

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05214

研究課題名(和文) 機能性発現を志向した多核親電子性金属錯体によるビニルピリジン類の精密重合法の開発

研究課題名(英文) Development of controlled polymerization of vinylpyridines by multinuclear electrophilic organometallic initiators for the synthesis of functional polymers

研究代表者

大石 理貴(Oishi, Masataka)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20376940

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)：本研究では、フェノール系支持配位子を有する親電子性有機金属化合物を開始剤とする2-ビニルピリジンの重合活性と立体規則性を評価した。イットリウム錯体によって高度な活性とイソタクチック規則性の同時制御に成功した。ピフェノール配位子を持つ錯体は、有機アルミニウム存在下、高分子量領域での分子量と立体規則性の制御を可能にした。また、高高い置換基を持つサリチルアルドイミン配位子を持つイットリウム錯体は低分子量領域での分子量と立体規則性の制御を可能にした。後者の錯体系は、アクリル酸エステルやラクチドの重合にも活性を示し、ブロック重合体の合成も検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリ(2-ビニルピリジン)は、ピリジル極性基の存在のためより強い分子間力や水素結合が働く。立体規則性の制御された(ブロック)重合体において興味深い機能が発現できると期待される。本研究では、イットリウムを中心に親電子性の金属錯体を設計し、高活性で立体規則性の制御された2-ビニルピリジンの重合、さらに他のモノマーに対する重合活性を見出した。立体規則性と同時に、分子量制御や他モノマーの重合を可能とする錯体はほとんど知られず、本研究の成果は学術的に有意である。

研究成果の概要(英文)：Synthesis and structure characterization of electrophilic organometallic complexes supported by well-available substituted phenolate ligands were studied, and these complexes were evaluated in the polymerization of 2-vinylpyridine (2VP). As a result, organoyttrium complexes appeared to be one of the most active initiators with exceedingly high-isotactic control. Moreover, both molecular weight control in a high molecular weight region and the high stereoregularity were attained by co-use of excess organoaluminums. Polymerization of 2VP by an organoyttrium initiator derived from a sterically demanding salicylaldehyde enabled molecular weight control in a low molecular weight region with moderate to high isotacticities. Interestingly, the latter yttrium system displayed polymerization activity toward some acrylates and lactide monomers, and block copolymerization of 2VP was examined.

研究分野：有機金属化学

キーワード：有機金属錯体 精密重合 ビニルピリジン 親電子性金属 立体規則性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリ(2-ビニルピリジン) (P2VP) は、pH 応答性やフェノール類に対する高度な親和性を有するだけでなく、相対的に高い Flory-Huggins パラメーター χ を持つためマイクロ相分離を起こしやすく、P2VP を含むブロック共重合体やポリマーブレンドも合成され、両性高分子電解質、刺激応答性ミセルやセンサーなど、今日、P2VP の用途は拡大傾向にある。有機ハロゲン化物との高分子反応によって P2VP のピリジン窒素を四級化することが可能なため、有機ポリハロゲン化物を架橋剤とする交差架橋ポリマーへ変換することもできる。また、アイソタクチックなポリマー (iso-P2VP) は、結晶状態ではらせん構造をとり、溶液中で 2-ヒドロキシカルボン酸エナンチオマーをドーパントとする誘起円二色性 (ICD) がアイソタクチック選択性の高さに依存して観察されるため、一方巻きらせん構造が溶液中でも形成可能である。これらの特長を備えた P2VP は、アニオン重合やラジカル重合によって合成することができる。ラジカル重合の中でも可逆的付加開裂連鎖移動重合 (RAFT) は様々な共重合体 (statistical, block copolymers) の合成を提供する。ポリ(メタクリル酸メチル) やポリプロピレンのように、P2VP も立体規則性に依存した特性を持つが、擬リビングラジカル重合法はこの目的に適さない。そのため、他の重合方法も検討されてきた。近年、複数の研究グループが、2VP の重合に良好な重合活性を示すイットリウム錯体を発表している。触媒の分子設計によって iso-P2VP の合成も可能になってきた。他のビニルモノマーへの反応性も検討されているが、イットリウム錯体による 2VP と汎用モノマーとの立体規則性共重合の成功例は皆無といえる。今後は、3 族金属錯体による 2VP の立体規則性、リビング性に加え、共重合性も満たす高活性触媒の開発がターゲットとなる。この実現によって、ラジカル重合法では得られない多様な含 P2VP 高分子化合物が入手可能となり、機能発現のための研究へと展開することができる。

