

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550116

研究課題名（和文）ラクトン類の高効率・高精度重合を目指した複合化触媒の設計

研究課題名（英文）Design of synergetic catalysts for efficient and controlled polymerization of lactones

研究代表者

野村 信嘉 (NOMURA NOBUYOSHI)

名古屋大学・生命農学研究科・准教授

研究者番号：70291408

研究成果の概要（和文）：多段階ステップで進行するラクトン類の開環重合では、ルイス酸性と求核性のバランスを個別に変化させて分子触媒を最適化することは困難である。今回、 ϵ -カプロラクトン(CL)の開環重合において、互いに反応しないルイス酸と求核剤とを用い、それぞれがモノマーに対して共同作用することで効率的な複合化触媒となる重合触媒系を開発した。これにより、ルイス酸性と求核性を独立させて最適化することができ、さらに効率的な重合触媒の開発が可能となる。

研究成果の概要（英文）：It is difficult to design an efficient molecular catalyst for the ring-opening polymerization of lactones, because the balance of the molecular catalyst between Lewis acidity and nucleophilicity should be tuned to optimize the multistep process polymerization. In this research, a synergetic catalytic system for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone (CL) was developed. Both a Lewis acid and a nucleophile coexisted and the Lewis acid activated CL and the activated CL is attached by the weak nucleophile. In this system, independent tuning of the Lewis acidity and the nucleophilicity can be achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：重合触媒・カプロラクトン・ラクチド・開環重合・複合化触媒・相乗効果・精密重合・開環重合

1. 研究開始当初の背景

ラクトン類の開環重合により合成されるいくつかのポリエステルは、生分解性や生体適合性を示すことから生医学材料として利用され、最近では環境に優しい汎用材料として利用が広がりつつある。重合研究に関して、近年では分子触媒（あるいは single site catalyst）による重合触媒研究が主流となり、

構造明確で分子量や分子量分布の制御されたポリマーの合成が可能となってきたが、未解決の問題も多い。

ラクトン類の開環重合では、重合反応を制御するために最も用いられる重合機構は配位-挿入機構による重合であり、主に次の四つのプロセスを経て重合が進行する：(i)触媒のモノマーへの配位(モノマーの活性化)、(ii)

触媒-アルコキシド結合へのカルボニル二重結合の挿入、(iii)触媒-酸素結合の酸素原子の交換、(iv)開環反応。

ステップ(i)を促進するために触媒のルイス酸性を高めると、触媒-アルコキシド結合が強くなり、ステップ(ii)および(iii)の速度は低下する。その一方で、ステップ ii を促進するために求核性を高めると、触媒の金属中心が電子リッチになってステップ(i)の速度は低下する。このように、配位-挿入機構で重合が進行する分子触媒を最適化するには、ルイス酸性と求核性のバランスを極めて精密に調整しなければならず、設計が困難である。

2. 研究の目的

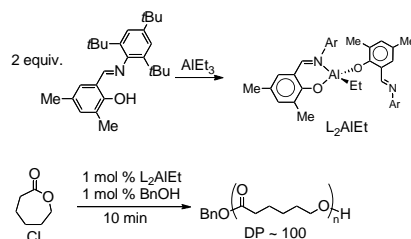
配位-挿入機構で重合する触媒反応で、モノマーを活性化するルイス酸性と求核性とを、それぞれ別の反応点として二種類の共存可能な錯体を用い、単独では重合しない、あるいは重合能の低い錯体の共同作用による相乗効果で高効率・高精重合を可能とする複合化触媒を設計・開発することを目的とした。複合化触媒化が確立できれば、モノマーの活性化を担うルイス酸性を配位子の電子効果で最適化でき、求核剤の配位子の電子効果により、求核性の最適化が独立して検証できるため、触媒の最適化が容易に可能となる。

