

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350030

研究課題名(和文)希土類を基盤とする精密共重合触媒系の構築と高機能性高分子材料の開発

研究課題名(英文) Rare Earth-Catalyzed Precision Copolymerization for High Performance Polymer Materials

研究代表者

西浦 正芳 (Nishiura, Masayoshi)

国立研究開発法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・専任研究員

研究者番号：30332258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：ホスフィンオキシド側鎖を有するスカンジウム触媒を用いて、1,6-ヘプタジエンとイソプレン共重合反応を行うことにより、対応する交互共重合体の合成に初めて成功した。また、カチオン性イットリウムアルキル触媒を用いることにより、2,6-ジメチルピリジン類のメチル基のC-H結合によるアルケン類への付加反応に成功した。さらに、スカンジウム触媒存在下、スチレンの重合に連鎖移動剤としてアニソール類を用いることにより末端にアニシル基を有するシンジオタクチックポリスチレンの触媒的合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：By use of the catalyst bearing a phosphine oxide group ( $C_5Me_4SiMe_2CH_2P(O)Ph_2$ ) $Sc(CH_2SiMe_3)_2$ , the alternating copolymerizations of IP with HPD have been achieved for the first time, in which HPD is completely cyclized to the methylcyclohexane units. We found that cationic half-sandwich yttrium alkyl complexes can catalyze the addition of benzylic C-H bonds of various 2,6-dialkyl-substituted pyridines to a variety of olefins such as 1-hexene and styrenes, to afford new alkylated pyridine derivatives. By using the half-sandwich scandium diaminobenzyl complex ( $C_5Me_4SiMe_3$ ) $Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$  with borate  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ , the syndiospecific chain transfer polymerization of styrene proceeded efficiently via the ortho-C-H bond activation of anisoles, affording the corresponding end-ortho-anisyl-functionalized syndiotactic polystyrenes.

研究分野：化学

キーワード：スカンジウム 共重合 オレフィン C-H結合活性化

### 1. 研究開始当初の背景

新触媒の開発は、新機能性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ー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

最近本提案者らは、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。さらに我々は、スチレンと共役ジエン(イソプレン、ブタジエン)のそれぞれに対して高い立体選択性を示す2種類の希土類触媒を組み合わせることと、二つの触媒間でポリマー成長鎖を自由に行き来させるチェーンシャトルリング試剤としてアルキルアルミニウム化合物とを用いることにより、全てのモノマーを高度に立体制御した、シンジオタクチックポリスチレン(立体選択性

>99%)とシス-1,4-ポリイソプレン(97%)及びシス-1,4-ポリブタジエン(97%)構造を有する3元共重合体の合成に世界で初めて成功した。この研究をさらに発展・深化させるため、カチオン性希土類アルキル錯体の適度な求核性や塩基性、ヘテロ元素への適度な親和性を活用し、ヘテロ元素を含む化合物とオレフィン類を反応させ、C-H結合活性化を経由するアルキル化反応について検討する。さらにチェーンシャトルリング共重合の基本となる連鎖移動反応について詳細に検討し、従来の触媒では困難なポリオレフィン類の末端官能基化について検討する。さらに極性モノマーと非極性モノマーの共重合を検討し、従来の触媒では合成困難な新しいタイプの高分子材料を開発する。

### 3. 研究の方法

これまでの研究でアルキル基として  $CH_2SiMe_3$  またはジメチルアミノベンジル  $CH_2C_6H_4NMe_2-o$  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、さまざまなシクロペンタジエニル配位子を有するハーフメタロセンジアルキル錯体が見出された。これらから生成するカチオン性アルキル錯体を触媒として用いて、C-H結合活性化反応、連鎖移動反応、さらにさまざまなオレフィン類の共重合やチェーンシャトルリング共重合について検討する。

