

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655098

研究課題名(和文) 新しい非対称構造パラジウム触媒によるジエンの環化重合反応の遠隔立体制御

研究課題名(英文) Control of Stereochemistry in Cyclopolymerization of Dienes Using New Symmetrical Palladium Catalyst

研究代表者

小坂田 耕太郎 (Osakada, Kohtaro)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：00152455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：非対称構造パラジウム錯体触媒を用いてジエンの環化重合とトリエンの二重環化重合を行い、主鎖に規則正しく環構造を有する高分子を得た。その構造単位連結の立体化学について検討し、対称性の低い低対称性錯体触媒がジエンの場合の環構造の相対配置に大きく影響していることを明らかにした。新しい低対称性錯体触媒として大環状配位子を有する二核パラジウム錯体触媒を設計し、これを重合触媒に用いた。ジエンの環化重合には十分な触媒能を示さなかったものの、エチレン、オレフィンの重合とエチレンとアクリレートとの共重合に新しい触媒機能を示した。

研究成果の概要(英文)：We used the palladium catalyst having non- or low-symmetrical structures for polymerization of olefins, dienes, and trienes. Cyclopolymerization of terminal dienes and bis-terminal trienes were promoted by the complexes and yielded the polymers having cyclic structures along the polymers in a regulated form. The stereochemistry of the polymerization is influenced by the structures of the catalysts, and low-symmetrical structure catalyst also provided the regulated polymers. We examined synthesis of the dipalladium complexes supported by a macrocyclic ligand and their use as the polymerization of several monomers. Although the cyclopolymerization of diene was not well catalyzed by the complexes, polymerization of olefins and copolymerization of olefins with polar monomers resulted in new polymer synthetic reactions. The copolymerization afforded elastomeric polymer materials with high Young's modulus.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：パラジウム 環化重合 ジエン 立体選択性

1. 研究開始当初の背景

オレフィンに代表される単純な不飽和炭化水素単量体の立体選択的重合反応は1950年代より報告されており、ここで得られるイソタクチックポリプロピレンは硬度に富む有用な材料として広く用いられていた。この立体制御は触媒の立体構造によって大きく影響され、C₂構造を有し、かさだかい置換基を有する触媒が選択性を高めるとされていた。本研究代表者は、ジエンの環化重合にC₂対称を有するパラジウム錯体触媒を用い、立体選択的な高分子生成反応をおこすことを明らかにした。しかし、このような環化重合の立体選択性制御に最適な触媒の探索には、オレフィン重合触媒と異なる概念による研究が重要であることが認識されていた。

2. 研究の目的

C₁対称構造(低対称構造)のジイミン配位子を有するニッケル、パラジウム錯体触媒を新たに合成し、重合反応触媒に用いる。官能基化した1,5-ジエンの立体選択的な環化異性化重合を検討し、五員環と炭素数1-10個ポリメチレンSpacerとを交互に含み、かつ五員環がアイソタクチック型の立体化学をもって配列したポリマーの合成を実現する。低対称構造をもつ触媒によるアイソタクチック重合の例はなく、本研究の萌芽性は高い。合成する高分子の環部分の官能基、立体構造によって、高分子の二次構造、分子間相互作用、会合による集合状態、を制御し、これに基づく高分子機能の発現を図る。さらに、この概念を応用して、構造明確な二核パラジウム錯体触媒を合成し、これを低対称性重合触媒として用いることを、さらなる研究目的とした。

3. 研究の方法

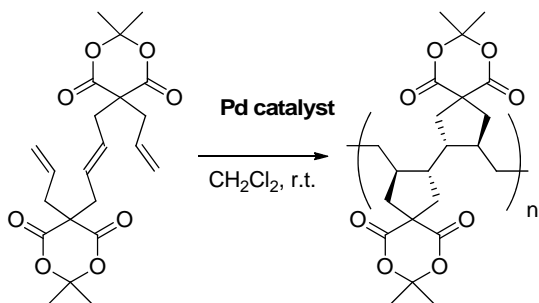
本研究で用いる触媒の配位子となる非対称のN,N'-ジアリールジイミンを、1,2-ジケトンに異なる2種類のアニリン誘導体を逐次反応させる、段階的なアリール基導入によって合成した。定法によって、上記配位子のパラジウム錯体を合成単離した。そのC₁対称構造は、NMR, X線結晶構造解析などで検