先駆的かつ重要な複合化重合触媒の成功例として、井上・相田らによるポルフィリン錯体と嵩高いアルミニウム錯体による反応系がある。しかし、その他の報告では系中の単一錯体に添加剤を加えて二種類の錯体が生成しており、結果的に複合化触媒となった例がほとんどである。つまり積極的に二種類の金属中心を利用した複合化触媒系の成功例は限られ、また井上・相田らにより報告されたラクトンの開環重合は、触媒の重合活性が必ずしも高くない。分子量や分子量分布の制御だけでなく、位置および立体選択性の高い制御が求められる精密高分子合成においてこそ複合化触媒の力量が発揮されるはずであり、より複雑で困難な重合制御を可能とする触媒系として優れている。複合化重合触媒の開発は学術的に大きなインパクトを与えるものであり、申請研究によりその先導的役割を果たすことができる。

3. 研究の方法

先に我々が見出した L_2AlEt 錯体自体は CL に対して重合能を持たず、嵩高いプロトン酸性の L-H や求核性を有する $(RO)_2AlEt$ が存在しても、安定に存在する事が示唆されている。まず、 1H NMR を用いて、 L_2AlEt にベンジルアルコールを加えた反応について調べた。活性化剤 (ルイス酸) を L_2AlEt に固定化して様々な金属アルコキシドによる ϵ -カプロラクトン (CL) の重合を検討することにより、複

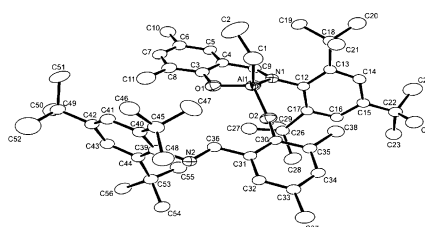
合化重合触媒系の確立を目指した。



まず、比較的簡単な構造を有する RO-M を用いて CL に対する開環重合能を調べた。求核剤のみでの重合速度が小さい、または重合が進行しない求核剤を用い、活性化剤 (ルイス酸) として $(Sal)_2AlEt$ 存在下、混合型複合化触媒系による CL の重合を検討した。この重合結果を RO-M のみで重合した際の結果と比較し、その相乗効果を調べた。RO-M と $(Sal)_2AlEt$ とが反応して、アート錯体 $[RO(Sal)_2AlEt \cdot M^+]$ を形成して触媒として働く可能性もあるため、効果を確認できた複合化触媒のそれぞれの錯体、および混合物の 1H NMR 測定により、複合化触媒として機能しているかどうか調べた。

4. 研究成果

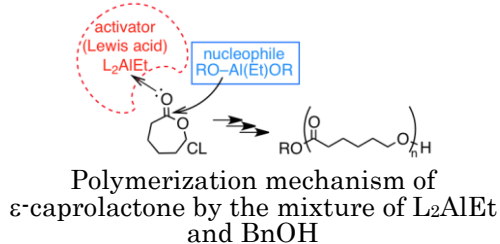
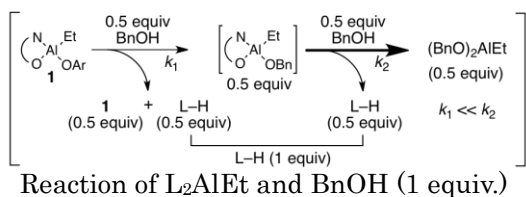
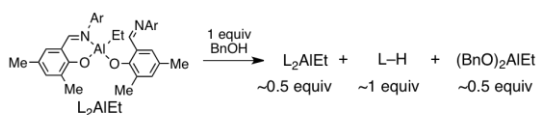
2当量のサリチルアルドイミン配位子 (L-H) とトリエチルアルミニウム (Et_3Al) から容易に調製されるアルミニウム錯体 L_2AlEt が、1当量のベンジルアルコール存在下、 ϵ -カプロラクトンに対して1%、室温10分で重合がほぼ終了する極めて優れた重合触媒となることを先に報告した。NMRにより、ふたつの配位子のうち一方は二座配位子であるのに対し、もう一方の配位子は単座配位子であることが 1H NMR の結果から推定されていたものの、詳細は不明であった。そこで錯体の単結晶を合成し、X線結晶構造解析から、結晶状態で、予想されたとおり、一方の配位子は二座配位子であるのに対し、もう一方の配位子は単座配位子であり、アルミニウムがテトラヘドラル配置をとっていることが明らかになった。