### 4. 研究成果

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、1,6-ヘプタジエン(HPD)とイソプレン(IP)の共重合について詳細に検討したところ、触媒活性や立体選択性において顕著な配位子の効果が見いだされた。THFが配位したスカンジウム錯体またはメトキシ基を側鎖として有するスカンジウム錯体を用いて共重合を行うことにより、メチレン-1,3-シクロヘキサン(MCH)、3,4-ポリイソプレン(3,4-IP)と1,4-ポリイソプレン(1,4-IP)ユニットを有するランダム共重合体が見出された。またモノマーの仕込み比を変えることにより、HPDモノマーユニットの含有率を11-55モル%で制御できることが明らかとなった。またホスフィンオキシド側鎖を有するスカンジウム触媒を用いて共重合反応を行うことにより、3,4-IP、1,4-IPとMCH構造を有する交互共重合体の合成に初めて成功した。この触媒によるHPDの環化重合は位置および立体選択的に進行し、cis-MCHの選択性が最高99%に達した。こ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67MPa、弾性率は最高2900MPaに達し、対応するイソプレンと1,6-ヘプタジエンのランダム共重合体に比べて数倍の強度を示した。

希土類触媒を用いて2,6-ジアルキルピリジン類の位置選択的C-Hアルキル化反応を検討した。その結果、ハーフサンドイッチ型希土類イットリウムカチオン性希土類アルキル錯

体を触媒に用いると、触媒がピリジン誘導体の窒素へ配位することによりベンジル位の C-H 結合が位置選択的に活性化され、アルキル化が起こることを見いだした。2,6-ルチジンとスチレンとの反応において、 $C_5H_5$  配位子を有する触媒を用いた場合ジアルキル化生成物が選択的に得られ、嵩高い  $C_5Me_5$  配位子を有する触媒の場合、モノアルキル化生成物が選択的に得られることが明らかとなった。本反応はパラ位にハロゲンやアルキル基を有するスチレン誘導体にも適用することができた。一方、 $C_5Me_5$  配位子を有する触媒の場合、1-ヘキセンを基質として用いると、分岐したジアルキル化生成物が選択的に得られた。この反応はオレフィンへの C-H 結合付加反応を経由する原子効率に優れたアルキルピリジン化合物の合成法である。

一方、シンジオタクチックポリスチレン (sPS) は耐熱性、耐薬品性に優れているが粘着性や相溶性に乏しいという欠点が指摘されている。この問題を解決する一つの手法として多段階反応によるポリマー末端への極性基の導入が数多く報告されているが、触媒的合成は報告されていない。我々はハーフサンドイッチ型スカンジウムジアルキル触媒が、スチレンの重合に対して高い活性及びシンジオタクチック選択性を示すことを報告した。また、同様の触媒がオレフィンへの C-H 結合付加反応を経由するアニソール類の *o*-アルキル化反応に対して高い活性を示すことを見出した。これらの反応を組み合わせ、スチレンの重合に連鎖移動剤としてアニソール類を用いることにより末端にアニシル基を有する sPS の触媒的合成に成功した。また、*p*-位にメチル基、ハロゲン (F, Cl, I)、1-プロペニル基が置換されたアニソール誘導体を用いることにより対応する末端官能基化 sPS の合成に成功した。さらに、スチレンの重合に連鎖移動剤としてピリジン類を用いることによりポリマー鎖へのピリジル基の導入を試みた。ハーフサンドイッチ型のガドリニウム触媒を用いて、*t*-ブチルピリジン存在下スチレン重合を行なうことにより、末端に *o*-ピリジル基を有するシンジオタクチックポリスチレンの合成に成功した。一方、スカンジウム触媒を用いて同様の反応を行うと、ガドリニウム触媒系とは対照的に、ピリジンのオルト位には一分子のみスチレンが挿入され、*t*-ブチル基上の一つのメチル基にポリスチレン鎖が挿入していることが NMR 解析により明らかとなった。これはスカンジウム触媒がピリジン類のオルト位 ( 位) だけでなく、 位の C-H 結合を活性化できる極めて特異な触媒であることを示している。

性質の異なる複数のモノマーが交互につながっている「交互共重合体」は、特異な機能を発揮できる重要な機能性ポリマーとしてさまざまな分野で応用されている。現在、これらの機能性ポリマーは主に金属触媒を

