

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410035

研究課題名(和文) 高付加価値オレフィンの精密重合を可能とする[OSSO]型触媒の開発・設計

研究課題名(英文) Development and design of [OSSO]-type catalysts for precise polymerization of versatile alpha-olefins

研究代表者

中田 憲男 (Nakata, Norio)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：50375416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：汎用性 α -オレフィンであるプロピレンやスチレンの精密重合を実現するため、新規なtrans-シクロオクタン縮環型[OSSO]配位子とそれらを有するジルコニウム錯体を開発した。結果として、乾燥メチルアルミノキサンで活性化されたジルコニウム錯体4を触媒としたスチレンの重合反応では、高いイソ選択性([mm] = 97.5-99%)で高分子量(181,000 g mmol⁻¹)のポリスチレンの生成を見出した。また、Dmp基を有する触媒前駆体5とdMAOの触媒系では、最も高い触媒活性(7,700 g mmol(5)⁻¹ h⁻¹)を記録し、99%を超えるイソ特異性で高分子量のポリスチレンを与えた。

研究成果の概要(英文)：In order to realize precise polymerization of versatile alpha-olefins such as propylene and styrene, novel [OSSO]-type bis(phenolate) ligands based on a trans-1,2-cyclooctanediyl platform and their zirconium complexes were developed. As a result, upon activation with dMAO (dried methylaluminoxane), the complex 4 was found to promote highly isospecific styrene polymerizations ([mm] = 97.5-99%) with high molecular weights up to 181,000 g mmol⁻¹. When the Dmp-substituted pre-catalyst 5/dMAO system was used, the highest activity over 7,700 g mmol(5)⁻¹ h⁻¹ was recorded involving the formation of precisely isospecific polystyrenes of [mm] more than 99%.

研究分野：有機金属化学

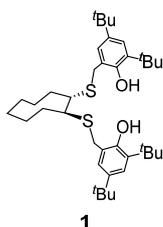
キーワード：ポストメタロセン 型配位子 - オレフィン 立体特異的重合反応 ジルコニウム ハフニウム 硫黄 [OSSO]

1. 研究開始当初の背景

ポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーは、高分子の全生産量の半分以上を占めており、我々の日常生活から工業製品までの広範囲に展開されている「高付加価値高分子」である。また、これらは環境に優しいハロゲンフリーな高分子素材であり、再利用が可能であることから広い分野での研究開発がなされている。これらのオレフィン系ポリマーの多くは、1950年代に発見された Ziegler 触媒およびその改良触媒である $MgCl_2$ 担持型触媒を用いて製造されている。この Ziegler 触媒に続いて、1980年に Kaminsky らによって Cp_2ZrCl_2 などのメタロセンとメチルアルモキサン(MAO)を組み合わせた均一系シングルサイト触媒が見出され、錯体構造の設計による触媒性能の制御が可能となった。しかしながら、現在における「高付加価値高分子」の開発ならびに性能面においてはあるレベルで飽和してしまっているのが現状であり、高分子科学工業に携わる誰もが危惧するように、ありふれた性能の高分子として生産し続けている限り、我が国の高分子産業は海外の高分子工業の波に押し流されてしまいかねない。そのため従来の性能レベルを凌駕する付加価値の高い高分子材料の開発において、分子量や立体規則性の高度な制御と高い触媒活性の発現に注目があかれ、 Cp_2ZrCl_2 などに代表されるメタロセン系以外のドナー配位子を使用するポストメタロセン触媒の開発を目指す研究が精力的に行われており、メタロセン系触媒には見られない高活性かつ高立体規則性を有する重合プロセスの開発が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では研究代表者・中田らが独自に開発した *trans*-シクロオクタン縮環型混合ドナー型 [OSSO] 型四座配位子 **1** を基本骨格とした新しい配位子を設計・開発し、プロピレンやスチレンに代表される付加価値の高い α -オレフィンや極性官能基を有するビニルモノマーの高活性かつ高立体選択的重合反応を達成する究極のポストメタロセン触媒の開発を目的とする。



