

平成22年 6月 5日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750085
 研究課題名（和文）側鎖官能基の密度及び分布を完全に制御した新構造ポリマーの創製と機能
 研究課題名（英文）Synthesis and Functions of New Polymers with Perfectly Controlled Densities and Distributions of Side Chain Functional Groups
 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

研究成果の概要（和文）：従来の重合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。本研究ではジイミン配位子を有するパラジウム錯体によるジエンの環化異性化重合を利用し、様々な官能基の密度、分布が完全に制御された高分子の合成に成功した。さらに新しい付加異性化重合により液晶性を示す新構造ポリマーを創製することに成功した。

研究成果の概要（英文）：It has been relatively easy to synthesize polymers with relative densities of side chain functional groups in the conventional polymerization method. In this work, we have utilized isomerization cyclopolymerization of dienes by using palladium complexes with diimine ligands and succeeded in synthesize polymers with various side chain functional groups, whose densities and distributions are controlled perfectly. New isomerization addition polymerization has been discovered and the produced polymer was found to show liquid crystalline properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：高分子合成、遷移金属触媒重合

1. 研究開始当初の背景

高分子の組成を多様に制御するために、共重合は優れた方法であり、例えばラジカル開始剤を用いる極性ビニルモノマーとスチレンとのランダム共重合では生成ポリマーの主鎖に対する側鎖官能基の平均的な密度を

制御することが可能になる。しかし、このような付加重合や開環重合を用いて側鎖官能基密度や分布が完全に制御された高分子を合成することは大変困難であり、特にC10以上の等間隔で側鎖官能基を含む高分子の合成例はほとんど知られていない。ごく最近、

申請者らはパラジウム錯体触媒により片末端ジエンが、従来類例のない環化異性化重合を行い、シクロペンタン環とオリゴメチレン鎖とを交互に主鎖に含む高分子が得られることを世界に先駆けて見出した。ジエンモノマーの内部には環状エステル基やアミド基、フルオレニル基などの官能基を導入することができ、モノマーのアルキル鎖の長さに応じて、側鎖官能基密度および分布が完全に制御された高分子が得られる。これらの点に基づいて本研究を立案した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、片末端ジエンおよびトリエンの環化異性化重合をパラジウム錯体触媒を用いて行い、複数の異なる官能基を含む五員環が、規則正しく一定の間隔で配置された高分子を合成すること、およびその秩序に基づく物性や機能について系統的に検討を行うことである。パラジウム錯体によるジエンおよびトリエンの環化異性化重合を開発し、C4~C20 構造を繰り返し単位とする、側鎖官能基配列が厳密に制御された高分子を合成し、その配列に基づく様々な機能の発現を目指す。

Pd 触媒による片末端ジエンの環化異性化重合反応により、主鎖五員環を含むオリゴメチレン構造を繰り返し単位とする高分子が得られる。片末端ジエンの末端アルキル基の長さを変えることにより、それに応じた長さのオリゴメチレン構造を繰り返し単位とする高分子を合成する。これらの高分子では隣り合う五員環およびこれに含まれる極性官能基同士の間隔が制御されている。本研究ではこの重合の反応性、適用範囲を向上させるとともに、新たにこの環化異性化重合を片末端トリエンに応用することにより、二つの異なる官能基の主鎖に対する密度及び分布を制御した高分子の合成を目指す。

内部に様々な官能基の導入したジエンおよびトリエンモノマーを用い、全ての単位構造が官能基化された五員環を含み、環部分を長さのそろったポリメチレンスペーサーでへだてた高分子を合成する。リビング重合を達成し、分子量が制御された分子量分布の狭い高分子を合成するとともに、これをブロック共重合に応用して、側鎖官能基の分布の異なるブロックからなる共重合体を合成する。

機能性を有するポリマーの合成を目指し、様々な官能基をもつモノマーを用いて重合を行う。本研究では、特に (1) 重合体における π - π スタッキングが可能な芳香環を有するモノマーと (2) 両親媒性側鎖を有するモノマーに重点をおき、検討する。

3. 研究の方法

パラジウム錯体触媒による種々のジエン、

トリエンの重合を行う。様々な長さのアルキル基を有する官能基の導入された片末端ジエンモノマーや、二重結合間の長さの異なるトリエンの重合について検討を行った。触媒としては両末端ジエンの重合に有効であったジイミン配位子をもつパラジウム錯体を用いた。

環化異性化重合反応はパラジウム錯体を非配位性の有機アニオンの塩でカチオンとした後、モノマーと接触させておこなった。得られる高分子の構造決定には主に NMR と GPC とを用いた。C2 対称構造をもつ触媒などを用いて高分子の立体構造の制御を行った。得られたポリマーについては DSC を用いてその熱物性を評価した。

