

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 28 日現在

機関番号：22604
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21350054
 研究課題名（和文） 高機能オレフィン系ポリマーの創製を指向した高性能チタン錯体触媒の設計・合成
 研究課題名（英文） Design of efficient titanium complex catalyst for a new functional polyolefins by precise olefin polymerization
 研究代表者
 野村 琴広（NOMURA KOTOHIRO）
 首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：20304165

研究成果の概要（和文）：従来の遷移金属触媒による配位重合で達成できない新しいオレフィン系ポリマーの創製を主目的に、特に(1)エチレンと各種置換オレフィンとの共重合を効率よく進行可能とする高性能非架橋ハーフメタロセン型チタン触媒の創製、(2)助触媒の非存在下でもエチレン重合を進行可能とする環境調和型の高性能チタン触媒の設計・創製に顕著な成果を得た。

研究成果の概要（英文）：A series of *nonbridged* half-titanocenes containing anionic donor ligands for highly efficient ethylene copolymerizations with various olefins have been designed and presented through this project. New titanium catalysts (Ti-Al hetero-bimetallic complex etc.) that polymerize ethylene without any additional cocatalysts have also been designed and presented.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2010 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2011 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：遷移金属錯体触媒、精密重合、チタン錯体触媒、配位子設計、新規ポリマー

1. 研究開始当初の背景

ポリエチレンなどに代表されるオレフィン系ポリマーは高分子製品の約半分を占め、我々の現在の日常生活に必要不可欠な存在で、遷移金属触媒によるオレフィンの配位重合はその基幹技術である。この配位重合の分野では、新規ポリマーの創製を可能とする錯体触媒の設計・合成に関する研究が注目を集めている。しかし、オレフィンの単独（またはリビング）重合に高性能を発揮する触媒の合成例は近年数多くみられるが、高機能ポリマー、特に新しい（エチレン系）共重合体の構造・組成を精密制御する独自触媒の設計・

合成に関する研究例は希少であった。

2. 研究の目的

従来の遷移金属触媒による配位重合で達成できない新しいオレフィン系ポリマーの創製・精密合成を指向し、効率共重合のための高性能分子触媒の設計指針の確立や合成したポリマーの構造・特性解析に取り組んだ。また、従来技術では大量に共存が必要不可欠な、助触媒の要らない新しい高性能触媒の設計・創製に取り組んだ。

3. 研究の方法

代表者は、従来のメタロセン触媒や架橋型ハーフメタロセン触媒の開発にみられる「架橋による広い反応場の創製」ではなく、「配位子の自由回転による特異な反応場の形成、及び錯体の電子・立体的性質によるオレフィンの反応性の精密制御」に基づく新しい触媒設計の基本概念を提案し、シクロペンタジエニル (Cp') 配位子とアニオン性配位子からなる非架橋型の高性能チタン触媒の創製にはじめて成功し、従来触媒で達成できないエチレンとかさ高い置換基を有する1置換オレフィンや2置換オレフィン、環状オレフィンとの共重合体の精密合成を達成している。

従って、期間内に本課題の目的を達成するために、今迄の申請者の研究成果を基盤に、特に (1)エチレンと各種置換オレフィンとの共重合を可能とする高性能ハーフメタロセン型チタン触媒や (2)新しい環境調和型の(助触媒を必要としない)高性能チタン触媒の設計・創製に取り組んだ。

4. 研究成果

(1)各種置換オレフィンとの共重合を可能とする高性能ハーフメタロセン型チタン触媒の設計・創製とポリマーの特性解析

各種アニオン性支持配位子を有するハーフメタロセン型のチタン錯体の合成・同定と触媒機能に関する研究に取り組んだ。特に配位子上の置換基の異なるピラゾラート配位チタン錯体の合成・同定と各種オレフィン重合に取り組み、配位子上の置換基の修飾により、従来触媒(ケチミド配位チタン錯体触媒や架橋型ハーフチタノセン触媒より)より効率よくエチレンと環状オレフィンとの共重合を進行させる触媒やエチレンとスチレンとのリビング共重合を進行可能とする高性能触媒の創製に成功した。

