

機関番号：15041

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20350055

研究課題名 (和文) シクロオレフィン共重合体の精密合成

研究課題名 (英文) Precise synthesis of cycloolefin copolymers

研究代表者

塩野 毅 (SHIONO TAKESHI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10170846

研究成果の概要 (和文)：ジメチルシリレン架橋 (フルオレニル) (*tert*-ブチルアミド) ジメチルチタン錯体とその誘導体は適当な助触媒を組み合わせることによりノルボルネンと1-アルケンの共重合に優れた触媒能を示し、ガラス転移温度はノルボルネン含率に応じて広範囲 (50~400°C) に制御できることが明らかとなった。また、組み合わせる助触媒によりリビング共重合も可能であり、これらの触媒系によりノルボルネンと1-アルケンならなるさまざまな共重合体の精密合成が可能となった。

研究成果の概要 (英文) : *ansa*-Dimethylsilylene(fluorenyl)(*tert*-butylamido)dimethyltitanium complex and its derivatives were found to be an excellent catalyst for copolymerization of norbornene and 1-alkene when combined with a suitable cocatalyst. The glass transition temperature of the produced polymer was widely controlled by the comonomer composition up to 400 °C. The catalytic system conducted living copolymerization combined with a suitable cocatalyst, which enable us to synthesize tailor-made polymers composed of norbornene and 1-alkene.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：シクロオレフィン, 共重合, リビング重合, 重合触媒, 光学プラスチック, 高耐熱プラスチック, チーグラマー・ナッタ触媒, シングルサイト触媒

1. 研究開始当初の背景

シクロアルカン骨格を主鎖に有するポリマーが、高ガラス転移点(T_g)を有する低複屈折・低吸湿性の光学材料として注目されている。一つはノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合したのち水素添加して得られるシクロオレフィンポリマー (COP) と呼ばれるものであり、もう一つは、配位重合により得

られるノルボルネン誘導体とエチレンとの共重合体で、COC (Cyclo-olefin Copolymer) と呼ばれている。COC は、水添プロセスを必要とせず、モノマー組成やモノマー連鎖分布により物性を幅広く制御可能であることから重要である。エチレン以外のオレフィンをモノマーとして用いることができれば、単純なモノマーから簡便なプロセスで

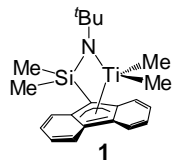
さまざまな COC を合成することが可能になるものと期待されるが、高いノルボルネンと 1-アルケンを良好に共重合させる触媒系は限られており、現在のところエチレンとの共重合体のみが製造されている。

2. 研究の目的

本研究では、ノルボルネンと 1-アルケンの共重合に有効な触媒を開発するとともに得られた新規共重合体の光学材料としての可能性について検討する。

3. 研究の方法

実施者は、先に、ジメチルシリレンジメチルシリレン架橋(フルオレニル) (*tert*-ブチルアミド) ジメチルチタン錯体 (**1**) を $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ で活性化した系が、プロピレンやノルボルネンの単独重合や共重合を高活性で進行させるを見いだしている。また、代表的な活性化剤の一つである修飾メチルアルミノキサン (MMAO, トリメチルアルミニウム/トリイソブチルアルミニウム混合物と水の縮合生成物) から未反応のトリアルキルアルミニウムを取り除いた乾燥 MMAO (dMMAO) を用いるとこれらの重合がリビング的に進行することを明らかにしている。本研究では、まず、**1** - $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 触媒をノルボルネンと高級 1-アルケンの共重合に適用することにより、ノルボルネン-1-アルケン共重合体を合成する。ついで、得られた共重合体の熱的性質・光学的性質を調べることに、新規光学プラスチックとしての可能性を明らかにする。さらに、**1** をベースとした一連の錯体を合成しそれらの共重合性を調べることに、ノルボルネン-1-アルケン共重合触媒の高性能化を目指す。



4. 研究成果

(1) **1** - $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ によるノルボルネンと高級 1-アルケンの共重合

1 - $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ を触媒に用いノルボルネンと高級 1-アルケン (1-ヘキセン, 1-オクテン, 1-デセン) の共重合を行った (表 1)。高級 1-アルケンのアルキル鎖長によらず高活性で共重合が進行し、高分子量ポリマーが得られることが明らかとなった。

表 1 ノルボルネン-1-アルケン共重合

モノマー	活性 ¹⁾	M_n ²⁾	分子量分布 ²⁾
なし	~5000	~300,000	1.1~1.8
エチレン	~5000	~120,000	1.2~1.8
プロピレン	~3000	~160,000	1.1~1.4
1-ヘキセン	~1000	~80,000	1.6~1.7
1-オクテン	~1600	~80,000	1.4~1.5
1-デセン	~1800	~80,000	1.4~1.5

