

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17065005

研究課題名（和文）二酸化炭素をモノマーとする高度立体規則性ポリマーの合成

研究課題名（英文） Synthesis of Highly Stereoregular Polymers Utilizing Carbon Dioxide as a Comonomer

研究代表者

野崎 京子 (NOZAKI KYOKO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：60222197

研究成果の概要（和文）：

プロピレンオキシドと二酸化炭素から交互共重合体（PPC）を合成する反応では、環状カルボナート（CPC）の副生が問題だった。本研究ではコバルト-サレン錯体にピペリジニウム基を導入し、CPCの副生を抑制した。また、アンモニウム基の置換位置を変えることで位置およびエナンチオマー選択的にプロピレンオキシドを反応させられるようになった。その結果、S体豊富な末端からR体豊富な末端へと連続的に配置が変化するステレオグラジエントポリマーの合成に初めて成功した。

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	32,500,000	0	32,500,000
2006年度	18,600,000	0	18,600,000
2007年度	15,800,000	0	15,800,000
2008年度	15,800,000	0	15,800,000
年度			
総計	82,700,000	0	82,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：(1) 二酸化炭素 (2) エポキシド (3) 含ヘテロ小員環
(4) 二硫化炭素 (5) 二硫化炭素 (6) イソタクチック
(7) ポリ炭酸エステル (8) 鏡像体過剰率

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素は最も豊富な炭素資源であり、その有効利用は今後のプロセス有機合成の重要な課題である。1969年、ジエチル亜鉛と水を混合した触媒系でプロピレンオキシドと二酸化炭素が共重合することが見つかった。以降、触媒系が改良され、数多くの触媒が開発されている。中でも塩化コバルトのアト型サレン錯体 **1** は高い触媒回転効率でポリマーを与える系の一つである。しかし、この触媒系をはじめ、従来の触媒系を用いると、以下のような問題点があった。基質転化率が50%を越えると系の粘度が上がり、二酸化炭素が効率的に供給されなくなる。このため、分子間反応である重合よりも、生長している高分子鎖の分子内反応であるバックバイティングが優先し、環状炭酸エステル副生が顕著になり、これ以上重合が進まないという問題があった。また、検討された反応は、酸素を含む3員環であるエポキシドと二酸化炭素の組み合わせに限られていた。

2. 研究の目的

本研究は、二酸化炭素あるいはその等電子構造をもつ炭素小分子と、エポキシドに代表される含ヘテロ小員環との共重合反応を取り上げ、高度な立体規制を達成できる有機合成反応を開発することを目的とした。たとえ、同じモノマーから出発しても、生じる高分子主鎖の立体規則性が異なれば、その物性は大きく異なる。これまでに、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタクリル酸メチル)などの重合(いわゆるビニル重合)において立体規則性ポリマーを与える種々の触媒系が報告されているが、主鎖にヘテロ原子を含むポリマーの合成においては、ポリ乳酸などの一部の例外を除き、立体規則性重合の例は少ない。本研究では、従来系の欠点であるCPCの副生を抑えつつ立体規則性を示す触媒系の開発に挑戦した。また、エポキシドと二酸化炭素のそれぞれの酸素を硫黄に置き換えたエピスルフィドと二硫化炭素の共重合についても検討した。

3. 研究の方法と研究成果

[1] プロトンキャッピングアームつき触媒の開発

本研究ではプロトン化能力をもつピリジニウム基を分子内にもつ錯体 **2a** を合成し、環状炭酸エステルを副生することなく、ポリ炭酸エステルのみを選択的に与える触媒系の開発に成功した(表1)。

