

炭素－水素結合活性化を利用した官能基化マクロモノマーの 環境調和型合成法の開発

Environmental benign synthesis of functionalized macro-monomers through C-H bond activation and functionalization reactions

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 准教授 劔 隼人
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Hayato Tsurugi

1. はじめに

ポリオレフィン材料の高度機能化として、オレフィンモノマーと極性モノマーの共重合やポリマー材料の直接官能基化反応、末端官能性ポリマーの合成等が活発に行われている。触媒となる錯体の精密設計により共重合反応におけるモノマー選択性や立体選択性などのマイクロ構造を制御したポリマー合成が達成されている一方、ポリマーの一部に官能基を導入する手法は未だ発展途上である。

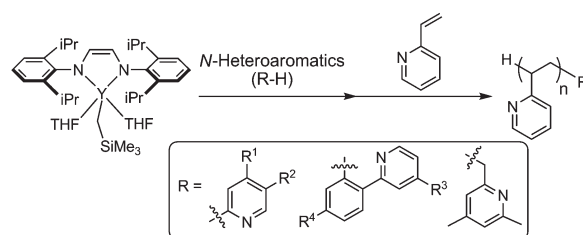
官能基化手法の一つとして、炭素－水素結合活性化を利用した直接的官能基化反応は、従来の合成プロセスを短縮かつ環境調和型へと改善できることから注目されており、周辺分野への展開が期待されている。その展開の一つとして我々は、汎用高分子材料であるポリオレフィンの官能基化に着目して研究を進めている。様々な高分子の中でも、ポリオレフィンの製造量は世界的に莫大な量であり、また、使用用途が多岐にわたることからも、その官能基化は非常に重要な研究ターゲットである。現在主流となっているポリオレフィンの官能基化法は、遷移金属中心で成長したポリオレフィン鎖を共触媒として用いる典型元素上にトランスメタル化し、その後、典型元素－ポリマー鎖化合物を用いて官能基を導入する方法である。この手法はオレフィン重合反応を制御する上で必須となる連鎖移動反応の制御と関連しており、古くから研究が盛んであったことから、官能基導入における一般的な方法として発展してきた。一方で反応においては常に典型元素化合物由来の廃棄物が

生じることから、大量生産を必要とする汎用ポリマー合成には不向きなプロセスであった。

本申請者は最近、近年の急速な進歩が著しい金属錯体による「炭素－水素結合の直接活性化反応」をオレフィン重合活性を有する前周期遷移金属や希土類金属錯体に適用し、不飽和炭化水素の挿入反応を制御する、というアイデアに基づき、アルキル金属錯体を用いて炭素－水素結合活性化による官能基導入を進めている。例えば、4族遷移金属アルキル錯体に対し、複素芳香族化合物を添加した後に炭素－炭素三重結合を有する内部アルキンを加えることで、複数の炭素－水素結合切断を伴った環化反応による5員環化合物が選択的に得られることを明らかにした^[1]。

さらに、前周期遷移金属錯体による炭素－水素結合活性化とオレフィン重合の組み合わせとして、2－ビニルピリジンをモノマーとした反応を行ったところ、末端にピリジン誘導体やフェニルピリジン誘導体を含む様々なポリ(2－ビニルピリジン)をワンポットで合成できることを明らかにした(スキーム1)^[2]。

本研究では、炭素－水素結合活性化を行う分



スキーム 1. 2－ビニルピリジンの末端官能基化重合

子に炭素-炭素多重結合を含む分子を用いることで、マクロモノマーとして利用可能な末端官能基化ポリマーを合成することを目標とした。

2. 実験方法

本研究では、末端官能基化重合の触媒としてその有用性を見出しているエン-ジアミド配位子を有するアルキルイットリウム錯体を原料として基質適用範囲等の検討を行った。使用するイットリウム錯体は空気や水に対して鋭敏であり、容易に分解反応が進行するため、すべての反応はアルゴン雰囲気下、グローブボックス中で行った。また、ポリマー末端に導入する有機化合物やモノマー、反応溶媒等は水素化カルシウム等の乾燥剤を用いてアルゴン雰囲気下で蒸留精製して使用した。末端に導入した官能基はBruker社製のESI-MSスペクトル装置(microTOF-II)を用いて低分子量ポリマーの分析をすることにより同定した。さらに、Bruker社製の核磁気共鳴装置(AdvanceIII-400)を用いた¹H NMR測定により、末端官能基の確認を行った。

