

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17866

研究課題名(和文)希土類金属触媒を用いる共役系極性モノマーのヘテロタクチック重合反応の開拓

研究課題名(英文)Rare Earth-Catalyzed Heterotactic Polymerization of Conjugated Polar Monomer

研究代表者

戸田 智之(TODA, Tomoyuki)

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：60709335

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：希土類金属錯体触媒を用いるメタクリル酸メチルの重合を行い、高度に制御されたヘテロタクチック重合が進行する条件を詳細に調査した。1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有するジアルキルルテチウム錯体と助触媒としてトリチルカチオンを0.5mol当量用いる重合系において、効率良くメタクリル酸メチルのヘテロタクチック重合が進行することが明らかになった。またこのシクロペンタジエニル配位子を連結した2核希土類錯体を用いる場合でも、高ヘテロタクチック重合が進行することが見出された。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the condition for heterotactic polymerization of methyl methacrylate (MMA) by using rare earth catalysts. The system of 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl dialkyl lutetium complex and 0.5 mol equiv. of trityl cation as an activator can afford highly heterotactic PMMA. Bimetallic catalytic systems, which have bimetallic rare earth complexes with butyl-bridged tetramethylcyclopentadienyl ligands, also found to promote highly heterotactic MMA polymerization.

研究分野：化学

キーワード：希土類金属 重合 メタクリル酸メチル ヘテロタクチック 均一系触媒 ポストメタロセン

1. 研究開始当初の背景

新しい触媒反応の発見によって生み出されてきた様々な化合物は、我々の身の回りに多く存在し、人類の生活を豊かにしてきた。高分子化学分野においては、Ziegler-Natta 触媒の発見により、それまでに合成が困難であった高密度ポリエチレンやアイソタクチックポリプロピレンといった高性能な高分子材料が生産可能となった。その後、代表的な分子性金属触媒“金属原子と有機配位子の適切な組み合わせによって金属中心の活性点(配位場)を制御した均一系触媒”である Kaminsky 触媒の発見を契機に立体規則性のみならず分子量分布などの制御も可能となり、金属と配位子により形成される金属中心の配位場を設計することで、現在までに様々な精密制御されたポリマーが合成されている。今後さらなる新規ポリマーの創製のためには、新しい触媒系の開拓が必須となる。

ポリメタクリル酸メチル(以下 PMMA)は有機ガラスとも呼ばれる代表的な高透明性高分子材料であり、工業的にも重要なポリマーであるが、その物性は立体規則性に強く依存することが知られている。これを制御したポリマーとして、主鎖中の隣接する不斉炭素が同じ配置であるアイソタクチックポリマー(*mm*)と絶対配置が交互に変わるシンジオタクチックポリマー(*rr*)が挙げられ、例えば規則性のないアタクチック PMMA は非晶性ポリマーであるが、アイソタクチック PMMA、シンジオタクチック PMMA は融点が 160°C の高融点の結晶性ポリマーであり、これまでに数多くの報告例がある。一方、不斉炭素上の配置が同一-反対と交互に置き換わるものはヘテロタクチックポリマー(*mr*)と呼ばれ、上述の 2 種類の規則的ポリマーとは異なるその周期的な構造に基づき、ガラス転移点・融点や結晶性・溶解性さらには弾性などの物性が大きく変化することが予想されるが、アイソタクチックやシンジオタクチックポリマーと比較して、ヘテロタクチックポリマーの合成法は極めて少ない。これまでに *tert*-ブチルリチウム/ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-フェノキシ)メチルアルミニウムの触媒系を用いることにより、 $[mr] = 68\%$ の中程度のヘテロタクチック選択性を有する PMMA が得られることが報告されているが(*Polym. J.* 1998, 30, 767-769.)、より高選択的な重合反応に関する研究はほとんど報告されていない。

研究代表者の所属グループではこれまでにトリメチルシリル基を持つモノアニオン性テトラメチルシクロペンタジエニル配位子「 $C_5Me_4(SiMe_3)$ 」を用いることにより、一連のジアルキル希土類錯体の合成に成功している。また、それらの錯体により調製したモノアルキルカチオン種を触媒として用いることにより、従来の触媒では困難な環状オレフィンと 1-ヘキセンとの共重合やエチレンとイソプレンの共重合反応に初めて成功しており、常にこの分野をリードしてきた

