

ランタノイド錯体を重合触媒に用いた新規高分子材料の合成

Synthesis of Novel Macromolecular Materials by Using Lanthanoid Complexes as Catalyst

代表研究者 東京理科大学工学部工業化学科助手 杉本 裕
Assistant, Department of Industrial Chemistry, Faculty of
Engineering, Science University of Tokyo
Hiroshi SUGIMOTO

We have recently discovered that $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ brings about the polymerization of diethylketene (Et_2CCO) via a La enolate as the growing species to afford a polyester. Taking into account this finding, in the present study, by using as initiator a La enolate obtained by the reaction of $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ and ketene, we succeeded in the polymerization of MMA which cannot be achieved with $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ alone as initiator. For example, the reaction mixture of $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ with 10 equiv of Et_2CCO in THF for 4 min brought about the polymerization of MMA (200 eq) at room temperature to give a polymer in 69 % in 24 h ($M_n = 15,000$). Under similar conditions, the polymerization of MMA (100 eq) with the $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ - diphenylketene system (1 : 10) gave a polymer with MMA and diphenylketene units as revealed by GPC with UV detection in 17 % ($M_n = 12,000$).

【研究目的】

重合反応の制御は、高性能・高機能高分子材料の分子設計の基本であり、基礎的にも応用の面でも重要な課題である。代表研究者らは、これまでに、アルミニウムポルフィリン錯体が極性ビニルモノマーの付加重合、ヘテロ環状モノマーの開環重合の開始剤として極めて優れており、分子量分布の狭いポリマーを与えることを見だし、幅広い展開を行ってきた。

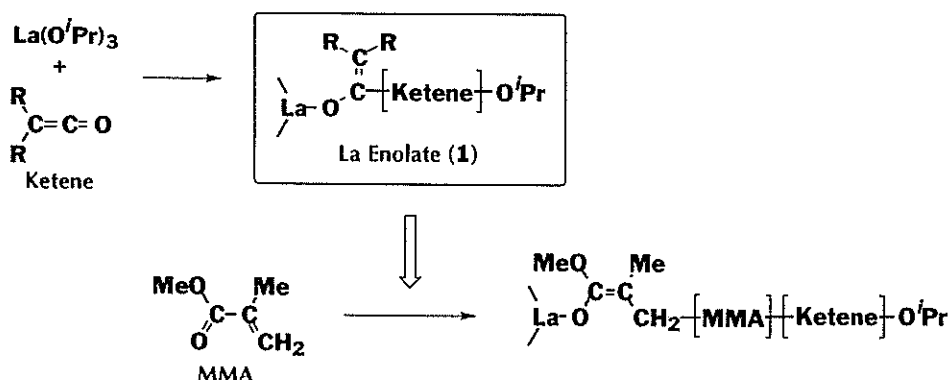
本研究はその成果を基に、高い陽性と遷移金属としての性格を合わせ持つランタノイド金属の様々な錯体を開始剤として用い、重合反応を精密に制御し、新規な高分子材料の合成を試みることを目的とする。さらに可視光による反応の高効率化が期待できるランタノイドポルフィリン錯体を分子設計し、それらを開始剤に用いることにより重合反応を制御し、分子量の制御された高分子を合成することを目的とする。

【研究経過】

はじめにランタノイド錯体の重合開始剤としての機能に関する基礎的知見を得るために、単純な構造のランタノイド錯体であるランタノイドアルコキシドの重合開始剤としての挙動について検討した。ランタノイドアルコキシドはラクトン¹⁾やラクチド²⁾の開環重合を開始し収率よくポリマーを与えることが報告されている。代表研究者は、モノマーとして他にあまり検討例のないヘテロ累積多重結合化合物、イソシアナートとケテン、を選んだ。その結果、ランタンイソプロポキシド (La(OⁱPr)₃) などのランタノイドアルコキシドがヘキシルイソシアナートの重合に極めて有効であり、1-ナイロン構造を持つポリマーを与えることがわかった。³⁾ その分子量は従来にほとんど報告例を見ないほど高い。La(OⁱPr)₃ はまた、ジエチルケテン (Et₂CCO) の重合にも有効で、高分子量のポリエステル構造を持つポリマーを与えることがわかった。⁴⁾

