

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 19 日現在

機関番号：52201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750262

研究課題名（和文）環境適合性タイヤ材料を目指した官能基化エラストマーの合成

研究課題名（英文）Synthesis of Functionalized Elastomers for Ecofriendly Tire Compounds

研究代表者

西井 圭 (Nishii Kei)

小山工業高等専門学校・物質工学科・講師

研究者番号：00552928

研究成果の概要（和文）：

本研究では環境適合性タイヤ材料の創成を目指し、イソプレンの立体特異的・位置選択的重合を官能基化しつつ触媒的に合成する検討を行なった。しかし、触媒効率が非常に低く、官能基化ポリマーの触媒的合成は達成できなかった。一方、本研究について環境配慮型エラストマー合成という観点からも検討を行なった。その結果、余剰留分であるペンタジエンの立体特異的、位置選択的リビング重合系を開発した。また、既存エラストマー類似材料の合成にも成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, for the catalytic synthesis of terminally functionalized elastomers with concomitant reinitiation of the growing polymer chain, we investigated the polymerization of isoprene (IP) in the presence of  $\text{PhSiH}_3$  or  $\text{AlEt}_3$  by a cationic yttrium complex which conducts highly active *cis*-1,4-specific living polymerization of IP. Unfortunately, the catalytic synthesis of terminally functionalized *cis*-1,4-polyIPs was not achieved with the present catalytic system. On the other hand, we examined the potential of the scandium catalysts for the polymerization of (*E*)-1,3-pentadiene (PD). The living isospecific-*cis*-1,4-polymerization and block-copolymerization of PD with 1,3-butadiene have been achieved for the first time by using a half-sandwich scandium catalyst.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2011年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 2012年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 総計     | 2,700,000 | 810,000 | 3,510,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：リビング重合、イソプレン、ペンタジエン、*cis*-1,4-構造、触媒

## 1. 研究開始当初の背景

最近、1-アルケンや共役ジエンの立体特異的・位置選択的リビング重合に関する研究が盛んに行われている。そして、従来困難と思われてきた高温条件下での立体特異的・位置選択的リビング重合が可能となった。しかし、リビング重合は高分子の一次構造を精密に制御する手法として重要であるが、ポリマー鎖の合成という観点からは非効率である。実用化を考慮すると、一次構造が精密制御され

たポリマー鎖を触媒的に合成する手法の確立が必要である。よって、最近の報告例を考慮すると触媒的合成系の開発はリビング重合系に連鎖移動剤を添加することにより達成できる可能性がきわめて高い。

1985年、井上・相田らによって見いだされた単分散ポリマーやブロックコポリマーを触媒的に合成しうる「イモータル重合（触媒的合成）」(*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1148) の概念を1-アルケン重合に適用した例

が最近いくつか報告されている。2006年、チタン錯体触媒によるプロピレンリビング重合系において適量のアルキルアルミニウムを共存させてモノマーの逐次添加を繰り返すことにより、単分散ポリプロピレンの触媒的合成が報告された (*Macromolecules* **2006**, *39*, 6321)。2010年、ガドリニウム錯体触媒による *cis*-1,4-ポリイソプレンの触媒的合成が報告された (*Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 3022)。しかし、1-アルケンや共役ジエンの重合において、ポリマーの立体構造を高度に制御し、さらに官能基化した触媒的合成の報告例はない。

一方、理化学研究所の侯らは、イットリウム錯体触媒により、ポリマー構造をほぼ100%の選択性で *cis*-1,4-構造に制御しつつ、ブタジエン (BD) やイソプレン (IP) のリビング重合を進行させる触媒系を初めて開発した (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1909)。そこで、本研究者は上記イットリウム錯体触媒系に着目し、連鎖移動剤と組合わせて IP の高 *cis*-1,4-特異的重合反応を官能基化しつつ触媒的に行うことを考えた。このような官能基化エラストマーはエネルギーロスを軽減させる低燃費タイヤ (環境適合性タイヤ) になりうる。よって、官能基化エラストマーに関する研究は環境低負荷に配慮し、学術的分野のみならず工業的分野という観点からも検討する意義はきわめて高い。

## 2. 研究の目的

本研究では、環境適合性タイヤ材料を目指した末端官能基化エラストマーの触媒的合成を目的とする。具体的には、ポリマーの一次構造を高度に制御できる錯体触媒を用いて、IP の立体特異性・位置選択性重合を官能基化しつつ触媒的に行う。本研究が達成できれば、一分子の重合触媒から官能基化かつ構造制御されたポリマー鎖を大量に合成できることになる。さらには、環境に配慮したエラストマー合成という観点からも研究を行った。余剰留分であるペンタジエンをモノマーに用いてポリイソプレン (PIP) 類似材料が合成できれば、環境低負荷につながる。

