

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14276

研究課題名（和文）ステレオブロック重合法を用いた高性能ゴム材料の開発

研究課題名（英文）Synthesis of high-performance rubber via stereoblock polymerization

研究代表者

田中 亮（Tanaka, Ryo）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・助教

研究者番号：60640795

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ポリイソプレンやポリブタジエンなど、共役ジエン類の重合体の物性は立体規則性によって大きく異なるため、重合触媒の設計による立体の精密制御は必須である。本研究では、以前我々が開発したネオジウムボロヒドリド錯体触媒を用いた共役ジエン類のステレオブロック重合法を基盤として、様々な触媒の構造と重合作用の関連について精査した。ボロヒドリドやその他の支持配位子の設計によって、より精密なブロック構造・ブロック鎖長の制御が達成できた他、これらの重合系に適用可能な官能基化モノマーを探索し、それらを用いた末端官能基化やランダム共重合についても検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

循環型社会の実現が求められている中で、ゴム材料のリサイクルは重要な技術の一つである。本研究では、ステレオブロック重合法の開拓によって、trans-1,4ポリブタジエン連鎖のような結晶性の物理的架橋点や、ボロン酸のような可逆的に形成可能な共有結合性の架橋点を共役ジエン重合体に導入することができた。今回導入に成功した新たな構造は、いずれも可逆的に生成可能な架橋点となり得る構造であり、リサイクル性の高い高機能ゴム材料を開発するうえで有意義である。

研究成果の概要（英文）：The precise control of stereospecificity in conjugated diene polymerizations are directly related to the thermal or mechanical properties of the polymer.

In this project, based on our previous results about the synthesis of stereoblock polydienes using neodymium borohydride catalysts, we performed several investigations revealing the structure-polymerization behavior relationships on the conjugated diene polymerization. As a result, we achieved more precise synthesis of cis-1,4/trans-1,4 stereoblock polyisoprene and polybutadiene. Moreover, we found several functionalized monomers which are applicable to the stereoblock polymerization, and achieved the synthesis of end-functionalized and random copolymer.

研究分野：高分子化学

キーワード：ステレオブロック重合 ポリ共役ジエン 星型ポリマー 架橋ポリマー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリイソプレンやポリブタジエンなどのポリ共役ジエン類は、低いガラス転移温度を持ち、汎用的なゴム材料の主構造としてよく知られている。それらの物性はポリマーの立体規則性によって大きく異なるため、重合触媒の設計による立体の精密制御は必須である。ゴム材料としての価値が高いとされるのは高 *cis*-1,4 規則的なポリマーであり、天然ゴムの主構造も *cis*-1,4 ポリイソプレンである。一方、*trans*-1,4 規則的なポリ共役ジエンは室温より高い温度範囲に融点を持っている。したがって、*Trans*-1,4 連鎖は熱可塑性エラストマーにおける物理的架橋点として働く可能性のある化合物であり、これら 2 つの立体規則性構造を一本のポリマー鎖内に複数有するステレオブロックポリ共役ジエンは、硫黄による架橋処理などを経なくてもゴム弾性を発現する材料として期待できる。このような材料は、ゴム材料の硫黄架橋が不可逆であり、リサイクル性をもたないことを考えると、大きな意義を持つ。

我々は以前に、ネオジム触媒を用いた共役ジエン類の重合における立体特異性が金属上の電荷に大きく影響されることを利用して、ステレオブロックポリ共役ジエンの合成を達成した (*Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1239 など)。すなわち、一般的に中性ネオジム種上では *trans*-1,4 特異的な重合が、カチオン性ネオジム種上では *cis*-1,4 特異的な重合が進行する傾向があるので、*trans* 特異的なリビング重合の途中で修飾メチルアルミノキサン(MMAO)などの適当な Lewis 酸を添加して中性ネオジム種をカチオン性ネオジム種に変換すると、*trans-cis* ステレオジブロックポリ共役ジエンを合成できる(図 1)。

