

高性能希土類触媒の開発と精密重合・機能分子合成への展開

独立行政法人理化学研究所 侯 召民

1. はじめに

有用物質を高効率、高選択的に合成できる新規触媒の開発は、化学のさらなる発展のみならず持続的発展可能な社会の実現のためにもきわめて重要な研究課題である。それを実現するためには、各種金属の特徴を活かした新規分子触媒の設計、構築が重要と思われる。我々は、これまであまり用いられてこなかった有機希土類金属錯体に着目して研究を進めた結果、従来の触媒には見られない特異な重合活性や反応性をもつ新しい触媒系を創出することに成功し、さまざまな新しい機能性材料を開発した。本講演では、その概略について紹介する。

2. ハーフサンドイッチ型希土類金属ビス(アルキル)錯体の創製

希土類金属を中心金属とする重合触媒としては、従来、高い重合活性を有するカチオン性4族メタロセン型やCGC型モノアルキル錯体(d^0 錯体、Figure 1 (A))と等電子的な、中性メタロセン型あるいはCGC型モノアルキル(またはモノヒドリド)錯体触媒(d^0 錯体、Figure 1 (B))が主な研究対象となっていた。しかし、これらの希土類金属錯体は、助触媒なしにエチレンや極性モノマーの重合反応を促進するが、スチレンや環状オレフィン、ジエン類などの重合に対してはほとんど活性を示さない。また、これらの中性錯体からアルキル基を引き抜いてカチオン性にすると、挿入活性点がなくなるため、重合活性を示さない(Figure 1 (C))。

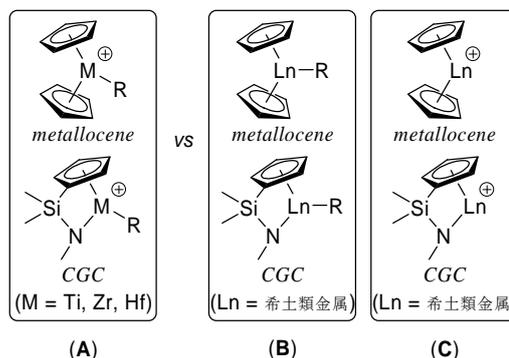


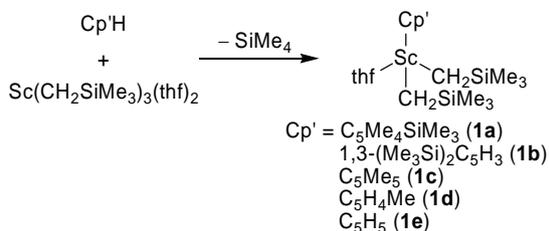
Figure 1. 4族金属錯体と希土類金属錯体の比較

一方、シクロペンタジエニル配位子を1つしかもたないハーフサンドイッチ型希土類金属ビス(アルキル)錯体もしくはそれより誘導されるカチオン性モノアルキル錯体は、反応空間が広く、立体的にも電子的にもより不飽和な金属中心を持つことから、従来のメタロセン型錯体とは異なるユニークな活性を示すと考えられる。しかしながら、通常、ハーフサンドイッチ型ビス(アルキル)錯体は、配位子の再分配による不均化が起こりやすく、メタロセン型錯体に比べて合成や単離が非常に困難である^{1),2)}。

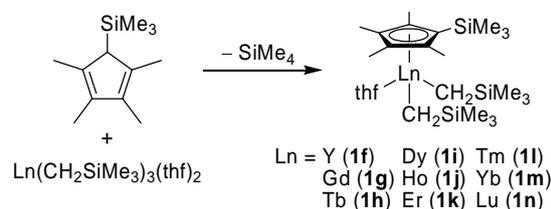
我々は、ハーフサンドイッチ型ビス(アルキル)錯体の合成においては、希土類金属種と配位子の組み合わせが極めて重要であることを見出した。例えば、一連の希土類元素の中で最も小さなイオン半径をもつスカンジウムにおいては、トリス(アルキル)錯体と(置換)シクロペンタジエンの反応により、対応するビス(アルキル)錯体 **1a-e** を合成することができる(Scheme 1)³⁾⁻⁷⁾。一方、より大きなイオン半径を有する希土類金属では、5員環上にかさ高い