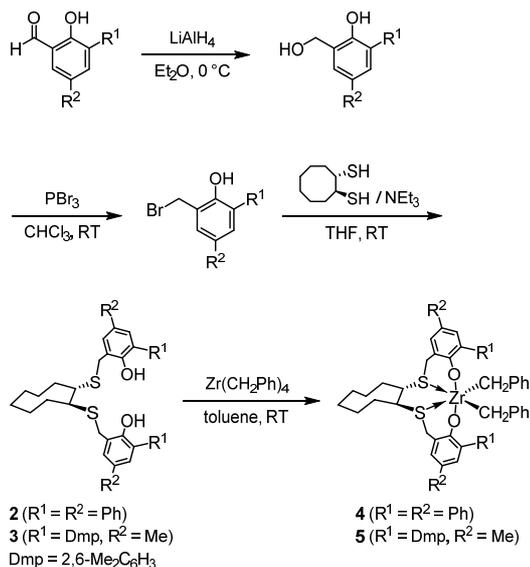
3. 研究の方法

すでに研究代表者・中田らは、[OSSO]型配位子 **1** を活用したプロピレン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンの重合反応から高活性かつ高イソ特異的にポリオレフィンを与えることを報告している。しかし、同様の触媒を使用したスチレンの重合反応では立体特異性を伴わないオリゴマー化が進行し、対応するイソタクチックポリスチレンは生成しなかった。おそらく、スチレンはプロピレンや 1-ヘキセンよりも立体的にかさ高いモノ

マーであるため、配位子 **1** のフェノキシ部位のオルト位に立体的に大きな *t*-ブチル基を有する触媒システムでは重合が困難であると考えられる。そのため、スチレンの重合を達成するための作業仮説として、配位子 **1** のフェノキシ部位のオルト位の置換基の変換による配位空間サイズの調節が必要であると考えた。すなわち、フェノキシ部位のオルト位を *t*-ブチル基よりも立体的に小さく平面性が高いアリール基を駆使し、配位空間を自在に制御した新規な [OSSO] 型配位子とそれらを有するジルコニウム錯体の設計・合成を検討した。

4. 研究成果

まず、平面性が高いアリール基を導入した新規な [OSSO] 型配位子 **2** および **3** の合成を検討した。オルト位、パラ位にフェニル基を有する新規配位子 **2** は、前駆体としてサリチルアルデヒドを使用し、水素化アルミニウムリチウムによる還元、次いで三臭化リンを用いた臭素化、さらにアミン存在下での 1,2-ジチオールとの反応から全体収率 45% で得られた。同様の合成スキームから、オルト位に 2,6-ジメチルフェニル基ならびパラ位にメチル基を有する [OSSO] 型配位子 **3** の合成を検討したところ、対応するビス(フェノール) **3** を全体収率 39% で得ることに成功した。次にこれら配位子 **2** および **3** に対し、 $Zr(CH_2Ph)_4$ をトルエン中で作用させたところ、対応するジベンジルジルコニウム錯体 **4** および **5** を中程度の収率で合成することに成功した。



ジベンジルジルコニウム錯体 **4** および **5** の分子構造は、各種 NMR スペクトルならびに X 線結晶構造解析により決定した。フェニル置換錯体 **4** の X 線結晶構造解析から、ジルコニウム周りは歪んだ 6 配位八面体構造を有しており、2 つのベンジル配位子はジルコニウムに対し、 η^1 および η^2 配位をとっていた。この構造的特長はすでに報告している類似のジルコニウム錯体と同様であったが、 η^2 配位をとっているベンジル炭素とジルコニウム

間距離[2.592(3) Å]はかなり短い値となっていることが明らかとなった。すなわち、オルト位の置換基を代えることでジルコニウム周りの配位空間サイズを調節することが可能となり、この結果は立体的にかさ高い α -オレフィンであるスチレンのイソ特異的重合反応の達成を期待できる知見である。

