

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22685012

研究課題名(和文)パラジウム錯体による異性化重合を活用する高機能ポリオレフィンの創製

研究課題名(英文)Development of High Functional Polyolefin by Utilizing Isomerization Polymerization Catalyzed by Palladium Complex

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円、(間接経費) 5,460,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではジイミンパラジウム錯体によるオレフィン類の異性化重合を利用し、官能基の密度、分布が完全に制御された高分子の合成と、その機能の探索を目指して研究を行った。ジイミンパラジウム錯体により非共役ジエンやトリエン、アルキルシクロペンテンやアルケニルシクロヘキサンなどの異性化重合が選択的に進行し、立体構造の制御された五員環や六員環を含む高分子が得られることを見いだした。モノマーのアルキル基の長さを変えることにより、高分子中の環構造の密度や分布を完全に制御することも可能である。トリエンの重合では官能基が一定間隔で交互にならんだ高分子が得られた。1,3-トランス五員環を含む高分子は液晶性を示した。

研究成果の概要(英文)：Syntheses of polymers having functional groups with controlled density and distribution were conducted using isomerization polymerization of olefins catalyzed by diimine palladium complexes. The diimine palladium complexes promote isomerization polymerization of non-conjugated dienes and trienes, alkylcyclopentenes, and alkenylcyclohexanes to afford the polymers containing five- or six-membered rings with high stereoregularity. Changing the length of alkyl group in the monomer allows accurate control of the density and distribution of the cycloalkane groups in the polymer. Isomerization polymerization of trienes affords the polymers with two cyclopentanes having different functional groups in alternating manner along the polymer chain.

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：立体選択的重合 環化重合 異性化重合 パラジウム錯体 シクロオレフィンポリマー 液晶高分子
一酸化炭素 共重合

1. 研究開始当初の背景

従来の高分子合成法では、側鎖官能基の平均的な密度の制御された高分子の合成は比較的容易であるが、その分布を完全に制御することは不可能であった。我々は、ジイミンパラジウム錯体触媒が1,6-ジエンやアルキルシクロペンテンの異性化重合を引き起こし、それぞれ1,2-二置換五員環や1,3-二置換五員環を一定間隔で含む一連の炭化水素高分子を与えることを見いだしていた。高立体選択的な重合により、多様な温度範囲で液晶性を示す高分子を得ることに成功していた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、幅広い温度範囲での液晶性やオンオフ制御可能なゲル形成能など高い機能をもつポリオレフィンの合成をめざし、様々な環構造を主鎖にもつ多様なポリマーを創製することである。パラジウム錯体触媒によるオレフィンの異性化重合を環状モノマー、環状置換オレフィンに対して適用することにより、環構造の立体構造を完全に制御するとともに、極性官能基が立体選択的に組み込まれたポリマーを合成する。主鎖中の環構造の密度・分布や立体構造を厳密に制御し、高分子の新しい分子配列を実現し、その配列ならではの機能発現を目指す。

3. 研究の方法

様々なサイズの環構造を有するビニルモノマーや、シクロオレフィンモノマーを合成し、ジイミンパラジウム触媒と接触させて重合反応を行った。極性官能基をもつモノマーについても、同様に合成し、重合反応を検討した。NMR や GPC により得られる高分子の構造決定を行った。さらに DSC を用いて熱物性を評価した。

4. 研究成果

アルキルシクロペンテン類の不斉重合

ジイミンパラジウム錯体触媒を用いることにより、3-アルキルシクロペンテンの異性化重合が進行することを見いだした。しかもその重合は、モノマーの光学純度に応じて繰り返し単位の構造が変わるという従来にない特徴を有していることが明らかとなった。重合において鍵となるのは、用いている錯体が動的なキラリティーを有しているという点であり、さらに光学活性なモノマーによってその配向が誘起されていることが分かった。光学活性な3-メチルシクロペンテンを用いることにより得られる光学活性なポリマーは、従来合成に成功していたラセミ体のポリマーに対してより高く狭い温度範囲で液晶性を示すことが示唆された。