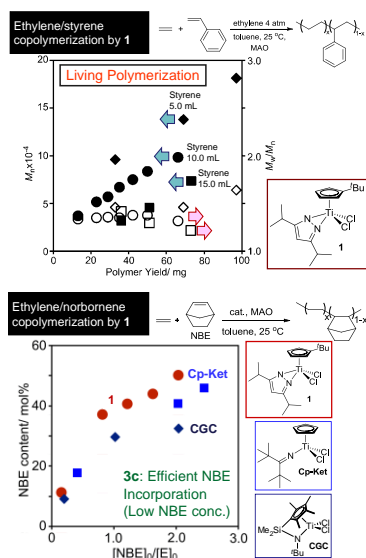
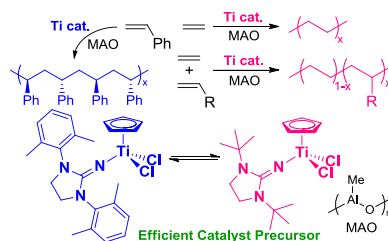


Figure 1. Pyrazolato 配位チタン錯体触媒によるエ

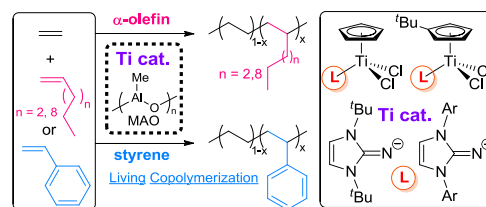
チレン精密共重合

また、1,3-置換イミダゾリジン-2-イミナト配位子を有する Cp 配位チタン錯体を合成・同定し、エチレンやスチレンの重合を検討すると、有効な配位子上の置換基が大きく異なることが明らかになった (Scheme 1)。



Scheme 1. Cp-imidazolidin-iminato チタン錯体によるオレフィン重合

この成果を基に、シクロペンタジエニル配位子上の置換基や配位子上の置換基の異なる1,3-置換イミダゾリジン-2-イミナト及び1,3-置換イミダゾリジン-2-イミナト配位チタン錯体の合成・同定と各種オレフィン重合に取り組み、配位子上の置換基の修飾により、エチレンとスチレンとのリビング共重合や非常に高い触媒活性でエチレンと α オレフィンとの共重合を進行可能とする高性能触媒の創製に成功した。エチレンとスチレンとの共重合ではイミダゾリジン-2-イミナト配位子が有効で、イミダゾリジン-2-イミナト配位錯体では、共重合体を優先的に得られなかった (論文投稿中, Scheme 2)。



Scheme 2

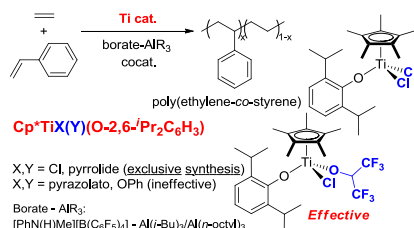
現在、各種エチレン共重合を検討し、活性やオレフィンの反応性への配位子効果に関する詳細な知見を確立している途上である。

—エチレンとスチレンとの効率共重合のための触媒設計—

エチレンとスチレンとの共重合体は、従来の Ziegler-Natta 触媒では合成不可能で、限られた架橋メタロセン触媒や CGC に代表される架橋ハーフメタロセン触媒では合成できるものの、高スチレン含量のポリマーの合成は極めて困難である。また、通常の Cp'TiCl₃ などのハーフメタロセン触媒では各種単独重合体との混合物を与える。

フェノキシ配位子を有するハーフチタノセン触媒は同共重合に有効で、特にホウ素系助触媒の共存下、高スチレン濃度かつ高温条

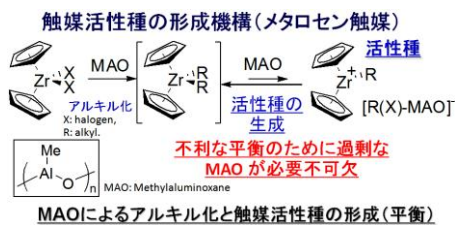
件下であっても高スチレン含量のポリマーのみを優先的に与えた。従来手法では共重合体の他にシンジオタクチックポリスチレンを副生することから、本手法で新規ポリマーの効率合成が初めて可能となった。特に一部をフッ素で置換したアルコキシ配位錯体が効率合成に有効であった（論文投稿中）。



Scheme 3 高スチレン含量の共重合体の新規合成手法:フェノキシ配位チタン錯体触媒

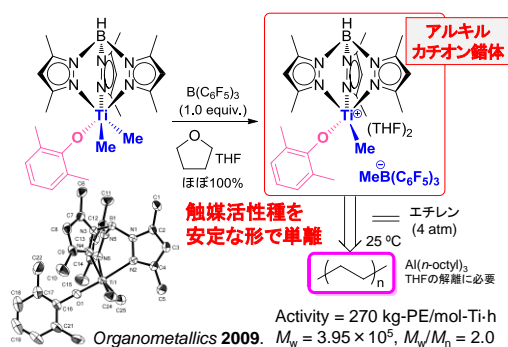
(2)新しい環境調和型の(助触媒を必要としない)高性能チタン触媒の設計・創製

オレフィン重合反応では、一般的に触媒成分として、遷移金属化合物の他に過剰(500->1000倍)の有機アルミニウム化合物(助触媒)を必要とする。例えばメタロセン触媒では、**Scheme 4** 示す様に、触媒活性種の生成に多量の有機アルミニウム化合物(MAO)を必要とする。従って、助触媒が要らない高性能触媒を設計・創製出来れば、廃棄物を格段に削減した、革新的な環境調和型の製造プロセスが構築可能となる。我々はこの目的に対し、以下に示す2通りのアプローチを考えた。



