

平成 28 年 7 月 11 日

高い立体特異性をもつ極性ポリオレフィンの合成に成功 —新しい高分子素材への展開に期待—

概要

ポリオレフィンとは、プラスチック製品や包装材料などに利用されており、私たちの生活に不可欠な高分子材料である。近年、ポリオレフィンに接着性、相溶性ならびに着色性等の物性発現が期待される極性官能基を導入した極性ポリオレフィンの合成が注目を集めている。一般的な極性ポリオレフィンの合成法として、ラジカル重合やアニオン重合が挙げられるが、これらの重合法ではポリオレフィンの融点や結晶性に関連する諸物性である立体特異性の制御は極めて困難であり、これまでに報告例は皆無であった。

今回、国立大学法人埼玉大学[学長 山口宏樹]大学院理工学研究科 中田憲男助教、石井昭彦教授らのグループは、独自に開発した配位子を有するジルコニウム錯体を活用することで、これまでの重合法では未踏であった極性モノマーの立体特異的重合反応に初めて成功し、対応するイソタクチックポリマーの生成を達成した。さらに、合成した極性ポリオレフィンの官能基変換反応から、新たな極性官能基が導入されたポリオレフィンの生成を見出した。

本成果は、2016 年 5 月 31 日に、Wiley-VCH 社が刊行している Macromolecular Rapid Communications 誌のオンライン速報版として公開され、2016 年 12 号(2016 年 6 月 16 日発行)にその研究内容が Back Cover で紹介された。

1. 研究の背景

ポリオレフィンとは、プラスチック製品や包装材料などに利用されており、私たちの生活に不可欠な高分子材料である。従来のポリオレフィンはその立体構造を制御することで、融点や結晶性などの諸物性が向上するが、ポリオレフィン自体の接着性、相溶性ならびに着色性等が乏しいため、その応用展開に限界が生じている。その欠点を改善する方法として、ポリオレフィン内に極性官能基を導入することが挙げられ、近年、極性官能基を有するモノマー(極性モノマー)の直接的な単独および共重合反応の開発が注目を集めている。一般的な極性モノマーの重合法として、ラジカル重合やアニオン重合が挙げられるが、これらの重合法では温和な条件下における立体特異性の制御は極めて困難である。一方、立体特異性の発現が期待できる配位重合では、極性モノマーによる活性中心への被毒のため重合反応の進行は非常に困難である。ごく最近、酸素親和性の低い 10 族遷移金属錯体を用いたエチレンと極性モノマーとの共重合反応や 4 族遷移金属錯体を用いたエチレンとアルミニウムやケイ素置換基で保護した極性モノマーとの共重合反応が報告されている。しかしながら、これらの触媒システムでは立体特異性の高度な制御には至っておらず、また極性モノマーの立体特異的な単独重合反応も達成されていなかった。

一方、著者らは酸素および硫黄原子をドナーとし、*trans*-シクロオクタン環を配位子内に組み込んだ四座配位子(1)(以下、[OSSO]型配位子と呼ぶ)を独自に設計・開発し、一連の遷移金属錯体の合成研究に着手している。特に、配位子 1 を導入したジルコニウム錯体 2 やハフニウム錯体 3 は様々な α -オレフィンの重合反応において、高い重合活性と完璧なイソ特異性で対応するポリオレフィンを与える有用な非メタロセン系触媒であることを報告している(図 1)。

今回、触媒前駆体としてジルコニウム錯体 2b と極性モノマーとして [^- アルケノールのヒドロキシ基をケイ素置換基で保護したモノマーを組み合わせることで、これまでの重合法では未踏であった極性モノマーの立体特異的重合反応に初めて成功し、対応するイソタクチックポリマーの生成を見出した。また、生成した極性ポリマーの脱シリル化反応ならびにアセチル化反応から、新規なイソタクチック極性ポリマーへの誘導化を明らかにした。