- 1) 1 モルチタン, 1 時間当たり生成するポリマー (kg)
- 2) 数平均分子量: GPC 測定による標準ポリスチレン換算値

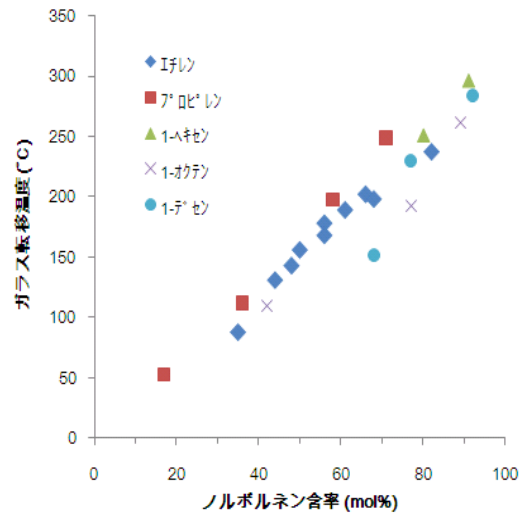


図 1 共重合体中のノルボルネン含率とガラス転移温度との関係

得られた共重合体を ^{13}C NMR で分析した結果、1-アルケンの種類によらずモノマー仕込み比に応じて自在に共重合組成を制御できることが明らかとなった。また、共重合体の T_g を示差走査熱量計により求めたところ、ノルボルネン含率に比例して上昇し、ランダム共重合体得られることがわかった。(図 1)。

ノルボルネン含率 92mol% の共重合体 (T_g 約 300°C) について溶液キャスト法によりフィルムを作成し可視光透過性を調べた結果、80~90% の透過性を示し、1-アルケンの炭素数が大きいほど透明性が高くなることが明らかになった(図 2)。

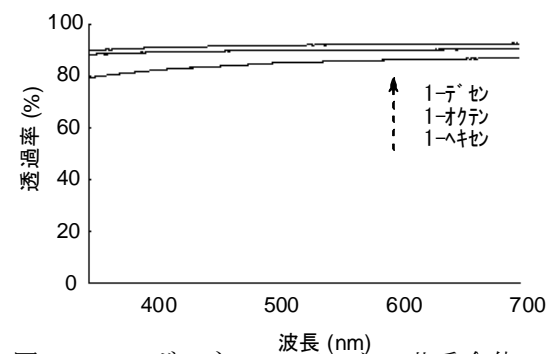
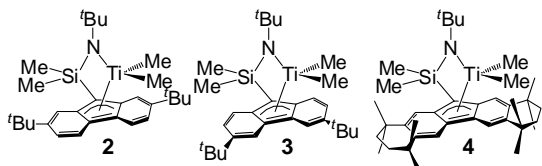


図 2 ノルボルネン-1-アルケン共重合体フィルムの光透過性

(2) **1** の誘導体を dMMAO で活性化した系によるノルボルネンと高級 1-アルケンの共重合

1 - $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ は、さまざまなノルボルネン-1-アルケン共重合体の合成に有効であることが明らかとなった。**1** を dMMAO で活

性化した触媒は 1-アルケンやノルボルネンのリビング重合を進行させることから、**1** のフルオレニル環上にアルキル置換基を導入した誘導体 **2**, **3**, **4** を dMMAO で活性化した系によりノルボルネンとプロピレンならびに 1-オクテンの共重合を行い、フルオレニル環上の置換基が共重合反応性およびリビング性に及ぼす効果について検討した。



いずれの誘導体もノルボルネン-プロピレン共重合に活性を示し、活性は $1 < 2 < 3 < 4$ の順に増大し、**4** は約 $17000 \text{ kg-polymer mol-Ti}^{-1} \text{ h}^{-1}$ もの高活性を示した。ノルボルネン-1-オクテン共重合にも活性を示した。プロピレン共重合に比べ桁程度活性は低くなるものの、**4** では約 $17000 \text{ kg-polymer mol-Ti}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と十分高活性であった。また、ポスト重合実験により、**4**-dMMAO 系ではリビング共重合が進行していることを確認した。

ノルボルネン-プロピレン共重合では活性が高すぎ共重合反応性の性格な評価が困難であることから、ノルボルネン-1-オクテン共重合により各錯体の共重合反応性を比較した。図 3 には各錯体-dMMAO 系で得られたノルボルネン含率約 75% の共重合体の ^{13}C NMR を示す。