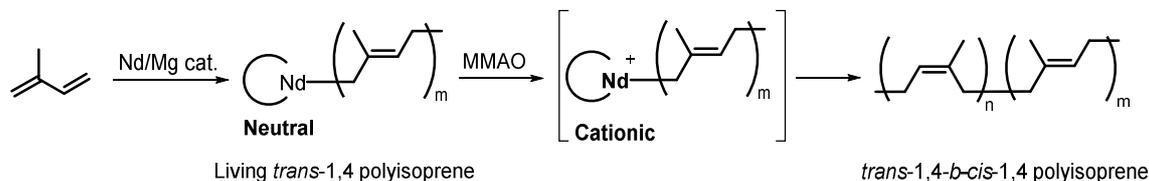


図 1. ネオジム触媒系を用いた *trans-cis* ステレオジブロックポリイソプレンの合成。

本手法は、リビング重合系を用いているため、可逆的連鎖移動反応を用いた系とは異なり、それ自身で高分子としての物性を発現するのに十分な長鎖ブロックを有するステレオブロック構造の合成が可能である。一方、それぞれの立体特異性の高さや、立体特異性の切り替えの際の応答速度には依然として課題を残しており、触媒の設計による改善が必要であった。また、本重合を用いてリサイクル性の高い高機能ゴム材料を開発するためには、極性官能基の導入やトポロジー制御のような重合技術も必要だが、それらの達成に必要な官能基化モノマーの適用範囲も未検討であった。

2. 研究の目的

本研究では、これまでにステレオブロックポリ共役ジエンの合成を達成してきたネオジムポロヒドリド錯体触媒を基盤として、より広い範囲の触媒構造と重合挙動の関連について検討することで、立体規則性が切り替わる原理を深く理解し、より精密なブロック構造・ブロック鎖長の制御を達成することを第一の目的とする。また、この重合法に続く末端官能基化や、ランダム共重合に適用可能な官能基化モノマーについても検討する。導入したモノマーは共有結合性の架橋点や、星型ポリマーなど分岐構造の基点ともなり得る。本研究を通して、汎用ゴム材料と構造が極めて近いながらも、可逆的に架橋構造を取り得るゴム材料の合成手法を提案する。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、以下の 2 点について検討した。

- (1) ステレオブロック重合の制御性の精密化
- (2) ステレオブロック重合触媒系を用いた共重合による新たな架橋点構築法の開発

4. 研究成果

(1) ステレオブロック重合の制御性の精密化

我々は本研究開始以前に、 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3$ および $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{thf})_2$ を触媒として用いたイソプレン・ブタジエンのステレオブロック重合について検討し、特にブタジエン重合において Cp^* 置換錯体が $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3$ よりもはるかに高い *cis*-特異性を示すことを明らかにした。これは Cp^* の電子供与性によるものであると考えているが、本研究期間ではさらにポロヒドリド部分の構

造や、ハロゲンの導入が重合に与える影響について検討した。

まず、ボロヒドリド配位子の構造、特に金属への配位形式が異なるネオジムボロヒドリド錯体を新たに合成した。アニオン性 μ_2 -ボロヒドリドネオジム錯体 **1** とジアルキルマグネシウム、修飾メチルアルミノキサン(MMAO)を組み合わせた触媒系は、Nd(BH₄)₃(thf)₃ 錯体を用いた系に比べてより高 *cis*-1,4 特異的(>90%)なイソプレン重合を進行させることを見出した(図2)。また、この錯体は、MMAO を加えない場合にも Nd(BH₄)₃(thf)₃ 錯体より高い *trans*-1,4 特異性(>95%)を示した。 μ_2 -ボロヒドリド錯体はブタジエン重合においても高い立体特異性を示し、その *cis*-1,4 特異性は Cp*Nd(BH₄)₂(thf)₂ 錯体とほぼ同等であった。錯体の X 線結晶構造解析や NMR による反応追跡から、 μ_2 -ボロヒドリド錯体を用いた重合における高立体特異性は、ボロヒドリドの配位数の減少によって μ_3 -ボロヒドリド錯体よりも Nd-B 結合が長くなったこと、またそれに伴ってボロヒドリドの反応性が高くなったことによって現れたことも明らかにした。ホウ素上にアルキル基を1つ有する μ_3 -ボロヒドリドネオジム錯体の単離にも成功したが、イソプレン重合における立体特異性は Nd(BH₄)₃(thf)₃ 錯体よりも低かった。 μ_2 -ボロヒドリド配位子は BH₄⁻のような μ_3 -配位子より速く解離し、*cis*-特異的な重合の活性種であるカチオン種が生成しやすいためにこのような結果が得られたと考えている。

