

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870213

研究課題名(和文)協働作用を利用した新規重合触媒の開発

研究課題名(英文)Development of New Cooperative Catalysts for Polymerization

研究代表者

中野 幸司(Nakano, Koji)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70345099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：協働作用を利用した高性能重合触媒の開発を目指し、エポキシドと二酸化炭素との共重合の触媒として用いる複核金属錯体を設計した。剛直なベンゼン環をリンカーとする新規コバルト- salen複核錯体では、錯体の導入位置が触媒活性に大きく影響し、オルト位に錯体二つを導入した場合に最も高い活性を示すことを明らかにした。また、導入するsalen配位子の絶対配置の組み合わせも触媒活性に影響することを明らかにした。最適化した触媒は、先行研究のアルキレン鎖で連結したコバルト- salen二核錯体よりも高い活性を示した。

研究成果の概要(英文)：New multinuclear metal complexes were developed for the copolymerization of epoxides with carbon dioxide. Some multinuclear cobalt-salen complexes with a benzene ring as a linker were synthesized. The substitution position was found to have a great impact on catalytic activity, and the ortho-substituted dinuclear cobalt-salen complex demonstrated highest activity. The combination of absolute configuration of salen ligands were also found to affect catalytic activity. The optimized complex exhibited higher catalytic activity than the previously reported cobalt-salen complex with an alkylene linker.

研究分野：有機化学・高分子化学

キーワード：重合触媒 開環重合 エポキシド 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

金属錯体触媒は高分子合成の分野で大きな役割を果たしており、さまざまな高分子材料を提供してきた。金属錯体触媒の特長は、分子レベルでの緻密な構造・機能の制御が可能なことであるが、触媒性能向上や機能性高分子開発のブレイクスルーには、新たな触媒設計コンセプトが必要である。従来の触媒設計では、反応性の制御やモノマーの選択・活性化といった重合進行の各過程を一つの中心金属上でおこなうことを前提にしてきた。しかし、中心金属一つでの制御には限界がある。そこで、ポリマー成長に必要な過程すべてを一つの中心金属に任せるのではなく、その一部を別の機能部位に担わせ、それらの協働作用を利用するというコンセプトに基づいた触媒もいくつか開発されている。機能部位として金属錯体を利用した複核金属錯体を用いた先行研究として、小坂田らによって報告された、ニッケル-ジルコニウムヘテロ二核錯体を用いた高分岐ポリエチレンの合成が挙げられる (*Chem. Commun.* **2006**, 3815.)。また、Marks らは、二核ニッケル錯体を用いることで、エチレンと極性モノマーとの共重合に成功している (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5902)。

研究代表者もこれまでに、エポキシドと二酸化炭素との交互共重合において、二核コバルト-サレン錯体 **1** を開発し、単核錯体よりも高い触媒活性を実現している。これは、一方のコバルト中心がエポキシドを活性化し、もう一方のコバルト中心上の重合末端が活性化されたエポキシドを求核攻撃するという二つのコバルト中心間での協働作用の効果と考えられる。このような背景に基づき、協働作用を利用した新たな触媒設計によって、高性能重合触媒の開発が可能と考え、本研究を着想するに至った。

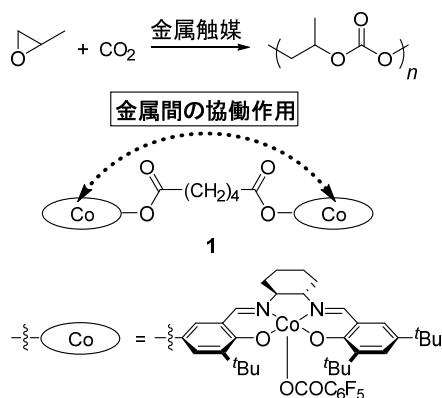


図1. 二核コバルト-サレン錯体を用いたエポキシドと二酸化炭素との共重合

2. 研究の目的

本研究では、「重合進行の核となる金属錯体」と「重合進行を補助する機能部位」とを

同一分子内に連結し、金属錯体と機能部位との協働作用を利用した高効率重合触媒を開発することを目的とする。本研究期間内では、主に機能部位として金属錯体を用いて、重合としてはエポキシドと二酸化炭素との共重合を取り上げる。上記の通り、二核コバルト錯体 **1** を用いた場合に協働作用で重合が進行していれば、コバルト錯体間の空間的な配置や、同一分子内に連結する金属錯体の数が触媒性能に影響すると予想される。そこで、それらの因子が及ぼす影響を明らかにし、協働作用を利用した高性能重合触媒の開発に資する知見を得る。

