

令和元年6月5日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03814

研究課題名(和文) 複核金属錯体と非共役ジエンとの親和性を活用したハシゴ型ポリオレフィンの創製

研究課題名(英文) Synthesis of ladder-type polyolefins by utilizing affinity between dinuclear complexes and non-conjugated dienes

研究代表者

竹内 大介 (Takeuchi, Daisuke)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90311662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,400,000円

研究成果の概要(和文)：二つの線状高分子同士が複数の架橋部分構造で連結されたハシゴ型高分子の合成法は、反応性側鎖を有する直鎖高分子の多重環化反応や、多官能性モノマーの重縮合・重付加などに限られていた。本研究では、環状構造を有する二核ニッケル錯体触媒を用いたエチレンと非共役ジエンとの共重合により、有機溶媒に可溶性な架橋高分子の合成に成功した。さらに、同様の配位子を有する二核パラジウム触媒を用い、エチレンと官能基を有するジエンとの共重合を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二官能性ジビニルモノマーを用いた共重合においては、通常は多数の高分子鎖同士のランダムな架橋反応が起こり、有機溶媒に不溶性な架橋高分子が生成し、完全なハシゴ型高分子は得られない。本研究では二核ニッケル錯体を触媒に用いることで、選択的な架橋反応を促進し、有機溶媒に対する可溶性なハシゴ型ポリオレフィンの合成を達成した。二核金属錯体触媒が、エチレンと様々なジビニルモノマーとの共重合に応用できる可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Ladder polymers have the structure containing two linear polymers cross-linked with each other. Such polymers have been synthesized by multiple cyclization of linear polymers with reactive side groups or polycondensation/polyaddition of multi-functionalized monomers. In this work, we found that double-decker type dinickel catalysts promote copolymerization of ethylene with non-conjugated dienes to give the corresponding polyolefins with ladder structure. Dipalladium catalysts are effective for copolymerization of ethylene with dienes with polar functional groups.

研究分野：化学

キーワード：高分子合成 遷移金属触媒重合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二つの線状高分子同士が複数の架橋部分構造で連結されたハシゴ型高分子は、分子鎖の部分的な切断が高分子全体の分解に至ることがないため、線状高分子に比べて熱や薬品、光照射に高い安定性を示す。また、ランダムな架橋高分子よりも高い溶解性、成型性が期待される。しかし、これまでハシゴ型高分子の合成法は、反応性側鎖を有する直鎖高分子の多重環化反応や、多官能性モノマーの重縮合・重付加などに限られており、実際の合成例も少なかった。二官能性ジビニルモノマーを用いた共重合において、選択的な架橋反応を達成できれば、ハシゴ型高分子が得られると期待されるが、通常は多数の高分子鎖同士のランダムな架橋反応が起こり、有機溶媒に不溶な架橋高分子が生成し、完全なハシゴ型高分子は得られないことが知られていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ジビニルモノマーとエチレン、オレフィンとの共重合により、これまで全く例のないハシゴ型ポリオレフィンをはじめ、様々な主鎖構造をもつハシゴ型高分子を創製することである。二核金属錯体を重合触媒として用いることで、ジビニルモノマーの二つの金属中心への効率的な配位・挿入を促進し、ジビニルモノマーを架橋部位として高分子中に取り込ませる。様々なジビニルモノマーを用いることにより、可溶性かつ耐熱性・照射安定性の高いハシゴ型高分子や独特の相分離構造を示すハシゴ型高分子の創製を目指す。

3. 研究の方法

単量体として用いたジビニルモノマーは、既報を参考に合成した。二核ニッケル錯体、パラジウム錯体は、対応する環状配位子をビスアニリンとジアルデヒド/ジケトンとの反応により合成し、さらにニッケル塩やパラジウム塩を反応させることにより合成した。単核および二核金属錯体に対して、種々の溶媒中で $\text{Ni}(\text{cod})_2$ やナトリウムボレート塩などを作用させることで活性化し、エチレン雰囲気下、所定の温度でジビニルモノマーを反応させることで、共重合検討を行った。所定の時間反応させた後、反応混合系の NMR および GPC 測定を行い、生成物の構造や分子量を評価した。