C_2 対称ジイミンパラジウム錯体は4-メチルシクロペンテンの立体規則性重合を引き起こす。ジイミン配位子と光学活性ビスオキサゾリンパラジウム錯体との配位子交換により合成した光学活性ジイミンパラジウム錯体が4-メチルシクロペンテンの不斉重合を引き起こし、光学活性ポリマーが得られることを見いだした。また、アルキルシクロペンテン類の重合について、得られるポリマーの光学純度の向上を目指して、キサンテン骨格を有するS形 C_2 対称ジイミン錯体を合成した。オレフィンの重合については検討を行ったが、比較的活性が低いことが分かった。

アルケニルシクロヘキサン、メチレンシクロヘキサンの重合

ジイミンパラジウム錯体触媒を用いることにより、アルケニルシクロヘキサンも同様に重合し、六員環構造を主鎖に有するポリマーが得られることが分かった。その立体構造はトランス-1,4型に制御されている。この構造を高分子主鎖中に組み込むことは、従来非常に困難であった。得られたポリマーは非常に高融点であることが分かった。メチレンシクロヘキサンの異性化重合もアルケニルシクロヘキサンと同様に進行し、トランス-1,4-シクロヘキサン環を含むポリマーが得られることが分かった。1,1-二置換オレフィンは配位重合性が低く、単独重合の例は極めて限られており、本重合は非常に珍しい。ジイミンパラジウム錯体は一酸化炭素とメチレンシクロヘキサンとの共重合にも有効であり、この場合にはトランス-1,2-シクロヘキサン環を含むポリケトンが得られる。コレステロール骨格を有するメチレンシクロヘキサンを合成し、その単独重合および一酸化炭素との共重合について検討を行ったが、ポリマーは得られなかった。一方、4-アルキル-1-メチレンシクロヘキサンおよび2-アルキル-1-メチレンシクロヘキサンの重合は進行し、ポリマーが得られた。

トリエンの二重環化重合

様々なアルキル基を有する1,6,11-トリエンのダブル環化重合が円滑に進行し、ビスシクロペンタン環を有するポリマーが得られることも見出した。特に、異なる二種類の置換基をもつトリエンの重合を行うことにより、それらの置換基が交互に配置した高分子を得ることに成功した。両親媒性官能基や発光性官能基を導入した様々なビスアルコキシメチルヘプタジエンの重合により、それらの側鎖官能基が均一に分布したポリオレフィンの合成を行った。また、親水性官能基および疎水性官能基をトリエンモノマー上に導入し、ダブル環化重合を行うことにより、それらの官能基がポリマー上に交互に配置した両親媒性ポリマーの合成について検討を行った。

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17件)

1) S. Takano, D. Takeuchi, K. Osakada, N. Akamatsu, A. Shishido

Double-Decker Type Dipalladium Catalyst for Olefin Polymerization. Introduction of Acrylate Units into Main Chain of Branched Polyethylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 印刷中

DOI: 10.1002/anie.201404339 (査読あり)

2) S. Takano, Y. Takeuchi, D. Takeuchi, K. Osakada

Selective Formation of Ethyl- and/or Propyl-branched Oligoethylene Using Double-decker-type Dinuclear Fe Complexes as the Catalyst. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 465-467

DOI: 10.1246/cl.131065 (査読あり)

3) D. Takeuchi, Y. Chiba, S. Takano, K. Osakada
Double-Decker Type Dinuclear Ni Catalyst for Olefin Polymerization. Efficient Incorporation of Functional Comonomers Assisted by the Catalyst Structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12536-12540 (Inside Cover Picture Paper)

DOI: 10.1002/anie.201307741 (査読あり)

4) D. Takeuchi

Transition Metal-Catalyzed Polymerization of Polar Allyl and Diallyl Monomers. *MRS Bulletin* **2013**, *38*, 252-259.