(*Nature Chem.* 2010, 2, 257-268.)。ごく最近、研究代表者はカチオン性錯体を触媒として用いる様々なモノマーの重合反応における希土類金属の効果について検討していたところ、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子「 Cp^* 」を有するルテチウム錯体と助触媒を用いる触媒系がメタクリル酸メチルの重合能を有することを見出した。また通常のアタクチックポリマーがテトラヒドロフランに可溶であることとは対照的に、得られたポリマーはテトラヒドロフランに不溶なポリマーであり、 ^{13}C NMR 測定から見積もった立体選択性は高ヘテロタクチック選択的($[mr] > 95\%$)であることが明らかとなった。さらに DSC 測定からは融点は 210 度を示し、この値は、これまで報告されている立体規則的な PMMA の中で最も高融点であることを見出した。

2. 研究の目的

本研究では、カチオン性希土類金属錯体を触媒とするメタクリル酸エステル類の高ヘテロタクチック重合反応の重合機構および、その得られたヘテロタクチックポリマーの物性解明を行うため、この重合反応に用いる希土類金属触媒の選定および開発とモノマーの適用範囲の検討を行う。また合成したポリマーの耐熱性などの性質を明らかにする。さらに非極性モノマーとの共重合も行い、これまでに合成例の少ない高立体規則的極性-非極性共重合体を創製する。

3. 研究の方法

前述したヘテロタクチック重合反応に用いる希土類金属触媒の触媒能を詳細に検討する。既に研究代表者らは様々な配位子を有するジアルキル希土類錯体の合成に成功しており、これらの錯体を適切な助触媒によりカチオン種に変換した触媒を用い、メタクリル酸メチルの重合反応を行い、触媒と重合反応における相関関係を明らかにし、ヘテロタクチック選択性の発現機構を解明する。また、モノマーとしてメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルについても重合を検討し、この重合系のモノマー適用範囲についても調べる。ここで得られると予想されるヘテロタクチックポリマーは、そのほとんどが新規ポリマーであるため、融点やガラス転移点をはじめとする物性についても明らかにする。さらにこれをスチレンや共役ジエン類との共重合反応にも展開し、新たな機能性ポリマーの創製も目指す。

4. 研究成果

(1) メタクリル酸メチル重合におけるハーフメタロセン型希土類金属錯体の金属と配位子の効果

今回、まず本メタクリル酸メチルの重合反応に用いる希土類金属触媒の選定ならびにヘテロタクチック重合が進行する条件の検

討を行ってきた。まずヘテロタクチック重合が進行する 1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有するルテチウム錯体よりもイオン半径の小さなスカンジウム錯体を用いた場合には、このヘテロタクチック重合が進行しない。また 1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子よりも嵩高い配位子であるトリメチルシリル基を持つテトラメチルシクロペンタジエニル配位子や嵩の低い無置換のシクロペンタジエニル配位子を有するスカンジウムおよびルテチウム錯体でも、本重合が進行しないことから、配位子と中心金属の絶妙な立体構造が重要であることが明らかとなった。

そこでこのルテチウム錯体を用いる重合反応を詳細に検討したところ、ヘテロタクチック重合が進行する条件として、ルテチウム触媒とカチオン性錯体を発生するための助触媒の量が、本ヘテロタクチック重合の発現に重要であることを見出した。すなわち、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有するジアルキルルテチウム錯体と助触媒としてトリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートを 0.5 mol 当量用いる触媒系においてメタクリル酸メチルの重合を行うと、再現よくかつ高度にヘテロタクチック選択的に制御されたポリマーが得られた。この知見を確認するために、あらかじめカチオン性錯体を合成しておき、この錯体と中性錯体を 1:1 で混合した触媒系でも重合を行ったところ、やはりヘテロタクチック PMMA が得られることがわかった。さらに溶媒として、希土類金属錯体のカチオン金属中心に強く配位するテトラヒドロフランを溶媒として用いるとこの重合は進行しないこと、また用いる錯体と複核錯体を形成しうるトリイソブチルアルミニウム存在下での重合が起こらないことから、カチオン性錯体と中性錯体の両方が本ヘテロタクチック重合の発現に必須であることが示唆される。一方、重合時間は 3 時間まで伸ばすと若干収率、数平均分子量ともに増加する傾向が見られるものの、これ以上時間を延ばした重合は進まないこと、3 時間後にさらにモノマーを添加しても重合は進まないこと、ならびに SEC 測定から得られた分子量分布 (M_w/M_n) が 2 以上であったことから、本触媒系はリビング重合では進行しないことが示唆される。

このメタクリル酸メチルのヘテロタクチック選択的重合反応はカチオン性錯体と中性錯体が両方関与した反応であると予想される。

(2) 2 核錯体を用いるメタクリル酸メチルのヘテロタクチック重合の検討

2 つの 2,3,4,5-シクロペンタジエニル配位子の 1 位どうしをブチル鎖で架橋した配位子を合成し、この 2 つのシクロペンタジエニル基に対し、2 つの希土類金属(スカンジウム、