討した。この新規錯体触媒にあわせて、従来用いてきた対称型錯体触媒によるジエン、トリエンの環化重合の立体選択性を検討することを次に行った。また、本研究では、新たな分子設計による二核パラジウム錯体触媒を合成し、これを各種の重合反応に用いた。この触媒は、ジエンの環化重合には活性が低かったものの、エチレン、オレフィン重合ならびにエチレンとアクリル酸エステル重合において新しい重合特性を示した。

4. 研究成果

3で合成したパラジウム錯体触媒を用い、エステル基、アセタール基、イミド基を有するジエンの環化重合反応を行った。対称ジイミン配位子をもつパラジウム錯体よりも高い反応温度、長い反応時間を必要とする事がわかり、配位子の立体的なかさだかさが、反応に強く影響している事がわかった。メチル及びエチル置換基をアルキル末端として有するモノマーをそれぞれ合成し、重合反応を行った。分子量、収量などを比較することによって最適条件を定める事ができた。ポリマー生成物の構造を通常のNMR等の分光法とGPCによる分子量決定などにより行った。メチル末端をもつジエンの環化重合体の立体選択性は¹³C-NMRにより評価し、二連子で70%以上のアイソタクチック選択性を有する高分子を得た。エチル末端をもつジエンの環化重合体の立体選択性をNMRで決定する事はできなかったが、広角X線散乱などの結果をメチル置換ジエンの重合体と比較することによって高い選択性を有することを確かめた。このような低対称性のパラジウム錯体触媒による立体選択的な重合は例がなく、新しい高分子合成反応の開発手法として注目される。

置換基を有するトリエン単量体の環化重合をパラジウム-ジイミン錯体触媒を用いて行った。次式にしたがって、円滑に反応が進行し、単位構造あたり2つの五員環をもつ高分子を合成することができた。この2つの五員環はmeso型の連結をしており、これは触媒の種類に影響されない。成長末端が異性化する経路が触媒によらないことを示している。



一方、分子間の五員環の相対的な立体配置は触媒によって異なり、C₂対称性の高いパラジウム錯体触媒を用いた反応では、イソタクチック型に連結した成分が多く得られた。

置換基が環状アセタールであるトリエンを同様に感化重合することができた。この高分子鎖部分の¹³C-NMRスペクトルを下図に示す。

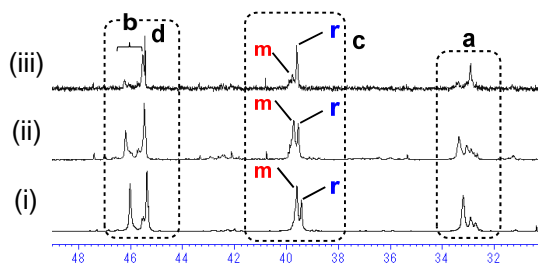
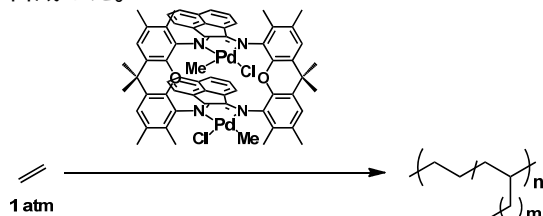


図1 トリエン重合体のNMRシグナル

ここで、低対称性のパラジウム錯体触媒(図(i))からC₂対称性を上げた触媒に変えると meso 結合と racemo 結合の比が逆転する。ここでは低対称構造をもった触媒を用いた高分子(ii)においても r 選択性が得られていることから、環化重合の立体選択性向上は、必ずしも錯体触媒の立体選択性に依存するわけではないことがわかった。

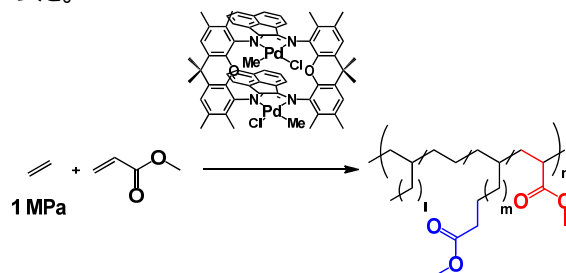
低対称性をもつ錯体触媒として、大環状配位子を有する二核パラジウムジイミン錯体を合成した。



