

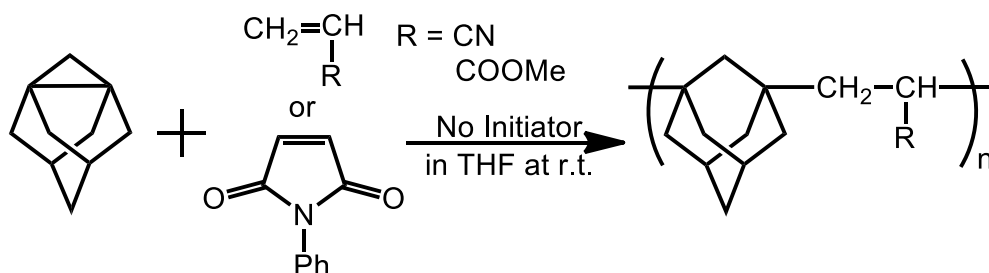
平成 26 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	有機・高分子物質専攻
研究者 (ふりがな)	石曾根隆 (いしぞね たかし)
タイトル	1,3-デヒドロアダマンタン類の開環重合による高耐熱性ポリアダマンタン類の合成
助 成 名	創成的研究賞
採択金額	1,500,000 円

研究の背景

1,3-デヒドロアダマンタン(DHA)は、アダマンタン環の1,3位を分子内で結合した [3.3.1]プロペラン誘導体である。DHA は分子内に高い歪みのシクロプロパン環を持つことから高い反応性を示す。申請者はこれまでに DHA がカチオンおよびラジカル開環重合性を有するモノマーであることを見出し、主鎖骨格がアダマンタンのみで構成されたポリ(1,3-アダマンタン)の合成を行ってきた¹⁾。一方、DHA はアニオン重合開始剤に対して不活性であることから、電子豊富な環状モノマーと考えることができる。

実際に DHA と π 電子欠如性モノマー(アクリロニトリル(AN)やアクリル酸メチル、*N*-フェニルマレイミド)を混合すると、無触媒条件下において自発的に共重合が進行することを見出した²⁾(Scheme 1)。DHA と AN との自発的共重合において、モノマーの仕込み比を変化させると、DHA の仕込み比の増加に伴い主鎖骨格のアダマンタン含量が上昇していき、50mol%まで増加した。アダマンタン含量が 50mol%付近の重合物は、¹H、¹³C NMR、MALDI-TOF-MS、元素分析の解析結果より、交互共重合体であることが強く示唆された。これに対して、DHA はイソブチルビニルエーテルやスチレンとは THF 中、室温にて混合しただけでは反応せず、電子欠如性ビニルモノマーを用いた場合も、ビニル基上の電子環境により重合挙動に差が生じた。これらの結果より、自発的共重合において両モノマー間の電子環境の差が重合反応に大きな影響を与えることが考えられる。



Scheme 1. Spontaneous Copolymerization of DHA

本研究では、無置換の DHA の 5 位に一連の置換基(アルキル基、アルコキシ基、トリメチルシリル基)を導入して、シクロプロパン部位である 1,3 位の電子環境が変化した DHA 類と電子欠如性モノマーである AN との自発的共重合を行った。

結果と考察

まず、置換基を導入した一連の 1,3-ジブromoアダマンタン類の合成を行った³⁴⁾。その後、THF 中で金属 Li を用いて分子内 Wurtz カップリング反応により 1~4 を合成した (Scheme 2)。続く重合反応は、高真空下、THF 中にて 1~4 と代表的な電子求引性モノマーである AN を混合することにより行った。1~4 と AN の共重合を試みたところ (Scheme 2, Table)、電子環境の変化した DHA 類は、いずれも AN と混合すると無触媒の条件下において自発的に重合が進行し、60%前後の収率で重合物を与えた。

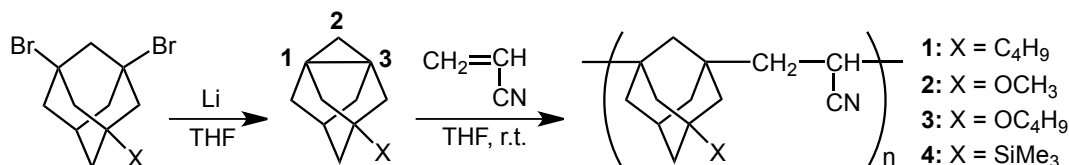


Table. Spontaneous Copolymerization of 1~4 with AN in THF at r.t.