DOI: 10.1557/mrs.2013.51 (査読なし)

5) T. Ide, D. Takeuchi, K. Osakada

Columnar Self-Assembly of Rhomboid Macrocyclic Molecules via Step-Like Intermolecular Interaction. Crystal Formation and Gelation. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 278-280

DOI: 10.1039/C1CC15311K (査読あり)

6) T. Ide, S. Sakamoto, D. Takeuchi, K. Osakada, S. Machida

Strained and Unstrained Macrocycles Composed of Carbazole and Butadiyne Units: Electronic State and Optical Properties. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4837-4841

DOI: 10.1021/jo300441k (査読あり)

7) D. Takeuchi

Stereo-controlled Synthesis of Polyolefins with Cycloalkane Groups by Using Late Transition Metals. *Polymer J.* **2012**, *44*, 919-928

DOI: 10.1038/pj.2012.27 (査読なし)

8) T. Ide, D. Takeuchi, K. Osakada, T. Sato, M.

Higuchi

Aromatic Macrocycles Containing Amine and Imine Groups. Intramolecular Charge-Transfer and Multiple Redox Behavior. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9504-9506

DOI: 10.1021/jo201650t (査読あり)

9) D. Takeuchi

Precise Isomerization Polymerization of Alkenylcyclohexanes: Stereoregular Polymers Containing Six-Membered Rings along the Polymer Chain. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11106-11109

DOI: 10.1021/ja2043968 (査読あり)

10) K. Motokuni, T. Okada, D. Takeuchi, K. Osakada

Double Cyclopolymerization of Functionalized Trienes Catalyzed by Palladium Complexes. *Macromolecules* **2011**, *44*, 751-756 (**Synfacts に採用**)

DOI: 10.1021/ma1022204 (査読あり)

11) Y. Ie, A. Yoshimura, D. Takeuchi, K. Osakada, Y. Aso

Synthesis and Properties of Polymer Having Electronegative Terthiophene Pendants Based on Cyclopenta[*c*]thiophene. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1039-1040

DOI: 10.1246/cl.2011.1039 (査読あり)

12) D. Takeuchi

Novel Controlled Polymerization of Cyclo-olefins, Dienes, and Trienes by Utilizing Reaction Properties of Late Transition Metals. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *215*, 1545-1551 (**Cover Picture Paper**)

DOI: 10.1002/macp.201100182 (査読なし)

13) 竹内 大介, 桑原純平、小坂田 耕太郎
オレフィンメタセシスによる新しい複核金属錯体の合成とオレフィン重合 *高分子論文集*, **68**, 427-435 (2011) (査読なし)

DOI: 10.1295/koron.68.427

14) S. Park, T. Okada, D. Takeuchi, K. Osakada
Cyclopolymerization and Copolymerization of Functionalized 1,6-Heptadienes Catalyzed by Pd Complexes: Mechanism and Application to Physical-Gel Formation. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8662-8678 (**Cover Picture Paper, Very Important Paper**)

DOI: 10.1002/chem.201000604 (査読なし)

15) T. Okada, D. Takeuchi, K. Osakada

Cyclopolymerization of Monoterminal 1,6-Dienes Catalyzed by Pd Complexes. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7998-8006

DOI: 10.1021/ma101146j (査読あり)

16) D. Takeuchi

Recent Progress in Olefin Polymerization Catalyzed by Transition Metal Complexes: New Catalysts and New Reactions. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 311-328
DOI: 10.1039/B911992B (査読あり)

17) 竹内 大介、小坂田 耕太郎
ジエン、シクロオレフィンの異性化重合制御
-新しい高分子の合成と集合機能- *高分子*, **59**, 794-795 (2010) (査読なし)

[学会発表](計4件)

1) 渡邊恵介・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム錯体によるメチル置換
メチレンシクロヘキサンの一酸化炭素との
リビング交互共重合
第63回高分子学会年次大会、2014年5月
28-30日、名古屋国際会議場

2) 渡邊恵介・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミン Pd 錯体によるメチレンシクロヘキ
サン類と一酸化炭素との交互共重合
日本化学会第94回春季年会、2014年3月
27-30日、名古屋大学

3) Daisuke Takeuchi
Controlled Isomerization Polymerization
by Diimine Pd Complexes
Asian Polyolefin Workshop 2013、2013年
10月15-19日、北京(中国)

4) 渡邊恵介・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミン金属錯体によるアルキル置換メチ
レンシクロヘキサンの異性化重合: cis-シク
ロヘキサン環を有するポリマーの合成
第62回高分子討論会、2013年9月11-13
日、金沢大学