Scheme 1

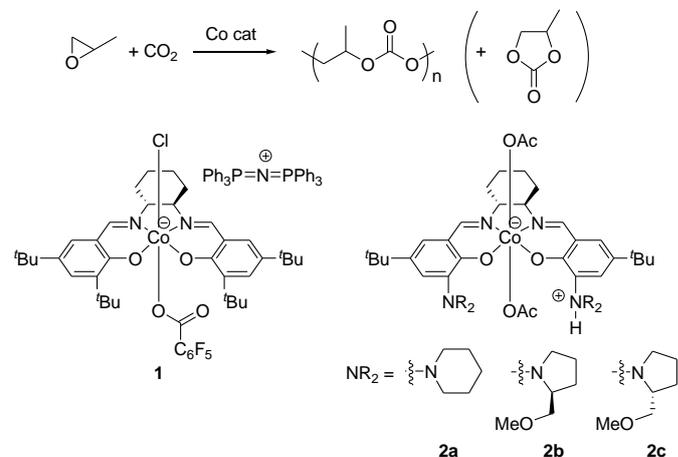


Table 1

entry	cat	solvent	t (h)	conv (%)	PPC/C PC	Mn (kg·mol ⁻¹)	Mw/Mn
1	2a	none	16	27	100/0	36.0	1.26
2	2a	none	38	59	99/1	74.9	1.20
3	2a	none	116	79	96/4	83.7	1.28
4	2a	DME	48	>99	97/3	26.5	1.10
5	1	none	16	50	98/2	122.	1.16
						7	
6	1	none	68	84	72/28	81.5	1.71
7	1 +C ₅ H ₁₁ N·OAc	none	41	71	42/58	59.2	1.52

[2] アミノ基をもつコバルトサレン錯体の改良とエナンチオマー選択的重合

上記研究では、高い転換率においても、環状体CPCを副生することなく重合が進行することを明らかにしていた。しかし、一方で、生じるポリマーの頭尾構造を制御する位置選択性や、ラセミ体のプロピレンオキシドから一方のモノマーを優先的に重合させるエナンチオ選択性は、**2a** をもちいると **1** の場合よりも低かった。そこで、位置およびエナンチオ選択性の向上を目指し、**2a** のアミン部分にキラリティをもたせた **2b** および **2c** を合成し、重合を検討した。結果を表2に示す。**2a** をもちいた場合に比べ、**2b**, **2c** では頭尾構造選択性 (HT selectivity) が向上した。しかし、エナンチオ選択性の指標である k_{rel} は、最高でも1.8と、**1** が示す4.3には及ばなかった。

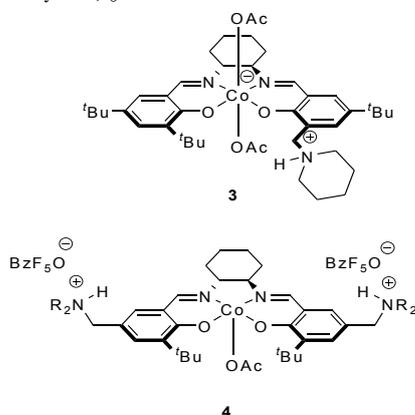
そこで、サレン骨格の酸素のオルト位の *tert*-Bu 基が、エナンチオ選択性に重要であると考え、新たに非対称型サレン錯体 **3** を合成した。その結果、 k_{rel} の値に一定の改善が見られた (entry 8)。さらなる改良を目指し、

Table 2

entry	cat	t (h)	yield of PPC + CPC (%) ^[d]	PPC/CPC ^[d]	HT (%)	k_{rel}	M_n (g·mol ⁻¹) ^[e]	M_w/M_n ^[e]
1 ^[a]	1	1	23	98 / 2	95	4.3 (S)	21,300	1.13
2	2a	2	23	98 / 2	72	1.1 (R)	10,800	1.13
3 ^[b]	2a	25	99	99 / 1	68	n.d.	23,300	1.14
4	2b	5	22	99 / 1	85	1.8 (S)	10,600	1.13
5	2b	78	84	99 / 1	86	n.d.	39,800	1.16
6 ^[c]	2b	48	99	99 / 1	83	n.d.	21,400	1.13
7	2c	8	30	99 / 1	81	1.0 (R)	11,900	1.15
8	3	7	26	99 / 1	86	2.1 (S)	13,600	1.12
9 ^[c]	3	96	98	99 / 1	81	n.d.	22,900	1.16
10	4	9	23	98 / 2	93	4.4 (S)	6,500	1.12
11 ^[c]	4	96	96	98 / 2	89	n.d.	13,800	1.15

[a] PPNCl (0.014 mmol) was added. [b] PO (0.5 mL, 7.2 mmol), DME (0.5 mL), complex (0.007 mmol) was used. [c] PO (1.0 mL, 14.3 mmol), DME (1.0 mL), complex (0.014 mmol) was used. [d] Determined on the basis of ¹H NMR spectroscopy of the crude product by using phenanthrene as an internal standard. [e] Determined by size-exclusion chromatography analysis using a polystyrene standard.