3. 研究の方法

本研究では、エポキシドと二酸化炭素との交互共重合において、複核錯体のリンカー構造や導入する金属錯体の数が触媒性能に及ぼす影響を明らかにする。先行研究では、リンカー構造として、柔軟なアルキレン基を用いている。一方、エポキシド開環の遷移状態に近い位置に二つの錯体を固定できれば、触媒の更なる高活性化が期待できる。そこで、そのような効果が期待できるリンカーとして、アルキレン基よりも剛直なフェニレン基を選定し、各種複核錯体の合成、並びに触媒性能の評価をおこなった。その結果を研究成果として報告する。

4. 研究成果

まず、ベンゼン環のオルト位にエステル基を介してコバルト-サレン錯体二つを導入した二核錯体 **2** を設計した。その合成スキームを図2に示す。フタル酸と水酸基を導入したラセミ体のサレン配位子との脱水縮合により、エステル結合を介してサレン配位子二つを導入した化合物を得た。次に、酢酸コバルトと反応させてコバルト中心を導入した後、空気下でペンタフルオロ安息香酸を作用させ、目的の二核錯体 **2** を得た。コバルト-サレン錯体の導入位置が及ぼす影響を明らかにするため、同様の手法で、ベンゼン環のメタ位にコバルト-サレン錯体二つを導入した二核錯体 **3** を設計、合成した。さらに、コバルト中心の数が及ぼす影響を明らかにするために、ベンゼン環の1,3,5位にコバルト-サレン錯体三つを導入した三核錯体 **4** を設計、合成した。

合成した各錯体を用いて、プロピレンオキシドと二酸化炭素との共重合をおこなった。いずれの触媒を用いた場合も、エポキシドと二酸化炭素が交互に反応して得られるカルボナート結合と、二酸化炭素が挿入せずにエポキシドが連続して挿入することで生成するエーテル結合が共存する共重合体が生成した(図3)。エーテル結合の割合は、アルキレン基で連結した錯体 **1** を用いた場合よりも大きく、フェニレン基で連結することで単独

重合性が向上することが分かった。また、いずれの錯体を用いた場合も、触媒活性は単核錯体よりも向上した〔触媒活性は、触媒回転頻度 TOF (単位時間、単位物質質量のコバルト中心当り、共重合体中に取り込まれたプロピレンオキシドの物質質量) で評価〕。各錯体の触媒活性を比較したところ、オルト位にコバルト- salen 錯体を導入した錯体 2 は、メタ位に二つ導入した錯体 3 に比べて 10 倍程度高い活性を示した。メタ置換型の錯体の活性が低い理由としては、コバルト中心間の距離が長いこと分子内でのコバルト間の協働作用が働きにくいことが考えられる。また、錯体 3 と錯体 4 とを比較すると、コバルト中心の数が多い錯体 4 の方がわずかに高い活性を示したが、元々の触媒活性が低いため、本系では中心金属の数が及ぼす効果は正確には結論できないと考えている。