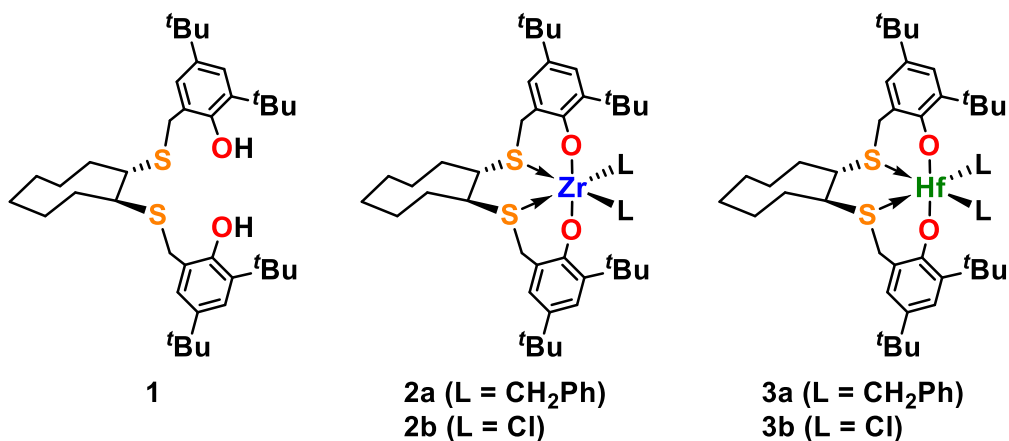


図 1. [OSSO]型配位子 **1** を有するジルコニウム錯体 **2** およびハフニウム錯体 **3**

2. 研究内容と成果

トリイソプロピルシリル基で保護した 5-ヘキセン-1-オール **4a** の重合反応をジルコニウム錯体 **2b** と助触媒として 250 当量の乾燥メチルアルミノキサン(dMAO)を用いた触媒系で行ったところ、高粘性ポリマーの生成を確認した(図 2)。このときの重合活性は $7.3 \text{ g mmol}(\mathbf{2b})^{-1} \text{ h}^{-1}$ であり、低い値であった。サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)による分子量測定から、得られたポリマーの重量平均分子量 M_w が $27,000 \text{ g mol}^{-1}$ 、分子量分布が 2.0 であることがわかった。次に、炭素鎖が長い 10-ウンデセン-1-オキシトリイソプロピルシラン **4b** の重合反応を同触媒系で検討したところ、対応する高粘性ポリマー($M_w = 23,300 \text{ g mol}^{-1}$)が生成した。この反応における重合活性は $81 \text{ g mmol}(\mathbf{2b})^{-1} \text{ h}^{-1}$ を示し、先述の **4a** の場合よりも約 10 倍程度高い値であった。この違いは、成長反応においてポリマー鎖内のシリル基同士の立体反発が小さくなることで極性モノマーの挿入が起こりやすくなったためである。