また、ジエンやトリエンの重合と同様に、様々なパラジウム錯体を用いて 4-アルキルシクロペンテンの重合についても検討を行った。得られたポリマーについて熱物性を評価するとともに、偏光顕微鏡写真や粉末 X 線回折についても検討を行い、その液晶性を評価した。

4. 研究成果

複数の官能基の密度、分布の制御された高分子の合成を目指して検討を行った。さらに、環化異性化重合のみならず、新たに付加異性化重合を利用する高分子合成を新たに見いだした。

パラジウム錯体によるトリエンの重合が進行し、二つのエステル側鎖官能基が高分子主鎖上に一定の間隔で配置された高分子が得られることを見いだした (図 1 上)。また、その二つの側鎖官能基同士の間隔を自在に制御することに成功した。さらに、分子内に二つの異なる官能基を含むトリエンの合成と重合について検討を行い、高分子主鎖上にそれらの官能基が一定間隔で交互に配列した高分子の合成に成功した (図 1 下)。

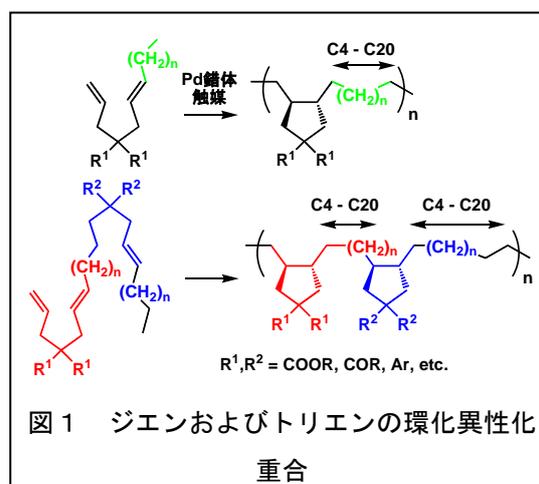
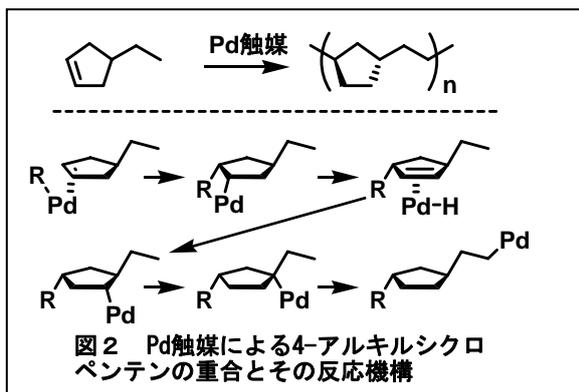


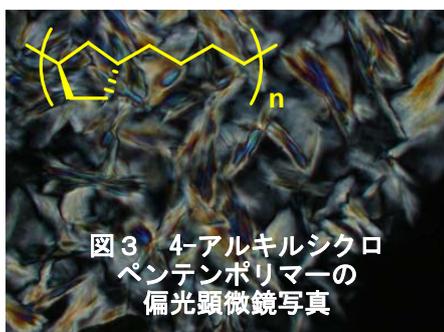
図 1 ジエンおよびトリエンの環化異性化重合

このように、側鎖官能基の分布を制御する

ことにより、その高分子の融点やガラス転移点などの熱物性がその分布に応じて精密に制御できることが明らかとなった。



パラジウム錯体はアルキルシクロペンテン類の付加異性化重合も引き起こし、シクロペンタン骨格が主鎖上に一定の間隔で配置された高分子を与えることも見いだした(図2)。この場合には、隣接したシクロペンタン環同士の間隔を制御することも可能である。その重合機構の詳細についても明らかにすることができた。ある種の対称性を有する錯体を用いることにより、繰り返し単位中のシクロペンタン環の立体構造を全て一定にそろえることも可能である。立体構造の制御された高分子は液晶性を示すことも明らかとなった(図3)。液晶性を示すポリオレフィンの例は従来極めて限られており、本研究で得られた液晶性は非常に珍しい。



光学活性パラジウム錯体の合成と、それを用いたアルキルシクロペンテンの不斉重合について検討を行い、光学活性ポリマーを得ることに成功した。

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8件)

① Daisuke Takeuchi, Recent Progress in

Olefin Polymerization Catalyzed by Transition Metal Complexes: New Catalysts and New Reactions, Dalton Transactions, 39, 311-328, 2010, 査読有り

② Daisuke Takeuchi, Ryuichi Matsuura, Yusuke Fukuda, and Kohtaro Osakada, Selective Cyclopolymerization of α,ω -Dienes and Copolymerization with Ethylene Catalyzed by Fe and Co Complexes, Dalton Transactions, 8955-8962, 2009, 査読有り