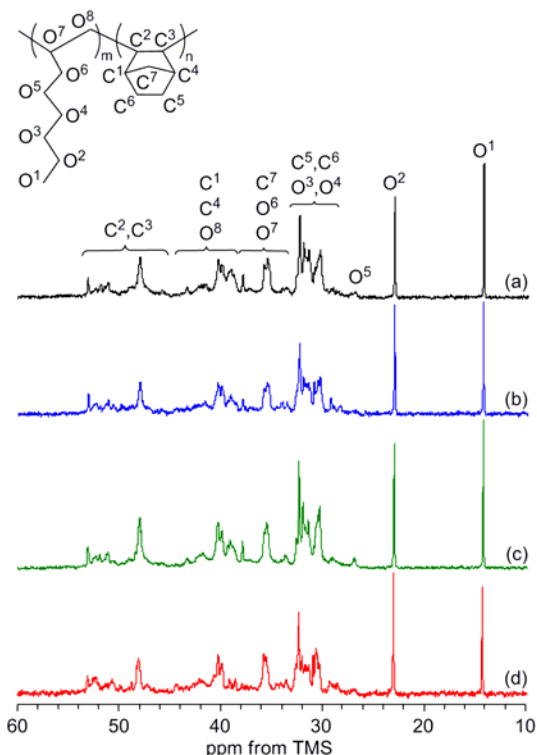


図 3 ノルボルネン-1-オクテン共重合体の ^{13}C NMR : (a) **1**, 75mol%; (b) **3**, 73mol%; (c) **2**,

74mol%; (d) **4**, 75mol%.

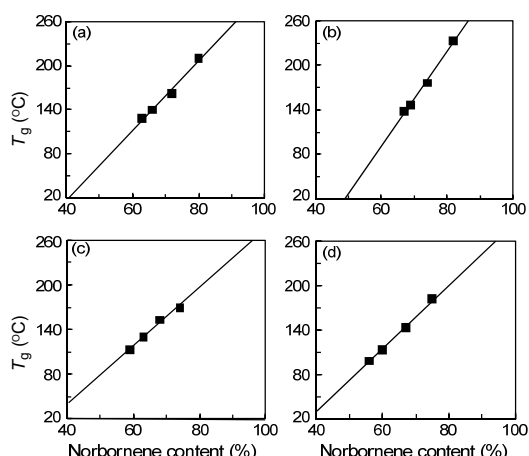


図 4 ノルボルネン-1-オクテン共重合体のノルボルネン含率とガラス転移温度の関係 : (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4**.

図 4 には各錯体で得られたノルボルネン-1-オクテン共重合体のノルボルネン含率とガラス転移温度の関係を示す。いずれの系で得られた共重合体もノルボルネン含率に比例しての値は上昇している。しかし、直線の傾きが異なることから、共重合体のマイクロ構造が異なることを示している。これらの錯体を用いてプロピレンの単独重合を行うとシンジオタクチックポリマーが得られるが、その規則性は $4 < 1 < 2 < 3$ の順で向上することから、共重合体においても立体規則性が異なるものと考えている。

Finemann-Ross 法により求めた各錯体のモノマー反応性比を表 2 に示す。モノマー反応性比から判断すると、**3** が本共重合反応に最も適していると判断される。

表 2 各錯体のノルボルネン-1-オクテン共重合に対するモノマー反応性比

Cat.	r_{NB}	r_{O}	$r_{\text{NB}} \cdot r_{\text{O}}$
1	8.2	0.42	3.4
2	8.2	0.31	2.5
3	4.2	0.23	0.97
4	6.3	0.50	3.2

以上、ジメチルシリレン架橋 (フルオレニル) (*tert*-ブチルアミド) ジメチルチタン錯体とその誘導体は適当な助触媒を組み合わせることによりノルボルネンと 1-アルケンの共重合に優れた触媒能を示し、ガラス転移温度はノルボルネン含率に応じて広範囲 (50~400°C) に制御できることが明らかとなった。また、dMMAO を助触媒に用いるとリビング共重合が進行することから、これらの触媒系

により、ノルボルネンと1-アルケンならなるさまざまな共重合体の精密合成が可能となった。

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 13 件)