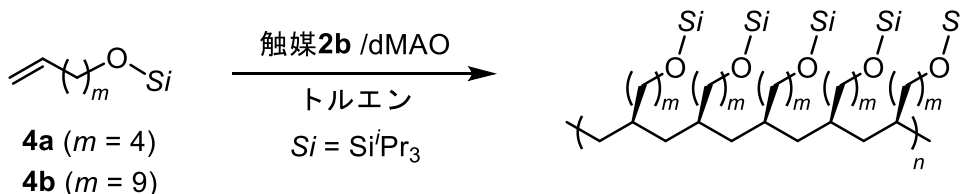


図 2. ジルコニウム錯体 **2b** を用いて初めて達成された極性モノマー**4** のイソ特異的重合反応

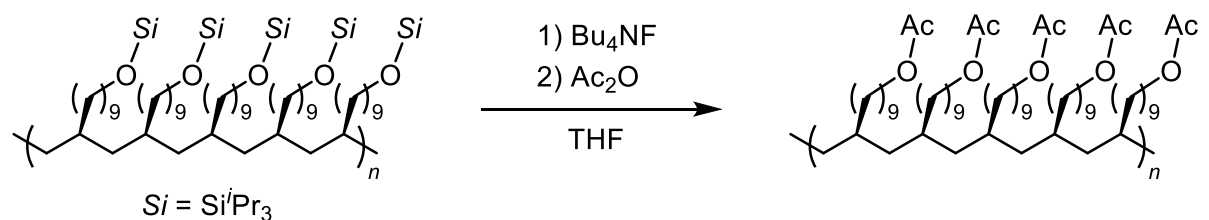
生成した極性ポリマーの立体特異性を決定するため、¹³C NMR 測定を行った。**4a** から得られたポリマーの ¹³C NMR では 8 本のシャープなシグナルが観測され、[*mmmm*]以外のペンタアド構造は全く確認されなかったため、イソ特異性を 95%以上と見積もった。また、**4b** から得られたポリマーの ¹³C NMR においても、13 本のシャープなシグナルが確認され、この場合においても 95%以上のイソタクチック構造であった。これらの結果は、配位重合による極性モノマーのイソ特異的な重合反応として初めての例である。

得られた極性ポリマー内のシロキシ基は、容易な官能基変換反応により新規な極性ポリマーを与える。すなわち、ポリ(10-ウンデセン-1-オキシトリイソプロピルシラン)(数平均分子量: $21,400 \text{ g mol}^{-1}$) にテトラブチルアンモニウムフッ化物を THF 中で作用させ脱シリル化を行い、次いで無水酢酸によるアセチル化を行ったところ、ポリマー側鎖の末端にアセチル基を含有する極性ポリマー(数平均分子量: $14,000 \text{ g mol}^{-1}$)が定量的に生成した(図 3)。

3. 今後の期待

今回合成に成功したイソタクチック構造をもつ極性ポリオレフィンとは新規なポリマー群であり、今後それらの諸物性を解明することで新たな機能性高分子材料としての可能性が生まれることを意味する。また、得られたシロキシ置換ポリオレフィンの容易な官能基変換反応から様々な極性官能基の導入も可能であり、たとえば、耐水性、耐油性、耐熱性に特化したフッ素含有置換基を導入したポリオレフィンの創製が期待できる。

それゆえ、本成果は基礎的な高分子化学における学術面への波及効果だけでなく、新規高分子を開拓する産業界にも大きな影響を及ぼすものである。



数平均分子量 M_n : 21,400 g mol⁻¹
 分子量分布: 2.4
 イソ特異性の割合: > 95%

数平均分子量 M_n : 14,000 g mol⁻¹
 分子量分布: 1.8
 イソ特異性の割合: > 95%

図 3. 合成した極性ポリオレフィンの脱シリル化反応ならびにアセチル化反応

4. 原論文情報

参考文献

“Highly Isospecific Polymerization of Silyl-Protected ω -Alkenols Using an [OSSO]-Type Bis(phenolato) Dichloro Zirconium(IV) Precatalyst” Yusuke Saito, Norio Nakata, Akihiko Ishii, *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, 37, 969–974, DOI: 10.1002/marc.201600123

5. 用語解説

イソタクチック:

プロピレンなどの α -オレフィンの重合において、重合によって形成された三級炭素の絶対配置が全て同じ配置をもつ構造の選択性。

配位子:

金属に配位できる化合物のことで、孤立電子対を持つ基を有しており、この基が金属と配位結合して錯体を形成する。

非メタロセン系触媒:

シクロペンタジエニルアニオンが 2 つ配位した重合触媒とは対照的な重合触媒のことで、これらの配位子を全く有せず、別のドナー配位子をもつ重合触媒のこと。ポストメタロセンともいう。

メチルアルミノキサン:

トリメチルアルミニウムと水との反応から得られるオレフィン重合用の助触媒。

数平均分子量:

各分子の分子量を全部足し合わせ、その分子数で割った平均分子量。

重量平均分子量:

各分子の分子量に各分子の重量を掛け合わせた上で全て足し合わせ、その全重量で割った平均分子量。

※ 問い合わせ先

埼玉大学大学院理工学研究科 物質科学部門

助教 中田憲男

TEL 048-858-3392

e-mail:nakata@chem.saitama-u.ac.jp