【研究成果】

すでに述べたように、La(OⁱPr)₃ は穏やかな条件下、Et₂CCOの重合を引き起こし、高分子量のポリマーを収率よく与える。このとき得られたポリマーの主鎖構造がポリエステルであったことから、Et₂CCOの重合の成長末端はLa-エノラート構造 (**1**; R = Et) を有していると考えている。⁴⁾ この例のように、ランタノイドアルコキシドは様々なモノマーの重合を引き起こす開始剤として非常に興味深い化合物であり、広い範囲においてその利用が期待されるが、ランタノイドアルコキシドはメタクリル酸メチル (MMA) の重合を開始することができないという報告もある。⁵⁾ 一方、ランタノイド化合物によるMMAの重合に関しては、Sm-H錯体 ([SmH(C₅Me₅)₂]) を開始剤に用いるとMMAの重合が速やかに開始しSm-エノラート型の成長種を経由して進行することが知られている。⁶⁾



以上の知見から、MMAと直接には反応しないLa(OⁱPr)₃を出発物質としてMMAの重合を実現するには、La(OⁱPr)₃を原料の一つに用いて一旦La-エノラートを合成し、これを新たな活性種としてMMAの重合に利用すればよいと考えた。そこで、代表研究者らは、

La(OⁱPr)₃と反応してLa-エノラート型の活性種を与えらるものとしてケテンに注目し、La(OⁱPr)₃によるケテンの重合反応系(1)を開始剤として用いることによりMMAの重合に成功した。

まず、La(OⁱPr)₃のTHF溶液にN₂下でEt₂CCO(10倍当量)を加え、室温で4分間反応させた。続いてその反応系にMMA(200倍当量)を加えたところ、時間の経過とともに系の粘性の上昇がみられた。この観察事実は、MMAの反応が速やかに進行したことを意味している。24時間後、反応系に少量のMeOHを加えて反応を停止した。得られた反応混合物をCHCl₃に溶解し、多量のMeOH中に投入したところ白色の沈殿として生成物を得た(収率69%)。この生成物をGPCにより調べてみたところ、数平均分子量(M_n)が15,000のポリマーであることがわかった(M_w/M_n=2.6、標準ポリスチレン基準)。

生成するポリマーの収率は、MMAの重合に先立って行うLa(OⁱPr)₃との反応に用いるEt₂CCOの量により変化した。まずLa(OⁱPr)₃に対し6倍当量のEt₂CCOを反応させて開始剤を合成し(THF中、室温、4分)、それを用いてMMAの重合を行うと、10倍当量のEt₂CCOを用いたときと同様に収率よくポリマーが得られた(収率66%)。3倍または1倍当量のEt₂CCOから合成したLa(OⁱPr)₃-Et₂CCO系開始剤を用いた場合もMMAの重合が進行しポリマーを得ることができたが、ポリマーの収率は低かった(3倍;収率24%、1倍;収率2%)。しかし、Et₂CCOを予め反応させることなく直接La(OⁱPr)₃のみを用いた場合は、過去の報告にもある通り、MMAの重合がまったく進行しなかった。

次にLa(OⁱPr)₃と反応させるケテンをジフェニルケテン(Ph₂CCO)に変えてMMAの重合開始剤を合成し、得られた反応系を用いてMMAの重合を試みた

([La(OⁱPr)₃]₀: [Ph₂CCO]₀: [MMA]₀ = 1:10:100)。その結果、この場合もMMAの重合が進行し収率17%でポリマーを得ることができた。ここで得られたポリマーのM_nをGPCにより見積もったところ12,000であった(M_w/M_n=1.6)。生成ポリマーの¹H NMR(CDCl₃中)を測定すると、スペクトルには典型的なポリ(MMA)の各シグナルに加えフェニル基由来のシグナルが現れた(**Figure 1**)。

