

6. 研究内容及び成果の本文

星型ステレオブロックポリイソプレンの合成とその高性能エラストマー材料への応用

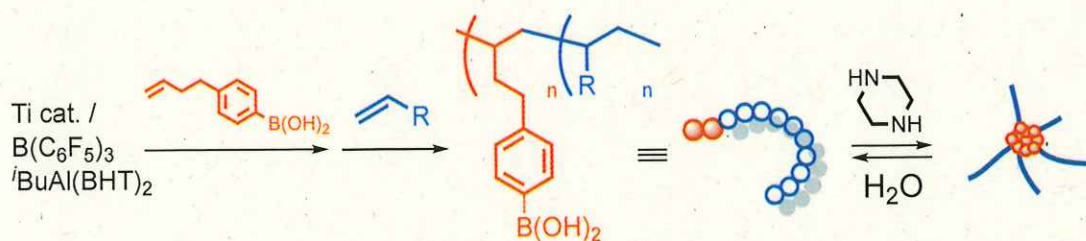
Star assembly of stereoblock polyisoprene and its application to high-performance elastomeric materials

広島大学大学院 先進理工系科学研究科 応用化学プログラム
田中 亮

1. 緒言

ポリブタジエンやポリイソプレンなどの共役ジエンポリマーは、合成ゴムの中で最も汎用的に用いられており、タイヤやチューブ、シーリング剤や履き物など多様な用途に用いられる高分子化合物である。これらのゴム材料において高い機械的物性が求められる場合は、コバルトやネオジム触媒を用いた配位重合によって合成される高 *cis*-1,4 規則的ポリマーが用いられる。このようなポリマーは線状構造を有しているが、その他のトポロジー構造として、星形構造のような多分岐構造が考えられる。末端構造の数を増やすことで、従来材料とは全く異なる粘弾性特性が発現する可能性があるため、配位重合を用いた多分岐共役ジエンポリマーの合成法の確立は、重要な課題である。

星形ポリマーは近年非常に注目されている高分子化合物群の一つであるため、ラジカル重合やアニオン重合においてはさまざまな構造のポリマーが合成されているが、配位重合を用いた星形ポリマーの合成法は少ない。これは、開始剤が触媒を兼ねる配位重合系においてコア構造を先に合成することは困難であること、配位重合で合成されるポリオレフィンや共役ジエンポリマーは極性溶媒への溶解性が低く、後修飾による末端官能基化が困難であることなどに起因していた。このような中で、最近我々はボロン酸官能基の脱水 3 量化を利用した、配位重合による星形ポリオレフィンの合成法を開発した。有機ホウ素化合物は、配位重合に用いられる前周期遷移金属を被毒することが少ないため、ホウ素を含有するモノマーは、古くから官能基化ポリオレフィン・ポリ共役ジエンの合成に用いられてきた。本法ではこれを利用して、ボロン酸を有するオレフィンモノマーを開発し、リビング配位重合系を用いたブロック的な重合によって、ポリオレフィン末端にボロン酸を導入することに成功している (Scheme 1)。得られた末端官能基化ポリマーは、さらなる脱水縮合によって、最大で 8 本程度の腕を有する星形ポリマーに変換できることがわかっている (*Polym. Chem.* **2018**, *9*, 3774)。



Scheme 1. Synthesis of star polyolefin using boronic acid functionality.

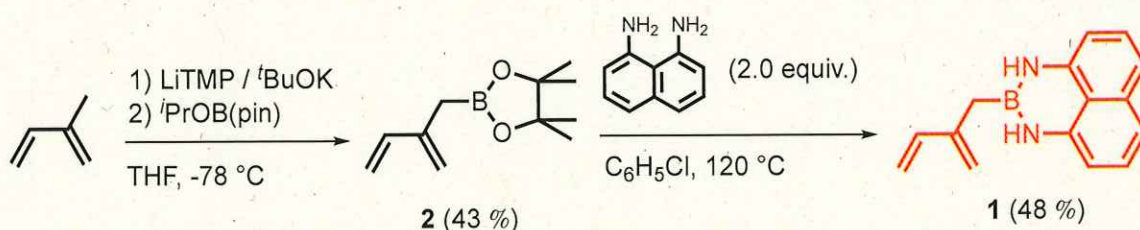
ボロン酸官能基は、そのままでは配位重合の助触媒として汎用的に用いられているメチルアルミノキサン(MAO)と金属交換反応を起こしてポリマー鎖から脱離してしまうため、本法が適用できる配位重合触媒系は非常に限られていたが、最近、我々は 1,8-ジアミノナフタレン(dan)で被覆したボロン酸が MAO と反応しないことを見出したため、ボロン酸を有