サレン骨格の酸素のオルト位は2カ所ともを *tert*-Bu 基に固定し、酸素のパラ位にアンモニウム基を導入した錯体 **4** を合成した (entry 10)。その結果、 k_{rel} の値は 4.4 と **1** と同等になり (entry 10)、かつ、この触媒を用いるとモノマー転換率を 96%まで上げてても、環状副生物 CPC の生成は 2%に抑えられていた (entry 11)。



錯体 **3** や **4** を用いて得られたポリマーは、以下のような特徴をもつ。錯体 **1** を用いた場合には一方のエナンチオマーが選択的に取り込まれて重合するが、モノマー転換率を上げることができない。**2a** ではモノマー転換率は 100%近くまで上げられたが S 体と R 体の区別がなかった。これに対し、**3** や **4** の場合には、まず、一方のエナンチオマーがとりこまれ、次いでもう一方のエナンチオマーがとりこまれる重合が、モノマー転換率 100%まで進行した。その結果、これまでの触媒では合成できなかったステレオグラジエントポリマーを合成することができた (Figure 1)。

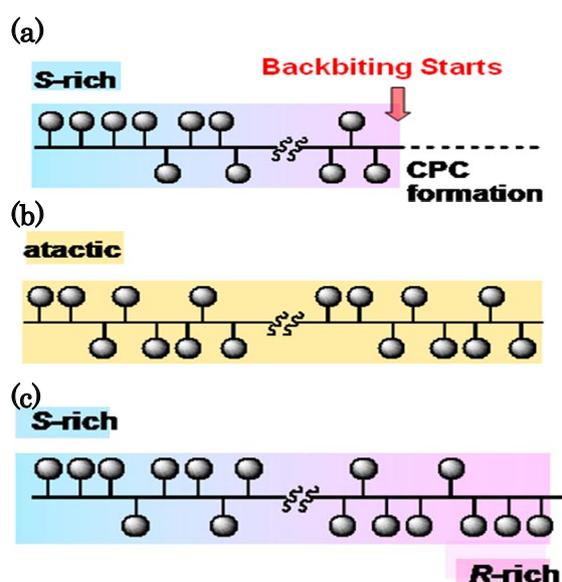
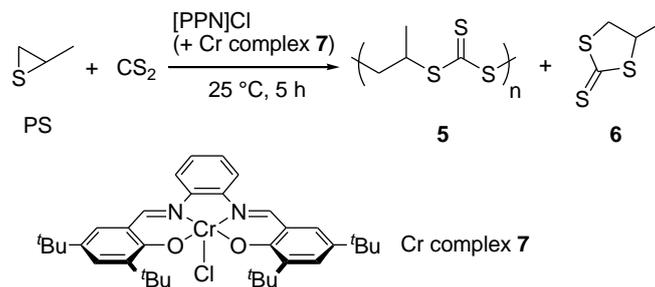


Figure 1. Synthesis of Stereogradient copolymer (c). (a) Stereocontrolled but not completed copolymer obtained with **1**. (b) Non-stereocontrolled but completed copolymer obtained with **2a**. (c) Stereocontrolled and completed copolymer obtained with **4**.