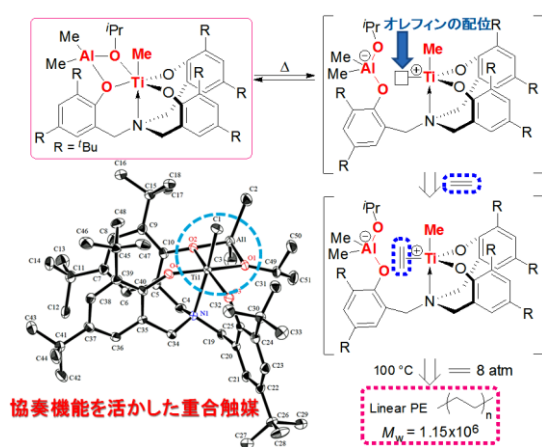
Scheme 4 触媒活性種の発生する反応機構

触媒活性種を安定な(THFを金属に配位させることで安定化させた)状態で合成・単離すれば、少量の有機アルミニウム化合物などで安定化剤THFを解離させることで、エチレンの重合が進行することを見出した(**Scheme 5**)。この結果は同時に、このカチオン錯体がエチレン重合の触媒活性種(反応場の構造)となることを強く示唆する。



Scheme 5 アルキルカチオン錯体の合成とエチレン重合触媒への適用

キレート多座配位子を有するチタン触媒と有機アルミニウム化合物からなる錯体(2核錯体)を合成すると、エチレン加圧条件下、反応溶液を加熱するだけで、過剰量の有機アルミニウム化合物がなくともエチレン重合が進行することを見出した(**Scheme 6**)。この重合反応ではチタン錯体とアルミニウム化合物が2核錯体を形成することで初めて進行することから、加熱によりTi-Al結合が解離することで触媒活性種であるカチオン錯体が生成し、エチレンの配位・挿入が可能になり反応が進行すると考えられる(**Organometallics 2010**, 29, 3500-3506. 10th most accessed article.)。



Scheme 6 助触媒を必要としないTi-Al₂核触媒

このテーマに関連し、各種(単座)置換フェノキシ配位子を有するキレート多座配位チタン錯体を合成・同定すると、MAO存在下でのエチレン重合における活性は使用するフェノキシ配位子の影響を強く受けることが明らかになった。現在、錯体とAlMe₃との反応で生成するTi-Al₂核錯体合成・同定及び反応性に関する研究に取り組んでいる。

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 12 件)

- (1) Gurubasavaraji, P., K. Nomura, Synthesis, structural analysis of titanatranes bearing terminal substituted aryloxo ligands of the type, $[\text{Ti}(\text{OAr})\{(\text{O}-2,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2-6\text{-CH}_2)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N})\}_n]$ ($n = 1, 2$): Effect of aryloxo substituents in the ethylene polymerization, *Inorg. Chem.*, **48**, 9491-9500 (2009) 査読有.
- (2) K. Nomura, S. Hasumi, M. Fujiki, and K. Itagaki, Effect of aryloxo substituents in ethylene polymerisation by tris(pyrazolyl)borate titanium(IV) complexes containing aryloxo ligands of type, $\text{TpTiCl}_2(\text{OAr})$, *Dalton Trans.*, 9052-9057 (2009) 査読有.
- (3) M. Hofman, K. Nomura, 1-Hexene polymerization by $\text{Cp}^*\text{TiX}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ [X: Me, Cl] in the presence of MAO-, MMAO-modified carbonaceous materials, *J. Mol. Catal. A*, **319**, 85-91 (2010) 査読有.
- (4) Gurubasavaraj, M. P., K. Nomura, Hetero-bimetallic complexes of titanatranes with aluminum alkyls: Synthesis, structural analysis, and their use in catalysis for ethylene polymerization, *Organometallics*, **29**, 3500-3506 (2010) 査読有.
- (5) S. Hasumi, K. Itagaki, M. Fujiki, K. Nomura, Ethylene polymerization by phenoxy substituted tris(pyrazolyl)borate Ti(IV) methyl complexes, *Macromolecules*, **44**, 773-776 (2011) 査読有.
- (6) K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H.-Y. Kim, D.-H. Kim, I. Saeed, Olefin polymerization by half-titanocenes containing η^2 -pyrazolato ligands - MAO catalyst systems, *Macromolecules*, **44**, 1986-1998 (2011) 査読有.
- (7) K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H.-J. Kim, D.-H. Kim, S. Zhang, Effect of ligand substituents in olefin polymerisation by half-sandwich titanium complexes containing monoanionic iminoimidazolidide ligands - MAO catalyst systems, *Dalton Trans.*, **40**, 7842-7849 (2011) 査読有.
- (8) K. Nomura, Half-titanocenes containing anionic ancillary donor ligands as promising new catalysts for precise olefin polymerization, *Dalton Trans.*, 8811-8823 (2009). Perspectives, 査読有.
- (9) K. Nomura, Syndiospecific styrene polymerization and ethylene/styrene copolymerization using half-titanocenes: Ligand effects and some mechanistic aspects, *Catal. Surv. Asia*, **14**, 33-49 (2010). Account, 査読有.
- (10) K. Nomura, New approaches in precise synthesis of polyolefins containing polar functionalities by olefin copolymerizations using transition metal catalysts, *J. Synth.*