X-ray structure of L_2AlEt

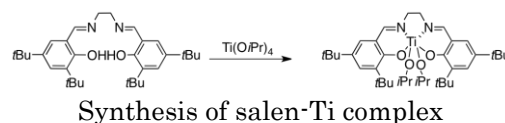
重合における触媒の真の活性種について検討した。 L_2AlEt に対して1当量のベンジルアルコールを加えると、1当量のプロトン化された配位子が新たに生成し、0.5当量の錯

体 **1** が残存していることが確認された。残りの化合物は構造確認ができないものの、化学量論比から 0.5 当量のエチルアルミニウムジベンジルオキシド錯体 ($(\text{BnO})_2\text{AlEt}$) が生成していると予想された。しかし、アルキルアルミニウムジアルコキシドは、極めて嵩高いジフェノキシド錯体 ($(\text{ArO})_2\text{AlR}$) を除けば、これまで構造が明らかにされていない。このため $(\text{BnO})_2\text{AlEt}$ が不均化し、他の化合物、すなわち、ジエチルアルミニウムベンジルオキシド (BnOAlEt_2) とアルミニウムトリベンジルオキシド ($(\text{BnO})_3\text{Al}$) の混合物が活性種となっている可能性もある。そこで重合系で生成している化合物の錯体 L_2AlEt 、配位子のプロトン化体 L-H 、 $(\text{BnO})_2\text{AlEt}$ 、その不均化体の可能性のある BnOAlEt_2 と $(\text{BnO})_3\text{Al}$ をそれぞれ、および各種組合せで ϵ -カプロラクトンに作用させ、重合反応におけるそれぞれの化合物の役割を調べた。その結果、 $(\text{BnO})_2\text{AlEt}$ が求核剤として機能し、 L_2AlEt と二種類の錯体の共同作用により複合化触媒として効率的に重合が進行していることが明らかとなった。

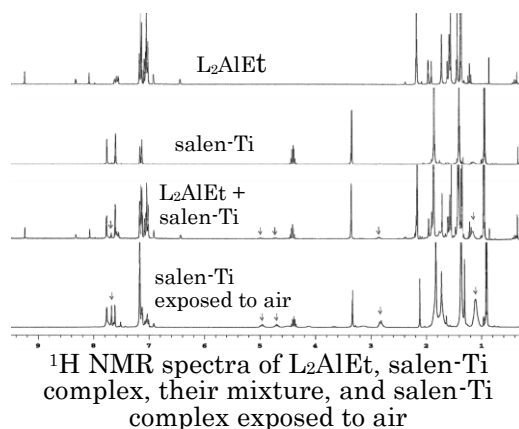


L_2AlEt をルイス酸として用い、様々な低い求核性の金属錯体を用いて複合化触媒による ϵ -カプロラクトンの重合を検討した。ルイス酸として用いた L_2AlEt だけでは重合は進行せず、また求核剤には求核剤単独ではカプロラクトンを重合しない、あるいは活性が低い求核剤を用いた。その結果、チタンテトライソプロポキシドとサレン配位子を混合することにより得られるサレン-チタン錯体 (salen-Ti) が、比較的良い重合活性を示し、重合制御できることが分かった。 salen-Ti 錯体だけでは重合は全く進行しなかった。これまでは、求核剤として構造が不明確で修飾できないエチルアルミニウムジアルコキシドを用いていたため、求核剤の反応性を変化あ