トリメチルシリル基を有するテトラメチル(トリメチルシリル)シクロペンタジエンを用いた場合には、同様の方法により、ビス(アルキル)錯体 **1f-n** が得られる (Scheme 2) のに対し、他の配位子の場合には不均化により、メタロセン型モノアルキル錯体とハーフサンドイッチ型ビス(アルキル)錯体の混合物が得られる。

Scheme 1.

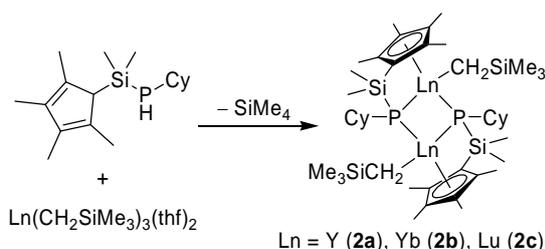


Scheme 2

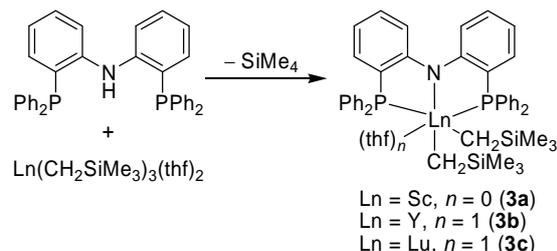


同様の手法によって、シリレン架橋シクロペンタジエニル-ホスフィド配位子を有する二核構造をもつビス(アルキル)錯体 **2a-c** (Scheme 3)^{8),9)}や、非メタロセン型錯体であるビス(ホスフィン)アミド (PNP) ビス(アルキル)錯体 **3a-c** (Scheme 4)¹⁰⁾の合成に成功した。

Scheme 3



Scheme 4



3. 有機希土類金属錯体の特性を生かした高分子の精密合成

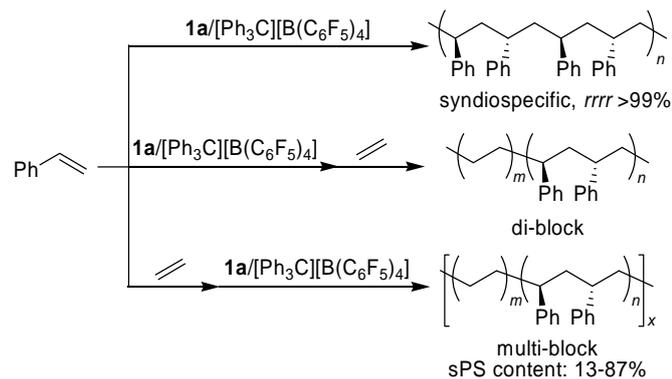
3.1. スチレンとエチレンのシンジオタクチック共重合反応

シンジオタクチックポリスチレン (sPS) は、高い融点(約 270°C)や結晶性、高弾性率、低い誘電率、耐熱性、耐薬品性などの優れた特性を有し、多くの用途開発が期待される有望な高分子素材であるが、脆弱性といった欠点も有しており、その用途範囲を制限する一因となっている。1986年に石原ら(出光興産)によってチタン触媒による初の sPS 合成が報告されて以来、その脆弱性を改善すべく、エチレンとの共重合反応が開発されてきたが、従来の触媒系の多くは、ホモポリスチレン、ホモポリエチレン、位置および立体規則性のないスチレン-エチレン共重合体の混合物を与えるのみである。

