

キーワード

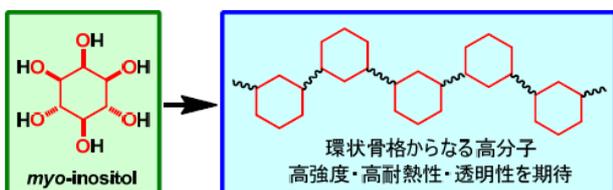
イノシトール、環状骨格、高性能高分子素材、光レドックス触媒

Inositol, cyclic structure, high performance polymer materials, photoredox catalyst

研究内容

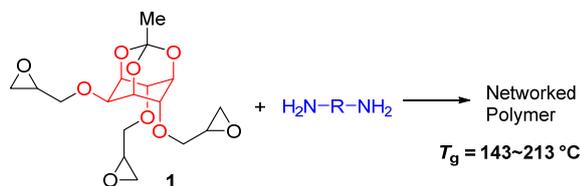
[1] 天然物を原料とする高性能高分子素材の開発

- ・動植物が作り出す化合物は、厳密に規定された立体構造と複数の反応性基をもつ。そのため、さまざまな材料を合成するための原料としての活用が期待されている。
- ・特に、単糖類やその類縁体は、植物由来の原料として、また環状の中心骨格と多数のヒドロキシ基をもつ多官能化合物として興味深い。
- ・当研究室では米糠や豆皮などから得られる *myo*-イノシトールに着目し、それらの位置選択的な化学反応を用いることで新たな高分子素材を得ることを目的に検討を行っている。
- ・これらの天然の化合物がもつ環状の骨格が高分子へと導入されることで、透明性・強度・耐熱性等に優れた高分子が得られることを期待している。

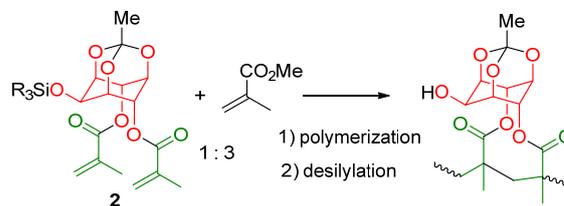


「天然の化合物を原料とする高性能高分子素材の開発」

- ・ *myo*-イノシトールをオルトエステルへと誘導し、そこからアダマンタン類似の中心骨格をもつトリエポキシド **1** を合成した。得られた **1** とジアミンの重付加反応を行ったところ、ガラス転移温度 (T_g) が 200 °C を超えるネットワークポリマーが生成した[1]。



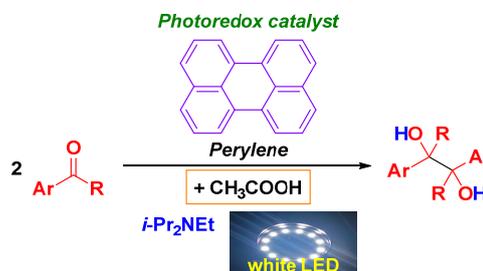
- ・ジメタクリレート **2** を合成し、そのラジカル重合挙動を調べた[2]。その結果、二つのメタクリレート部位が隣接し、しかもオルトエステル骨格の剛直性のためにコンホメーション変化が抑制されることから、効率よく環化重合が進行することが明らかになった。シシル基を除去するとヒドロキ



シ基をもつポリマーが生成し、高分子主鎖の剛直性に加え、ヒドロキシ基の水素結合による疑似的な架橋のため、ポリマーの T_g は 205 °C に達した。

[2] 可視光を駆動力とする炭素-炭素結合生成反応の開発

- ・これまで多環芳香族化合物の一つ、ペリレンを光レドックス触媒として用いることで、アミン類やイミン類の還元的カップリングが可視光照射によって進行することを見出している。
- ・しかしながら、ケトン類の還元的カップリングの効率は低いことが欠点であった。
- ・そこで、種々の添加剤を検討した結果、酢酸を添加することでケトン類の還元的カップリングの効率が大幅に改善されることを見出した[3]。



最近の業績

- [1] “Synthesis of partially bio-based triepoxides from naturally occurring *myo*-inositol and their polyadditions” Shimokawaji, T.; Sudo, A. *J. Polym. Sci.* **2020**, 58(9), 1229-1235.
- [2] “Radical cyclopolymerization of dimethacrylates bearing rigid adamantane-like core derived from naturally occurring *myo*-inositol” Sudo, A.; Nishiyama, K.; Morimoto, M.; Yamamoto, S. *J. Polym. Sci.* **2020**, 58(14), 1973-1981.
- [3] “Visible-light-driven reductive coupling of aromatic ketones using perylene derivatives as photoredox catalysts: Improvement of reaction efficiency by the addition of acetic acid” Ito, H. Sudo, A. *Results in Chemistry* **2021**, 3, 100123.