ルテチウム、イットリウム) が結合した 2 核錯体を合成した。この 2 核錯体に 1 mol 当量、すなわち金属に対して 0.5 mol 当量のトリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートを加えた触媒系で、メタクリル酸メチルの重合を行うと、スカンジウム錯体では、重合は進行するもののヘテロタクチック重合は進行しない。一方、スカンジウムよりもイオン半径が大きなルテチウムならびにイットリウムを中心とする 2 核錯体を用いる系の場合、期待通りヘテロタクチック重合が進行することを見出した。またこの場合ルテチウム錯体の方がイットリウム錯体よりも重合活性が高く、また得られた PMMA の数平均分子量 (M_n) は、約 49 万程度の高分子量体を与えることがわかった。

これらの結果は、先に示した単核錯体を用いる重合の結果と一致するものであり、2 種類の希土類金属が協同して重合を進めるのに適した配位子ならびに触媒の設計が必須である。またこれまでのところ本重合系における開始効率(用いた希土類金属錯体に対する得られたポリマーの本数)が非常に悪いことがわかっており、また真の触媒活性種も明らかとなっていない。現段階では、2 種類のビスシクロペンタジエニルジルコニウム錯体触媒系を用いるメタクリル酸メチルのグループトランスファー重合型で反応は進行していると推測しているが、高度に制御されたヘテロタクチック選択性の発現機構など未解明な部分を含んでいる。

(3) シクロオクタテトラエニル配位子を補助配位子とする 4 族金属錯体を用いる重合の検討

シクロペンタジエニル配位子は遷移金属補助配位子として膨大な数の研究がなされている。一方これ以外の芳香族性アニオン化合物を補助配位子とする金属錯体の合成やポストメタロセン錯体触媒としての評価はそれほど進んでいない。そこで研究代表者は新たにシクロオクタテトラエニルジアニオンを配位子とする金属錯体のポストメタロセン触媒としての性能評価を行った。

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 3 件)

- ① N. Nakata, T. Watanabe, T. Toda, A. Ishii, "Enantio- and Stereoselective Cyclopolymerization of Hexa-1,5-diene Catalyzed by Zirconium Complexes Possessing Optically Active Bis(phenolato) Ligands", *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 37, pp. 1820–1824, (2016). 査読有, DOI: 10.1002/marc.201600351.
- ② N. Nakata, T. Toda, Y. Saito, T. Watanabe,

A. Ishii, "Highly Active and Isospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Zirconium Complexes Bearing Aryl-substituted [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligands", *Polymers*, Vol. 8, p. 31, (2016). 査読有, DOI: 10.3390/polym8020031.

- ③ T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, A. Ishii, "Extremely active α -olefin polymerization and copolymerization with ethylene catalyzed by a dMAO-activated zirconium(IV) dichloro complex having an [OSSO]-type ligand", *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 88826–88831, (2015). 査読有, DOI: 10.1039/C5RA20846G.

[学会発表] (計 19 件)

(1) 招待講演

- ① T. Toda, K. Takenaka, Y. Takamura, M. Miya, "Anionic Polymerization of 2-Phenyl[3]dendralene", *International Science & Nature Congress 2015*, 2015 年 9 月 21 日, クアラルンプール (マレーシア)
- ② 戸田 智之, 竹中 克彦, "パラジウム触媒による一酸化炭素挿入反応を利用した脂肪族不飽和ポリエステルの合成", 第 70 回記念有機合成化学協会関東支部シンポジウム新潟 (長岡) シンポジウム (若手研究者のためのセミナー), 2015 年 11 月 22 日, 長岡工業高等専門学校 (新潟)

(2) 一般発表

- ① 松本 享典, 太田 俊, 戸田 智之, 西井 圭, "単純な希土類塩化物触媒系によるイソプレンの cis-1,4-選択的重合", 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16~19 日, 慶應義塾大学 (神奈川)
- ② 松本 享典, 三浦 周, 太田 俊, 戸田 智之, 西井 圭, "希土類塩化物を用いた三成分触媒によるイソプレンの cis-1,4-特異性重合", 第 2 回北関東磐越地区化学技術フォーラム, 2016 年 12 月 10 日, 栃木県小山市立生涯学習センター (栃木)
- ③ 松本 享典, 三浦 周, 太田 俊, 戸田 智之, 西井 圭, "希土類塩化物を用いた触媒系によるイソプレンの cis-1,4-特異性重合", 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 14 日~16 日タワーホール船掘 (東京)
- ④ 劉 文哲, 宮 正光, 戸田 智之, 竹中 克彦, "2-(3-(N-tert-ジブチルイミノ)フェニル)-1,3-ブタジエンのラジカル重合挙動", 第 65 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2016 年 11 月 12 日~13 日, 福井大学 (福井)
- ⑤ 大城 穂高, 宮 正光, 戸田 智之, 竹中 克彦, "末端に N,N-ジブチルアクリルアミドセグメントを有するブロック共重