③ Daisuke Takeuchi, Yusuke Fukuda, Sehoon Park, and Kohtaro Osakada, Cyclopolymerization of 9,9-Diallylfluorene Promoted by Ni Complexes. Stereoselective Formation of Six- and Five-Membered Rings during the Polymer Growth, Macromolecules, 42, 5909-5912, 査読有り

④ Takeshi Okada, Daisuke Takeuchi, Atsushi Shishido, Tomiki Ikeda, and Kohtaro Osakada, Isomerization Polymerization of 4-Alkylcyclopentenes Catalyzed by Pd Complexes: Hydrocarbon Polymers with Isotactic-Type Stereochemistry and Liquid-Crystalline Properties, Journal of America Chemical Society, 131, 10852-10853, 2009, 査読有り

⑤ Daisuke Takeuchi, Ryuichi Matsuura, and Kohtaro Osakada, Copolymerization of Hepta-1,6-diene with Ethylene Catalyzed by Cobalt Complexes, Macromolecular Rapid Communications, 29, 1932-1936, 2008, 査読有り

[学会発表] (計27件)

① 竹内大介、後期遷移金属錯体触媒による新しい高分子合成、日本化学会第90春季年会、2010年3月26-29日、近畿大学

② 岡田健史・竹内大介・小坂田耕太郎、パラジウム錯体による非共役ジエンおよびシクロオレフィンの立体選択的異性化重合、第55回有機金属化学討論会、2009年9月9-11日、同志社大学

③ 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トリエンのダブル環化重合、第58回高分子討論会、2009年9月16-18日、熊本大学

④ 岡田健史・竹内大介・小坂田耕太郎、パラジウム錯体による4-アルキルシクロペンテ

ンの立体規則性重合および液晶性、第58回高分子討論会、2009年9月16-18日、熊本大学

⑤ Takeshi Okada, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada, Stereoselective Polymerization of 4-Alkylcyclopentenes Catalyzed by Pd Complexes, POC 2009 (13th International IUPAC Conference on Polymers and Organic Chemistry), 2009年7月5日-7月8日, Montreal, Canada

⑥ Daisuke Takeuchi, Takeshi Okada, Kohtaro Osakada, Controlled Synthesis of Polyolefins with Novel Structures by Utilizing Chain Walking Reaction Catalyzed by Pd Complexes, POC 2009 (13th International IUPAC Conference on Polymers and Organic Chemistry), 2009年7月5日-7月8日, Montreal, Canada

⑦岡田健史・竹内大介・小坂田耕太郎、パラジウム錯体による1,6-ジエンの立体選択的環化異性化重合、第54回有機金属化学討論会2008年9月28-30日、大阪府立大学

⑧福田雄介・竹内大介・小坂田耕太郎、ニッケル錯体を用いた非共役ジエンの環化重合の制御、第57回高分子学会討論会、2008年9月24-26日、大阪市立大学

⑨岡田健史・竹内大介・小坂田耕太郎、パラジウム錯体による7位にアルキル鎖を有する1,6-ジエンの立体選択的環化異性化重合、第57回高分子学会討論会、2008年9月24-26日、大阪市立大学

⑩朴世訓・岡田健史・竹内大介・小坂田耕太郎、パラジウム錯体によるジエンおよびオレフィンのリビング重合と末端官能基性ポリマーの合成、第57回高分子学会討論会、2008年9月24-26日、大阪市立大学

⑪ Takeshi Okada, Daisuke Takeuchi, Kohtaro Osakada, Stereoselective Cyclopolymerization of 7-Alkyl-1,6-dienes Catalyzed by Novel Pd Complexes, ICOMC 2008 (XXIII International Conference on Organometallic Chemistry), 2008年7月13日-7月18日, Rennes, France

⑫ Daisuke Takeuchi, Ryuichi Matsuura, Takeshi Okada, Sehoon Park, Kohtaro Osakada, Controlled Cyclopolymerization of 1,6-Heptadienes Catalyzed by Late Transition Metal Complexes, ICOMC 2008 (XXIII International Conference on

Organometallic Chemistry), 2008年7月13日-7月18日, Rennes, France

⑬福田雄介・竹内大介・小坂田耕太郎、第10族遷移金属錯体による非共役ジエンの環化重合の制御、第57回高分子学会年次大会、2008年5月28-30日、パシフィコ横浜

⑭岡田健史・竹内大介・小坂田耕太郎、新しいパラジウム錯体による1,6-ジエンの立体選択的環化異性化重合、第57回高分子学会年次大会、2008年5月28-30日、パシフィコ横浜

⑮朴世訓・竹内大介・小坂田耕太郎、バルビツール酸骨格が組み込まれたポリオレフィンの合成とゲル化、第57回高分子学会年次大会、2008年5月28-30日、パシフィコ横浜

〔図書〕(計 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

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：