## 3. 研究の方法

### (1) 末端官能基化エラストマーの触媒的合成

本研究では、IP 重合において希土類錯体触媒をボラン化合物で活性化した触媒系と、アルキルシラン化合物やアルキルアルミニウム化合物を用いて末端官能基化 *cis*-1,4-PIP の合成を検討した。

### (2) 余剰留分 (ペンタジエン) をモノマーに用いた PIP 類似材料の合成

本研究では、スカンジウム錯体触媒系で余剰 C5 留分の一部である (*E*)-1,3-ペンタジエン

(PD) の立体特異的・位置特異的リビング重合系の開発を検討した (図 1)。

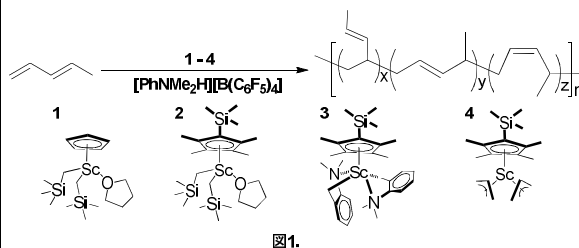


図1.

## 4. 研究成果

### (1) 末端官能基化エラストマーの触媒的合成

理化学研究所で開発された非メタロセン型イットリウム錯体触媒をボラン化合物で活性化させた触媒系にフェニルシランを添加して IP 重合を行なった。この結果、本触媒系はフェニルシラン存在下においても触媒活性は高く、生成した *cis*-1,4-PIP は極めて狭い分子量分布 (分子量分布値 < 1.13) と 99% の *cis*-1,4-構造を示した。さらに、本系で多段階重合を実施したところ、1,4-*cis* 特異的リビング重合性が確認できた。しかし、触媒効率は 55%程度と低く、目標値 (300%程度) は達成できなかった。そこで、添加剤をトリエチルアルミニウムに変えたところ、触媒効率は 75%に向上したが触媒的合成は達成できなかった。また、官能基化された PIP 末端の確認もできなかった。本研究は、最近の環境低負荷技術への重要性を考慮し、今後も検討を続けていく予定である。

### (2) 余剰留分 (ペンタジエン) をモノマーに用いた PIP 類似材料の合成

表 1. スカンジウム錯体触媒系による PD 重合<sup>a</sup>

| cat.           | time              | $T_p$<br>(°C) | yield<br>(%) | $M_n^b$<br>( $\times 10^4$ ) | $M_w/M_n^b$ | <i>cis</i> -1,4 <sup>c</sup><br>(%) |
|----------------|-------------------|---------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| 1              | 2 h               | 25            | 38           | 3.41                         | 1.61        | 12                                  |
| 2              | 5 min             | 25            | 100          | 5.41                         | 1.40        | 72                                  |
| 3              | 5 min             | 25            | 98           | 3.35                         | 2.12        | 70                                  |
| 4              | 5 min             | 25            | 100          | 4.50                         | 1.27        | 70                                  |
| 4              | 5 min             | 0             | 95           | 5.09                         | 1.28        | 85                                  |
| 4              | 5 min             | -20           | 100          | 4.24                         | 1.32        | 92                                  |
| 4 <sup>d</sup> | 10 min $\times$ 2 | -20           | 200          | 9.28                         | 1.37        | 92                                  |
| 4              | 40 min            | -40           | 98           | 4.46                         | 1.37        | 97                                  |
| 4 <sup>d</sup> | 50 min $\times$ 2 | -40           | 191          | 6.21                         | 1.37        | 97                                  |
| 4              | 24 h              | -60           | 55           | 4.45                         | 1.54        | > 99 <sup>e</sup>                   |

<sup>a</sup>Conditions: [Sc], 40  $\mu$ mol; [PhMe<sub>2</sub>NH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 40  $\mu$ mol; [PD]/[Sc] = 150; toluene, 10 mL. <sup>b</sup>Determined by GPC in THF at 40 °C. <sup>c</sup>Determined by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. <sup>d</sup>After polymerization of 150 equiv. of PD for 10 or 50 min, another 150 equiv. of PD was added and the mixture was stirred for a further 10 or 50 min. <sup>e</sup>mmmm > 99%.