るいは調整させることができず、詳細な検討が困難であった。



次に、 L_2AlEt 錯体と salen-Ti 錯体とが反応して新たな錯体を形成し、それが重合触媒として機能した可能性もあるため。 ^1H NMR により、 L_2AlEt 、 salen-Ti 錯体、その混合物をそれぞれ測定した。それぞれ単独の錯体を測定したピークと全く同じ化学シフトにピークが確認され、用いたアルミニウム錯体とチタン錯体は反応および相互作用することなく共存することが確認された。それぞれの錯体単独では重合触媒能を有していないものの、2 種類の錯体の共同作用により重合が進行する複合化触媒であることが証明された。なお、混合した際に、 L_2AlEt にも salen-Ti 錯体にも帰属されないピーク (下矢印で表示) も検出されたが、 salen-Ti 錯体を大気に曝して新たに現れるピークと一致したことから、混合操作で混入した酸素によってチタン錯体が酸化されて生成した化合物のピークだと考えられる。



我々がサリチルイミド配位子を用いた錯体 L_2AlEt が、CL の優れた触媒となることを報告した後、国内外の研究者らが類似の配位子を用いた触媒を開発し CL の重合を報告している。しかし錯体とアルコールとを混合して生成する触媒活性種についての報告はなく、また複合化触媒として機能しているといった報告もない。

求核剤として構造明確な salen-Ti 錯体を用いた重合にも成功したことから、 salen 配位子の電子効果、すなわち電子供与性置換基による重合活性の向上、あるいは電子吸引基による重合活性の低下などを調べることに、重合反応のさらに詳細な機構が明らかになることが期待される。

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 4 件)

- ① N. Nomura, A. Akita, R. Ishii, M. Mizuno, Random Copolymerization of ϵ -Caprolactone with Lactide Using a Homosalen-Al Complex, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 2010, 132 巻, pp1750-1751.
- ② A. Akita, R. Ishii, N. Nomura, Ideal Copolymerization of Lactide with ϵ -Caprolactone, 査読無, 2010, 高分子, 59, p773.
- ③ N. Nomura, J. Hasegawa, R. Ishii, Synthesis of Stereocomplex Poly(lactic acid) from Racemic lactide Using Polymer-Supported Al Catalysts, 高分子, 査読無, 2010, 59, p902.
- ④ N. Nomura, J. Hasegawa, R. Ishii, A Direct Function Relationship between Isotacticity and Melting Temperature of Multiblock Stereocopolymer Poly(*rac*-lactide), Macromolecules, 査読有, 2009, 42 巻, pp4907-4909.

[学会発表] (計 16 件)

- ① Nobuyoshi Nomura, Selective Polymerization of 1:1:1 Mixture of D-, L-, *meso*-Lactides for Synthesis of Semicrystalline Poly(lactic acid), The 1st Nagoya Symposium on Green Synthesis & Catalysis (March 13, 2012. Nagoya)
- ② 高橋 誠、野村信嘉、岸田央範、長谷川剛史、SCHRODERE, Joseph, NATAL, Manuel, L-, D-, *meso*-ラクチド混合物からの結晶性ポリ乳酸合成 ラセミ乳酸を利用した結晶性ポリ乳酸、第 60 回高分子討論会 (2011 年 9 月、岡山)
- ③ 長谷川達也、野村信嘉、石井亮平、Salen-アルミニウム触媒を用いたラクトン類の重合～配位子の置換基効果～、第 60 回高分子討論会 (2011 年 9 月、岡山)
- ④ 長谷川 潤、野村信嘉、岸田央範、固定化配位子樹脂の架橋剤の割合がラセミラクチドの立体選択性に与える影響、第 59 回高分子討論会 (2010 年 9 月、大阪)
- ⑤ 長谷川達也、野村信嘉、ホモサレン-アルミニウム錯体結晶の大気安定性とラクチド重合への応用、第 59 回高分子討論会 (2010 年 9 月、大阪)
- ⑥ 秋田 梓、石井亮平、野村信嘉、ラクチドと ϵ -カプロラクトンのリビング的理想共重合触媒の開発、第 59 回高分子学会年次大会 (2010 年 5 月、横浜)