2. 研究の目的

2VP の重合における立体規則性とリビング性の同時制御、さらに、生成する立体規則性 P2VP ブロックと他のモノマーからなるブロック共重合体の合成手法を確立することが本研究の目的である。

本研究の開始当初、予備的結果として、置換型ピフェノラートを支持配位子とする二核イットリウム錯体が、2VP に対して高活性で、しかも、高度なアイソタクチックな立体規則性を与えることを観察していた。しかし、低いモノマー/錯体の仕込み比であっても高分子量の P2VP が生成してしまい、分子量制御の点で改善の余地があった (図 1)。

本錯体系によって目標を達成するため、まず、錯体開始剤の活性配位子の検討によって高度な立体規則性を保持しつつリビング的な重合を実現することを第一の目的に設定した。第二段階として、イットリウム置換ピフェノラート錯体による 2VP のリビング重合性を期待し、コモノマーとして利用可能な他の汎用性モノマーを探索することを目的とした。これらの研究目的を果たすことができた場合、立体規則性 2VP、汎用性モノマーのブロック共重合体の合成を検討するとし、第二段階の目的が十分に達成されなかった場合には、新たな開始剤の創製のため、4 族金属や関連する他配位子系からなる新規錯体の合成並びに 2VP の精密重合と立体規則性ブロック共重合を多角的に検討することとした。

3. 研究の方法

二核イットリウム置換ピフェノラート錯体による 2VP の重合におけるリビング性発現のため、開始剤効率の向上を 2 つの方法で検討した。1 つは、開始反応で起こると想定されるイットリウム-炭素結合へのモノマー挿入が加速されるかを調査する目的で、イットリウム上のアルキル基である安定なトリメチルシリルメチル基をより反応性の高いアルキル基に置換した錯体を開始剤とする方法である。もう 1 つは、五配位をとるイットリウム上の THF をある種のルイス酸を共存させることで解離を促進させ、不安定な四配位錯体を開始剤に利用するという方法である。また、構造解析によって、これらの方法で目的の活性錯体が生成しているか判断しつつ、開始剤効率が向上できるか検討した。コモノマーの探索は、リビング性を獲得する目的とは独立に行った。まず、イットリウム開始剤による汎用性モノマーの単独重合を種々試み、その際、十分な重合活性を示すモノマーをコモノマーとしてブロック共重合体の合成に用いることとした。

イットリウム置換ピフェノラート錯体から他の開始剤系への改良については 2 つの方針で検討した。1 つ目は、ピフェノラート配位子を転用し、中心金属を 4 族や 5 族金属に変更する試みを行った。これは、構造的に 2VP と共通点を持つアクリロニトリルに対して、4 族金属錯体などが重合活性を示すため有効と考えた。もう 1 つは、中心金属をイットリウムに固定し、別のハードなキレート型支持配位子を適用することである。メタロセン系錯体を除くアルキルイットリウム錯体の報告例は限られているため、錯体合成も検討しつつ、これらによる 2VP の精密重合やブロック共重合を試みた。