entry	R'	1,3-position ppm(¹³ C NMR)	time h	feed DHA mol%	yield %	copolymer Ad mol% ^{a)}	GPC in THF ^{b)}	
							$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	H	37.3	3	51	58	49	14	2.00
2	H	37.3	24	51	62	49	11	2.40
3	C ₄ H ₉	36.0	24	50	65	47	17	1.60
4	OCH ₃	30.3	3	51	31	50	15	2.81
5	OCH ₃	30.3	24	50	26	50	14	3.14
6	OCH ₃ ^{c)}	30.3	24	49	47	51	8.9	2.02
7	OC ₄ H ₉	30.4	3	45	63	51	30	1.79
8	SiMe ₃	39.3	3	52	67	53	32	1.77

得られた重合物では、¹H NMR および元素分析から、主鎖骨格のアダマンタン含有率がほぼ 50%であることが明らかとなった。いずれの DHA 類においても 1,3-位の開環反応が進行し、置換基の脱離などは観察されなかった。例として 3 と AN から得られた重合物の ¹H NMR スペクトルを示す (Figure)。ポリ(AN)セグメントに由来するシグナル A、B は、得られた重合物においては観察されていない。また、得られた重合物はポリ(3)のシグナルとも

a) Estimated by ¹H NMR. b) Measured by SEC using PS standards. c) in the presence of (PhS)₂ (5.1mol% to DHA)

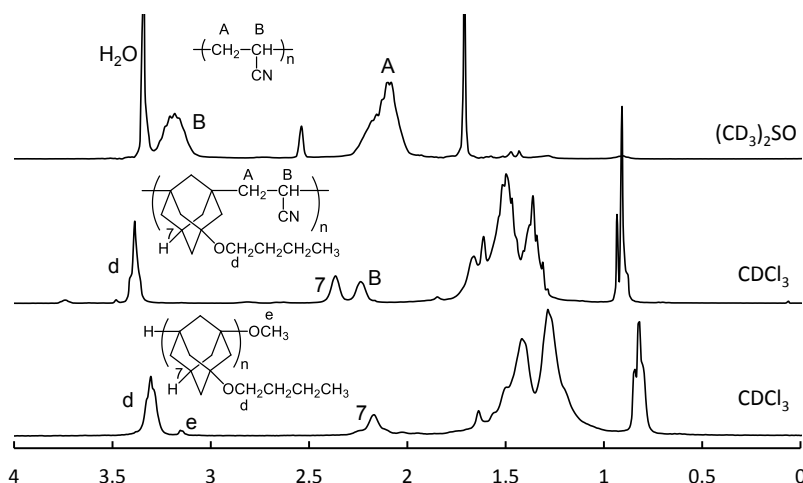


Figure. ¹H NMR spectra of poly(AN), entry 4 and poly(3).

異なることが確認できる。さらに、得られた重合物のメチン水素のシグナル B と 7 の積分比がほぼ 1:1 となることから、得られた重合物は共重合体であり、組成がほぼ 1:1 の交互性が非常に高いものであることが推測された。

entry 7 ではラジカル連鎖移動剤であるジフェニルジスルフィド((PhS)₂)を添加して重合を行った。連鎖移動剤存在下においても重合は進行したが、得られた重合物は大きな分子量の低下を示した。また、また、MALDI-TOF-MS 測定により、共重合体が高い交互性を持つことと、末端への-SPh 基の導入が確認された。こうして自発的共重合により得られた共重合体は THF や CHCl₃ などに溶解性を示した。ポリ(AN)や一部の高分子量のポリ(1,3-アダマンタン)誘導体が溶解性を示さない溶媒への溶解性を示したことから、共重合体であることが示唆された。

1) Inomata, S.; Matsuoka, S.; Sakai, S.; Tajima, H.; Ishizone, T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4184.
 2) Matsuoka, S.; Ogiwara, N.; Ishizone, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8709.
 3) Inomata, S.; Harada, Y.; Matsuoka, S.; Ishizone, T. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3238.
 4) Nakamura, Y; Nakamura, T.; Inomata, S.; Goseki, R.; Ishizone, T. *Polym. Prep. Jpn.* **2014**, *63(1)*, 455.

結論と今後の課題

以上の結果より、アルキル基、アルコキシ基、トリメチルシリル基などの置換基を有する DHA 誘導体を用いた際も AN との自発的共重合が進行し、主鎖骨格のアダマンタン含量が 50%に近い交互性に富む共重合体得られることが明らかとなった。今後の課題としては、AN に変えて、他の機能性ビニルモノマー(親水性、水溶性、温度応答性、酸性、塩基性、液晶性など)との反応によって、交互共重合体を合成し、その構造や性質を確認することがあげられる。

使用内訳書

費 目	内 訳	金 額
備品 1	ガスクロマトグラフィー(GC-2014AFsc)	1,056,456 円
備品 2		
消耗品	ガラス器具、合成用試薬他	443,544 円
旅 費		0 円
その他		0 円
合 計		1,500,000 円

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。