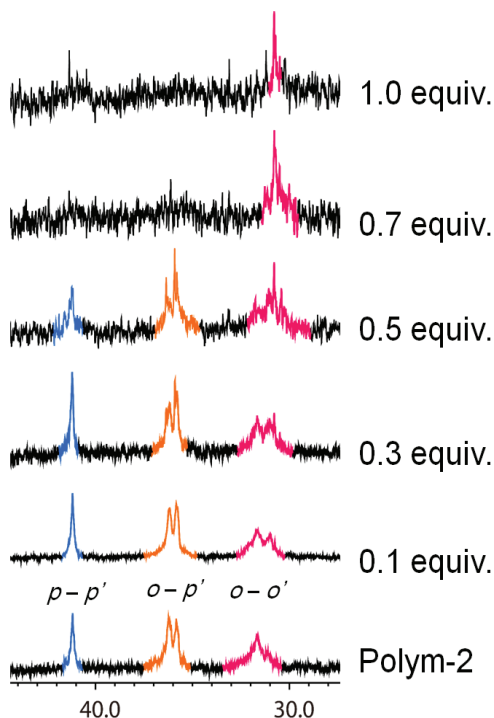
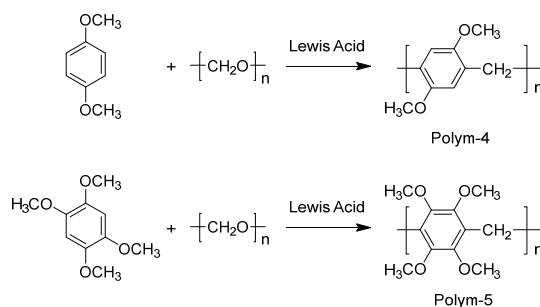


図 4 超原子価ヨウ素 (PIFA) の等量を変化させた際の ^{13}C NMR スペクトル

反応させて重合を行った (スキーム 1)。その結果、1,4-ジメトキシベンゼンを用いた場合は 2,5 位、1,2,4,5-テトラメトキシベンゼンを用いた場合は 3,6 位のパラ位でメチレン結合で連結した一次元高分子 (Polym-4 及び Polym-5) を得ることができた。適切に置換基を配置することで、一次元高分子を得ることが分かった。

スキーム 1



3) パラ位でフェノール性ユニットが連結したポリマー・オリゴマーの溶液・固相における発光特性について

2) で合成した Polym-4 は、溶液状態において青色発光を示すことが分かったので、各種溶媒を用いて蛍光の違いを観察した。その結果、クロロホルム、トルエン、ピリジン、THF といった溶媒では青色発光が見られたが、ジクロロメタン、ジクロロエタンといった溶媒では、その発光は非常に弱かった。図 5 に蛍光測定の結果を示す。クロロホルムを用いた場合のみ、非常に大きな長波長側の蛍

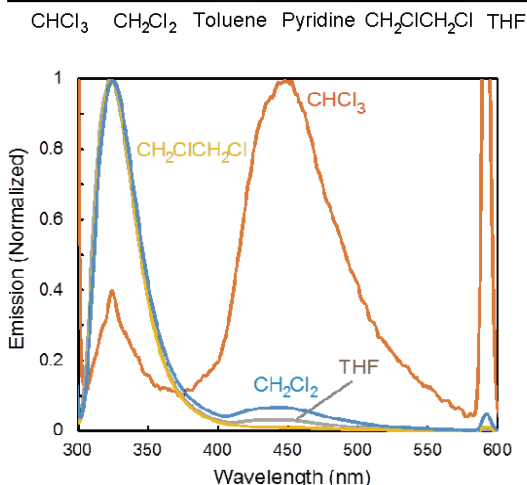
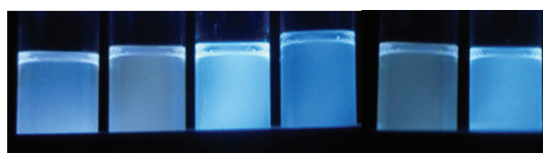


図 5 Polym-4 の溶媒に依存した蛍光発光特性

光が確認された。Polym-4 の環状骨格である Pillar[5]arene では、直鎖状のジクロロメタン、ジクロロエタンといった溶媒は包接錯体を形成するが、嵩高いクロロホルムでは錯形成しない。そのため、直鎖状のジクロロメタン、ジクロロエタンといった溶媒では、高分子が擬環状構造を形成しているために、空間的な π 共役系が伸びにくく、蛍光を発しにくい構造を形成していると予測される。一方でクロロホルムを用いた場合は、擬環状構造ではない構造を形成しており、空間的な π 共役系が伸びたために、蛍光を発するようになったと考えられる。

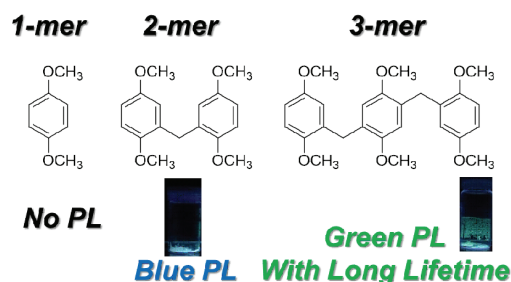


図 6 Polym-4 オリゴマーの固体における蛍光発光特性

発光を示すメカニズムを明らかにするために、オリゴマーについても光学特性評価を行った。その結果、ダイマー、トリマーでは固体状態において、青色・緑色発光を示すことが明らかとなった(図6)。さらに、トリマーの緑色蛍光は遅延発光であった。なぜ固相状態において発光を示すのかを明らかにするために、トリマーの単結晶構造解析を行った。その結果、トリマーはジグザグ構造を形成しており、分子間が折り重なった構造を形成していることが明らかとなった(図7)。分子間

