

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：22604

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20540

研究課題名（和文）可逆的な結合を利用した新規不斉テンプレート重合法の開発

研究課題名（英文）Development of asymmetric templated polymerization systems using reversible bonds

研究代表者

下山 大輔（Shimoyama, Daisuke）

東京都立大学・理学研究科・助教

研究者番号：00965866

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：高分子触媒から高分子を生成する不斉重合法を開発するためには、高い立体規則性をもち、側鎖に反応部位を導入可能な基盤となる官能基化ポリマーの精密合成が求められる。本助成期間では、post-modificationにより新規官能基化ポリオレフィンの精密合成に成功した。まずハーフチタノセン触媒によりオレフィン系ポリマーを合成し、その定量的な官能基変換反応により、ハロゲン含有ポリマーを合成した。さらなるカップリング反応による官能基変換によりポリマーの熱物性、機械的特性を調整できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果では、ハーフチタノセン触媒により精密合成した新規官能基化ポリオレフィンが、post-modificationにより様々な官能基化ポリマーに変換可能であることを示した。またポリマーの物理物性（熱物性、機械的特性等）は、変換された官能基に依存することが分かった。このポリマーの合成手法は様々な共重合体に応用が可能で汎用性が高いため、新規オレフィン系ポリマーの合成を可能とし、さらに自在に物理物性を調整できる技術となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Construction of asymmetric templated polymerization systems requires the precise synthesis of helical polymers containing functional groups in the side chain. In this study, we developed the precise synthesis of new functionalized polyolefins through the post-modification. Olefin polymerizations of functional monomers using half-titanocene catalysts have been demonstrated, and the exclusive polymer modification (halogenation and cross-coupling reaction) of resultant polymers was able to tune the thermal and mechanical properties.

研究分野：高分子化学

キーワード：精密合成 官能基変換 チタン触媒 高分子機能材料 オレフィン重合

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子触媒から高分子を生成する不斉重合法を開発するためには、高い立体規則性をもち、側鎖に反応部位を導入可能な基盤となる官能基化ポリマーの精密合成が求められる。配位重合は高い立体規則性を示す一方で、様々な官能基を導入可能なハロゲン含有ポリマーの合成例は極めて限られている。限られた報告例の中でも、ハロゲンを有するモノマーが電子不足なため重合活性が低いことや、重合後官能基変換による合成は厳しい条件を用いるため大幅に分子量が低下してしまうことが問題であった。高い立体規則性をもちハロゲン含有オレフィン系ポリマーを高い収率で精密合成できれば、分子設計の自由度は向上し、多くの新規官能基化ポリマーの合成が可能になることが期待される。

2. 研究の目的

本研究課題は、非架橋型ハーフチタノセン錯体触媒を用いた配位重合によるオレフィン系ポリマーの精密合成およびそれに続く温和な条件による重合後官能基変換(post-modification)を利用することで、基盤となる高い立体規則性をもちた新規官能基化ポリマーの合成を目的としている。またエチレン共重合体の重合後官能基変換についても同時に取り組んだ。

3. 研究の方法

我々の研究室が開発した非架橋型ハーフチタノセン錯体触媒は、容易かつ高収率で合成が可能であり、高い触媒活性および高い共重合性能をもつ。また立体規則性の高いポリマーを高収率で与えることを報告している。本研究課題では、上記の目的を達成するために、ハーフチタノセン錯体触媒によりケイ素を有する立体規則性ポリマーを合成し、温和な条件における post-modification を行うことでハロゲン含有ポリマーの精密合成ができると考えた。このハロゲン含有ポリマーは、鈴木カップリング等の定量的なクロスカップリング反応によりさらなる官能基変換が可能となる。また側鎖の官能基変換によりポリマーの物性の調整可能であるか確認するために、熱物性および機械的特性を調査した。