4. 研究成果

エチレンとアクリル酸無水物との共重合によるハシゴ型高分子合成

環状配位子を有する二核パラジウム錯体を用い、エチレンと酸無水物構造を有するジビニルモノマーであるアクリル酸無水物との共重合を反応温度 40°C で行ったところ、アクリル酸無水物が導入された共重合体を得られた。導入されたアクリル酸無水物は半分程度環化して環状酸無水物構造として導入されており、それ以外は一方のアクリル酸部位は未反応のまま側鎖に導入されていたが、ハシゴ型構造の形成は確認されなかった。一方で、室温で反応を行った場合には、共重合体の収量やアクリル酸無水物の導入率は低下したが、高分子中には環状酸無水物ユニットや一方のアクリル酸部位が未反応のまま導入されたユニットは確認されず、アクリル酸無水物は架橋部位として高分子中に導入された可能性が示唆された。単核錯体を用いて共重合を行った場合には、収量やアクリル酸無水物の導入率が低下し、ほとんどのアクリル酸無水物が未環化の構造として導入されていることが分かった。従って、二核パラジウム錯体はアクリル酸無水物を効率よく共重合体中に取り込んでいることが明らかとなった。二核錯体を用いてメチレン鎖を一つ導入した酸無水物を用いた場合には、不溶のポリマーが生成した。ランダムな架橋が起こったと考えられる。

エチレンとジビニルベンゼンとの共重合によるハシゴ型高分子合成

環状配位子を有する二核パラジウム錯体を用い、エチレンとジビニルベンゼンとの共重合について検討を行った。二核パラジウム錯体および単核パラジウム錯体を用いてエチレンとスチレンとの共重合を行った場合には、スチレンはほとんどポリマー中に導入されず、共重合体の収量も低かった。一方、二核パラジウム錯体を用いてエチレンとジビニルベンゼン(o-, p-の混合物)の共重合を行った場合には、ジビニルベンゼン由来の繰り返し構造を含む共重合体を得られた。p-ジビニルベンゼンをモノマーとして用いた場合には、一方のビニル基のみが反応し、他方のビニル基が側鎖に未反応で残存した共重合体を得られたが、p-ジビニルベンゼンをモノマーとして用いた場合にはほとんど未反応のビニル基は残っていなかった。得られた共重合体は有機溶媒に可溶であり、ハシゴ型構造を有していることが示唆される。

エチレンの配位重合とp-メトキシスチレンのカチオン重合による新しいブロック共重合体合成

環状配位子を有する二核パラジウム錯体によるエチレンとジビニルベンゼンとの共重合体の検討の際に、二核パラジウム錯体によるエチレンとp-メトキシスチレンとの共重合においては、通常予想されるランダム共重合体ではなく、両者のブロック共重合体を得られることが明らかとなった。詳細な検討の結果、エチレンの重合はパラジウム-炭素結合間へのエチレンの連続的な挿入による配位重合機構で進行しているが、p-メトキシスチレンの重合は、カチオン性のパラジ

ウム錯体を開始種とするカチオン重合機構で進行しており、還元的脱離によりブロック共重合体が得られていることが明らかとなった。このように、異なる重合機構によりブロック共重合体を与える例は珍しく、今後、多様なブロック共重合体合成への展開が期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