合成に成功したジベンジルジルコニウム錯体の α -オレフィンに対する重合能を調査するために、まず錯体4を触媒前駆体とした1-ヘキセンの重合反応を検討した。20 μmol の錯体4と助触媒として1当量の $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ をトルエン中、室温で作用させ、系中で重合活性種であるカチオン種を調製した。そこに1-ヘキセン(3.0 g)を加えたところ、若干の発熱が観測され、3分後にメタノールで反応を停止させた。反応処理後、オイル状生成物が2.12 g得られ、このときの重合活性は極めて高い $2,120 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ を示した。生成物の詳細な構造を明らかにするため、生成物の ^1H NMRを測定したところ、末端ビニリデンプロトンに帰属されるシグナルが観測された。このことは、ポリマーの生長段階において副反応である β -水素脱離が生じ、ポリマーの生成よりオリゴマーの生成が優先的に起こったことを示唆している。また、生成物の分子量をGPCにより求めたところ、1-ヘキセンのオリゴマーに相当する値($M_w = 660 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)が得られた。この結果から、錯体4から生じた活性種のジルコニウム周りが空いているためポリマー鎖に対するモノマーの挿入よりも β -水素脱離が促進され、オリゴマーが得られたと考えられる。

次に、錯体4および5を触媒前駆体としたスチレンの重合反応を検討した。まず、2 μmol の錯体4と助触媒として250当量のdMAOを用いたスチレン(3.0 g)の重合反応をトルエン中(5 mL) 0 $^\circ\text{C}$ で行った。結果として、著しく低い重合活性であったものの($50 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)結晶性ポリマーとして完璧なイソタクチックポリスチレンが生成した($[mm] > 99\%$)。また、得られたポリスチレンの融点 T_m は218.6 $^\circ\text{C}$ を示し、従来のイソタクチックポリスチレンに見られる範囲内の値であった。得られたポリマーの分子量をGPCにより算出したところ、この条件では高分子量のポリスチレン($M_w = 137,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)が生成した。しかしながら、ポリマーの分散値(PDI)は8.6であり、非常に大きな値であった。同様のスチレン重合反応について反応温度を0 $^\circ\text{C}$ から70 $^\circ\text{C}$ までに変えて検討したところ、温度上昇に伴う重合活性の著しい上昇に加え(139~618 $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)イソ選択性のわずかな低下がみられた。さらに、分散値は温度上昇による顕著な低下が見られ、70 $^\circ\text{C}$ での条件ではシングルサイト触媒で見られる値(PDI=2)に近づいた。

一方、錯体5を触媒前駆体としたスチレンの重合を錯体4の場合と同様の条件下で検討したところ、いずれの温度条件の場合も結晶

性のポリスチレンを無色粉末として与えた。生成したポリマーの $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRを測定したところ、 $[mm]$ 以外の構造は全く確認されず、イソ特異性を99%以上と見積もった。また、これらの重合活性は先に述べた錯体4よりも10倍以上の向上が確認された(2217~7698 $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。これらの結果は、すでに報告されている類似の[OSSO]型ポストメタロセン触媒を用いたイソ特異的スチレン重合反応よりも高い値であり、現在までの最高値を記録している。さらに、錯体5を使用した条件で得られたポリスチレンは20万以上の極めて高い分子量を有しており($M_w = 195,000 \sim 380,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)、それらの分散値は0 $^\circ\text{C}$ での反応条件を除いて1.8~2.1にまで低下しており、シングルサイトで重合が進行していることが示唆された。このような完璧なイソ特異性および高い重合活性の発現は、錯体5の2,6-ジメチルフェニル基の存在が大きく影響していると考えられる。すなわち、錯体4では置換したフェニル基の自由回転により重合活性種の配位空間を制御できず、イソ特異性の低下が生じたのに対し、錯体5ではかさ高いアリール基の導入により自由回転を抑制し、重合活性種の配位空間を固定化により精密重合が達成したと考えられる。