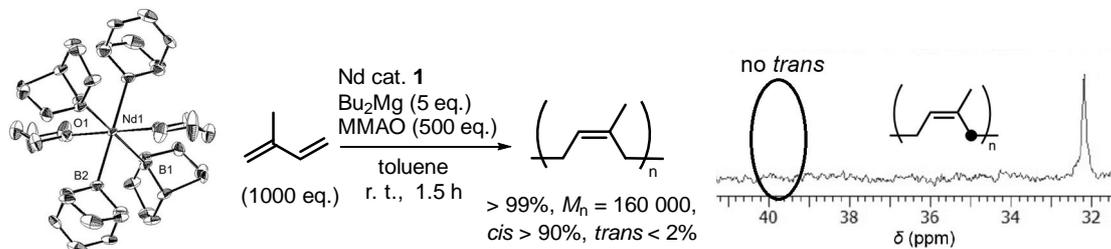


図2 . [Na(thf)₆][Nd(μ_2 -H₂BC₈H₁₄)₄(thf)₂]⁻(**1**)のアニオン部分の X 線結晶構造(左)および **1** を用いて得られたポリイソプレンの ¹³C NMR スペクトル(右).

ハロゲンとボロヒドリドが共存する錯体も検討した。希土類錯体触媒を用いた共役ジエンの配位重合においては、ハロゲンアニオンが系中に存在することで重合活性や立体特異性が大幅に向上することが良く知られている。一般的にこのような触媒を調製する際には、ハロゲン化アルミニウムを活性化剤として用いる方法や、有機ハロゲン化物やクロロシランを添加剤として用いる方法もよく用いられるが、今回はハロゲンを金属上に1つだけ有する錯体を塩化ネオジムと2当量の置換ボロヒドリド化合物から合成した(図3)。これらの錯体は、X 線結晶解析においてはネオジム間を2つの塩素原子で架橋した構造およびそれぞれのネオジムに2分子または3分子の THF が配位していることを確認できた。特に C₆F₅ 基を有するボロヒドリド錯体においてはそれぞれのネオジムに配位している THF の数が異なっており、これはボロヒドリド配位子の電子求引性が影響しているためであると考えている。

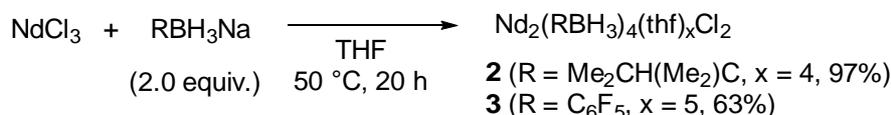


図3. 塩素架橋ネオジムボロヒドリド錯体 **2, 3** の合成.

これらの錯体を用いてイソプレンの重合を行うと、過剰のトリアルキルアルミニウム存在下で *cis*-特異的な重合が進行した。これらの錯体においてはボロヒドリド配位子がアルキル化されて初めて重合が開始するため、活性種の構造はボロヒドリド配位子の種類に依らず同一であり、したがって重合活性のみが配位子の構造に依存すると考えていたが、実際にはホウ素上の置換基の構造によって *cis* 特異性は大幅に変化し、特に錯体 **3** を用いた場合にほとんど完全な *cis*-特異的な重合が進行した。錯体とアルキルアルミニウムの反応を NMR で追跡したところ、元々ボロヒドリドに結合していた置換基は全てアルミニウム上へと移動していた。したがって、本重合における活性種はカチオン性クロロアルキルネオジムとアニオン性アルミニウムからなる構造をしており、ボロヒドリド配位子の構造が対アニオンの電子状態を変化させ、それによって重合の立体特異性が大きく変化したと考えられる。これまでに希土類錯体を用いた配位重合における立体特異性が論じられる際にはカチオン種周辺の立体的・電子的環境のみが考慮されてきたが、対アニオンの構造も含めた設計指針を示した点で、この知見は重要である。