- (1) S. Yamakawa, D. Takeuchi, K. Osakada, S. Takano, S. Kaita
Copolymerization of 1,3-Butadiene and Norbornene Catalyzed by Ni Complexes. *React. Funct. Polym.* 査読有、**2019**, 136, 19-24.
- (2) D. Takeuchi, T. Iwasawa, K. Osakada
Double-Decker-Type Dipalladium Catalysts for Copolymerization of Ethylene with Acrylic Anhydride. *Macromolecules* 査読有、**2018**, 51, 5048-5054.
- (3) D. Pasini, D. Takeuchi
Cyclopolymerization: Synthetic Tools for the Precision Synthesis of Macromolecular Architectures. *Chem. Rev.* 査読有、**2018**, 118, 8983-9057.
- (4) D. Takeuchi
Synthesis and thermal properties of poly(oligomethylene-cycloalkylene)s with regulated regio- and stereochemistry. *Polym. J.* 査読有、**2018**, 50, 573-578.
- (5) 竹内大介・高野重永・千葉友莉子・岩澤孝・小坂田耕太郎
二層型二核金属錯体触媒によるオレフィン重合・共重合 高分子論文集 査読有、**2018**, 75, 507-524.
- (6) D. Takeuchi, Y. Chiba, S. Takano, H. Kurihara, M. Kobayashi, K. Osakada
Ethylene Polymerization Catalyzed by Dinickel Complexes with a Double-decker Structure. *Polym. Chem.* 査読有、**2017**, 8, 5112-5119.
- (7) M. Jouffroy, D. Armspach, D. Matt, K. Osakada, D. Takeuchi
Synthesis of Optically Active Polystyrene using Monophosphine Pd Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 査読有、**2016**, 55, 8367-8370.
- (8) D. Takeuchi, K. Osakada
Controlled Isomerization Polymerization of Olefins, Cycloolefins, and Dienes. *Polymer* 査読有、**2016**, 82, 392-405.
- (9) S. Takano, D. Takeuchi, K. Osakada
Olefin Polymerization Catalyzed by Double-Decker Dipalladium Complexes: Low Branched Poly(α -Olefin)s by Selective Insertion of the Monomer Molecule. *Chem. Eur. J.* 査読有、**2015**, 21, 16209-16218.
- (10) D. Takeuchi, K. Watanabe, K. Osakada
Synthesis of Polyketones Containing substituted Six-Membered Rings via Pd-Catalyzed Copolymerization of Methylene-cyclohexanes with Carbon Monoxide. *Macromolecules* 査読有、**2015**, 48, 6745-6749.
- (11) D. Takeuchi, K. Watanabe, K. Sogoh, K. Osakada
Polymerization of Methylene-cyclohexanes Catalyzed by Diimine-Pd Complex. Polymers Having trans- or cis-1,4- and trans-1,3-Cyclohexylene Groups. *Organometallics* 査読有、**2015**, 34, 3007-3011.
- (12) K. Motokuni, D. Takeuchi, K. Osakada
Double Cyclizative Polymerization of Trienes Catalyzed by Pd Complexes. Combined Ring-forming and Chain-walking Reactions of the Growing End. *Polym. Chem.* 査読有、**2015**, 6, 1248-1254.
- (13) K. Motokuni, D. Takeuchi, K. Osakada
Cyclopolymerization of 1,6-Heptadienes and 1,6,11-Dodecatrienes Having Acyclic Substituents Catalyzed by Pd-diimine Complexes. *Polym. Bull.* 査読有、**2015**, 72, 583-597.

[学会発表](計32件)

- (1) Makoto Nakamura, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada
Copolymerization of vinyl monomers with a bulky polar substituent and α -olefins by diimine palladium catalysts
The 9th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals, 2018年11月18-19日、
東京大学
- (2) Kei Sato, Kohtaro Osakada, Daisuke Takeuchi, Hiroki Uehara
Living polymerization of alkenylcyclohexanes. Synthesis and thermal properties of polymers with cycloalkane groups having controlled branches
The 9th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals, 2018年11月18-19日、
東京大学
- (3) 竹内大介・岩澤孝・小坂田耕太郎
二層型二核ジパラジウム触媒によるオレフィンと p-メトキシスチレンとのワンポットブロック共重合
第67回高分子討論会、2018年9月12-14日、北海道大学
- (4) 佐藤圭・竹内大介・小坂田耕太郎・上原宏樹
アルケニルシクロヘキサンのリビング重合を利用した分岐構造の制御された含環高分子の合成および熱物性
第67回高分子討論会、2018年9月12-14日、北海道大学
- (5) 中村真・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム触媒によるかさ高い極性基をもつビニルモノマーと α -オレフィンとの共重合
第67回高分子討論会、2018年9月12-14日、北海道大学
- (6) Liyi Tan・竹内大介・小坂田耕太郎
Synthesis and Properties of Poly(arylene alkylene)s Having Aromatic Diimide Groups
第67回高分子討論会、2018年9月12-14日、北海道大学
- (7) 竹内大介・岩澤孝・小坂田耕太郎
二層型二核パラジウム錯体によるエチレンと種々のモノマーとの共重合
第66回高分子討論会、2017年9月20-22日、愛媛大学
- (8) 岩澤孝・竹内大介・小坂田耕太郎
二層型二核パラジウム錯体によるエチレンとスチレン誘導体との共重合
第66回高分子討論会、2017年9月20-22日、愛媛大学
- (9) 山川進二・竹内大介・小坂田耕太郎
ジヒドロキシピリジンコバルト錯体を用いたブタジエンの重合
第66回高分子討論会、2017年9月20-22日、愛媛大学
- (10) 山川進二・竹内大介・小坂田耕太郎
ピリジン配位子を有するニッケル錯体を用いたブタジエンとノルボルネン類の共重合
第66回高分子討論会、2017年9月20-22日、愛媛大学
- (11) Liyi Tan・竹内大介・小坂田耕太郎
Synthesis of poly(arylene alkylene) utilizing Pd-catalyzed polycondensation
第66回高分子討論会、2017年9月20-22日、愛媛大学
- (12) 佐藤圭・竹内大介・小坂田耕太郎
位置選択的かつ立体選択的にメチル分岐の導入されたポリアルケニルシクロヘキサンの合成と物性
第66回高分子学会年次大会、2017年5月29-30日、幕張メッセ
- (13) Liyi Tan・竹内大介・小坂田耕太郎
Heck Polycondensation of Diiodo Arenes with N,N'-Dialkenyl Diimides by Pd Catalysts
第66回高分子学会年次大会、2017年5月29-30日、幕張メッセ
- (14) 佐藤圭・竹内大介・小坂田耕太郎