本研究では、フェノキシ部位のオルト位にアリール基を導入した新規な[OSSO]型配位子を設計・開発し、それらを有するジルコニウム錯体がスチレンに対して高活性かつ高イソ特異的な精密重合反応を可能とする有効な触媒前駆体であることを見出した。今後は、ポストメタロセン触媒を用いた重合反応においていまだ前例のない極性官能基を有するオレフィンモノマーの立体選択的重合反応の達成を目指し、新たな[OSSO]型配位子の設計・開発へと展開を目指す。

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21件)

1. Highly Active and Isospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Zirconium Complexes Bearing Aryl-substituted [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligands
N. Nakata, T. Toda, Y. Saito, T. Watanabe, and A. Ishii, *Polymers*, **8**, 31, (2016). 査読有、DOI: 10.3390/polym8020031.
2. Red and Near-Infrared Photoluminescence of D- π -A-Type Compounds Based on a 1,4-Diaryl-1-thio-1,3-butadiene Conjugated System in a Dibenzobarrelene Skeleton
A. Ishii, Y. Makishima, and N. Nakata, *The Journal of Organic Chemistry*, **80**, 11598–11604, (2015). 査読有、DOI: 10.1021/acs.joc.5b02189.
3. Extremely Active α -Olefin Polymerization and Copolymerization with Ethylene