3. 実験結果

3.1 ビニル基を有するピリジン誘導体を用いたマクロモノマー合成

本研究にて触媒として用いるイットリウム触媒の特色として、2-ビニルピリジンのみ重合活性を示し、スチレンや4-ビニルピリジンの重合には不活性であることが分かっている。すなわち、窒素原子近傍にあるビニル基のみが反応活性であることから、ピリジン環のパラ位やフェニルピリジン誘導体の窒素から離れた位置にある炭素-炭素二重結合は反応に関与しないことが予想される。以上の知見をもとに、4-ビニルピリジン、ならびに、2-(4-ビニルフェニル)ピリジンを用いて末端官能基化重合反応の検討を行った。その結果、4-ビニルピリジンを用いた場合には炭素-水素結合活性化後にイットリウム錯体がすぐに分解し、重合活性が見られなかった一方、2-(4-ビニルフェニル)ピリジンを用いた場合には炭素-水素結合活性

化により新たなイットリウム錯体が形成し、その後、ビニルピリジンを加えることで目的とするポリ(2-ビニルピリジン)鎖の末端に二重結合を有するマクロモノマーが得られたことが分かった。末端官能基上にビニル基が存在することは、得られたポリ(2-ビニルピリジン)の¹H NMR測定によりあきらかであり、5.1 ppm付近、ならびに5.5 ppm付近にビニル基の末端プロトンに由来する二つのシグナルを確認することができた(図1)。

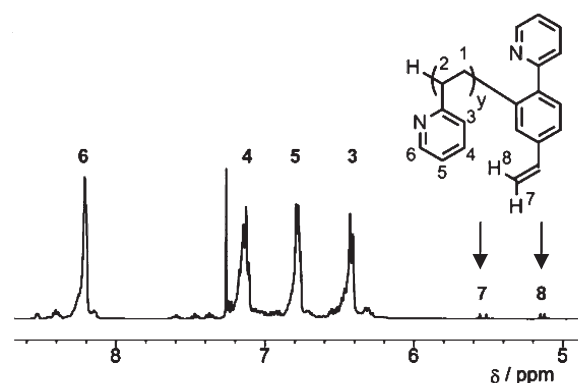
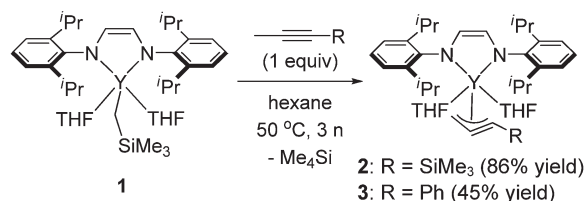


図1. 末端にビニル基を有するポリ(2-ビニルピリジン)の¹H NMRスペクトルの一部

3.2 内部アルキンの炭素-水素結合活性化反応

先に示した炭素-水素結合活性化は、ピリジン窒素の配位以外にも内部アルキンのプロパルギル位炭素-水素結合活性化にも有用であり、 η^3 -プロパルギル錯体を与えることが分かった(スキーム2)。また、その分子構造は錯体2の単結晶X線構造解析により明らかにした(図2)。



スキーム2. 内部アルキンのプロパルギル位炭素-水素結合活性化

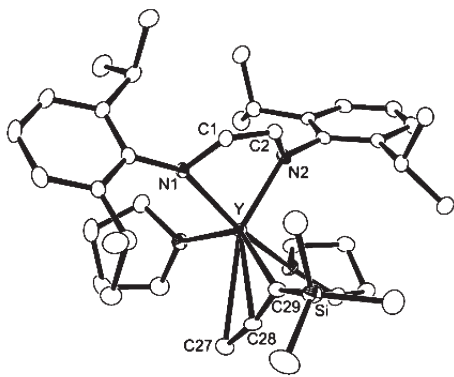
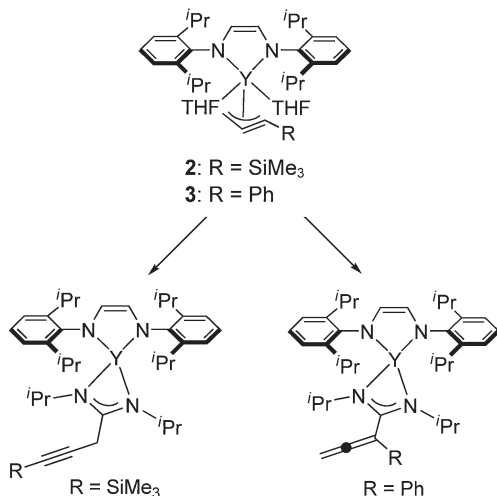