スカンジウム錯体触媒系による PD 重合を室温で行なった結果 (表 1), 錯体 4 のみ高活性リビング重合の進行を確認した (図 2). さらに,  $-20^{\circ}\text{C}$  および  $-40^{\circ}\text{C}$  で重合を行なった結果, 高位置・立体特異的リビング重合の進行を確認した (表 1). また,  $-60^{\circ}\text{C}$  で重合を行なった結果, 生成ポリマーの *cis*-1,4-構造選択率およびイソタクチック構造選択率 (*mmmm*) を 99% 以上制御できることがわかった (図 3). そして, リビング重合性を利用して, PD と BD の新規ブロックコポリマーの合成にも成功した (図 4). 本重合系は有機希土類錯体触媒を用いた均一系で, PD のリビング重合を進行させ, さらに PD と BD の新規ブロックコポリマーの合成に成功した初めての例である.

一方, 得られたポリ PD (PPD) の熱物性測定では, *cis*-1,4-構造選択率 97% の PIP と同等のガラス転移温度とともに融点が観測された (図 5).

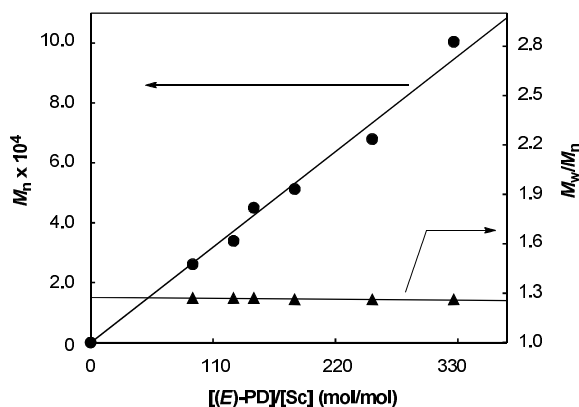


図2.

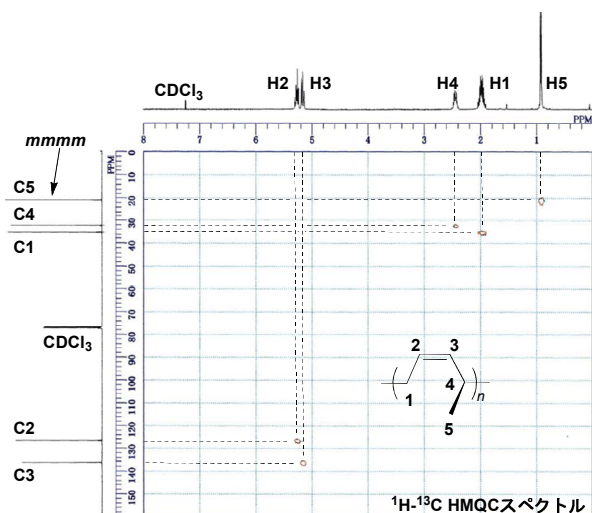


図3.

PD の立体特異的・位置選択的重合の反応機構は, DFT (密度汎関数) 計算による解析から図 6 のように考えた.

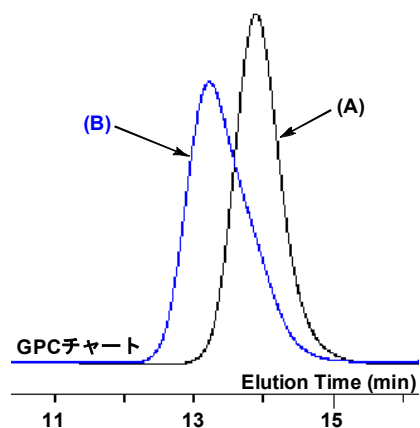
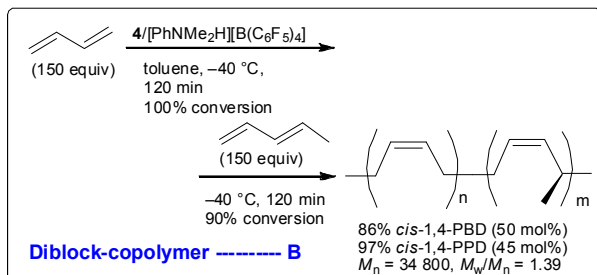
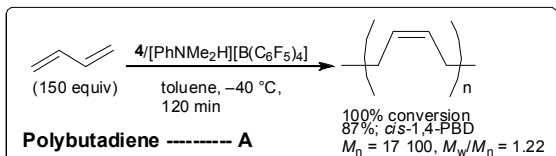


図4.