我々が開発した錯体 **1a** は単独で用いてもスチレン重合に活性を示さないが、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ と組み合わせて用いると、反応系中で生じるカチオン性モノアルキル種が、スチレンのシンジオ特異的重合反応に高い活性を示し、極めて立体規則性の高い sPS (*rrrr* > 99%) が得られた (Scheme 5)⁴⁾。重合活性は $1.36 \times 10^4 \text{ kg/mol-Sc}\cdot\text{h}$ 以上に達し、これまでに報告された最も高活性なシンジオ特異的ポリスチレン重合触媒に匹敵する。また、得られたポリマーの数平均分子量はモノマー/触媒比にほぼ比例して増大し、その分子量分布が比較的狭いことから、本触媒系が“リビング”重合触媒としての特性をもつことが示唆される。

さらに、従来の触媒系とは対照的に、安定な3価スカンジウムを中心とする活性種が真のシングルサイト触媒として作用する結果、スチレンとエチレンの共重合反応に対しても高い触媒活性を示した。Scheme 5 に示すように、本触媒系を用いてスチレン、エチレンの順にモノマーを加え逐次重合を行うと、sPS 配列をもつスチレン-エチレンの

Scheme 5.



ジブロック共重合体が得られた。共重合体中のポリスチレン含有率は、スチレンの仕込み量を変えることにより容易に制御できる。また、スチレンとエチレンの両モノマーの存在下に重合反応を行うと、sPS 配列をもつポリマー鎖同士がポリエチレン鎖でつながったマルチブロックランダム共重合体が得られた。このマルチブロック共重合体中のスチレン含有率 (13–87 mol %) も、スチレンの仕込み量を変えることにより容易に制御できる。本触媒存在下では、ホモポリスチレンやホモポリエチレンは全く生成せず、共重合のみが選択的に進行し、本触媒系が単一の活性種からなる均一系触媒として作用していることが確認された。この共重合反応は、シンジオ特異的なスチレンとエチレンの共重合を実現した初めての例である。

この共重合体は、sPS のもつ耐熱性や耐薬品性といった特徴に加え、従来のポリスチレンにみられなかった靱性も有しており、従来の sPS の欠点を克服するものとして産業界からも注目されている。

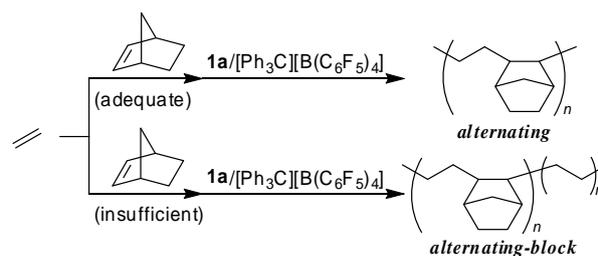
3.2. 環状オレフィンの共重合反応

環状オレフィン共重合体 (cyclic olefin copolymers (COCs)) は、耐熱性や高い透明性、耐薬品性などを有することから、近年、耐熱用途や光学用途向けのエンジニアリングプラスチックとして注目を集めている。Kaminsky が1991年にジルコニウム触媒系によるノルボルネン-エチレン共重合を初めて報告して以来、同様の研究が精力的になされてきたが、共重合触媒のほとんどは4族と10族の遷移金属に基づいたものであり、希土類金属触媒の利用についてはほとんど検討されていない。また、環状オレフィンとしてノルボルネンやシクロペンテンが主として用いられてきたが、ジシクロペンタジエン (DCPD) の共重合反応はほとんど研究されておらず、交互共重合については報告例がない。DCPD はノルボルネンユニットとシクロペンテンユニットを同一分子上にもつ非常に興味深い環状モノマーであり、2つの二重結合の一方を選択的にエチレンなどとの共重合反応に利用することが可能であれば、重合後に残りのもう一方の二重結合に官能基を導入することが可能であり、より優れた物性をもつ多種多様な新規機能性材料の創製につながると期待される。さらに、スチレンのような芳香族モノマーを COCs に組み入れることが可能になれば、機能性材料としての用途がさらに幅広いものとなる。しかしながら、環状オレフィン-エチレン-スチレンの3成分共重合反応については、チタン触媒を用いる例が1例のみ報告されているが、スチレンの含有率は3 mol % に満たず、3成分共重合に有用な触媒はこれまでに報告されていない。