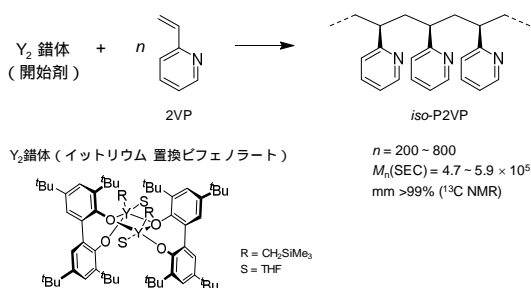


図 1 Y₂錯体による立体規則性 2VP の重合

4. 研究成果

まず、二核イットリウム 置換ピフェノラート錯体による2VPの精密重合について述べる。開始剤として用いていたイットリウム上のアルキル基であるトリメチルシリルメチル基をピリジルメチル基へ変換するため、トリメチルシリルメチル錯体と2,4,6-コリジンとの反応を検討したが目的のピリジルメチル錯体はクリーンには生成しなかった。単純なアルキル基への変換を試み、過剰量のアルキル典型金属化合物との交換反応を検討した。ジアルキル亜鉛では交換はほとんど起こらなかったが、トリアルキルアルミニウム、中でも、トリエチルアルミニウムを10倍モル以上用いることで、2VPの重合において開始剤効率が2%から22%へ向上した。立体規則性への影響も見られ、 $M_n = 1.07 \times 10^5$ の重合体の三連子イソタクチック規則性 $mm = 91\%$ まで低下したが、DSC測定では $T_m = 213^\circ\text{C}$ と想定外に高い値を示した。図2に示すように、モノマー仕込み比を上げることで徐々に mm は向上し、 $M_n > 3.0 \times 10^5$ の重合体では高度な立体規則性 ($mm > 99\%$)を保持していた。これらの結果より、立体規則性は重合初期では比較的低く、ある重合度に達するとそれ以降の成長反応ではほぼ完ぺきに立体規則性が制御されているという新たな知見が得られた。

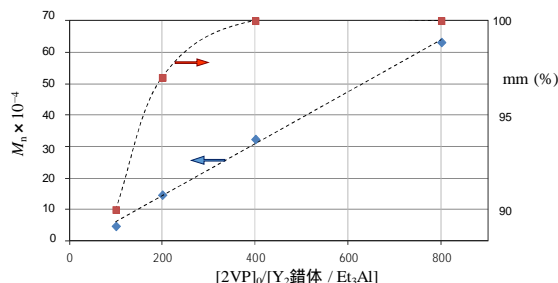


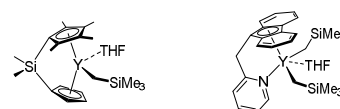
図2 Y₂錯体-Et₃Al系開始剤による2VP仕込み比とM_n、mmの関係

イットリウム中心に配位しているTHFの解離を促進させるため、ルイス酸であるB(C₆F₅)₃を共存させて重合を試みたが、添加量を増加させてゆくと重合活性は次第に低下する傾向を示した。二核イットリウム 置換ピフェノラート錯体—Et₃Al系開始剤は、高イソタクチック規則性をもって、高分子量領域で分子量制御できることがわかった。しかしながら、*iso*-P2VPは高分子量領域になるとトルエン溶媒への溶解性が大きく低下し、この開始剤系では共重合体の合成は物理的に困難であることが分かった。より低分子量領域においても高い重合活性と立体規則性の両者を満足させる開始剤系を探索するに至った。

光や熱に安定な有機ハフニウム錯体 HfBz₄を原料錯体としてハフニウム 置換ピフェノラート錯体の合成を検討した。ピフェノラート配位子の置換基を種々検討した結果、6,6'-無置換のピフェノールからのみ二核ハフニウム ピフェノラート ベンジル錯体が逐次的に生成することが分かった。また、単結晶 X線構造解析より、立体化学はイットリウム錯体と同様にホモキラルであった。この中性錯体そのものやカチオン生成試薬を併用した錯体系は2VPの重合に、残念ながら活性をほとんど示さなかった。