- ⑦ 丸谷朋弘、山川大輔、大石理貴、野村信嘉、(salicylaldehyde)₂AlEt 錯体と BnOH を用いた ϵ -カプロラクトンの複合系触媒による重合機構、第 59 回高分子学会年次大会 (2010 年 5 月、横浜)
- ⑧ 長谷川 潤、岸田央範、野村信嘉、懸濁重合による固定化ホモサレン配位子の合成とラセミラクチドの立体選択的重合への応用、第 59 回高分子学会年次大会 (2010 年 5 月、横浜)
- ⑨ N. Nomura, A. Akita, R. Ishii, and M. Mizuno. Ring-opening homo- and copolymerizations of racemic lactide and/or ϵ -caprolactone using homosalen-Al complexes. Pacificchem 2010 (Dec. 18th, 2010. Honolulu)
- ⑩ 秋田 梓、野村信嘉、石井亮平、水野光記、ホモサレン-アルミニウム触媒によるラクチドとカプロラクトンとの効率的な高ランダム性共重合体の合成、第 58 回高分子学会年次大会 (2009 年 5 月、神戸)
- ⑪ 長谷川 潤、野村信嘉、石井亮平、ポリ(ラセミラクチド)のイソタクチック選択性と融点との相関、第 58 回高分子学会年次大会 (2009 年 5 月、横浜、神戸)
- ⑫ 長谷川 潤、岸田央範、野村信嘉、固定化ホモサレン-アルミニウム触媒を用いたラセミラクチドの立体選択的重合反応、第 58 回高分子学会年次大会 (2009 年 5 月、神戸)
- ⑬ 秋田 梓、野村信嘉、石井亮平、水野光記、ホモサレン-アルミニウム触媒を用いたラクチドとカプロラクトンの制御された理想共重合、第 58 回高分子討論会 (2009 年 9 月、熊本)
- ⑭ 長谷川 潤、野村信嘉、石井亮平、ポリ(ラセミラクチド)の立体選択性と融点の直線関係、第 58 回高分子討論会 (2009 年 9 月、熊本)
- ⑮ 長谷川 潤、岸田央範、野村信嘉、ホモサレン-アルミニウム触媒の固定化とラセミラクチドの立体選択的重合反応、第 58 回高分子討論会 (2009 年 9 月、熊本)
- ⑯ 野村信嘉、 ϵ -カプロラクトンとラクチドとの共重合反応 ～触媒によるモノマーの反応性制御と材料設計～ 第 3 回次世代ポリエステル材料設計研究会(科学技術交流財団ポリエステル研究会)、(2009 年 10 月、名古屋)

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ① 名称：半結晶性ポリラクチドの製造方法
発明者：岸田央範、長谷川剛史、野村信嘉、高橋誠、ジョセフ シュローダー、マニユエル ナタル

権利者：日立造船、東北電力、名古屋大学、
ネイチャーワークス
種類：特許
番号：特願 2011-198712
出願年月日：2011年9月12日
国内外の別：国内

② 名称：ポリ乳酸の製造方法
発明者：岸田央範、長谷川剛史、宮口賢司、
守谷武彦、野村信嘉、小川亮平、
権利者：日立造船、東北電力、名古屋大学
種類：特許
番号：PCT/JP2011/063811(WO)
出願年月日：2011年6月16日
国内外の別：国外

③ 名称：ポリ乳酸の製造方法
発明者：岸田央範、長谷川剛史、宮口賢司、
守谷武彦、野村信嘉、小川亮平
権利者：日立造船、東北電力、名古屋大学
種類：特許
番号：特願 2010-137992
出願年月日：2010年6月17日
国内外の別：国内

④ 名称：高分子配位子、アルミニウム錯体及
びポリラクチドの製造方法
発明者：野村信嘉、長谷川潤、岸田央範
権利者：名古屋大学、日立造船
種類：特許
番号：特願 2009-113273
出願年月日：2009年5月8日
国内外の別：国内

[その他]
ホームページ等
<http://www.agr.nagoya-u.ac.jp/~kobunshi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 信嘉 (NOMURA NOBUYOSHI)
名古屋大学・大学院生命農学研究科・准教授
研究者番号：70291408