我々は、1気圧のエチレン雰囲気下、ノルボルネンに $1a/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 触媒系を作用さ

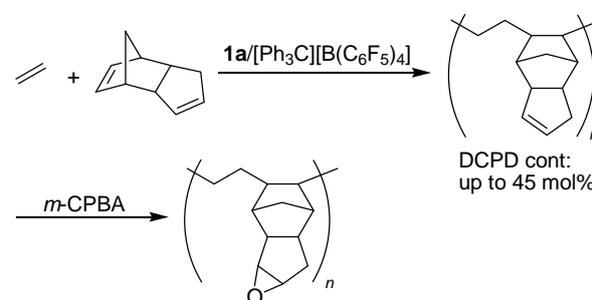
せると、ノルボルネンとエチレンの交互共重合反応が高い選択性で進行することを見出した (Scheme 6)⁵⁾。適切なエチレンーノルボルネン比による反応条件下では、重合活性は $2.52 \times 10^4 \text{ kg/mol} \cdot \text{Sc} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ に達する。これは希土類金属触媒を用いる環状オレフィンの共重合反応の最初の例であるとともに、これまでのエチレンーノルボルネン共重合触媒の中で最も高活性な触媒系である。また、比較的少量のノルボルネンを用いて共重合反応を行った場合には、まず、ノルボルネンーエチレン交互共重合が進行し、ノルボルネンが無くなった後にポリエチレン鎖が伸びていくため、交互共重合体ブロックとポリエチレンブロックのジブロック共重合体が得られる。

Scheme 6



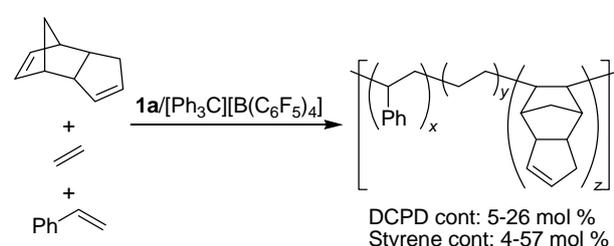
錯体 $1a/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 触媒系は、DCPD とエチレンの共重合反応にも有効であり、本触媒系によって DCPD とエチレンの位置選択的交互共重合が初めて達成された (Scheme 7)⁶⁾。この共重合反応では、DCPD 上の 2 つの二重結合は完全に区別され、DCPD のノルボルネンユニット上にある二重結合のみが選択的にポリマー鎖に取り込まれる形で重合反応が進行する。得られたポリマー中の DCPD 含有率は 45 mol % に達する (これまでの触媒系では 10 mol % に満たない)。得られた共重合体に残存する二重結合は、*m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) を酸化剤として用いることにより定量的にエポキシ基へと変換することが可能であり、官能基をもつポリマー合成への応用も期待できる。

Scheme 7



さらに、錯体 $1a/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 触媒系は、DCPDーエチレンースチレンの 3 成分共重合反応にも非常に高い活性を示す初めての触媒系である (Scheme 8)⁶⁾。得られた共重合体は、独立した DCPD ユニット、エチレンと DCPD の交互共重合ブロック、独立したスチレンユニット、シンジオタクチックポリスチレンブロックからなり、スチレンと DCPD が直接結合した構造はみられない。この 3 成分共重合では、1 気圧のエチレン雰囲気下、DCPD とスチレンの仕込み量を変えることにより、得られる 3 成分共重合体中のスチレン含有率 (4-57 mol %) および DCPD 含有率 (5-26 mol %) を容易に制御することが可能である。

Scheme 8



3.3. 共役ジエンの(共)重合反応

天然ゴム (NR) はポリイソプレンから構成される天然高分子である。NR 中のポリイソプレンの構造は 100% *cis*-1,4 構造に制御されており、分子構造の規則性が高いため結晶性があり、引張り強さ、弾性、耐摩耗性などの機械的強度に優れている。しかし、天然品であるが