1. T. Shiono: Living polymerization of olefins with *ansa*-dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)-dimethyltitanium-based catalysts; *Polym. J.*, **43**[4], 331-351 (2011). 査読有
2. Z. Cai, R. Harada, Y. Nakayama, T. Shiono: Highly Active Living Random Copolymerization of Norbornene and 1-Alkene with *ansa*-Fluorenylamidodimethyltitanium Derivative: Substituent Effects on Fluorenyl Ligand; *Macromolecules*, **43**[20], 4527-4531 (2010). 査読有
3. Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono: Synthesis of Stereoblock Polypropylene by Change of Temperature in Living Polymerization; *Macromol. Res.*, **18**[8], 737-741 (2010). 査読有
4. 塩野毅: 架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体によるオレフィンのリビング配位重合; 触媒, **52**[8], 540-546 (2010). 査読有
5. 塩野毅, 蔡正国: プロピレンの立体特異的リビング配位重合; 高分子, **59** [10], 777-780 (2010). 査読有
6. 蔡正国, 塩野毅: 1-アルケンのアルキル鎖長が重合速度におよぼす影響—架橋フルオレニルアミドジメチルチタン触媒の場合—; 次世代ポリオレフィン総合研究, **4**, 81-84 (2010). 査読無
7. T. Shiono, R. Harada, Z. Cai, Y. Nakayama: A Highly Active Catalyst Composed of *ansa*-Fluorenylamidodimethyltitanium Derivative for Propene Polymerization; *Topics Catal.*, **52**[6-7], 675-680 (2009). 査読有
8. Z. Cai, M. Ohmagari, Y. Nakayama, T.

Shiono: Highly Active Syndiospecific Living Polymerization of Higher 1-Alkene with *ansa*-Fluorenylamidodimethyltitanium Complex; *Macromol. Rapid Commun.*, **30**[12], 1812-1816 (2009). 査読有

9. Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono: Catalytic Synthesis of a Monodisperse Olefin Block Copolymer Using a Living Polymerization System; *Macromol. Rapid Commun.*, **29**[6], 525-529 (2008). 査読有

10. T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, T. Ikeda: Random Copolymerization of Norbornene with Higher 1-Alkene with *ansa*-Fluorenylamidodimethyltitanium Catalyst; *Macromolecules*, **41**[22], 8292-8294 (2008). 査読有

11. Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono: Facile Synthesis of Tailor-Made Stereoblock Polypropylenes via Successive Variation of Monomer Pressure; *Macromolecules*, **41**[17], 6596-6598 (2008). 査読有

12. 蔡正国, 塩野毅: チタン錯体触媒による炭化水素系モノマーのリビング重合; 有機合成化学協会誌, **66**[7], 664-672 (2008). 査読無

13. 蔡正国, 塩野毅: ジメチルシリレン架橋フルオレニルアミドジメチルチタン錯体によるプロピレンのシンジオ特異的リビング重合; 次世代ポリオレフィン総合研究, **1**, 106-113 (2008). 査読無

[学会発表] (計 25 件)

1. 蔡正国, 原田亮太郎, 中山祐正, 塩野毅: 架橋フルオレニルアミドジメチルチタン誘導体によるノルボルネン-1-アルケンの高速リビング共重合; 第40回石油・石油化学討論会, 2011年11月26日, 神戸国際会議場.
2. 十川祐一, 蔡正国, 中山祐正, 塩野毅: 架橋型フルオレニルアルキルアミドジメチルチタ

ン錯体によるオレフィン重合におけるアルキルアミドの置換基効果；第 40 回石油・石油化学討論会，2011 年 11 月 26 日，神戸国際会議場。

3. T. Shiono: Precision Polymerization of Hydrocarbon Monomers Using Coordination Polymerization Catalysts; The 16th Malaysian Chemical Congress, October 14, 2010, Kuala Lumpur, Malaysia.

4. 三浦 佳奈子・蔡正国・中山祐正・塩野毅：架橋型アルキル置換フルオレニルアミドジメチルチタン錯体触媒を用いたプロピレンとスチレンおよびスチレン誘導体との共重合；第 59 回高分子討論会，2010 年 9 月 17 日，北海道大学高等教育機能開発総合センター。

5. 塩野毅:1-アルケンアルキル鎖長が重合速度におよぼす影響—架橋フルオレニルアミドジメチルチタン触媒の場合—;第 5 回次世代ポリオレフィン総合研究会，2010 年 8 月 6 日，田町キャンパス・イノベーションセンター。

6. 三浦 佳奈子・蔡正国・中山祐正・塩野毅：架橋型アルキル置換フルオレニルアミドジメチルチタン錯体触媒によるプロピレンとスチレン誘導体の共重合；第 59 回高分子学会年次大会，2010 年 5 月 28 日，パシフィコ横浜。

7. 塩野毅:リビング配位重合による炭化水素系ポリマーの構造制御；中国四国支部第 65 回パネル討論会—機能性有機分子の創成を目指して—，2010 年 5 月 15 日，広島大学鏡山キャンパス。