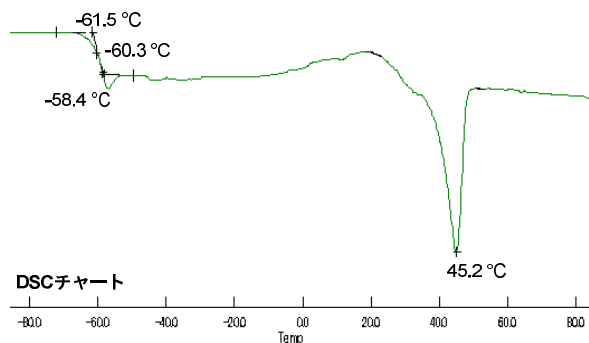
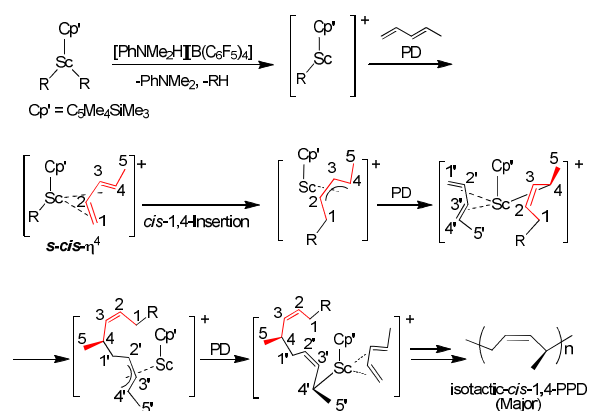


図5.

配位重合機構は, モノマーの活性サイトへの配位と, 金属-炭素結合への挿入の二段階からなる. 共役ジエンの金属への配位様式は多様であり, 生長末端は一般的には金属- $\eta^3$ -アリル型結合を形成し, ポリマー鎖中に存在する炭素-炭素二重結合の金属への配位が起こりうる. PD の金属への配位様式には占有配位座数 ( $\eta^2$ ,  $\eta^4$ ) および炭素-炭素単結合の立体配座 (*s-cis*, *s-trans*) の組み合わせにより, 4 種類が考えられる (*s-cis*- $\eta^2$ , *s-cis*- $\eta^4$ , *s-trans*- $\eta^2$ , *s-trans*- $\eta^4$ ). 本触媒系では, 活性サイトへ *s-cis*- $\eta^4$  で配位し, その後 *cis*-1,4-挿入で反応が進行することを推定し

た. さらに, 立体特異的重合についてエネルギー障壁を見積もった. その結果, シンジオ特異的重合よりイソ特異的重合が優先的に進行することを支持していた.



本研究の成果は, 材料合成における省資源化および余剰 C5 留分の有効利用につながり, 工業的に重要な PIP 類似材料になりうる. この結果は, 余剰 C5 留分をモノマーとして用いているので生成ポリマーの低コスト化, 環境低負荷型材料合成として有用である.

#### 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 1 件)

Kei Nishii, Xiaohui Kang, Masayoshi Nishiura, Yi Luo, Zhaomin Hou

“Regio- and stereospecific living polymerization and copolymerization of (*E*)-1,3-pentadiene with 1,3-butadiene by half-sandwich scandium catalysts”, *Dalton Transactions*, **2013**, 42, 9030-9032 (査読有)

[学会発表] (計 2 件)

1. 西井圭・西浦正芳・侯召民, スカンジウム錯体触媒系による(*E*)-1,3-ペンタジエンの立体特異的, 位置選択的リビング重合および1,3-ブタジエンとの共重合, 第 61 回 高分子討論会講演要旨集 1Pc003, 2012 年 9 月 19 日 (名古屋)

2. Kei Nishii, Masayoshi Nishiura, Zhaomin Hou, Rare-Earth-Catalyzed Polymerization and Copolymerization of (*E*)-1,3-Pentadiene and 1,3-Butadiene, The 9<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference (IPC2012) December 13, 2012 (Kobe)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ペンタジエン単独又は共重合体の製造

方法及びペンタジエン単独又は共重合体  
発明者: 西井圭、西浦正芳、侯召民  
権利者: (独) 理化学研究所  
種類: 通常出願  
番号: 特願 2012-168978  
出願年月日: 2012 年 7 月 30 日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

(1)<http://fuji.oyama-ct.ac.jp/cgi-bin/dnet/dnet.cgi?page=linkframe&id=2>

(2)<http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

西井 圭 (Nishii Kei)

小山工業高等専門学校・物質工学科・講師

研究者番号: 00552928