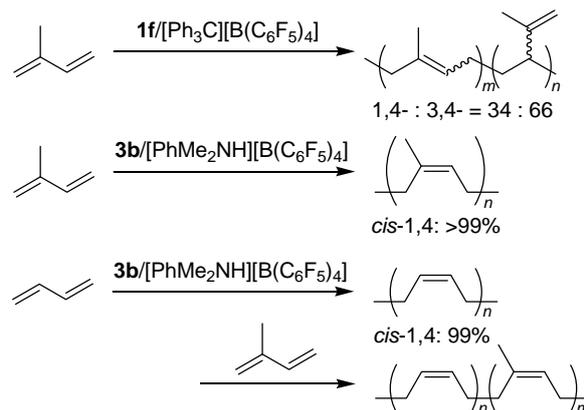
ゆえに、望みの分子量や分子量分布をもつ素材を安定して入手することは困難であり、また、生体防御タンパク質などアレルゲンとなり得る不純物の混入といった問題を内在している。一方、イソプレンを化学的に重合させた合成ポリイソプレンゴム (IR) においては、従来の合成法では *cis*-1,4 構造の割合は通常 98%程度が限度とされ、IR の物性が NR に劣る原因の 1 つは、この分子構造の規則性のわずかな差異にあると考えられている。最近、Gd/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/AlⁱBu₃ 触媒を用いて 0 °C以下の低温で重合を行うことにより、ほぼ完璧に *cis*-1,4 構造に制御されたポリイソプレン ($M_n/M_w=2$) を得る方法が報告されている。

錯体 **1f**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 触媒系を用いてイソプレンの重合を行うと、1,4-構造と 3,4-構造の比が 34/66 のポリイソプレンが得られる (Scheme 9)。しかし、筆者らが最近見出した PNP 配位子を有する錯体 **3b** を [PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄] と組み合わせて用いることにより、イソプレンの *cis*-1,4 リビング重合を行うことに初めて成功した (Scheme 9)¹⁰。得られたポリマーの立体構造は 99% 以上の選択性で *cis*-1,4 構造に制御され、かつ、極めて狭い分子量分布 ($M_n/M_w < 1.1$) を有する。本触媒系

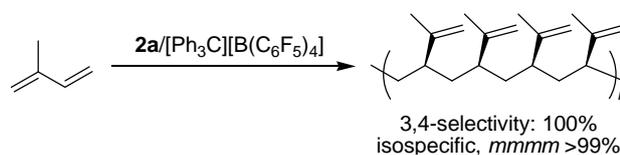
は、カチオン性イットリウムモノアルキル種(PNP)Y(CH₂SiMe₃)(thf)⁺ が触媒活性種であり、助触媒としてアルミニウム化合物等を添加する必要はなく、さらに 80 °Cという高温条件下でも選択性や活性が低下することなく *cis*-1,4-ポリイソプレンを与える。また、ブタジエンの *cis*-1,4 リビング重合やイソプレンとブタジエンの *cis*-1,4 共重合反応にも高い活性と選択性を示すことが明らかとなった。

一方、二核錯体 **2a** と [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] の組み合わせにより生じるカチオン性二核イットリウムモノアルキル種をイソプレン重合触媒として用いることにより、イソプレンのアイソタクチック 3,4 重合反応が初めて可能となった (Scheme 10)⁹。本重合触媒反応ではほぼ完璧な位置および立体選択性 (3,4-選択性 100%、*mmmm* > 99%) で重合反応が進行し、高い分子量 ($M_n = 5 \times 10^5$) と比較的狭い分子量分布 ($M_n/M_w = 1.6$) をもつアイソタクチック 3,4-ポリイソプレンが得られた。計算化学的手法を用いた重合機構解析では、アルキル基が 2 つのイットリウム核を架橋したカチオン性二核モノアルキル種 [{Me₂Si(C₅Me₄)(μ-PCy)Y]₂(μ-CH₂-SiMe₃)⁺ が本触媒の活性種であり、2 つのイットリウム核が協奏的な触媒反応場を形成し、重合反応の位置および立体選択性発現に関与していることが示唆されている。本触媒系により得られたアイソタクチック 3,4-ポリイソプレンは、これまで合成例のない全く新しい高分子材料であり、DSC や XRD による解析では 162 °Cの融点をもつ結晶性ポリマーであることが明らかとなっている。今後、新規高分子材料としての応用が期待される。