[3] エピスルフィドと二硫化炭素の交互共重合反応の開発

本研究では、酸素と同族の硫黄原子に着目し、環状チオエーテルと二硫化炭素の共重合について検討した。硫黄は重原子であり、その電子密度の高さに由来して、高い屈折率を示す。プロピレンオキシドと二硫化炭素の交互共重合と同様に、プロピレンスルフィドと二硫化炭素を完全交互共重合できれば、従来

Table 3. Copolymerization of Propylene Sulfide with CS₂ by Using [PPN]Cl/Complex 3 system^a



run	PS/ CS ₂	initiator/ catalyst	yield of 1 + 2 (%) ^b	1/2 ^b	M_n (g·mol ⁻¹) _c	M_w/M_n _c
1	1/1	[PPN]Cl	16	37/63	11,600	1.4
2	1/1	Bu ₄ NCl	5	42/58	nd ^d	nd ^d
3	1/1	[PPN]Cl/3	60	80/20	20,300	1.4
4	1/0.5	[PPN]Cl/3	44	48/52	11,000	1.6
5	1/0.7	[PPN]Cl/3	52	71/29	15,400	1.6
6	1/2	[PPN]Cl/3	53	88/12	18,200	1.4
7 ^e	1/2	[PPN]Cl/3	90	92/8	42,600	1.3

^aReaction conditions: PS (10 mmol), [PPN]Cl or Bu₄NCl (0.20 mol%), [complex 3 (0.20 mol%)], CS₂ at 25 °C for 5 h. ^bDetermined based on ¹H NMR spectroscopy of the crude product by using dodecane as an internal standard. ^cDetermined by gel permeation chromatography using a polystyrene standard. ^dnot determined. ^ePre-mixed complex from [PPN]Cl and complex 3 was used.

にはない高い硫黄含有率の高分子を合成できる。プロピレンスルフィドと二硫化炭素の共重合は、1970年代に CdEt₂, ZnEt₂, Hg(SBu)₂などを触媒とする系が報告されているが、得られるポリマーはエピスルフィドと二硫化炭素が交互に結合したポリトリチオカルボナート部分と、エピスルフィドが単独で重合したポリチオエーテル部分が混在しているものだった。まず、重合開始剤として PPNCl を用い、アニオン重合を試みた (Table 3, run 1)。得られたポリマーは完全交互共重合体 **1** だったが、環状トリチオカルボナート **2** が主生成物だった。塩化クロムのサレン錯体 **3** を触媒として用いると、交互共重合体 **1** が主生成物として得られた (run 3)。二硫化炭素の割合を増やすと、**5**/**6** の比率が向上した (run 3-6)。最終的に、予めクロム錯体 **7** と PPNCl を混合してから用いることにより、**5** と **6** の合計収率 90%、**5**/**6** の比率 92/8 でポリマーを得た (run 7)。

触媒の検討により環状トリチオ炭酸エステルの副生を押さえられた。得られたポリマーは重原子である硫黄原子を多く含むため、フィルム状態で高い屈折率を示した。

[4] エピスルフィドと二硫化炭素の交互共重合体の構造解析

得られたポリマーは二硫化炭素によく溶けるため、重クロロホルムと二硫化炭素の混合溶媒系で ¹H および ¹³C NMR を測定した。チオエーテルに相当するシグナルは検出されず、高い交互共重合性で重合が進行したことがわかる。また、頭-頭構造や尾-尾構造に由来するピークも見られず、重合が高い位置選択性で進行したこともわかる。硫黄陰イオンがエピスルフィドを求核攻撃する際、より立体的にすいている炭素を攻撃して開環し、重合が進んだものと推測している。

ラセミ体のプロピレンスルフィドから得られたポリマーと光学活性なプロピレンスルフィドから得られたポリマーの ¹³C NMR を比較して決定した。ラセミ体から得られたポリマーでは、それぞれのピークが分裂していることから、側鎖のメチル基の向きは制御されていない、すなわちアタクチック体であると同定した。

ポリマー **1** の屈折率 (nD) は 1.781~1.782 (22 °C, cast film) であり、既存のプラスチックの中では最も高い部類に属する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

① Copolymerization of Vinyl Acetate with

Ethylene by Palladium/Alkylphosphine-Sulfonate Catalysts. S. Ito, K. Munakata, A. Nakamura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14606-14607 (2009). 査読有

② Alternating Copolymerization of Cyclohexene Oxide with Carbon Dioxide Catalyzed by (salalen)CrCl Complexes. K. Nakano, M. Nakamura, K. Nozaki, *Macromolecules*, **42**, 6972-6980 (2009). 査読有