次に、イットリウム錯体の支持配位子の検討に移る。検討したイットリウム錯体を図3に示す。メタロセン、ハーフメタロセン系イットリウム錯体は他モノマーの重合に活性を示すため2VPの精密重合を検討する価値はあったが、アンサ型錯体を用いても立体規則性の制御を達成できなかった。そこで、サランやサリチルアルドイミンといったキレート型フェノール性支持配位子に着目した。所望のイットリウムアルキル錯体を合成・単離することができたため、まず、2VPの単独重合を検討した。サリチルアルドイミン配位子を2つあるいは1つ持つイットリウムアルキル錯体1-4による2VPの重合を検討したところ、嵩高い窒素置換基を持つサリチルアルドイミンから得られるビス(アルキル)錯体3が良好な重合活性を示すことが分かった。ピフェノラート配位子でみられた高度なイソタクチック規則性は得られなかったが、モノマー/開始剤の仕込み比 >200で、 $mm = 90\%$ 程度の*iso*-P2VPを与えた。NMRスペクトルで観測できるM_nはモノマー仕込み比と整合性のあるもので、現在のところ、リビング性を持つ開始剤系が創製できたと判断している。また、錯体3は*tert*-ブチルアクリレート(tBA)の付加型重合や*rac*-およびL-ラクチド(LA)の開環重合にも活性を示した。tBAの重合において、モノマー仕込み比を上げると停止反応の起こることが分かった。類似モノマーであるメチルアクリレートの付加型重合やε-カプロラク톤の開環重合は同条件では起こらなかった。

メタロセン、ハーフメタロセン系錯体



サリチルアルドイミン配位子系錯体

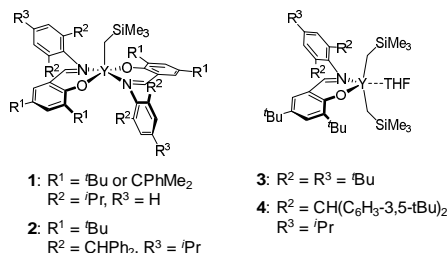


図3 新規に2VPの重合に検討した主なY錯体

イットリウムビス(アルキル)錯体を開始剤として、2VPとLLAをこの順に添加するブロック共重合を検討した。生成したポリマーのNMRスペクトルはホモポリマーの重ね合わせに相当し、興味深いことに、LLAに対して、単独重合に比べてブロック共重合の際に格段に高い活性を示した。LAの重合は有機触媒によっても進行することが知られている。そのため、ブランク実験として、イットリウムを含まず、合成した*iso*-P2VPあるいはサリチルアルドイミン配位子とLLA

を混合してみたが全く重合は進行しなかった。これらの結果から、今回開発したイットリウム錯体を用いて試みた 2VP と LLA のブロック共重合で観察した LLA に対する高い重合活性は 2VP 重合時の活性な末端構造に起因していると考えられる。また、前述の通り、2VP のプレポリマーは時間とともに重合溶媒中で懸濁するため、モノマーの添加するタイミングを制御することも本重合において極めて重要なファクターとなることが分かった。

本錯体開始剤によって、想定されるブロック共重合体である *iso*-P2VP-*b*-PLLA が合成可能であるという確固たる証拠を現在も収集中である。サリチルアルドイミン配位子は置換基を変更することで容易に構造修飾することができ、この種の配位子から有機イットリウム錯体を種々合成し、安定性を評価した。サリチルアルドイミン配位子を持つ錯体開始剤において、(共)重合活性や立体規則性制御に配位子効果が実験的に観察できたことは非常に重要な成果といえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Masataka Oishi, Reiji Yoshimura, Nobuyoshi Nomura	4. 巻 58
2. 論文標題 Dinuclear Pentacoordinated Organoyttrium Biphenolates as Initiators for the Synthesis of High-Molecular Weight Isotactic Poly(2-vinylpyridine)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 INORGANIC CHEMISTRY	6. 最初と最後の頁 13755 ~ 13760
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.9b02385	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大石理貴、吉村 玲二、野村 信嘉
2. 発表標題 ビフェノール配位子を持つ有機イットリウム錯体の合成と構造：2-ピニルピリジンの立体規則性重合
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019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
研究 分 担 者	野村 信嘉 (Nomura Nobuyoshi) (70291408)	名古屋大学・生命農学研究科・准教授 (13901)	

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
---------	---------