で密に重なっているために、熱振動によるエネルギーの消失が抑えられ、その結果遅延発光へとつながっていると考えられる。

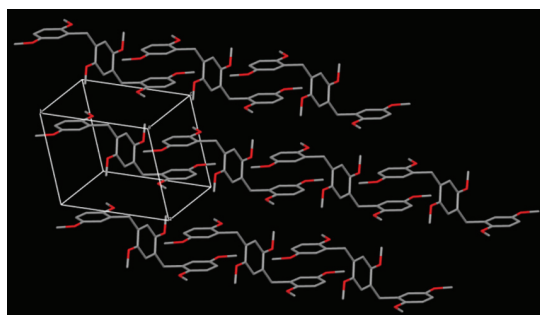


図 7 トリマーの集合構造

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 2 件)

- ① Ogoshi, T.; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Sakata, Y.; Akine, S.; Yamagishi, T. "Host-Guest Complexation of Perethylated Pillar[5]arene with Alkanes in the Crystal State" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9849–9852. 査読有
- ② Ogoshi, T.; Takashima, S.; Yamagishi, T. "Molecular Recognition with Microporous Multilayer Films Prepared by Layer-by-Layer Assembly of Pillar[5]arenes" *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10962–10964. 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① Tomoki Ogoshi (Invited Lecture) "Pillar[n]arene-based supramolecular assemblies for multi-layer films and carbon fibers with controlled pores at angstrom level" ACS 251st National Meeting (平成 28 年 3 月 16 日) San Diego Convention Center, San Diego
- ② Tomoki Ogoshi (Invited Lecture) "Pillar[n]arene-Based Supramolecular Assemblies in Bulk State" The 9th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (平成 28 年 2 月 24 日) IMS, Okazaki, Japan
- ③ 生越友樹 (招待講演)「柱状環状ホスト分子 "Pillar [n] arene" 超分子集合体を基にしたカーボンポーラス材料の創製」第 42 回炭素材料学会年会 次世代の会 第 2 回定例会(平成 27 年 12 月 4 日) 関西大学千里山キャンパス
- ④ 生越友樹 (招待講演)「フェノール性環状ホスト分子・高分子を基にしたイオン性超分子マテリアルの創製」第 188 回溶融

塩委員会(平成 27 年 11 月 23 日) 名古屋
大学東山キャンパス (名古屋市千種区)

- ⑤ 生越友樹 (招待講演)「Pillar[n]arene
を基にした超分子材料の創製ーきっかけ
を交えて」 π 造形若手会(平成 27 年 11 月
21 日) 不死王閣(大阪府池田市伏尾温泉)
- ⑥ 生越友樹 (招待講演)「Pillar[n]arene の
超分子集合体を利用した吸着材料の創
製」第 25 回吸着シンポジウム 夏の学校
(平成 27 年 8 月 31 日)京都市左京区 関
西セミナーハウス<修学院きらら山荘>
- ⑦ Tomoki Ogoshi (Invited Lecture)
“Pillar[n]arenes: from Simple
Molecular Receptors to Bulk
Supramolecular Materials” 13th
International Conference on
Calixarenes (Calix 2015), (平成 27 年
7 月 8 日)Atahotel Naxos Beach, Giardini
Naxos (Sicily), Italy
- ⑧ 生越友樹 (受賞講演) ” Extension of
Polyethylene Chains by Formation of
Polypseudorotaxane Structures with
Perpentylated Pillar[5]arenes” 第 64
回高分子学会年次大会 PJ-ZEON 賞(平成
27 年 5 月 28 日) 北海道札幌市札幌コン
ベンションセンター
- ⑨ Tomoki Ogoshi (Invited Lecture)
“Supramolecular Assembly Based on
Facile and Versatile Macrocycles
Pillararenes” IPC (International
Polymer Conference) 2014, (平成 26 年
12 月 4 日) つくば国際会議場、つくば市
- ⑩ 生越友樹 (招待講演)「柱状環状ホスト分
子 Pillar[n]arene を基にした超分子集
合体の創製」(平成 26 年 10 月 28 日) 第
15 回リング・チューブ超分子研究会シン
ポジウム東京工業大学大岡山キャンパス、
目黒区

〔図書〕(計 1 件)

- ① Tomoki Ogoshi, “Pillararenes”,
Royal Chemical Society, 2016 (pp.
1-320).

〔その他〕

ホームページ等

[http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab3/
lab3.html](http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab3/lab3.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

生越 友樹 (OGOSHI, TOMOKI)
金沢大学・物質化学系・教授
研究者番号: 00447682

(2) 研究分担者

山岸 忠明 (YAMAGISHI, TADA-AKI)
金沢大学・物質化学系・教授
研究者番号: 902220251