するモノマーを共重合に利用できる配位重合触媒の選択肢は、格段に広がった (*Macromolecules* **2021**, *54*, 1267)。この知見を基に、本研究では dan で保護されたボロン酸を有する共役ジエンモノマーを新たに合成し、Nd 錯体触媒系を用いてイソプレン・ブタジエンとの共重合に応用することで、末端にボロン酸が導入された共役ジエンポリマーの合成に成功した。ボロン酸エステルを有するモノマーとブタジエン・イソプレンの配位共重合が達成された例は非常に少なく、これまでにカチオン性 Ni 錯体を用いた 1 例のみしかなかった。また、ボロン酸はさまざまな官能基に変換可能なため、本手法は末端官能基化共役ジエンポリマーの新しい合成法としても期待できる。共役ジエンポリマーを用いたゴム材料は、機械的強度を補うためにシリカなどの無機化合物と混合して用いることが多く、末端への極性官能基の導入は、それらの無機化合物との親和性を高めるための方策として重要である。

2. 結果と考察

2-1. ボロン酸含有コモノマーの合成と安定性の評価

まず、ボロン酸アミドが 2 位に置換したイソプレンモノマー **1** を合成した。イソプレンを Schlosser 型の塩基で脱プロトン化し、ホウ酸エステルと反応させて得られたピナコールボラン **2** と dan とをクロロベンゼン中 110 °C で反応させると、24 時間で **2** が完全に消費された。反応混合物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製可能で、特にトルエン/ヘキサン系を移動相に用いた場合に良好な分離を示し、中程度の収率で **1** が得られた (Scheme 2)。**1** は空気下で長期間保存すると徐々に茶色を呈した。NMR スペクトルに目立った変化は見られなかったが、窒素下での保存が望ましい。一方、**2** を KHF₂ でトリフルオロボラートカリウム塩に一旦変換し、アセトニトリル/水混合溶媒中、塩化鉄(III)触媒存在下で dan と反応させる方法も検討したが、こちらは非常に低い収率にとどまった。これは、塩化鉄の存在下で発生するボロン酸が非常に不安定であり、dan と反応する前に分解したためであると考えている。



Scheme 2. Synthesis of diamide-masked boronic acid-containing comonomer **1**.

次に、配位重合で使用する有機アルミニウム化合物と **1** との反応性を NMR で追跡した。**1** を重ベンゼン中、室温で 25 当量の修飾 MAO(MMAO)と 2 時間反応させたが、反応は全く進行しなかった(Figure 1)。この混合物を 45 °C に加熱し、さらに 5 時間反応させたところ、22%が分解して別の化合物に変換されたことがわかった。¹¹B NMR スペクトルにおいては、**1** 以外の新しいシグナルは 86 ppm に観測されており、これはトリアルキルボランに帰属できるため、加熱条件ではホウ素とアルミニウムの間のトランスメタリゼーションが遅いながらも進行することがわかった。このような傾向から、**1** は以前に合成したアルケニルボロン酸よりも若干安定性は劣るが、室温以下での配位重合に利用することは十分に可能であると言える。一方、対応するピナコールエステル **2** は、MMAO との反応において 1 時間後には約 40%が分解し、24 時間後にはほぼ完全に失われた。このように、共役ジエンモノマーの配位共重合においても、ホウ素上をアミドで保護する戦略が有効であることが分かった。

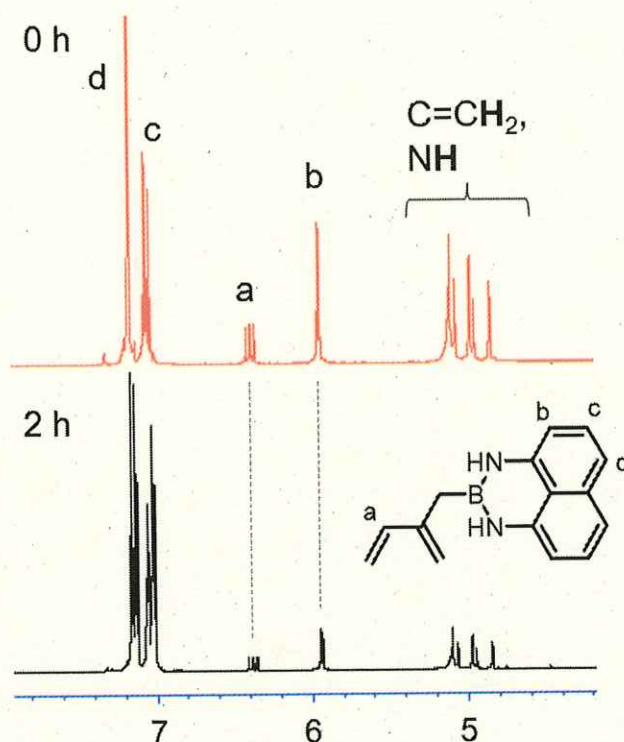
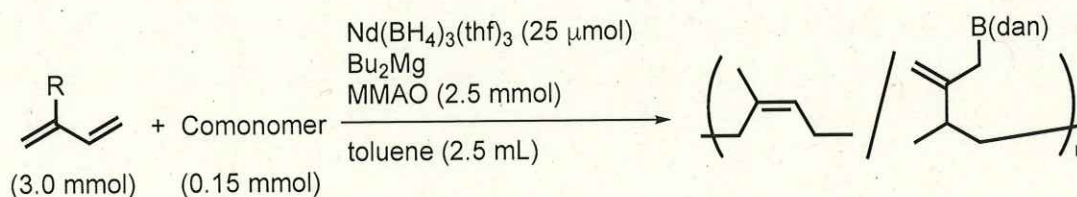


Figure 1. ^1H NMR spectrum of comonomer **1** reacted with excess MMAO (500 MHz, in C_6D_6 / toluene).

2-2. ボロン酸含有コモノマーを用いた共重合

我々は以前に $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{thf})_3\text{-Bu}_2\text{Mg/MMAO}$ 系を用いたイソプレン重合が MMAO の添加量に応じた *cis*-1,4 特異性を示すことを報告している (*Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1239)。この系を用いてイソプレンと **1** との共重合を行うと、*cis*-1,4 連鎖に富む共重合体を得られた (Scheme 3, Table 1, run 1)。反応混合物を酸性メタノールに沈殿させた直後に回収した共重合体の ^1H NMR スペクトルには、ポリイソプレンのシグナル以外に、ジアミノナフタレン骨格に帰属できる 7.1, 7.0, 6.3 ppm のシグナルが確認できた。また、共重合体の ^{11}B NMR スペクトルでは、32ppm に弱いブロードなシグナルが観測され、こちらもボロン酸アミドの存在を示している。また、これらの条件で合成した共重合体は、単独重合体よりも 3,4-連鎖の割合が大きかった。このような立体特異性の変化は、コモノマー**1** が活性種に配位したために起きたと考えている。同じ条件でボロン酸エステルモノマー**2** とイソプレンとの共重合を行ったところ、イソプレンの単独重合体を得られた (Run 3)。ボロン酸エステルが重合中に MMAO と反応して結果的に無置換のイソプレンとなったと考えている。ブタジエンと **1** との反応はさらに高活性で進行し、1 時間の重合でほぼ定量的に共重合体を得られた。



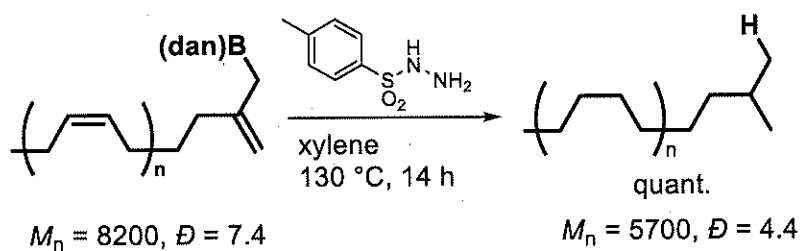
Scheme 3. Copolymerization of isoprene/butadiene and boron-containing comonomers.

Table 1. Copolymerization results.

Run	R	Mg/ Nd	Co monomer	Time (h)	Yield (%)	B content (mol%) ^a	M_n^b (10^3)	\bar{D}^b	<i>cis:trans:</i> 3,4 ^a
1	Me	1	1	1	37	2.6	3.1	2.6	64:19:17
2	Me	2	1	1	22	1.3	4.0	1.9	58:25:17
3	Me	2	2	1	53	0	11	2.3	63:29:8
4	H	1	1	3	55	0.7	8.2	7.4	82:12:6
5	H	2	1	1	>99	0.9	10.0	6.4	79:14:7

^a Determined by NMR. ^b Determined by GPC calibrated with polystyrene standards.

1がポリマー末端に導入されていることを示すため、得られた共重合体を水素化し、¹³C NMR スペクトルを測定した。過剰の *p*-トルエンスルホニルヒドラジドを用いて 130 °C で 14 時間反応させると、ほぼ完全に水素化が進行し、定量的に水素化ポリマーが得られた (Scheme 4)。ただし、この条件では、導入されたホウ素官能基もすべてプロトン化されて脱離していた。¹³C NMR スペクトルでは、末端イソプロピル基に由来する 39.1、27.0、22.3 ppm に 3 つの特徴的なシグナルが観測された (Figure 2)。一方、内部のボロン酸の水素化によって形成されるであろう、側鎖のイソプロピル基に対応するシグナルは、44、31、19 ppm に観測されると思われるが、これらの領域にシグナルは観測されなかった。したがって、1 はポリマー鎖の末端のみに 3,4-挿入で導入されていることがわかった。ナフタレンジアミドの嵩高さによって、新しいモノマーのさらなる配位を妨げられ、末端官能基化ポリマーが得られたと考えている。



Scheme 4. Hydrogenation of the copolymer of butadiene and 1.

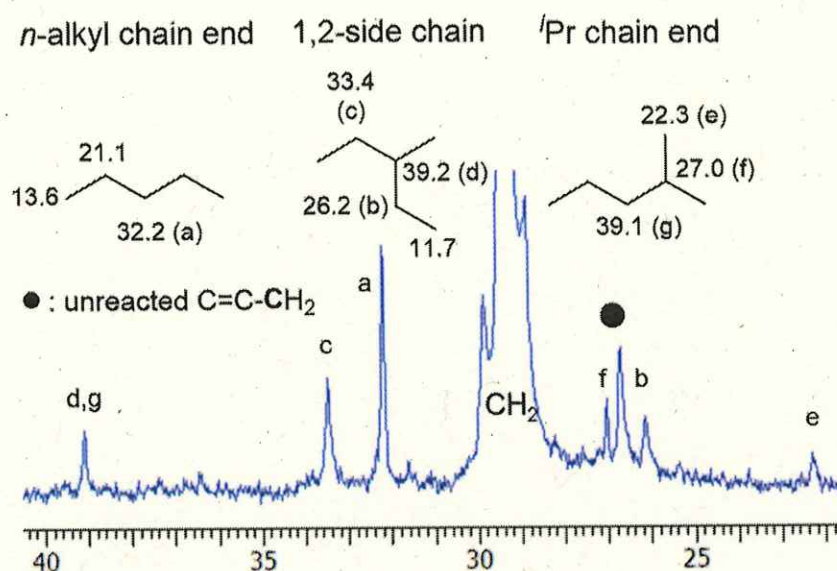
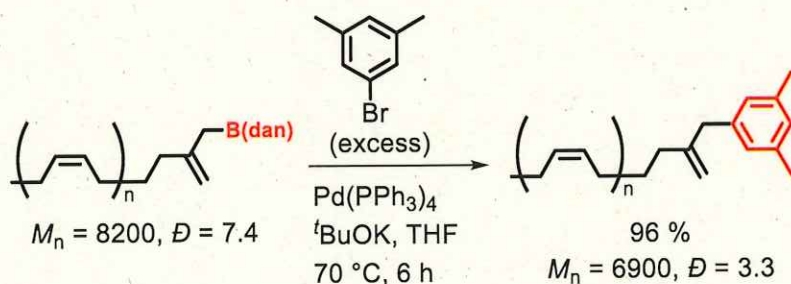


Figure 2. ¹³C NMR spectrum of hydrogenated polybutadiene obtained in Scheme 4 (125 MHz, in C₂D₂Cl₄).

2.3 末端ボロン酸の官能基化

最後に、ボロン酸アミドのパラジウム触媒による直接鈴木カップリング法を用いた、ポリマー鎖末端でのボロン酸の変換についても検討した。過剰の 3,5-ジメチルプロモベンゼンとの反応ではほぼ定量的にカップリングが進行し、末端がアリール基に変換されたポリブタジエンが得られた(Scheme 5)。



Scheme 5. Chain-end transformation of boronic acid-functionalized polybutadiene via Suzuki-coupling.

3. まとめ

以上、共役ジエンポリマーの末端に対してボロン酸官能基を導入する際に、配位重合触媒系中でホウ素官能基が分解されずに残るモノマーを新たに開発できた。今後は、実際の星形共役ジエンポリマー合成への応用や、ランダム共重合体への展開が期待できる。最後に、本研究に支援をいただきました江野科学振興財団に深く御礼申し上げます。