用いたカップリング反応による重縮合反応によって合成されている。しかし、この手法では事前にハロゲンやホウ素など反応性の高い官能基を持つ原料が必要であり、また、原料と同量の副生成物を生じるといった問題点がある。一方、ジメトキシベンゼン、特に 2 位、5 位がアルキル化されたジメトキシベンゼンユニットは、4V 付近でレドックスシャトルとして機能し、リチウムイオン電池の過充電防止剤として機能する。このユニットを含むポリマーを合成するためには、モノマー合成を含めて多段階反応が必要であり、より簡便なポリマー合成手法の開発が求められていた。我々はこれまで、希土類金属触媒を用いてメトキシベンゼン化合物などのアニソール類と二重結合を持つ炭化水素であるオレフィン類を反応させて、副生成物を一切出さない、アニソール類のアルキル化反応の開発を進めていた。この研究過程でジメトキシベンゼンと炭素 炭素二重結合を 2 つ持つジエン類を 70 に加熱して反応させたところ、アルキル化反応が連続して起こり、完全な交互共重合体を選択的に生成できることを見いだした。

さらに詳しく検討したところ、スカンジウム触媒を用いた場合はジメトキシベンゼンとノルボルナジエンとの重付加反応が選択的に進行し、イットリウム触媒を用いた場合はジメトキシベンゼンとジビニルベンゼンとの重付加反応が選択的に進行することが明らかとなった。この手法を用いることで、入手が容易な原料から副生成物を一切出さずに、極性基であるジメトキシベンゼンと非極性基であるさまざまな炭化水素骨格が交互に連結した、新しい共重合体の合成が可能となった。この交互共重合体には、2 位、5 位がアルキル化されたジメトキシベンゼンユニットが含まれており、新しいリチウムイオン電池の過充電防止剤の開発への展開が期待できる。

最後に、スチレン重合に高いシンジオタクチック選択性を示すハーフサンドイッチ型スカンジウム触媒とヘキセン重合に高いアイソタクチック選択性を示すジルコニウム触媒を用いて、アルキルアルミニウム存在下、スチレンとヘキセンのチェーンシャトル共重合を行ったところ、それぞれのホモポリマーも得られるが一部対応する共重合体が生成す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 14 件)

1 A. Yamamoto, M. Nishiura, J. Oyamada, H. Koshino, Z. Hou, "Scandium-Catalyzed Syndiospecific Chain-Transfer Polymerization of Styrene Using Anisoles as a Chain Transfer Agent", *Macromolecules*, 査読有, **49**, 2458-2466 (2016).