4. 研究成果

(1)チタン触媒によるケイ素を有するポリマーの合成および重合後官能基変換

まず、MAO 助触媒存在下、非架橋型ハーフチタノセン錯体触媒を用いてケイ素を有するモノマーの単独重合を行ったところ (activity が 6,000 を超える) 高い触媒活性かつ (分子量が 100,000 を超える) 高分子量体を与えた。さらに得られたポリマーは高い立体規則性をもち、さらに嵩高い官能基を側鎖にもつことから、300 度を超える高い融点(T_m)を示すことがわかった。またスチレンおよびエチレンとの共重合体の合成も試みたところ、単峰性をもつ高分子量体を与えた。ハーフチタノセン錯体触媒の特徴として高いモノマー含有量のポリマーを与えることが知られており、本研究においても同様に高い含有量(>50 mol%)をもつポリマーの合成に成功した。得られた立体規則性ポリマーに対して、温和な条件による官能基変換反応 (post-modification) を行い、反応前後で NMR スペクトル測定を行ったところ、ケイ素に由来するシグナルが完全に消失し、新たにハロゲンに置換された際に特徴的なシグナルを観測した。また元素分析により得られたポリマーの純度が確認でき、定量的な反応が進行していることが明らかとなった。さらに反応前後でゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定を行ったところ、大幅な分子量の減少がなく分子量分布も変化しないことから、本重合後官能基変換は分解や架橋反応等の副反応が起こらず、定量的な官能基化手法であることがわかった。さらに本手法はスチレンおよびエチレンとの共重合体にも有効であり、ハロゲンを有する共重合体の合成にも成功した。また示差走査熱量測定 (DSC) を行ったところ、それぞれの共重合体において、モノマー含有量に対してガラス転移温度が直線的な相関関係を示した。さらにそのガラス転移温度は官能基によって (立体効果や双極子相互作用により)調節できることも明らかとなった。

(2)ハロゲン含有ポリマーのさらなる官能基変換及びそのポリマー物性

上記で得られたポリマーは、ハロゲンを有するためパラジウム触媒を利用したクロスカップリング反応によるさらなる定量的官能基変換が可能である。代表的な鈴木カップリング反応、ヘック反応及び菌頭カップリング反応を高温にならない温和な条件で行ったところ、高収率かつ高変換率で、側鎖に様々な置換基を導入可能であることがわかった。これらの官能基化ポリマーは NMR、GPC 及び DSC 測定により同定した。芳香族官能基を導入したポリマーは、ガラス転移温度が高くなった。例えばモノマー含有量 20 mol% のハロゲン含有ポリマー (ガラス転移温度 $T_g = 15^\circ\text{C}$) にピレンを定量的に導入すると T_g は 100°C 近くまで高くなった。これは我々の研

研究室が報告している(直接重合によって合成した)芳香族官能基を有するエチレン共重合体の結果と一致しており、側鎖の芳香族の π - π スタッキングに起因するものであると考える。また得られたポリマーの機械的特性を調べるために、引張試験や疲労試験を行ったところ、ケイ素を有するエチレン共重合体は優れたエラストマーの性質を示した。興味深いことにモノマーの含有量に応じて、伸びが変化するが引張強度の変化が少ないことがわかった。さらに官能基変換(ハロゲン化やカップリング反応)によりそれらの機械的特性が大きく変わることも確認した。

本研究成果では、配位重合及び重合後官能基変換によりハロゲンを有する立体規則性ポリマーおよび共重合体の合成に成功した。エチレン共重合体は自己修復性についても一部確認できたため、様々な官能基の導入を試みて、新規自己修復材料への展開を今後実施していく。さらに立体規則性ポリマーは側鎖に反応部位を導入可能であり、最終的な目的である鋳型合成法に今後展開していく予定である。

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 Guo Lijuan, Makino Ryoji, Shimoyama Daisuke, Kadota Joji, Hirano Hiroshi, Nomura Kotohiro	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis of Ethylene/Isoprene Copolymers Containing Cyclopentane/Cyclohexane Units as Unique Elastomers by Half-Titanocene Catalysts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 899 ~ 914
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.2c02399	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7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 千野浩輝, 下山大輔, 野村琴広
2. 発表標題 ポリフルオレンビニレンを側鎖に有する櫛型ポリマーの精密合成
3. 学会等名 第69回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jiang Youshu, 下山大輔, 野村琴広
2. 発表標題 ハーフチタノセン触媒を用いたシリルスチレンのシンジオ特異的重合
3. 学会等名 第69回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小島輝竜, 下山大輔, 野村琴広
2. 発表標題 ハーフチタノセン触媒によるエチレンと -メチルスチレンとの共重合
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 黄 天天, 下山大輔, 野村琴広
2. 発表標題 新規フェノキシ配位ハーフチタノセン触媒によるエチレンとスチレンとの共重合
3. 学会等名 第53回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroki Chino, Daisuke Shimoyama, Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Synthesis of conjugated bottlebrush polymers containing all trans-poly(fluorene-2,7-vinylene) side chains
3. 学会等名 The International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2023 (C&FC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Youshu Jiang, Daisuke Shimoyama, Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Syndiospecific polymerization of trialkylsilylstyrene and the ethylene copolymerization by half-titanocene catalysts
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2023 (AP02023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jiahao Gao, Daisuke Shimoyama, Kotohiro Nomura
2. 発表標題 Synthesis of new phenoxide-modified half-titanocenes for olefin polymerization
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2023 (AP02023) (国際学会)
4. 発表年 2023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
--	---------------------------	-----------------------	----

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