Scheme 9



Scheme 10



4. 有機希土類金属錯体触媒を用いる有機合成反応および新しい物質変換反応

錯体 **4a, b** を用いることにより、芳香族末端アルキンの Z-選択的 head-to-head 二量化反応^{11), 12)}や末端アルキンのカルボジイミドへの付加反応¹³⁾などが進行する (Scheme 11)。さらに、上記の末端アルキン二量化反応を基盤とする光機能性材料の開発も行っており、単一成分ではほぼ純粋な白色発光が可能な有機 EL 用発光分子 (Figure 2) の開発に成功した¹⁴⁾。この有機 EL のように、低分子量の単一有機分子で白色発光を実現した例はこれまで報告されておらず、非常に興味深い。

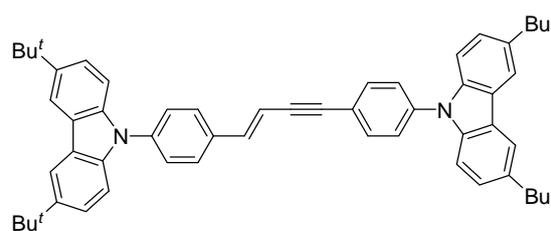
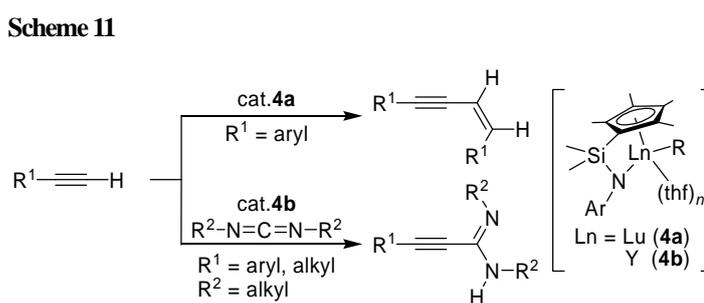


Figure 2. ほぼ純粋な白色発光が可能な有機 EL 用発光分子

5. おわりに

我々が新たに設計および合成した希土類金属ビス(アルキル)錯体は、1当量の $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ など処理することで容易にカチオン性希土類金属モノアルキル種へと変換可能であり、このようにして調製したカチオン種は、各種オレフィンモノマーの位置および立体特異的重合反応や共重合反応に対する優れた触媒であることが明らかとなった。本稿に例示した重合反応のほとんどは、筆者らの触媒系を用いることで初めて実現されたものであり、有機希土類金属錯体の「シングルサイト」触媒としての有用性の一端を示したと思われる。このように、希土類金属は均一系触媒の開発において多用な可能性を秘めた非常に興味深い特性をもつ金属元素であり、今後、有機希土類金属錯体の特異な反応性を生かした新規触媒、新規反応が多数開発されていくことを期待する。

<参考文献>

- 1) Hou, Z.; Wakatsuki Y. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 61.
- 2) Hou, Z. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 2253.
- 3) Tardif, O.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Organometallics* **2003**, 22, 1171.
- 4) Luo, Y.; Baldamus, J.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13910.
- 5) Li, X.; Baldamus, J.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 962.
- 6) Li X.; Hou, Z. *Macromolecules* **2005**, 38, 6767.
- 7) Cui, D.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Macromolecules* **2005**, 38, 4089.
- 8) Tardif, O.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Tetrahedron* **2003**, 59, 10525.
- 9) Zhang, L.; Luo, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14562.
- 10) Zhang, L.; Suzuki, T.; Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1909.
- 11) Nishiura, M.; Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; Yamaki, T.; Miyamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1184.
- 12) Nishiura M.; Hou, Z. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2004**, 213, 101.
- 13) Zhang, W.; Nishiura, M.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16788.
- 14) Liu, Y.; Nishiura, M.; Wang, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5592.