- 2 B. Wang, X. Kang, M. Nishiura, Y. Luo, Z. Hou, "Isolation, Structure and Reactivity of a Scandium Boryl Oxycarbene Complex", *Chem. Sci.*, 査読有、 **7**, 803-809 (2016).
- 3 X. Kang, A. Yamamoto, M. Nishiura, Y. Luo, Z. Hou "Computational Analyses of the Effect of Lewis Bases on Styrene Polymerization Catalyzed by Cationic Scandium Half-Sandwich Complexes" *Organometallics*, 査読有、 **34**, 5540-5548 (2015).
- 4 M. Nishiura, F. Guo, Z. Hou "Half-Sandwich Rare-Earth-Catalyzed Olefin Polymerization, Carbometalation, and Hydroarylation", *Acc. Chem. Res.*, 査読有、 **48**, 2209-2220 (2015).
5. G. Song, B. Wang, M. Nishiura, Z. Hou, "Catalytic C-H Bond Addition of Pyridines to Allenes by a Rare-Earth Catalyst", *Chem. Eur. J.*, 査読有、 **21**, 8394-8398 (2015).
6. B. Wang, M. Nishiura, J. Cheng, Z. Hou, "Half-Sandwich Scandium Boryl Complexes Bearing a Silylene-Linked Cyclopentadienyl-Amido Ligand", *Dalton Trans.*, 査読有、 **43**, 14215-14218 (2014).
7. F. Guo, M. Nishiura, Y. Li, Z. Hou, "Cyclocopolymerization of 1,6-Heptadiene with Styrene Catalyzed by a Half-Sandwich Scandium Dialkyl Complex Bearing a Phosphine Oxide Side Arm", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 査読有、 **52**, 1509-1513 (2014).
8. F. Guo, M. Nishiura, Y. Li, Z. Hou, "Cyclocopolymerization of 1,6-heptadiene with ethylene by half-sandwich scandium catalysts", *Sci. China. Chem.* 査読有、 **57**, 1150-1156 (2014).
9. B. Guan, B. Wang, M. Nishiura, and Z. Hou, "Yttrium-Catalyzed Addition of Benzylic C-H Bonds of Alkyl Pyridines to Olefins", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、 **52**, 4418-4421 (2013).
10. K. Nishii, X. Kang, M. Nishiura, Y. Luo and Z. Hou, "Regio- and Stereospecific Living Polymerization and Copolymerization of (E)-1,3-Pentadiene with 1,3-Butadiene by Half-sandwich Scandium Catalysts", *Dalton Trans.*, 査読有、 **42**, 9030-9032 (2013).
11. F. Guo, M. Nishiura, Y. Li, and Z. Hou, "Copolymerization of Isoprene and Nonconjugated  $\alpha,\omega$ -Dienes by Half-Sandwich Scandium Catalysts with and without a Coordinative Side Arm", *Chem. Asian J.*, 査読有、 **8**, 2471-2482 (2013).
12. "希土類錯体触媒を用いた高選択的分子変換反応の開発", 西浦正芳, *有機合成化学協会誌*, 査読有、 **71**, 25-38 (2013).
13. X. Li, X. Wang, X. Tong, H. Zhang, Y. Chen, Y. Liu, H. Liu, X. Wang, M. Nishiura, H. He, Z. Lin, S. Zhang, and Z. Hou, "Aluminum Effects in the Syndiospecific Copolymerization of Styrene with Ethylene by Cationic Fluorenyl Scandium Alkyl Catalysts", *Organometallics*, 査読有、 **32**, 1445-1458 (2013).
14. T. Li, M. Nishiura, J. Cheng, Y. Li and Z. Hou, " $M_4(CH_2)_4$  Cubane-Type Rare-Earth Methylidene Complexes: Unique Reactivity toward Unsaturated C-O, C-N, and C-S Bonds", *Chem. Eur. J.*, 査読有、 **18**, 15079-15085 (2012).
- 〔学会発表〕(計 19 件)
- 1 . Wang Baoli, 西浦正芳, 侯召民, "Dinitrogen Activation and Transformation by a Bis(phosphinophenyl)amido-Ligated Titanium Complex", 日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学 (京都府)
- 2 . 山本敦, 西浦正芳, 侯召民, "希土類触媒によるピリジン類を連鎖移動剤とするスチレンのシンジオタクチック重合", 日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学 (京都府)
- 3 . 西浦正芳, Shi Xiaochao, 侯召民, "Rare-Earth-Catalyzed Polymerization of Methoxyl Substituted Styrene: Step-Growth vs. Chain-Growth Polymerization", 日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学 (京都府)
- 4 . Wang Haobing, 西浦正芳, 侯召民, "Regioselective Step-Growth Polymerization of Anisyl-Substituted Alkenes via Rare-Earth-Catalyzed C-H Alkylation", 日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学 (京都府)
- 5 . K. Nishii, A. Yamamoto, M. Nishiura, Z. Hou, "Isospecific-trans-1,4-Polymerization of (E)-1,3-Pentadiene by Half-Sandwich Rare-Earth Metal Catalysts", Asian Polyolefin Workshop 2015 (APO2015), 2015 年 11 月 23-27 日、首都大学 (東京都)
- 6 . 西浦正芳, Xiaochao Shi, 侯召民, "Rare-Earth-Catalyzed Aromatic C-H Bond Polyaddition of Dialkoxyarenes to Unconjugated Dienes", 第 64 回高分子討論会, 2015 年 9 月 15-17 日、東北大学 (宮城県)
- 7 . 西浦正芳, "Rare Earth Catalyzed C-H Activation of Anisoles and Pyridines for Efficient Organic Synthesis and Polymer Functionalization", The 6th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, 2015 年 9 月 6-9 日、秋保リゾートホテルクレセント (宮城県)
- 8 . Xiaochao Shi, 西浦正芳, 侯召民, "Rare-Earth-Catalyzed Aromatic C-H Bond Polyaddition of Dialkoxybenzene to Unconjugated Dienes", 第 3 2 回希土類討論会, 2015 年 5 月 21 日、かごしま県民交流センター (鹿児島県)
- 9 . A. Yamamoto, M. Nishiura, Z. Hou, "Rare-Earth-Catalyzed Syndiotactic