ここで、得られたポリマーは、当初の予想通りLa(OⁱPr)₃によるPh₂CCOの重合のポリマー成長末端からMMAの重合が進行して生成したブロックコポリマーであると期待されるが、この¹H NMR測定の結果だけでは、生成したポリマーがPh₂CCO、MMAそれぞれのホモポリマーの混合物である可能性を否定することはできない。そこで、フェニル基由来のUV吸収(259 nm)をモニターしながらポリマーをGPCにより調べてみると、示差屈折率をモニターした曲線と同じ範囲にUV吸収がみられた(**Figure 2**)。この結果は、得られたポリマーの各分子がPh₂CCO由来のユニットを有している、すなわち、生成ポリマーがPh₂CCOとMMAのコポリマーであることを意味している。

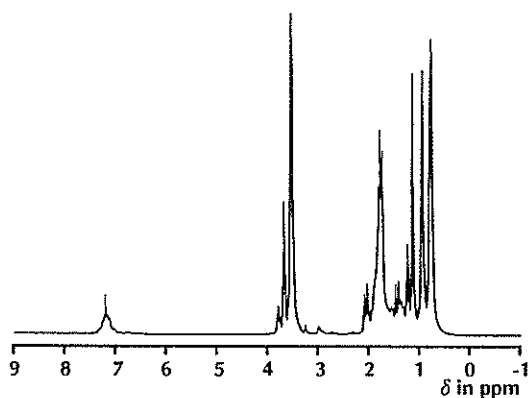


Figure 1. ^1H NMR Spectrum of Poly(MMA)
Obtained by the $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ - Ph_2CCO System in CDCl_3 .

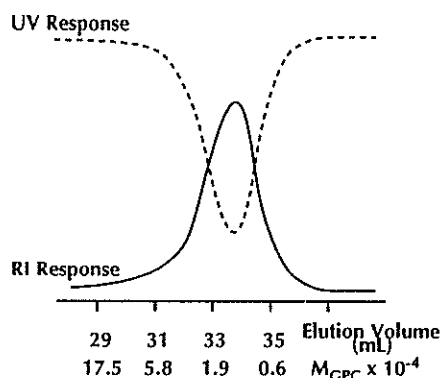


Figure 2. GPC Profiles of Poly(MMA)
Obtained by the $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ - Ph_2CCO System.

【今後の課題と発展】

本研究では、 $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ とケテンの反応系を新たな活性種として用いることにより、 $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 単独では開始できないMMAの重合に成功した。この成果は、非常に手軽な操作で容易に高活性な開始剤系を合成する新しい方法論であり、広い範囲での応用が期待される。一方、ランタノイド金属のポルフィリン錯体については、種々の軸配位子を有する錯体の合成を検討したが、ランタノイド金属のイオン半径が大きくポルフィリン錯体が不安定であるためか、錯体を純粋に単離するには至っていない。これは今後の課題である。

【参考文献】

- 1) McLain, S. J.; Drysdale, N. E. *Polym. Prepr., ACS.* **1992**, *33* (1), 174.
- 2) McLain, S. J.; Ford, T. M.; Drysdale, N. E. *Polym. Prepr., ACS.* **1992**, *33* (2), 463.
McLain, S. J.; Ford, T. M.; Drysdale, N. E. *Polym. Prepr., ACS.* **1993**, *34* (2), 534 .
- 3) Fukuwatari, N.; Sugimoto, H.; Inoue, S. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1996**, *17*, 1.
- 4) 金井優夫; 杉本 裕; 井上祥平 第45回高分子年次大会 III D03.
- 5) Habaue, S.; Yoshikawa, M.; Okamoto, Y. *Polym. J.*, **1995**, *27*, 986.
- 6) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4908.

【発表状況】

加藤真琴; 杉本 裕; 井上祥平 第45回高分子年次大会 III D04 (1996年5月)
Sugimoto, H.; Kato, M.; Inoue, S. The 36th IUPAC MACRO SEOUL '96 (1996年8月)
加藤真琴; 杉本 裕; 井上祥平 第45回高分子討論会 3C08 (1996年10月、発表予定)
Sugimoto, H.; Kato, M.; Inoue, S. *Macromolecules*, submitted.