図2. 錯体2の分子構造

得られた η^3 -プロパルギル錯体の金属-炭素結合に対して不飽和有機化合物が挿入反応を起こすことで末端にアルキン由来の不飽和結合部位を有するポリマーの合成が可能となる。そこで、 η^3 -プロパルギル錯体の反応性としてカルボジイミド誘導体との反応を行った(スキーム3)。カルボジイミド誘導体が挿入反応を起こした錯体の構造は、 η^3 -プロパルギル錯体の置換基に大きく依存しており、 $R = \text{SiMe}_3$ の場合には炭素-炭素三重結合を有する錯体が、一方で $R = \text{Ph}$ の場合には連続する炭素-炭素二重結合であるアレン部位を有する錯体を選択的に得られることが分かった。すなわち、炭素-水素結合活性化に用いる内部アルキンによって η^3 -プロパルギル錯体の中の反応に関与する金属-炭素結合を制御できることを見出した。



スキーム3. 内部アルキンのプロパルギル位炭素-水素結合活性化

3.3 η^3 -プロパルギル錯体を用いた2-ビニルピリジンの重合反応

先の項で述べたように、 η^3 -プロパルギル錯体の金属-炭素結合の反応位置は置換基により異なっており、トリメチルシリル基を有する錯体においては η^1 -プロパルギル錯体となった後に挿入反応が進行することで炭素-炭素三重結合が残ることから、重合反応に用いた場合においても、ポリ(2-ビニルピリジン)鎖を有するアルキンの合成が可能になると期待される。そこで、錯体2に対して過剰量の2-ビニルピリジンを添加し、得られるポリマーの末端の解析を行った(図3)。この反応において得られるポリマーの¹H NMR測定ではアルケン由来のプロトンに関するシグナルは全く観測されず、目的とする炭素-炭素三重結合を有するポリ(2-ビニルピリジン)マクロモノマーが得られた。

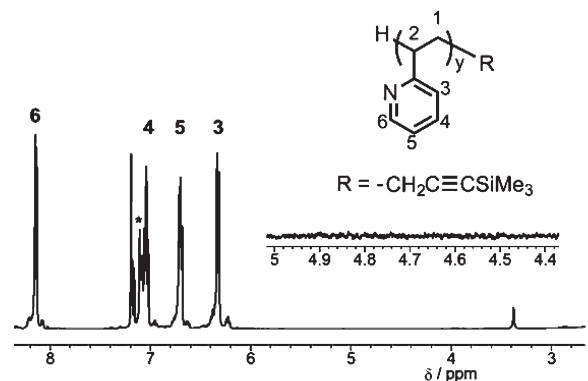


図3. 末端にアルキン部位を有するポリ(2-ビニルピリジン)の¹H NMRスペクトルの一部

一方、フェニル基を有する η^3 -プロパルギル錯体を用いた場合には、先の場合とは大きく異なり、4 ppm から 5 ppm 付近のアルケン領域にシグナルが観測された(図4)。すなわち、先のスキーム3の結果から、ポリマー末端にはアレンが存在することが分かった。ただし、¹H NMR から見積もられる末端官能基濃度は計算値よりも小さな値をとることから、実際のポリマー末端にはアレンとアルキンの両方が存在していることが明らかとなった。今回得られた末端にアレンを官能基として有する官能基化ポリ

マーの合成例は過去に非常に少なく、アレニルイットリウム種の選択的な発生とモノマー挿入反応を制御することで、非常に反応性に富むマクロモノマーの合成へと展開可能であることを示唆する結果を得ることができた。