5) 高野重永・竹内大介・小坂田耕太郎
二層型複核遷移金属錯体によるオレフィン
重合および共重合
第62回高分子討論会、2013年9月11-13
日、金沢大学

6) 千葉友莉子・高野重永・竹内大介・小坂田
耕太郎
二層型フェノキシミン複核ニッケル錯体
によるエチレン重合及びエチレンと種々の
モノマーとの共重合
第62回高分子学会年次大会、2013年5月
29-31日、京都国際会館

7) 高野重永・竹内大介・小坂田耕太郎
二層型 -ジイミン複核金属錯体によるオレ
フィン重合
第62回高分子学会年次大会、2013年5月
29-31日、京都国際会館

8) 渡邊恵介・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム錯体によるアルキル置

換メチレンシクロヘキサンの重合
第62回高分子学会年次大会、2013年5月
29-31日、京都国際会館

9) Daisuke Takeuchi
Controlled Isomerization Polymerization
by Pd and Ni Complexes
The 9th SPSJ International Polymer
Conference、2012年12月11-14日、神戸
国際会議場

10) 元国献也・竹内大介・小坂田耕太郎
機能性官能基を有するジエンの環化重合
第61回高分子討論会、2012年9月19-21
日、名古屋工業大学

11) 渡邊恵介・竹内大介・小坂田耕太郎
パラジウム錯体によるメチレンシクロヘキ
サンの重合および一酸化炭素との共重合
第61回高分子討論会、2012年9月19-21
日、名古屋工業大学

12) 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ミン複核
ニッケル錯体によるオレフィン重合反応
第61回高分子討論会、2012年9月19-21
日、名古屋工業大学

13) 竹内大介・Harm-Anton Klok・小坂田耕
太郎
シクロペンテン-3,5-ジオン構造を側鎖に有
するポリエチレンの合成とその高分子反応
第61回高分子討論会、2012年9月19-21
日、名古屋工業大学

14) 竹内大介・Harm-Anton Klok
種々の金属塩存在下でのNCAの開環重合の
制御
第61回高分子討論会、2012年9月19-21
日、名古屋工業大学

15) 竹内大介・岡田健史・西森工・小松崎佑
介・小坂田耕太郎
環状置換基をもつオレフィンのPd錯体触媒
による立体選択的異性化重合
第61回高分子討論会、2012年9月19-21
日、名古屋工業大学

16) Kenya Motokuni・Daisuke Takeuchi・
Kohtaro Osakada
Stereoselective Double Cyclopolymeriza
tion of Trienes by Pd Catalysts
XXV International Conference on
Organometallic Chemistry、2012年9月2-7
日、リスボン(ポルトガル)

17) 元国献也・竹内大介・小坂田耕太郎
様々なジイミンパラジウム錯体によるトリ
エンのダブル環化重合

第58回有機金属討論会、2011年9月7-9日、名古屋大学

18) 高野重永・竹内大介・小坂田耕太郎
ビスイミノピリジン骨格を有する複核金属錯体によるオレフィン重合
第58回有機金属討論会、2011年9月7-9日、名古屋大学

19) 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28-30日、岡山大学

20) 高野重永・竹内大介・小坂田耕太郎
様々なアルキルアルミニウムを助触媒に用いたビスイミノピリジン複核金属錯体によるオレフィンの重合
第60回高分子討論会、2011年9月28-30日、岡山大学

21) 竹内大介・小坂田耕太郎
バルビツール酸部位の組み込まれたポリオレフィンの合成と水素結合ネットワーク形成
第60回高分子討論会、2011年9月28-30日、岡山大学

22) 東條好晃・竹内大介・小坂田耕太郎
パラシクロファン部位を有するジイミン金属錯体を用いたオレフィン類のオリゴマー化
第60回高分子討論会、2011年9月28-30日、岡山大学

23) 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を利用した多様な官能基を含むポリマーの合成
第60回高分子学会年次大会、2011年5月25-27日、大阪国際会議場

24) 高野重永・竹内大介・小坂田耕太郎
キサントン骨格を有する様々なビスイミノピリジン複核金属錯体によるオレフィンの重合
第60回高分子学会年次大会、2011年5月25-27日、大阪国際会議場