Polymerization of Styrene with Anisoles and Pyridines as Chain Transfer Agents”, International Polymer Conference (IPC2014), 2014年12月2 - 5日、筑波国際会議場(茨城県)

10. 張立新, 西浦正芳, Xiaochao Shi, 侯召民, “イットリウム触媒によるイソプレンとミルセンのアイソタクチックブロック共重合”, 第63回高分子討論会, 2014年9月24-26日、長崎大学(長崎県)

11. H. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, “Terpolymerization of Styrene with Ethylene and  $\alpha$ -Olefins by Scandium Catalysts”, ICOMC2014, 2014年7月13 - 18日、ロイトン札幌(北海道)

12. 張紅霞, 西浦正芳, 侯召民, “スカンジウム触媒によるスチレンとエチレン及び $\alpha$ -オレフィンの共重合”, 第62回高分子討論会, 2013年9月11-13日、金沢大学(石川県)

13. 西浦正芳, 希土類学会奨励賞受賞講演, “高機能性希土類錯体触媒の開発と精密分子変換反応への応用”, 第30回希土類討論会, 2013年5月23 - 24日、北九州国際会議場(福岡県)

14. 王保力, 西浦正芳, 侯召民, ハーフサンドイッチ型スカンジウムポリル錯体の合成と構造および反応性, 第93春季年会, 2013年3月22 - 25日、立命館大学(滋賀県)

15. 山本敦, 西浦正芳, 侯召民, スカンジウム触媒を用いたアニソール類を連鎖移動剤とするスチレンのシンジオタクチック重合, 第93春季年会, 2013年3月22 - 25日、立命館大学(滋賀県)

16. H. Zhang, L. Pan, M. Nishiura, Z. Hou, Chain-Shuttling Polymerization by Mixed Scandium and Zirconium Catalysts: The First Regio- and Stereoselective Block Copolymerization of Propylene and Butadiene, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012年12月11-14日、神戸国際会議場(兵庫県)

17. T. Li, M. Nishiura, J. Cheng, Z. Hou, Synthesis and Reactivity Studies of Tetranuclear Rare Earth Methylidene Complexes, International Symposium on Rare Earths in 2012, 2012年11月7-9日、沖縄ハーバービューホテルクラウンプラザ(沖縄県)

18. Tingting Li, 西浦正芳, 程建華, 侯召民, 4核希土類メチリデン錯体の合成と反応, 錯体化学討論会, 2012年9月21 - 23日、富山大学(富山県)

19. 西浦正芳, 希土類アルキル錯体触媒による高選択的分子変換反応の開発, 第29回有機合成化学セミナー、有機合成化学協会奨励賞受賞講演, 2012年9月5 - 7日グランシップ(静岡県)

[図書](計2件)

1. 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立体特異的重合”, 触媒,

58, 8 - 14 (2016).

2. 西浦正芳, 侯召民, “希土類触媒による精密共重合の新展開”, 高分子, 63, 166-168 (2014).

[産業財産権]

出願状況(計2件)

1. 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: 国立研究開発法人理化学研究所

種類: 特願

番号: 2015-164199

出願年月日: 平成27年8月21日

国内外の別: 国内

2. 名称: 高分子化合物及び高分子化合物の製造方法

発明者: 西浦正芳, 石曉超, 侯召民

権利者: 国立研究開発法人理化学研究所

種類: 特願

番号: 2015-040111

出願年月日: 平成27年3月2日

国内外の別: 国内

[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)

国立研究開発法人理化学研究所・侯有機金属化学研究室・専任研究員

研究者番号: 30332258