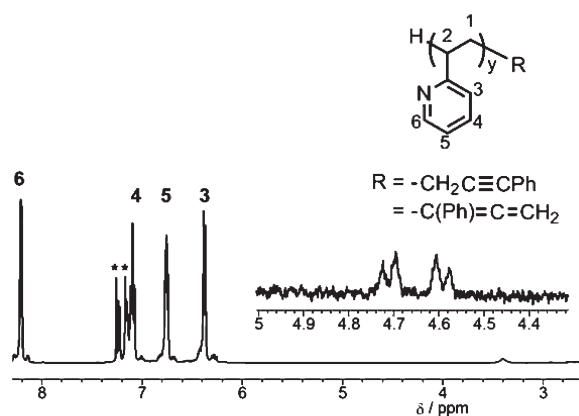
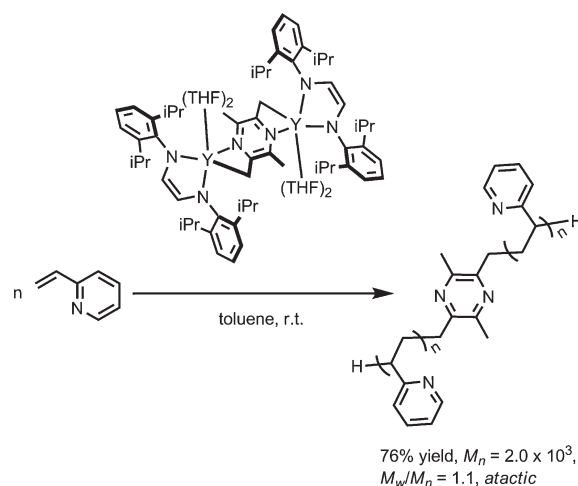


図 4. 末端にアルキン部位を有するポリ(2-ビニルピリジン)の¹H NMR スペクトルの一部

3.4 複数の炭素-水素結合へのポリマー鎖導入反応

新しいポリマー材料合成への展開として、複数の炭素-水素結合活性化により合成可能な二核イットリウム錯体を用いて2-ビニルピリジンの重合反応を行った結果をスキーム4に示している。この反応では、テトラメチルピラジンをアルキルイットリウム錯体と反応させることで二ヶ所の炭素-水素結合活性化が進行した二核錯体が生成した。さらに二核錯体に対してモノマーとして2-ビニルピリジンを添加すると速やかに二ヶ所の金属-炭素結合へ挿入反応が進行し、中央にピラジン骨格を有する特殊なポリ(2-ビニルピリジン)が得られた。本反応は、多点炭素-水素結合活性化が可能な基質を用いることで、ポリマー中央部に様々な官能基を有する星型ポリマーを合成可能である、という知見を与えるものであり、さらに様々な有機分子の炭素-水素結合活性化による特殊構造ポリマーの合成へと展開している。



スキーム 4. 二核イットリウム錯体形成を利用した炭素-水素結合への複数のポリマー鎖導入反応

4. まとめ

本研究により、炭素-水素結合活性化を利用することで、ポリマー末端にさらに反応に利用可能な炭素-炭素多重結合を有する官能基化マクロモノマーを短段階で合成できることを明らかにした。さらに、内部アルキンの炭素-水素結合活性化により得られる化学種は η^3 -プロパルギル錯体であり、その複数の金属-炭素結合のうち、置換基によって容易に反応する反応点が異なり、末端にアルキン部位を有するポリマーとアレン部位を有するポリマーの合成が可能であることを見出した。さらに反応性の高い触媒系へ改良することで、2-ビニルピリジン以外の様々なモノマーを用いた末端官能基化ポリマーの合成へ展開可能となる基礎的知見を得られたと考えており、新規高分子材料の創製に向けて研究を展開している。

謝辞

本研究は大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻の真島和志教授のご指導のもとで行われた研究であり、研究方針に関する多くの助言に深く感謝いたします。さらに、実際に実験を遂行して頂いた金子裕博士、長江春樹氏、柴田祐博士にこの場を借りて御礼申し上げます。また、本研究を援助して頂いた公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

参考文献

- [1] Tsurugi, H.; Yamamoto, K.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 732 (2011).
- [2] Kaneko, H.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19626 (2011).

研究成果発表

- 1) 劔隼人、長江春樹、金子裕、真島和志、日本希土類学会 第29回希土類討論会 2C-04
- 2) 長江春樹、柴田祐、劔隼人、真島和志、日本化学会第93春季年会 1B6-38