③ Synthesis of Allylnickel Complexes with Phosphine-Sulfonate Ligands and Their Application for Olefin Polymerization without Activators. S. Noda, T. Kochi, K. Nozaki, *Organometallics*, **27**, 656-658 (2009). 査読有

④ Syntheses, Structures, and Reactivities of Borylcopper and -zinc Compounds: 1,4-Silylation of An α,β -Unsaturated Ketone to Form A γ -Silyloxyallylborane. T. Kajiwara, T. Terabayashi, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6606-6610 (2008). 査読有

⑤ Polymerization of Norbornene with a Pendent Sulfonyl Fluoride Group Catalyzed by Palladium Complex Bearing $t\text{Bu}_3\text{P}$ Ligand. I. Takamiya, M. Yamashita, E. Murotani, Y. Morizawa, K. Nozaki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5133-5141 (2008). 査読有

⑥ Carbonylative Polymerization of Oxetanes Initiated by Acetylcobalt Complexes. Y. Permana, K. Nakano, M. Yamashita, D. Watanabe, K. Nozaki, *Chem. Asian J.*, **3**, 710-718 (2008). 査読有

⑦ Synthesis of Sulfur-Rich Polymers: Copolymerization of Episulfide with Carbon Disulfide by Using [PPN]Cl/(salph)Cr(III)Cl System. K. Nakano, G. Tatsumi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15116-15117 (2007). 査読有

⑧ Selective Formation of Polycarbonate over Cyclic Carbonate: Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide Catalyzed by Cobalt(III) Complex with Piperidinium End-Capping Arm. K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7274-7277 (2006). 査読有

⑨ Selective Formation of Polycarbonate over Cyclic Carbonate: Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide Catalyzed by Cobalt(III) Complex with Piperidinium End-Capping Arm. K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7274-7277 (2006). 査読有

⑩ Syntheses and Structures of Bulky Monophosphine-ligated Methylpalladium Complexes - Application to Homo- and Co-Polymerization of Norbornene and/or Methoxycarbonylnorbornene. M. Yamashita, I. Takamiya, K. Jin, K. Nozaki, *Organometallics*, **25**, 4588-4595 (2006). 査読有

⑪ Alternating Copolymerization of Fluoroalkenes with Carbon Monoxide

T. Fujita, K. Nakano, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1968-1975 (2006). 査読有

⑫ Asymmetric amplification in asymmetric alternating copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide, K. Nakano, T. Hiyama, K. Nozaki, *Chem. Commun.*, 1871-1873 (2005). 査読有

⑬ An Efficient Pd(II)-Based Catalyst System for Carboxylation of Aromatic C-H bond by Addition of a Phosphenium Salt. K. Sakakibara, M. Yamashita, K. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 959-962 (2005). 査読有

⑭ Asymmetric Alternating Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide. K. Nakano, T. Hiyama, K. Nozaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **62**, 167-176 (2005). 査読有

[学会発表] (計 11 件)

① "Alternating Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide Catalyzed by Metal Complexes Bearing Tetradentate [ONNO] Ligands" K. Nakano, M. Nakamura, S. Hashimoto, K. Nozaki, The 1st FAPS Polymer Congress, 名古屋国際会議場 2008/10/20-23.

② "Late Transition Metal Complexes with Anionic Ligands and Their Application to Polymerization Catalysts" K. Nozaki, The 12th International Conference on Physical Organic Chemistry, 2008/7/13-18, Santiago, Spain, Plenary Lecture

③ "OMCOS (OrganoMetallic Chemistry directed towards Organic Synthesis) for polymer synthesis" K. Nozaki, Bürgenstock Conference on Stereochemistry, 2008/4/12-18, Plenary Lecture

④ "Catalytic C-C bond formations in organic synthesis and polymer synthesis", K. Nozaki, University of Texas Symposium, University of Texas, Invited Lecture, 2008/3/22

⑤ "Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide Catalyzed by Cobalt(III) Complex with Salen-Type Ligand Bearing Ammonium End-Capping Arm", K. Nakano, S. Hashimoto, T. Kamada, K. Nozaki, The 10th Pacific Polymer Conference, Kobe, Japan, 2007/12/4-7