上式にはこの錯体を用いたエチレン重合反応を示した。単核のパラジウム錯体触媒と同様に分岐構造を有するポリエチレンが生成したが、その分岐度は単核触媒による重合体と比較して極めて小さかった。剛直性のある環状

構造をもつ二核錯体では、パラジウム同士の距離が6 Åと比較的小さく、反応中に、成長高分子鎖ともう一つのパラジウムとが相互作用をもっており、この相互作用と低対称の分子構造とによって、生成物の構造が制御されたものと理解される。

さらに、この錯体触媒はエチレンとアクリル酸エチルとの共重合を促進することがわかった。



上式に示すように、アクリル酸エステル部分が主鎖に導入された部分(赤色)と分岐末端にある部分(青色)が含まれるが、エチレンを10気圧に加圧し、かさだかいアルコキシド部分をもつアクリル酸エステルを用いると、構造をほぼ定量的に主鎖にアクリル酸エステルが導入されたものに制御できる。

このように主鎖に極性基が導入された分岐状のポリエチレン誘導体は例がなく、新しい機能が期待される。実際この高分子をキャスト等で簡単に膜成形が可能であり、得られた膜のヤング率測定を行うと、分岐をもつエチレン単独重合体よりもはるかに大きな値を示し、エラストマー性を示すことがわかった。

以上のように、異なる置換基を有するジイミン配位子の使用や、大環状二核錯体触媒を使用することで、新しい選択性をもつ高分子合成反応を見出すことができた。低対称構造の錯体触媒であっても、反応経路の立体制御がかのうであれば、生成物の構造を制御することも可能であり、環化重合、オレフィンの重合と共重合で新規の知見が得られたものと理解できる。

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 3件)

- 1) Shigenaga Takano, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada, Norihisa Akamatsu, and Atsushi Shishido, “Double-Decker Type Dipalladium Catalyst for Olefin Polymerization. Introduction of Acrylate Units into Main Chain of Branched Polyethylene”
Angew. Chem., Int. Ed. (印刷中、DOI: 10.1002/ange.20140433、査読有)
- 2) Shigenaga Takano, Yuji Takeuchi, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada Selective Formation of Ethyl- and/or Propyl-branched Oligoethylene Using Double-Decker Type Dinuclear Fe Complexes as the Catalyst”
Chem. Lett. 2013, 42, 465-467. (査読有)
- 3) Daisuke Takeuchi, Yuriko Chiba, Shigenaga Takano, Kohtaro Osakada, “Double-Decker-Type Dinuclear Nickel Catalyst for Olefin Polymerization: Efficient Incorporation of Functional Co-monomers”
Angew. Chem., Int. Ed. 2013, 52, 12536–12540. (査読有)

〔学会発表〕(計 2件)

- 1) 千葉 友莉子、高野 重永、竹内 大介、小坂田 耕太郎「二層型構造を有するフェノキシイミン複核ニッケル錯体によるオレフィン重合反応」第62回高分子討論会2012年9月21日、名古屋工業大学
- 2) 元国 献也、竹内 大介、小坂田 耕太郎「トリエンのダブル環化重合によるビスシクロペンタン環を有するポリマーの合成と高分子反応」第60回高分子討論会、2011年9月29日、岡山大学

〔図書〕(計 1件)

- 1) Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada, “Lecture Note Series in Chemistry. Coordination Polymerization of Olefins by

Organotransition-metal Catalysis”, Chapter 5. Oligomerization of Olefins, (in press; DOI: 10.1007/978-3-662-43539-7_5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: オレフィン重合触媒およびオレフィン重合体の製造方法

発明者: 小坂田耕太郎、竹内 大介、高野重永、内野 英史、小林 稔

権利者: 東京工業大学、日本ポリケム株式会社

種類: 特願

番号: 2013-234053

出願年月日: 2013年10月30日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~shinkin/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小坂田 耕太郎 (OSAKADA, KOHTARO)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号: 00152455

(2) 研究分担者

竹内 大介 (TAKEUCHI, DAISUKE)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号: 90311662