25) 小松崎佑介・竹内大介・小坂田耕太郎
種々の光学活性ジイミンパラジウム錯体による4-アルキルシクロペンテンの不斉重合
第60回高分子学会年次大会、2011年5月25-27日、大阪国際会議場

26) 竹内大介
パラジウム錯体触媒によるオレフィン類の高選択的異性化重合
触媒学会重合触媒設計研究会セミナー、2011

年1月24日、東京工業大学

27) 竹内大介
パラジウム錯体触媒による高選択的異性化重合
第134回東海高分子研究会講演会、2010年12月11日、名古屋大学

28) 竹内大介
後期遷移金属錯体触媒の特徴を活かした新しい高分子合成
第6回理研シンポジウム、2010年11月12日、理化学研究所

29) 竹内大介
後期遷移金属錯体触媒の特徴を活かした新しい高分子合成
横浜地区触媒講演会、2010年10月23日、神奈川大学

30) 竹内大介
遷移金属触媒重合の最近の進展 - オレフィン類の重合を中心に -
10-1 高分子学会講演会、2010年7月9日、九州大学

31) 竹内大介
後期遷移金属錯体触媒の特徴を活かした新しい高分子合成
次世代ポリエステル研究会第6回研究会、2010年8月2日、名古屋工業大学

32) 元国献也・岡田健史・竹内大介・小坂田耕太郎
パラジウム錯体による種々のトリエンの異性化をともなうダブル環化重合
第59回高分子学会討論会、2010年9月15-17日、北海道大学

33) 竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミンパラジウム及びニッケル錯体によるビニルシクロヘキサノおよびアリルシクロヘキサノの選択的異性化重合
第59回高分子学会討論会、2010年9月15-17日、北海道大学

34) 西森工・岡田健史・竹内大介・小坂田耕太郎
ジイミン金属錯体による3-メチルシクロペンテンの重合 - 単量体の光学純度が鍵となる重合メカニズム
第59回高分子学会討論会、2010年9月15-17日、北海道大学

35) 竹内大介
後期遷移金属の反応特性を活かした精密高分子合成
第59回高分子学会討論会、2010年9月15-17日、北海道大学

36) 竹内大介・岡田健史・小坂田耕太郎
光学活性ジイミンパラジウム錯体による 4-
アルキルシクロペンテンの不斉重合
第 5 9 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月
26-28 日、パシフィコ横浜

37) 元国献也・岡田健史・竹内大介・小坂田
耕太郎
パラジウム錯体による様々な置換基を有す
るトリエンのダブル環化重合
第 5 9 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月
26-28 日、パシフィコ横浜

38) 西森工・岡田健史・竹内大介・小坂田耕
太郎
ジイミンパラジウム及びニッケル錯体によ
る 3-アルキルシクロペンテンの重合
第 5 9 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月
26-28 日、パシフィコ横浜

39) 高野重永・竹内大介・小坂田耕太郎
様々なオルト置換基を有するピスイミノピ
リジン複核金属錯体によるオレフィンの重
合
第 5 9 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月
26-28 日、パシフィコ横浜

40) 永原史雄・竹内大介・小坂田耕太郎
4,4-ジアルキル-1,6-ヘプタジエンの環化重合
第 5 9 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月
26-28 日、パシフィコ横浜

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 3 件)

1) 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：国立大学法人東京工業大学、日本ポ
リケム株式会社
種類：特許権
番号：特許出願 2013-234053
出願年月日：平成 25 年 11 月 12 日
国内外の別： 国内

2) 名称：新規の重合体及びその製造方法
発明者：小坂田耕太郎、竹内大介、井畑理、
常法寺博文
権利者：国立大学法人東京工業大学、住友化
学株式会社
種類：特許権
番号：特許出願 2011-73090
出願年月日：平成 23 年 3 月 29 日
国内外の別： 国内

3) 名称：新規の重合体及びその製造方法
発明者：小坂田耕太郎、竹内大介、井畑理、
常法寺博文、十河健二

権利者：国立大学法人東京工業大学、住友化
学株式会社
種類：特許権
番号：特許出願 2011-73091
出願年月日：平成 23 年 3 月 29 日
国内外の別： 国内

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
取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
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

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：