8. 十川祐一・蔡正国・中山祐正・塩野毅：架橋型ジメチルシリレンフルオレニルシクロドデシルアミドジメチルチタン錯体の合成とオレフィン重合触媒作用；日本化学会第 90 春季年会，2010 年 3 月 27 日，近畿大学本部キャンパス。

9. 蔡正国・中山祐正・塩野毅：架橋型フルオレ

ニルアミドジメチルチタン錯体を用いたリビング重合によるオレフィンブロック共重合体の精密合成；第 105 回触媒討論会，2010 年 3 月 24 日，京都テルサ。

10. T. Shiono: Random copolymerization of propene and styrene with ansa-fluorenylamido dimethyltitanium-based catalyst, The 3rd Asian Polyolefin Workshop (APO2009), October 27, 2009, Seoul, Korea.

11. T. Shiono: Precise synthesis of cycloolefin copolymers, Advances in Polyolefins 2009, ACS Polymer Division, September 22, 2009, Santa Rosa, California USA.

12. 三浦 佳奈子, 蔡正国, 中山祐正, 塩野毅：架橋型アルキル置換フルオレニルアミドジメチルチタン錯体触媒によるスチレンとプロピレンの共重合，第 58 回高分子討論会，2009 年 9 月 16 日，熊本大学黒髪キャンパス。

13. 西井 圭, 早野 重孝, 角替 靖男, 蔡正国, 中山祐正, 塩野毅：新規架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体を用いたエチレンとジシクロペンタジエンの高活性共重合，第 58 回高分子討論会，2009 年 9 月 16 日，熊本大学黒髪キャンパス。

14. 塩野毅:オレフィンの精密重合における錯体触媒と活性化剤の協奏効果；第 58 回高分子討論会併設シンポジウム「協奏機能触媒と高分子化学」，2009 年 9 月 16 日，熊本大学黒髪キャンパス。

15. T. Shiono: Precision Polymerization of 1-Alkene and Norbornene Using ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium Catalysts; The 13th Asian Chemical Congress, September 15, 2009, Shanghai, China.

16. T. Shiono: Precision Polymerization of 1-Alkene and Norbornene Using ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium Catalysts; The 13th Asian Chemical Congress Shanghai,

September 15, 2009, Shanghai China

17. T. Shiono: Concerted Cocatalyst Effects in Olefin Polymerization with Single-site Catalysts; The 3rd ECUST International Mini-Workshop of Polyolefin and Catalysis, September 13, 2009 at East China University of Science and Technology (ECUST), Shanghai China.

18. T. Shiono: Synthesis of Novel Cyclic Oefin Copolymers for Optical Plastics; The 13th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices, July 23, 2009, Higashi-Hiroshima.

19. 竹中拓磨・蔡正国・中山祐正・塩野毅：架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体によるノルボルネンと非共役ジエンの共重合；日本化学会第 89 春季年会，2009 年 3 月 30 日，日本大学船橋キャンパス。

20. 蔡正国，中山祐正，塩野毅：架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体によるオレフィンブロック共重合体の精密合成；第 17 回ポリマー材料フォーラム，2008 年 11 月 28 日，広島国際会議場。

21. 塩野毅：“有機チタン錯体による炭化水素系モノマーのリビング重合”，理研シンポジウム「第 4 回有機金属化学の最前線」，2008 年 11 月 14 日，理化学研究所，和光。

22. M. D. Hasan, 蔡正国，中山祐正，塩野毅：架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体によるオレフィンブロック共重合体の精密合成；第 38 回石油・石油化学討論会，2008 年 11 月 6 日，国立オリンピック記念青少年総合センター。

23. 塩野毅：オレフィンのリビング配位重合；第 57 回高分子討論会「株式会社カネカフォーカスセッション」，2008 年 9 月 25 日，大阪市大杉本キャンパス。

24. 加藤慶一・蔡正国・中山祐正・塩野毅：新規架橋フルオレニルアニリノジメチルチ

タン錯体の合成とオレフィン重合触媒作用；第 57 回高分子討論会，2008 年 9 月 24 日，大阪市大杉本キャンパス。

25. 蔡正国，中山祐正，塩野毅：フルオレニルアミドチタン錯体による高速配位リビング重合を利用したブロック共重合体の触媒的合成；第 57 回高分子討論会，2008 年 9 月 24 日，大阪市大杉本キャンパス。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩野毅 (SHIONO TAKESHI)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10170846

(2) 研究分担者

中山祐正 (NAKAYAMA YUUSHOU)
広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：20273576

蔡正国 (CAI ZHENGGUO)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：90452606

(3) 連携研究者

()

研究者番号：