Org. Chem., Jpn. (有機合成化学協会誌), **68**, 1150-1158 (2010). Accounts, 査読有.

- (11) 野村琴広, 新しいポリオレフィンの創製を指向した高性能チタン錯体触媒の設計, 触媒, **52**, 553-558 (2010). Accounts, 査読有.
- (12) K. Nomura, J. Liu, Half-titanocenes for precise olefin polymerisation: Effects of ligand substituents and some mechanistic aspects, *Dalton Trans.*, **40**, 7666-7682 (2011). Perspectives, 査読有.

[学会発表] (計 22 件)

[招待講演] 8 件

- (1) K. Nomura, Design of efficient transition metal complex catalysts for synthesis of new polymers by precise olefin polymerization, The International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress VI) (Pattaya, Thai, 5 月, 2009). *Plenary Lecture*
- (2) 野村琴広, 環境調和型の精密合成プロセスを可能とする高性能分子触媒の設計・創製, 近畿化学協会 第 2 回触媒表面化学研究発表会 (関西大学, 10 月, 2009) .
- (3) K. Nomura, Design of titanium complex catalyst for precise olefin polymerization, Asian Polyolefin Workshop2009 (APO2009), (Seoul, Korea, 10 月, 2009) .
- (4) K. Nomura, New transition metal complex catalysts for synthesis of new polymers by precise olefin polymerization, 日本-サウジアラビア合同セミナー, (Dhahran, Saudi Arabia, 11 月, 2009) .
- (5) "Design of new titanium complex catalysts for precise olefin polymerization" K. Nomura, Taiwan-Japan pre-symposium on Organometallic Chemistry (presymposium ICOMC), (Taipei, Taiwan, 7 月, 2010) .
- (6) K. Nomura, Design of efficient titanium complex catalysts for precise olefin polymerization, 2010 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem 2010, Honolulu, Hawaii, 12 月, 2010).
- (7) 野村琴広, 新しい高性能オレフィン重合触媒の設計・合成, 第 6 回次世代ポリオレフィン総合研究会 (東京, 8 月, 2011) .
- (8) K. Nomura, New efficient catalysts for fine polyolefin synthesis: New catalysts and methodologies, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (奈良, 12 月, 2011) .

[学会発表] 14 件

- (1) 野村琴広, 新しい高分子機能材料の精密合成を可能とする高性能分子触媒の設計・創製, 北海道大学触媒化学研究センター研究討論会「触媒先導イノベーション」(東