合体の合成", 第 65 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2016 年 11 月 12 日~13 日, 福井大学 (福井)

- ⑥ 竹中 克彦, 戸田 智之, 宮 正光, "1,3-ジオキソラン環および N-アルキルイミノ基を有する 2-フェニル-1,3-ブタジエン類のアニオン重合", 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月 14 日~16 日, 神奈川大学 (神奈川)
- ⑦ 高村 祐貴, 戸田 智之, 宮 正光, 竹中 克彦, "2 位にアリール基、アルキル基、トリメチルシリル基を有する [3]デンドラレン類のアニオン重合", 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月 14 日~16 日, 神奈川大学 (神奈川)
- ⑧ 村上 純祈, 戸田 智之, 宮 正光, 竹中 克彦, "2-(3-(N-イソプロピルイミノ)フェニル)[3]デンドラレンのアニオン重合", 第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 26 日, 神戸国際会議場・神戸国際展示場 (兵庫)
- ⑨ 丸山 貴史, 戸田 智之, 宮 正光, 竹中 克彦, "2-フェニル[3]デンドラレンのラジカル重合", 第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場・神戸国際展示場 (兵庫)
- ⑩ K. Takenaka, T. Toda, M. Miya, M. Arimoto, Y. Kobayashi, "Free-Radical Polymerization of 1,3-Butadiene Derivatives Containing Dialkyl Phosphonate Function", *International Science & Nature Congress 2015*, 2015 年 9 月 21 日, クアラルンプール (マレーシア)
- ⑪ 高村 祐貴, 戸田 智之, 宮 正光, 竹中 克彦, "2-フェニル[3]デンドラレンへのカルバニオンの求核付加反応における regio 選択性", 第 70 回記念有機合成化学協会関東支部シンポジウム新潟 (長岡) シンポジウム, 2015 年 11 月 21 日, 長岡工業高等専門学校 (新潟)
- ⑫ 原 健太郎, 宮 正光, 戸田 智之, 竹中 克彦, "一酸化炭素を鍵物質とした脂肪族不飽和ポリエステルの合成", 第 64 回高分子学会北陸支部研究発表会 2015 年 11 月 15 日, 石川ハイテク交流センター (石川)
- ⑬ 佐々木 健登, 宮 正光, 戸田 智之, 竹中 克彦, "アセタールで保護した官能基を有するフェニルブタジエン誘導体のアニオン重合", 第 64 回高分子学会北陸支部研究発表会 2015 年 11 月 15 日, 石川ハイテク交流センター (石川)
- ⑭ 加藤 悠太, 宮 正光, 戸田 智之, 竹中 克彦, "N-イソプロピルイミノフェニル基を有する 1,3-ブタジエン誘導体のアニオン重合", 第 64 回高分子学会北陸支部研究発表会 2015 年 11 月 15 日, 石川ハイテク交流センター (石川)
- ⑮ 高村 祐樹, 竹中 克彦, 戸田 智之, 竹

下 宏樹, 宮 正光, 塩見 友雄, “2-ヘキシル[3]デンドラレンのアニオン重合における溶媒効果”, 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 (北海道)

- ⑩ 南原 翔平, 竹中 克彦, 戸田 智之, 竹下 宏樹, 宮 正光, 塩見 友雄, “[4]デンドラレンのアニオン重合”, 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 (北海道)
- ⑪ 高村 祐樹, 竹中 克彦, 戸田 智之, 竹下 宏樹, 宮 正光, 塩見 友雄, “2-ヘキシル[3]デンドラレンのアニオン重合と置換基効果”, 2015年日本ゴム協会年次大会, 2015年5月21~22日, 京都工芸繊維大学 (京都)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

長岡技術科学大学物質材料工学専攻高分子材料化学研究室 (竹中・戸田研究室)

<http://mst.nagaokaut.ac.jp/polymer/>

長岡技術科学大学物質材料工学専攻

<http://mst.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戸田智之 (TODA Tomoyuki)

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：60709335

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし