

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月11日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750062

研究課題名（和文） 希土類重合触媒の開発

研究課題名（英文） Development of rare earth polymerization catalysts

研究代表者

西浦 正芳 (NISHIURA MASAYOSHI)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・専任研究員

研究者番号：30332258

研究成果の概要（和文）：

カチオン性ハーフサンドイッチ型スカンジウムアルキル触媒を使うことにより、スチレン、エチレン及びヘキサジエンまたはヘプタジエンのシンジオタクチック三元共重合に初めて成功した。また、2種類のスカンジウム触媒を組み合わせ、さらにチェーンシャトルリング試剤を用いることにより、シンジオタクチックポリスチレン、シス-1,4-ポリイソプレン、シス-1,4-ポリブタジエン構造を有する「三元共重合体」の合成に初めて成功した。

研究成果の概要（英文）：

By using the cationic half-sandwich aminobenzyl scandium complexes, we have achieved for the first time the copolymerization of 1,5-hexadiene with styrene and terpolymerization of 1,5-hexadiene with styrene and ethylene to give a new family of polymer materials which possess syndiotactic styrene units, cyclopentyl units and vinyl branch units. By using two different scandium metal catalytic systems, which show syndiospecific selectivity for styrene polymerization and cis-1,4-selectivity for isoprene and butadiene polymerization, respectively, in the presence of a chain-shuttling agent (triisobutylaluminum), we have achieved for the first time the regio-, and stereospecific chain-shuttling copolymerization of styrene, isoprene and butadiene to give unprecedented multi-block copolymers such as sPS-cis-1,4-PI-cis-1,4-PBD with high regio- and stereoselectivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：希土類アルキル錯体，スカンジウム，スチレン，ヘプタジエン，ヘキサジエン，イソプレン，共重合

1. 研究開始当初の背景

新触媒の開発は、新機能的な材料の創出において多大な貢献をしてきた。例えば重合触媒の分野においては、1950年代のZiegler-Natta重合触媒の発見がブレイクス

ルーとなってポリオレフィン産業が勃興し、またその後に登場した Kaminsky 触媒 (Ti, Zr 錯体) や Brookhart 触媒 (Fe, Ni 錯体) などの均一系重合触媒は、オレフィン重合技術に画期的な進歩をもたらした。これまで単

一モノマーの重合においては優れた触媒がいくつか開発されてきたが、性質の異なる複数のモノマーを精密に共重合させることは依然として難しいのが現状である。より優れた機能を発現する高分子材料の創出のために、この精密共重合を可能にする新触媒の開発が強く望まれている。

f-ブロック遷移金属を主とする希土類金属元素は、d-ブロック遷移金属、とくに後周期遷移金属元素とは異なる独特の物理的および化学的性質を有している。これまでの有機希土類錯体の主流は、 $(C_5Me_5)_2LnR(H)$ のような、シクロペンタジエニル基を二個持ついわゆるメタロセンタイプの錯体であった。このタイプの錯体は嵩高いシクロペンタジエニル配位子を2つ持っているため、エチレンのような小さな基質に対しては重合活性を示すが、スチレンのように基質が大きくなると安定なアリル錯体を形成するのみで重合反応は進行しない。様々な基質と反応し、高い反応性を示す錯体を作るためには立体的にも電子的にもメタロセン錯体に比べてより配位不飽和な環境が必要である。このような希土類アルキル種を創り出すためには、シクロペンタジエニル基を一個しか持たないハーフメタロセンジアルキル錯体が有効と思われるが、このタイプの錯体は配位子の再配列が起こりやすいためそれ自身の合成・単離がこれまで困難であった。

2. 研究の目的

最近我々は、トリメチルシリル置換基を持つシクロペンタジエニル配位子「 $C_5Me_4SiMe_3$ 」を用いることにより、一連のジアルキル希土類錯体の合成に成功した。またそれらの錯体より調製したモノアルキルカチオン種を触媒として用いることにより、従来の触媒では実現困難な環状オレフィンと1-ヘキセンとの共重合やイソプレンとエチレンの共重合反応を初めて達成した。これはカチオン性希土類アルキル種の「シングルサイト触媒」としての顕著な優位性を示している。この研究をさらに発展・深化させるため、配位子を設計及び調節することによって新触媒を開発し、従来の触媒では達成されていないオレフィンや非共役ジエン類の共重合反応について系統的かつ詳細に検討する。

3. 研究の方法

軽希土類と重希土類元素のイオン半径が著しく異なるため（例えば、La: 1.22, Lu: 0.85, Sc: 0.83 Å）、すべての希土類元素に対して、単離可能かつ高い活性を示すジアルキル錯体を合成するためには、補助配位子とアルキル基を適切に組み合わせることが極めて肝要である。これまでの研究でアルキル

ル基として CH_2SiMe_3 またはジメチルアミノベンジル $CH_2C_6H_4NMe_2$ を適切に用いることにより、希土類イオンサイズに左右されることなく、対応するハーフメタロセンジアルキル錯体が見出された。オレフィン重合において配位子効果を検討した結果、シクロペンタジエニル上の置換基の立体的及び電子的な効果の違いによって、活性および立体選択性が大きく異なることが明らかとなった。そこで本研究では、すべての希土類元素に対して様々な置換基を有するハーフメタロセンジアルキル錯体を合成するとともに、アミジナートやPNP三座配位子を有するジアルキル錯体も合成した。得られた一連のジアルキル錯体を $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ などと反応させることにより対応するカチオン性アルキル活性種を発生させ、様々なオレフィンや非共役ジエン類の重合/共重合における触媒挙動について詳細に検討し、触媒活性や選択性に対する中心金属イオンや配位子の影響などについて考察した。

4. 研究成果

2010年度は、まず様々な配位子を持つハーフサンドイッチ型スカンジウムジアルキル錯体を用いて、共重合を詳細に検討した。スカンジウム錯体 $(C_5Me_4C_6H_4OMe-2)Sc(CH_2SiMe_3)_2(thf)$ と $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を組み合わせた触媒系がスチレンとカプロラクトンの共重合反応に高い触媒活性を示すことを見いだした。得られた共重合体にはシンジオタクチックポリスチレン鎖が含まれており、これはスチレンがシンジオタクチック選択的にカプロラクトンとブロック共重合をした初めての例である。これらの共重合体の機械物性を測定した結果、引っ張り強度は最高 51.4 MPa、伸び率は最高 1359%に達し、対応するスチレンとラクトンのホモポリマーやそれらの混合物に比べて格段に優れた物性を示すことが明らかとなった。

また2011年度には、カチオン性ハーフサンドイッチ型スカンジウムアルキル触媒を使うことにより、スチレンと1,5-ヘキサジエンの共重合に初めて成功し、シクロペンチルやビニルテトラメチレン構造とシンジオタクチックスチレン鎖を有する共重合体が見出された。またこの触媒を用いることにより、エチレン、ヘキサジエン及びスチレンの3元共重合に初めて成功し、シクロペンチル構造とエチレンブロック鎖やシンジオタクチックスチレン鎖を有する新しいタイプの3元共重合体が見出された。本重合反応で得られた生成物は、共重合体中の二重結合に様々な官能基を導入できるため、新しい高機能性材料としても期待される。さらに、この触媒は1,6-ヘプタジエン、エチレンとスチレンの三元共重合反応にも高い触媒活性

を示し、シクロヘキシルまたはシクロペンチル構造やシンジオタクチックスチレン鎖を有する共重合体の合成に初めて成功した。モノマーの仕込み比を変えることにより、ヘプタジエン (8–52 mol%) とスチレン (15–83 mol%) のモノマー組成比を幅広い範囲で制御できることが明らかとなった。さらに、スチレン、イソプレン、ブタジエンモノマーそれぞれに対して高い立体選択性を示す 2 種類のスカンジウム触媒を組み合わせるとともに、2 つの触媒間でポリマー成長鎖を自由に行き来させることができるチェーンシャトルリング試剤を用いて、どのモノマーでも高度に立体制御された、シンジオタクチックポリスチレン、シス-1,4-ポリイソプレン、シス-1,4-ポリブタジエン構造を有する「三元共重合体」の合成に初めて成功した。共重合体中のモノマー組成比はモノマー仕込み比を変えることによって容易に調節でき、物性を制御できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件) (以下全て査読有)

1. “Bis-Cyclometalated Iridium(III) Complexes Bearing Ancillary Guanidinate Ligands. Synthesis, Structure, and Highly Efficient Electroluminescence”, V. K. Rai, M. Nishiura, M. Takimoto, S. Zhao, Y. Liu, Z. Hou, *Inorg. Chem.* **51**, 822–835 (2012).
2. “ $\text{Ln}_4(\text{CH}_2)_4$ Cubane-Type Rare Earth Methylidene Complexes Consisting of “ $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)$ ” Units ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}$)”, W. Zhang, Z. Wang, M. Nishiura, Z. Xi, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5712–5715 (2011).
3. “Tetra-, Penta-, and Hexanuclear Yttrium Hydride Clusters from Half-Sandwich Bis(aminobenzyl) Complexes Containing Various Cyclopentadienyl Ligands”, T. Shima, M. Nishiura, Z. Hou, *Organometallics* **30**, 2513–2524 (2011).
4. “Synthesis, Structure and Efficient Electroluminescence of a Heteroleptic Dipyridylamido/Bis(pyridylphenyl)iridium(III) Complex”, V. K. Rai, M. Nishiura, M. Takimoto, Z. Hou, *Chem. Commun.* **47**, 5726–5728 (2011).
5. “Cycloterpolymerization of 1,6-Heptadiene with Ethylene and Styrene Catalyzed by a THF-Free Half-Sandwich Scandium Complex”, F. Guo, M. Nishiura, H. Koshino, Z. Hou, *Macromolecules* **44**, 2400–2403 (2011).
6. “Synthesis and Structures of the $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$ -Supported Polyhydride Complexes over the Full Size Range of the Rare Earth Series”, M. Nishiura, J. Baldamus, T. Shima, K. Mori, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **17**, 5033–5044

(2011).

7. “Syntheses, Structures, and Reactivities of Homometallic Rare-Earth Metal Multimethyl Methylidene and Oxo Complexes”, J. Hong, L. Zhang, X. Yu, M. Li, Z. Zhang, P. Zheng, M. Nishiura, Z. Hou, X. Zhou, *Chem. Eur. J.* **17**, 2130–2137 (2011).
8. “Rare Earth Metal Boryl Complexes: Synthesis, Structure, and Insertion of a Carbodiimide and Carbon Monoxide”, S. Li, J. Cheng, Y. Chen, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6360–6363 (2011).
9. “Carboxylation of Alkylboranes by N-Heterocyclic Carbene Copper Catalysts: Synthesis of Carboxylic Acids from Terminal Alkenes and Carbon Dioxide”, T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8114–8117 (2011).
10. “Scandium-Catalyzed Cyclopolymerization of 1,5-Hexadiene with Styrene and Ethylene: Efficient Synthesis of Cyclopolyolefins Containing Syndiotactic Styrene-Styrene Sequences and Methylene-1,3-cyclopentane Units”, F. Guo, M. Nishiura, H. Koshino, Z. Hou, *Macromolecules* **44**, 6335–6344 (2011).
11. “Scandium-Catalyzed Silylation of Aromatic C-H Bonds”, J. Oyamada, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 10720–10723 (2011).
12. “Chain-Shuttling Polymerization at Two Different Scandium Sites: Regio- and Stereospecific “One-Pot” Block Copolymerization of Styrene, Isoprene, and Butadiene”, L. Pan, K. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 12012–12015 (2011).
13. “Half-Sandwich Rare -Earth Metal Complexes as Novel Catalysts for Olefin Polymerization and Other Chemical Transformations”, M. Nishiura, Z. Hou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 595–608 (2010).
14. “Novel Polymerization Catalysts and Hydride Clusters from Rare Earth Metal Dialkyls”, M. Nishiura, Z. Hou, *Nature Chem.* **2**, 257–268 (2010).
15. “Syndiospecific Living Copolymerization of Styrene with ϵ -Caprolactone by Scandium Catalysts”, L. Pan, K. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Macromolecules* **43**, 9591–9593 (2010).

[学会発表] (計 22 件)

1. 山本敦、西浦正芳、侯召民、希土類触媒によるエチレンとブタジエンのシス-1,4 選択的共重合、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日–28 日、横浜
2. Virendra Kumar Rai, 西浦正芳、滝本真徳、侯召民、アミジナート配位子を有するイリジウム錯体の EL 特性における置換基効果、日

本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日－28 日、横浜

3. 張 亮, 西浦正芳, 侯召民、銅触媒によるアルキルボランと二酸化炭素とのカルボキシル化反応、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日－28 日、横浜

4. 西浦正芳、新規希土類触媒の開発と高選択的高分子合成への応用、理研シンポジウム「第 12 回 分析・解析技術と化学の最先端」(招待講演)、2011 年 12 月 13 日、和光

5. 西浦正芳, Scandium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Copolymerization of Olefins, International Symposium on Organometallic Chemistry 2011, (招待講演), 2011 年 11 月 11 日－12 日、大阪

6. 西浦正芳、ハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒による 1,6-ヘプタジエンとイソプレンとのランダムおよび交互共重合、第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日－30 日、岡山

7. Li Pan, 西浦正芳, 侯召民、スカンジウム触媒によるスチレンとイソプレンの位置および立体選択的連鎖移動共重合、第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日－30 日、岡山

8. 山本敦, 西浦正芳, 侯召民、ハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒によるエチレンとブタジエンのシス-1,4 選択的共重合、第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日－30 日、岡山

9. Virendra Kumar Rai, 西浦正芳, 滝本真徳、侯召民、Synthesis and EL Properties of Ir(III) Complexes Bearing Guanidinate Ligands, 錯体化学会第 6 1 回討論会、2011 年 9 月 17 日－19 日、岡山

10. 川合大輔, 島隆則、西浦正芳, 侯召民、Lu/Ru 異種二金属ジヒドリド錯体の合成と反応、第 58 回有機金属化学討論会、2011 年 9 月 7 日－9 日、名古屋

11. 山本敦, 西浦正芳, 侯召民、ハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒によるエチレンとブタジエンの共重合、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日－27 日、大阪

12. Li Pan, 西浦正芳, 侯召民、スカンジウム触媒によるイソプレンとスチレンの位置および立体選択的連鎖移動共重合、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日－27 日、大阪

13. 小山田重蔵, 西浦正芳, 侯召民、Sc 触媒によるアニソール類の位置選択的 C-H 結合のシリル化、第 28 回希土類討論会、2011 年 5 月 12 日－13 日、東京

14. 山本 敦, 西浦正芳, 侯召民、ハーフサンドイッチ型希土類触媒によるブタジエンの重合および共重合、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 29 日、横浜

15. Virendra Kumar RAI, 西浦正芳, 侯召民、ジピリジルアミド配位子を有するイリジウ

ム錯体の合成と EL 特性、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 26 日、横浜

16. 西浦正芳, 侯召民、Scandium-Catalyzed Copolymerization of Non-Conjugated Dienes with Styrene and Ethylene, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 17 日 Honolulu

17. Shihui Li, 西浦正芳, 侯召民、Synthesis and Polymerization Activity of Binuclear Half-Sandwich Scandium Alkyl Complexes, 第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日、大阪

18. 西浦正芳, 郭方、侯召民、Scandium-Catalyzed Random and Alternating Copolymerization of 1,6-Heptadiene with Isoprene, 第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日、大阪

19. Li Pan, Kunyu Zhang, 西浦正芳, 侯召民、Scandium-Catalyzed Syndiospecific Block Copolymerization of Styrene with Isoprene and Caprolactone, 第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、札幌

20. 郭方、西浦正芳、侯召民、Scandium-Catalyzed Copolymerization of 1,5-Hexadiene with Styrene and Ethylene, 第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、札幌

21. 西浦正芳、郭方、侯召民、Scandium-Catalyzed Random and Alternating Copolymerization of 1,6-Heptadiene with Isoprene, 第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、札幌

22. 西浦正芳、Alternative and Random Copolymerization of Isoprene with Ethylene by Cationic Scandium Alkyls Complexes, International Symposium on Polymer Chemistry, 2010 年 6 月 5 日、Suzhou

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: 新規錯体化合物、及びその利用

発明者: 侯 召民, V. Rai, 西浦正芳

権利者: (独) 理化学研究所

種類: 特願

番号: 2011-038483

出願年月日: 2011/2/24

国内外の別: 国内

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.riken.jp/r-world/research/lab/wako/organometallic/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西浦 正芳 (NISHIURA MASAYOSHI)

独立行政法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・専任研究員

研究者番号: 3 0 3 3 2 2 5 8