- Catalyzed by dMAO-activated Zirconium(IV) Dichloro Complex Having an [OSSO]-Type Ligand
T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, and A. Ishii, *RSC Advances*, **8**, 88826–88831, (2015). 査読有、DOI: 10.1039/C5RA20846G.
- A Schrock-Type Germylene Complex: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Et})_2(\text{PMe}_3)\text{Hf}=\text{Ge}(\text{SiMe}'\text{Bu}_2)_2$
N. Nakata, S. Aoki, V. Ya. Lee, and A. Sekiguchi, *Organometallics*, **34**, 2699–2702, (2015). 査読有、DOI: 10.1021/om501134a.
 - Cationic Dinuclear Platinum and Palladium Complexes with Bridging Hydrogermylene and Hydrido Ligands
N. Nakata, N. Sekizawa, and A. Ishii, *Chemical Communications*, **51**, 10111–10114, (2015). 査読有、DOI: 10.1039/fc5cc03062e.
 - Precise Polymerization of α -Olefins Using a Mixed Donor-Type Ligand Containing Oxygen and Sulfur Atoms
N. Nakata and A. Ishii, *Kobunshi Ronbunshu*, **72**, 285–294, (2015). 査読有、DOI: 10.1295/koron.2014-0093.
 - Synthesis and photophysical properties of extended π -conjugative and push-pull type 1,4-diaryl-1-thio-1,3-butadienes
T. Annaka, N. Nakata, and A. Ishii, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **88**, 554–561, (2015). 査読有、DOI: 10.1246/bcsj.20140351.
 - Synthesis, Structures, and Temperature-Dependent Photoluminescence of 1,4-Diphenyl-1-telluro-1,3-butadiene Incorporated in a Dibenzobarrelene Skeleton and Derivatives
T. Annaka, N. Nakata, and A. Ishii, *Organometallics*, **34**, 1272–1278, (2015). 査読有、DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00016.
 - Palladium(0)-mediated C–S and O–H Bonds Cleavage Reaction in 2-Hydroxybenzyl Phenyl Sulfide: Formations of Oxyphosphorane and 1,2-Oxapalladacycle
N. Nakata, N. Furukawa, H. Kobayashi, I. Suzuki, and A. Ishii, *Heterocycles*, **90**, 144–149, (2015). 査読有、DOI: 10.3987/COM-14-S(K)45.
 - Synthesis of 4-Chalcogeno-1-aza-1,3-butadiene Derivatives by Intramolecular Cyano-Diels-Alder Reaction and Borane-Coordination-Induced Fluorescence Enhancement
A. Ishii, Y. Aoki, and N. Nakata, *The Journal of Organic Chemistry*, **79**, 7951–7960, (2014). 査読有、DOI: 10.1021/jo501103e.
 - Reactions of Bis(dibenzobarrelenyl) Dichalcogenides with Pd^0 Complex: Unexpected Formations of Mononuclear Chalcogenide(dichalcogenolato) Pd^{II} Complexes and Dichalcogenahexacyclo Compounds
N. Nakata, Y. Yamaguchi, and A. Ishii, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5177–5184, (2014). 査読有、DOI: 10.1002/ejic.201402518.
 - Thiophene-Fused 3-Methylene-2,3-dihydrochalcogenophenes: Fluorescent Dyes Incorporated in a Rigid Dibenzobarrelene Skeleton
A. Ishii, S. Kobayashi, Y. Aoki, T. Annaka, and N. Nakata, *Heteroatom Chemistry*, **25**, 658–673, (2014). 査読有、DOI: 10.1002/hc.21185.
 - Completely Isospecific Polymerization of 1-Hexene Catalyzed by Hafnium(IV) Dichloro Complex Incorporating with an [OSSO]-type Bis(phenolate) Ligand
N. Nakata, Y. Saito, Watanabe, T. and A. Ishii, *Topics in Catalysis*, **57**, 918–922, (2014). 査読有、DOI: 10.1007/s11244-014-0252-1.
 - Neutral Methyl and Cationic Aluminum Complexes Supported by a *trans*-1,2-Cyclooctanediyl-Bridged [OSSO]-Type Bis(phenolato) Ligand: Synthesis, Structures, and Use in Catalysis for Propylene Oxide Polymerization
N. Nakata, Y. Saito, and A. Ishii, *Organometallics*, **33**, 1840–1844, (2014). 査読有、DOI: 10.1021/om5001698.
 - Characterization and Phenylacetylene-assisted Cyclometalation of an Isolable Hydrido-Selenolato Pt^{II} Complex Having Phosphite Ligands, *cis*-[PtH(SeTrip) $\{\text{P}(\text{O}^{\text{Ph}})_3\}_2$]
H. Kamon, Y. Aoki, N. Nakata, and A. Ishii, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **87**, 274–282, (2014). 査読有、DOI: 10.1246/bcsj.20130295.
 - Strong Solid-State Phosphorescence of 1,2-Telluraplatinacycles Incorporated into Rigid Dibenzobarrelene or Triptycene Skeletons
Y. Yamaguchi, N. Nakata, and A. Ishii, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5233–5239, (2013). 査読有、DOI: 10.1002/ejic.201301104.
 - A Stable Silene Substituted by Strong π -Donors at the Silicon Center
N. Nakata, R. Rodriguez, T. Troadec, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, and T. Kato, *Angewandte Chemie, International Edition*, **52**, 10840–10844, (2013). 査読有、DOI: 10.1002/anie.201304594.
 - Controlled Isospecific Polymerization of α -Olefins by Hafnium Complex Incorporating with a *trans*-

- Cyclooctanediy-bridged [OSSO]-type Bis(phenolate) Ligand
N. Nakata, T. Toda, T. Matsuo, and A. Ishii, *Macromolecules*, **46**, 6758–6764, (2013). 査読有、DOI: 10.1021/ma401115v.
19. Synthesis, Structure, and 1-Hexene Polymerization Catalytic Ability of Group 5 Metal Complexes Incorporating an [OSSO]-Type Ligand
T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, and A. Ishii, *ACS Catalysis*, **3**, 1764–1767 (2013). 査読有、DOI: 10.1021/cs4003996.