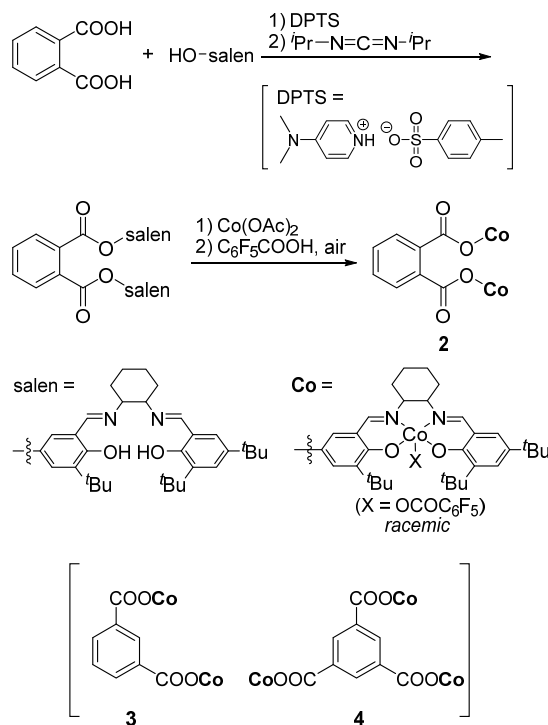


図2. 新規コバルト- salen 複核錯体の合成

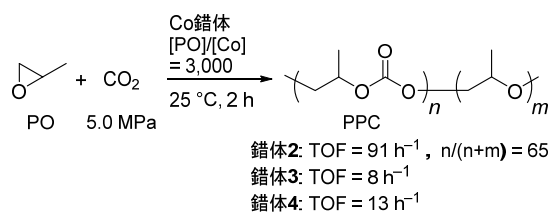


図3. 新規コバルト- salen 複核錯体を用いたプロピレンオキシドと二酸化炭素との共重合

次に、最も高い触媒活性を示した錯体 2 に関して、導入する salen 配位子の絶対配置の

組み合わせが及ぼす影響について検討した。上記で用いた錯体は、ラセミ体の salen 配位子を用いて合成しているため、同じ絶対配置の salen 配位子二つが導入された RRRR-2 と SSSS-2、および反対の絶対配置の salen 配位子が導入された RRSS-2 のジアステレオ混合物である (図 4)。先行研究の錯体 1 では、反対の絶対配置の salen 配位子が導入された錯体 RRSS-1 が高い活性を示すことが分かっている。そこで、各ジアステレオマーを合成し、その触媒活性の比較をおこなった。その結果、先行研究と同様に、RRRR-2 と SSSS-2 に比べて、異なる絶対配置のコバルト- salen 錯体一つずつを導入した RRSS-2 が高い触媒活性を示すことが分かった。また、RRSS-2 と先行研究の錯体 RRSS-1 とを比較した結果、触媒濃度が低下するに従って両者の触媒活性の差が大きくなり、RRSS-2 の方がより高い活性を示すことが分かった。

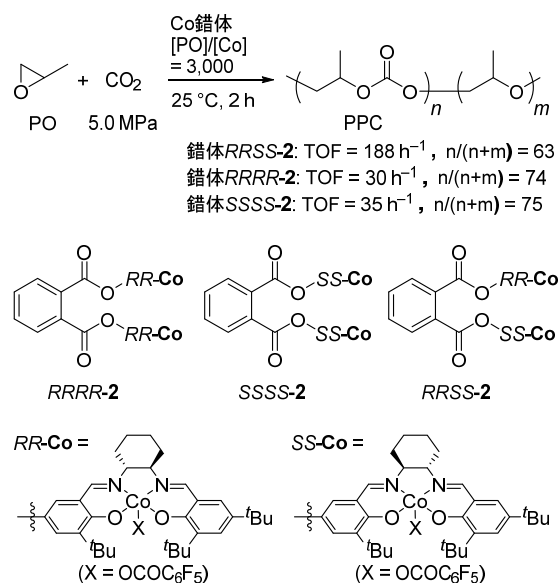


図4. salen 配位子の絶対配置の組み合わせの影響

また、今回開発した錯体 2 は、プロピレンオキシドのみならず、他のエポキシドと二酸化炭素との共重合にも適用可能であることも分かっている。

以上の成果は、学会発表 7 件として発表し、現在論文として投稿する準備を進めている。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 7 件)

Yo Hiranoi · Koji Nakano, 「Effect of Combination of Absolute Configuration in Multinuclear Cobalt Salen Complexes for Copolymerization of epoxides with CO₂」, The 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX) 2016年7月14日(予定),

京都テルサ（京都市・京都府）

平野井 陽・中野 幸司, 「複核金属錯体をもちいたエポキシドと二酸化炭素との交互共重合：立体配置の与える効果」, 平成 28 年度繊維学会年次大会, 2016 年 6 月 8 日(予定), タワーホール船堀（江東区・東京都）

平野井 陽・中野 幸司, 「フェニレン基で連結された多核コバルト-サレン錯体を触媒とするエポキシドと二酸化炭素との共重合」, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年 5 月 25 日, 神戸国際会議場・展示場（神戸市・兵庫県）

Yo Hiranoi・Koji Nakano, 「Copolymerization of Epoxides with CO₂ by Multinuclear Cobalt Complexes」, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015 年 12 月 16 日, Hawaii Convention Center（ホノルル・ハワイ州・米国）

Koji Nakano, 「Aliphatic Polycarbonates from Epoxides and Carbon Dioxide: Synthesis, Properties, and Their Application」(招待講演), 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Application for Nitrides and Nanomaterials/8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2015/IC-PLANTS2015), 2015 年 3 月 30 日, 名古屋大学東山キャンパス（名古屋市・愛知県）

Koji Nakano, 「Synthesis and Properties of Aliphatic Polycarbonates from epoxides and CO₂」(招待講演), The International Conference on Materials Science and Technology (MSAT-8), 2014 年 12 月 15 日, Swissotel Le Concorde（バンコク・タイ王国）

中野 幸司, 「サステイナブル高分子の合成に向けた重合触媒の開発」(招待講演), 第 62 回高分子討論会, 2013 年 9 月 11 日, 金沢大学角間キャンパス（金沢市・石川県）

〔その他〕

<http://web.tuat.ac.jp/~nakano/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 幸司 (NAKANO, Koji)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70345099