- 京工業大学, 1月, 2009). 依頼
- (2) 野村琴広, 垣貫健一, ハーフチタノセン錯体触媒によるエチレンと各種置換オレフィンとの共重合, 第104回触媒討論会, (宮崎大学, 9月, 2009).
 - (3) 福田紘也, Saeed Irfan, 野村琴広, オレフィン重合に高活性を発現するハーフチタノセン錯体触媒: Pyrazolato 配位チタン錯体の合成と触媒性能, 近畿化学協会第2回触媒表面化学研究発表会, (関西大学, 10月, 2009).
 - (4) 野村琴広, Khan Fareha Z., 垣貫健一, ハーフチタノセン錯体触媒を用いるエチレンとかさ高い1置換オレフィンとの共重合, 第39回石油・石油化学討論会, (浜松, 10月, 2009).
 - (5) 蓮見真也, 板垣浩司, 藤木道也, 野村琴広, フェノキシ配位子を有する新規ヒドロトリス(ピラゾリル)ボラン配位チタン錯体の合成・同定, およびエチレン重合における配位子効果, 第39回石油・石油化学討論会, (浜松, 10月, 2009).
 - (6) S. Hasumi, K. Itagaki, M. Fujiki, K. Nomura, Tris(pyrazoyl)borate Ti(IV) complexes containing phenoxy ligands: New highly efficient catalysts for ethylene polymerization, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2009 (C&FC2009), (Seoul, Korea, 12月, 2009).
 - (7) 野村琴広, Prabhuodeyara M. Gurubasavaraj, 板垣浩司, 藤木道也, 蓮見真也, 高性能オレフィン重合チタン錯体触媒の設計・合成: MAOの要らない触媒設計, 第105回触媒討論会(京都, 3月, 2010).
 - (8) H. Fukuda, I. Saeed, S. Katao, M. Fujiki, K. Nomura, Synthesis of half-titanocenes containing haptic-2-pyrazolato ligands, and their use in catalysis for olefin polymerization, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT5/APCAT5) (札幌, 7月, 2010).
 - (9) 野村琴広, 蓮見真也, フェノキシ配位子を有するトリス(ピラゾリル)ボラン配位チタン錯体によるエチレン重合における助触媒効果, 第106回触媒討論会(甲府, 9月, 2010).
 - (10) 福田紘也, Saeed Irfan, 藤木道也, 野村琴広, ピラゾラート配位チタン錯体触媒によるオレフィン重合, 第40回石油・石油化学討論会(神戸, 11月, 2010).
 - (11) 野村琴広, 福田紘也, ハーフチタノセン錯体触媒によるエチレン(共)重合: イミノ配位子上の置換基効果, 第41回石油・石油化学討論会(山口, 11月, 2011).
 - (12) 滝井祐貴, Gurubasavaraj Prabhuodeyara M, 野村琴広, 助触媒の要らないオレフィン

重合触媒の設計・創製: キレート多座フェノキシ配位子を有するチタン錯体の合成と触媒機能, 第4回触媒表面科学研究発表会(関西大学, 11月, 2011).

- (13) Y. Takii, Prabhuodeyara M. Gurubasavaraj, K. Nomura, Reaction chemistry of titanatranes with aluminum alkyls: Synthesis, structural analysis of hetero-bimetallic complexes, and their use in catalysis for ethylene polymerization, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (奈良, 12月, 2011).
- (14) K. Nomura, W. Apisuk, H. Fukuda, A. G. Trambitas, B. Kitiyanan, M. Tamm, Ethylene (co)polymerization by half-titanocenes containing 1,3-imidazolyl-2-iminato ligands, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (奈良, 12月, 2011).

[図書] (計6件)

- (1) K. Nomura, Copolymerization of ethylene with styrene: Design of efficient transition metal complex catalysts, *Syndiotactic Polystyrene - Synthesis, Characterization, Processing, and Applications*, J. Schellenberg (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., Weinheim, Germany, pp. 60-91 (2010). 査読有.
- (2) K. Nomura, S. M. Abdellatif, Precise synthesis of polyolefins containing polar functionalities by olefin coordination copolymerizations using group 4 metal catalysts, *Polymer Synthesis*, Nova Science Publishers, Inc., New York, USA, in press. 査読有.
- (3) 野村琴広, 高分子合成反応の触媒, 化学マスター講座<応用>触媒化学, 丸善出版(株), pp. 153-164 (2011). (著書分担)
- (4) 野村琴広, 重合反応(メタロセン触媒), 触媒調製ハンドブック, (株)エヌ・ディー・エス, pp. 365-369 (2011). (著書分担)
- (5) 野村琴広, 新しい高性能オレフィン重合触媒の創製: MAOの要らないチタン錯体触媒の設計・創製, 「次世代ポリオレフィン総合研究」, 日本ポリオレフィン総合研究会(編), 5, 48-51 (2011).
- (6) 野村琴広, 高分子合成触媒の研究における近年の変遷と今後の展望, 触媒技術の動向と展望2012, 触媒学会(編), pp. 73-83 (2012).

[その他]

ホームページアドレス (個人)
<http://www.comp.tmu.ac.jp/kotohiro-nomura/>
ホームページアドレス (研究室)
<http://www.comp.tmu.ac.jp/tmuorg/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

野村 琴広 (NOMURA KOTOHIRO)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号 20304165