〔学会発表〕(計 62 件)

1. A Reversible and Turn-On Fluorescent Probe for Hydrogen Sulfide via Selenide/Selenoxide Redox Cycle, Norio Nakata, Tatsuro Annaka, Akihiko Ishii, International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-XI) (Caen, France, June 14-19, 2015).
2. Chlorogermylenes Stabilized by [NSN]-Type Sulfodiimide Ligands: Synthesis and Properties, Norio Nakata, Narimi Hosoda, Akihiko Ishii, International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-XI) (Caen, France, June 14-19, 2015).
3. Synthesis and Structure of Cationic Dinuclear Palladium Complex Containing μ -Hydrido and μ -Silylene Ligands, Norio Nakata, Noriko Sekizawa, Yuri Hirai, Akihiko Ishii, The 5th Asian Silicon Symposium (ASIS-5) (Jeju, Korea, October 18-21, 2015).
4. Isospecific Polymerization of Terminal Siloxy-Substituted α -Olefin, Yusuke Saito, Norio Nakata, Akihiko Ishii, Asian Polyolefin Workshop 2015, (Tokyo, Japan, November 23-27, 2015).
5. アリール置換[OSSO]型ジルコニウム錯体によるスチレンのイソ特異的重合反応, 中田憲男, 戸田智之, 渡辺孝典, 石井昭彦, 松尾 司, 第 63 回高分子討論会 (長崎, 2014 年 9 月 23-26 日).
6. Aluminum Complexes Supported by a trans-1,2-Cyclooctanediy-Bridged [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligand: Syntheses, Structures, and Application, Yusuke Saito, Norio Nakata, Akihiko Ishii, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (Sapporo, Japan, 2014 年 7 月 13-18 日).
7. Niobium Complexes Supported by [OSO]-and[OSeO]-type Bis(phenoxide) Ligands: Syntheses, Structures, and Phenylacetylene Polymerization, Norio Nakata, Jing An, Akihiko Ishii, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (Sapporo, Japan, 2014 年 7 月 13-18 日).
8. Octahedral [OSSO]-type Zirconium Complexes in Highly Active and Isospecific Polymerization of Styrene, Norio Nakata, Tomoyuki Toda, Akihiko Ishii, Tsukasa Matsuo, 41st International Conference Coordination Chemistry, (Singapore, Singapore, July 21-25, 2014).
9. オレフィン類の高活性かつ立体選択的重合技術, 中田憲男, 独立行政法人科学技術振興機構主催 首都圏北部 4 大学発新技術説明会 (招待講演) (東京, 2014 年 6 月 19 日).
10. 高活性かつ高立体特異的オレフィン重合を可能とするポストメタロセン触媒の創製, 中田憲男, 平成 26 年度 高分子学会 第 26 回埼玉地区懇話会 (招待講演) (さいたま市, 2015 年 1 月 16 日).
11. Highly Phosphorescent 1,2-Telluraplatinacycles: Synthesis and Physical Properties, Norio Nakata, Yuki Yamaguchi, Akihiko Ishii, 12th International Conference on The Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-12) (Cardiff, England, July 22-26, 2013).
12. ジチオジフェノレートジルコニウムおよびハフニウム錯体を触媒とする精密なイソ特異的プロピレン重合, 中田憲男, 河内史彦, 戸田智之, 石井昭彦, 第 60 回有機金属化学討論会 (東京, 2013 年 9 月 12-14 日).
13. π -ドナー性置換基をケイ素上に有するシレン: 合成と反応性, 中田憲男, Rodriguez, Ricardo, Troadec, Thibault, 加藤 剛, Saffon-Merceron, Nathalie, Baceiredo, Antoine, 第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム (神奈川, 2013 年 10 月 25-26 日).
14. [OSO]および[OSeO]型二座配位子をもつニオブ錯体の合成と触媒活性, 中田憲男, 安静, 石井昭彦, 第 63 回錯体化学会討論会 (沖縄, 2013 年 11 月 2-4 日).

〔その他〕

ホームページ等
埼玉大学理学部基礎化学科石井研究室
<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/ishii-lab/>
埼玉大学理学部基礎化学科
<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/wiki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 憲男 (NAKATA, Norio)
埼玉大学・理工学研究科・助教
研究者番号: 5 0 3 7 5 4 1 6