⑥ "Homogeneous Catalysis with Group 9 and 10 Metal Complexes" K. Nozaki, BASF research meeting, Frankfurt, Germany, 2007/10/8, Invited Lecture

⑦ "Palladium-catalyzed coordination polymerization of polar vinyl monomers" K. Nozaki, XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, Sofia, Bulgaria, 2007/9/1-6, Plenary Lecture

⑧ "Polymerization of norbornene derivatives with polar functional groups using a low-coordinated palladium complex", I. Takamiya, M. Yamashita, K. Nozaki, The 234th ACS

National Meeting, Boston, USA, 2007/7/8

⑨ "Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide Catalyzed by Cobalt-Salen Complex with Piperidinium End-capping Arm", K. Nakano, T. Kamada,; S. Hashimoto,; K. Nozaki, CHEMRAWN-XVII and ICCDU-IX Conference on GREENHOUSE GASES Mitigation and Utilization, Kingston, Canada, 2007/7/8-12

⑩ "New Catalysts for the Alternating Copolymerization of Epoxide and CO₂" K. Nozaki A Star Symposium, Singapore, 2007/5/13, Invited Lecture

⑪ "New Catalysts for the Alternating Copolymerization of Epoxide and CO₂" K. Nozaki The 8th International Symposium on Green Chemistry in China, Beijing, China, 2007/5/21-24, Invited Lecture

[図書] (計1件)

① 丸岡啓二, 野崎京子, 石井康隆, 大寺純蔵, 富岡清, 化学同人, 使える! 有機合成反応 実践ガイド, 2010, 総ページ数 150-151, 178-179, 290-291, 310-311, 328-329, 384-385, 406-407

[産業財産権]

○ 出願状況 (計7件)

① 名称: 名称: ポリカーボネート樹脂の製造方法
発明者: 山田徹・菊地哲・菅原祐大・中野幸司・野崎京子
権利者: 学校法人慶応大学・国立大学法人東京大学
種類: 特許権

番号: PCT/JP2009/052827

出願年月日: 2009年2月12日

国内外の別: 外国

② 名称: 名称: ポリカーボネート樹脂の製造方法

発明者: 山田徹・菊地哲・菅原祐大・中野幸司・野崎京子

権利者: 学校法人慶応大学

種類: 特許権

番号: 特願2008-208678

出願年月日: 2008年8月13日

国内外の別: 国内

③ 名称: エポキシドと二酸化炭素との立体選択的交互共重合

発明者: 中野幸司・野崎京子

権利者: 国立大学法人東京大学

種類: 特許権

番号: 特願2008-163864

出願年月日: 2008年6月23日

国内外の別: 国内

④ 名称: エポキシドと二酸化炭素との立体選択的交互共重合体、およびその製造

方法

権利者: 国立大学法人東京大学

種類: 特許権

番号: PCT/JP2008-060813

出願年月日: 2008年6月6日

国内外の別: 外国

⑤ 名称: 金属錯体を用いたエポキシドと二酸化炭素との交互共重合

発明者: 中野幸司・野崎京子・杉本裕

権利者: 国立大学法人東京大学・

学校法人東京理科大学

種類: 特許権

番号: 特願2008-61869

出願年月日: 2008年3月11日

国内外の別: 国内

⑥ 名称: エポキシドと二酸化炭素との立体選択的交互共重合体、およびその製造方法

発明者: 中野幸司・野崎京子

権利者: 国立大学法人東京大学

種類: 特許権

番号: 特願2007-153322

出願年月日: 2007年6月8日

国内外の別: 国内

⑦ 名称: エピスルフィドと二硫化炭素の交互共重合によるポリトリチオカーボネートの合成

発明者: 野崎京子・中野幸司

権利者: 東京大学

種類: 特許権

番号: 特願2006-58500

出願年月日: 2006年3月3日

国内外の別: 国内

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他] 特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野崎 京子 (NOZAKI KYOKO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 60222197

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山下 誠 (YAMASHITA MAKOTO)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号: 10376486

中野 幸司 (NAKANO KOJI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 70345099

研究協力者

伊藤 慎庫 (ITO SHINGO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 90508194