位置選択的かつ立体選択的にメチル分岐の導入されたポリアルケニルシクロヘキサンの合成と物性

第66回高分子学会年次大会、2017年5月29-30日、幕張メッセ

(15) Daisuke Takeuchi, Yuki Tokura, Keisuke Ito, Kohtaro Osakada
Controlled Polymerization and Copolymerization of Olefins by Diimine Pd Catalysts
The International Rubber Conference 2016、2016年10月24-28日、北九州国際会議場

(16) Fukutaro Iijima, Ho Chee Tuck, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada
Polymerization of 1,3-Butadiene by Iron Catalysts with Tridentate Ligands
The International Rubber Conference 2016、2016年10月24-28日、北九州国際会議場

(17) 竹内大介・Matthieu Jouffroy・Dominique Armspach・Dominique Matt・小坂田耕太郎
HUGPHOS 配位子を有するパラジウム錯体によるスチレンの不斉重合
第65回高分子討論会、2016年9月14-16日、神奈川大学

(18) Liyi Tan・竹内大介・小坂田耕太郎
Palladium-catalyzed polycondensation utilizing chain-walking of non-conjugated dienes
第65回高分子討論会、2016年9月14-16日、神奈川大学

(19) 岩澤孝・竹内大介・小坂田耕太郎
二層型複核金属錯体によるオレフィン重合および共重合
第5回 JACI/GSC シンポジウム、2016年6月2-3日、ANA クラウンプラザホテル神戸

(20) Liyi Tan・竹内大介・小坂田耕太郎
Polycondensation accompanying chain-walking of non-conjugated dienes by Pd catalyst
第65回高分子学会年次大会、2016年5月25-27日、神戸国際会議場

(21) 岩澤孝・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム錯体によるオレフィンとアクリル酸無水物との共重合
第65回高分子学会年次大会、2016年5月25-27日、神戸国際会議場

(22) 中丸裕一郎・竹内大介・小坂田耕太郎
パラジウム錯体によるイミンと一酸化炭素の共重合によるポリアミドの合成
第65回高分子学会年次大会、2016年5月25-27日、神戸国際会議場

(23) Keisuke Ito, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada
Polymerization of 3,3-dimethyl-1-butene by Diimine Pd Complexes
Asia Polyolefin Workshop、2015年11月23-27日、首都大学東京

(24) Yuki Tokura, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada
Stereoselective Polymerization of Chiral Olefins by Diimine Pd Complexes
Asia Polyolefin Workshop、2015年11月23-27日、首都大学東京

(25) Keisuke Ito, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada
Polymerization of 3,3-dimethyl-1-butene by Diimine Pd Complexes
The 8th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals、2015年11月15-16日、東京大学

(26) Daisuke Takeuchi
Isomerization Polymerization of Alkenylcycloalkanes by Diimine Pd Complexes
The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering、2015年10月18-22日、パシフィコ横浜

(27) Keisuke Ito, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada
Polymerization of 3,3-dimethyl-1-butene by Diimine Pd Complexes
The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering、2015年10月18-22日、パシフィコ横浜

(28) 竹内大介・渡邊恵介・元国献也・小坂田耕太郎
パラジウム触媒を用いた異性化重合による官能基配列の精密に制御されたポリオレフィンの合成
第64回高分子討論会、2015年9月15-17日、東北大学

(29) 徳良雄貴・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム錯体によるキラルオレフィンの重合
第64回高分子討論会、2015年9月15-17日、東北大学

(30) 伊藤敬佑・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム錯体による4級炭素をもつオレフィン類の重合
第64回高分子討論会、2015年9月15-17日、東北大学

(31) 竹内大介
パラジウム触媒による異性化重合を活用した新構造高分子の創製
平成27年度繊維学会年次大会、2015年6月10-12日、タワーホール船堀

(32) Ho Chee Tuck・竹内大介・小坂田耕太郎
トリスピラゾリルメタン配位子を有する鉄錯体によるブタジエンの重合
第64回高分子学会年次大会、2015年5月27-29日、札幌コンベンションセンター

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者
研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者
研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。