(2) ステレオブロック重合触媒系を用いた共重合による新たな架橋点構築法の開発

有機ホウ素化合物は遷移金属を被毒することが少なく、多彩な官能基変換が可能のため、ホウ素官能基、特にボロン酸誘導体を有する共役ジエンモノマーとイソプレンやブタジエンの共重合は注目に値する。しかし、ボロン酸含有モノマーの共重合が達成された例は非常に少なく、本研究期間以前においてはカチオン性 Ni 錯体を用いた 1 例のみしかなかった。これは、助触媒として汎用的に用いられているメチルアルミノキサン(MAO)などの有機アルミニウム化合物が多く有機ホウ素化合物と金属交換反応を起こしやすいため、ほとんどの触媒系がホウ素モノマーの重合に不適であることに起因していると考えられる。

最近我々は、4 族錯体を用いた重合において、ボロン酸をピナコールやジアミノナフタレンで保護したり、助触媒を工夫したりすることで、アルケニルボロン酸モノマーと 1-アルケンとのランダム共重合やブロック共重合を達成してきた(*Macromolecules* **2021**, *54*, 1267 など)。本研究ではこれらの知見を基に、ボロン酸を有する共役ジエンモノマーを新たに合成し、Nd 錯体触媒系を用いてイソプレンとのランダム共重合に応用したところ、有機溶媒にほとんど不要なランダム共重合体を得られた。このポリマーの DSC 曲線においてはイソプレンの単独重合体よりも高いガラス転移温度が観測され、ポリマーを酸化分解すると水酸化されたポリイソプレンが得られたため、このポリマーにおいては導入されたボロン酸が脱水三量化反応を起こし、架橋されていることが分かった。同様のボロン酸モノマーを用いてブロック共重合をおこなったところ、終了末端のみにボロン酸モノマーが導入されたポリイソプレンも得られた。このようなポリマーは星型ポリマーの前駆体としての利用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryo Tanaka	4. 巻 52
2. 論文標題 Precise control of coordination polymerization via the modification of methylaluminumoxane (MAO)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 661-670
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-020-0325-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryo Tanaka, Takeshi Shiono	4. 巻 E76
2. 論文標題 Crystal structure of di- μ -trihydro(pentafluorophenyl)borato-tetrakis(tetrahydrofuran)disodium	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Cryst.	6. 最初と最後の頁 145-147
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S2056989019017201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono	4. 巻 39
2. 論文標題 Effect of Ancillary Ligands as a Part of Counteranion in Neodymium-Catalyzed Isoprene Polymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1855-1860
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.0c00112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryo Tanaka, Yuto Shinto, Ryusei Matsuzaki, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono	4. 巻 48
2. 論文標題 Stereospecific polymerization of conjugated dienes using neodymium alkylborohydride complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 7267-7273
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8DT04220A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Tanaka, Kenshi Ikeda, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono	4. 巻 48
2. 論文標題 Cis-1,4 Specific Polymerization of 1,3-butadiene using PNP-pincer Ligated Iron(II) Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 525-528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 塩素架橋ネオジムボロヒドリド錯体を用いた共役ジエンの重合における対アニオンの効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ハロゲン架橋シングルサイトネオジム触媒を用いた共役ジエンの重合
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 亮
2. 発表標題 13族元素化合物を用いた配位重合の精密制御
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Tanaka
2. 発表標題 Chemistry of Methylaluminoxane - Efficient preparation method and composition control
3. 学会等名 The 8th Asian Polyolefin Workshop (APO2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Tanaka, Ryusei Matsuzaki, Yuto Shinto, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono
2. 発表標題 Synthesis of Lanthanide(III) alkylborohydride complexes and their application to coordination polymerization catalyst
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 亮, 神藤 佑斗, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ネオジウム錯体触媒を用いたイソプレンと1-アルケンとの共重合
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------