

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350055
 研究課題名（和文） 新しいオレフィン系ポリマーの精密合成を可能とする高性能チタン錯体触媒の創製
 研究課題名（英文） Design of efficient titanium complex catalyst for evolution of new polyolefins by precise olefin polymerization
 研究代表者
 野村 琴広（NOMURA KOTOHIRO）
 奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授
 研究者番号 20304165

研究成果の概要：

従来触媒では達成できない新規ポリオレフィンの精密合成を可能とする高性能分子触媒の設計・創製や合成したポリマーの構造・特性解析を主目的として課題に取り組み、期間内に以下の特筆すべき成果を得た。(1)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高効率精密合成手法の確立、(2)官能基化ポリオレフィンの精密合成新手法の提案と新規ポリマーの創製、(3)高性能分子触媒の創製と重合機構の解明。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2007年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：触媒設計・反応、配位子設計、新規ポリマー、チタン錯体触媒、精密重合

1. 研究開始当初の背景

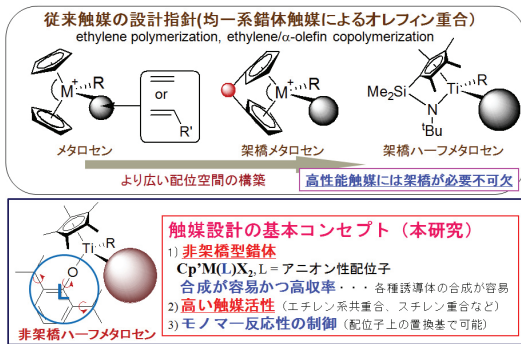
ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン高分子製品の約半分を占め、遷移金属触媒によるオレフィンの配位重合はその基幹技術である。近年、新しいオレフィン系高分子機能材料の創製を目的に、ポリマーの特異な物性・機能発現の基盤となる一次構造を緻密に制御する高性能分子触媒の設計・創製に関する研究が注目を集めている。

2, 3. 研究の目的及び方法

本課題は、従来触媒で達成できない新しいオレフィン系ポリマーの創製を可能とする

高性能分子触媒の設計指針の確立とオレフィンの相対反応性の知見の確立、合成したポリマーの構造・特性解析を主目的とした。

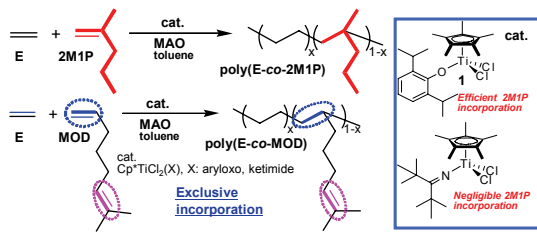
代表者は、従来の「架橋による広い反応場の創製」ではなく、「配位子の自由回転による特異な反応場の形成、及び錯体の電子・立体的性質によるオレフィンの反応性の精密制御」に基づく新しい触媒設計の基本概念を提案し、Cp'配位子とアニオン性配位子からなる非架橋型の高性能チタン触媒の創製にはじめて成功している。従って、期間内は独自に設計・提案した非架橋ハーフメタロセン型のチタン錯体触媒やその関連錯体に焦点を当て、課題に取り組んだ。



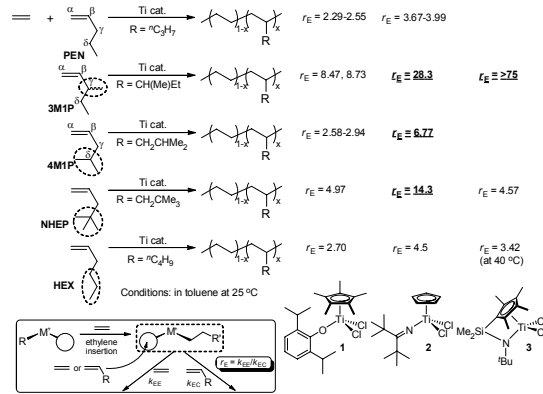
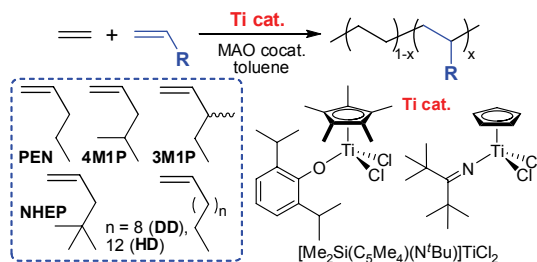
4. 研究成果

一かさ高い1置換オレフィンや多置換オレフィンとの共重合—

チタン錯体触媒 **1** を用いると、(遷移金属触媒による配位重合で報告例のない) エチレンと 2-メチル-1-ペンテンとの共重合が初めて効率よく進行し、分子量の揃った均一組成のポリマーを与えた。触媒活性や相対反応性への配位子効果を詳細に検討し、高性能触媒の設計指針の基礎的知見を得た。また、オレフィンの相対反応性の違いを利用し、ポリマー側鎖にオレフィン結合を有する不飽和ポリマーの精密合成にも成功した。



錯体触媒 **1** を用いると、従来触媒では困難な 3-メチル-1-ペンテンなどとの共重合も効率よく進行した。構造や配位子の異なる3種類の錯体触媒を用いて各種置換オレフィン(ペンテン)や長鎖 α オレフィンとの共重合を詳細に検討した結果、特にモノマーの相対反応性(r_E 値)は、以下のスキームに示す様に、チタン錯体触媒のアニオン性配位子や錯体構造、2重結合周りの置換基の影響を強く受けた。なお、 $r_E \cdot r_C$ 値は従来触媒より小さく、モノマーの取り込みがやや交互的となった。これは配位子の自由回転に起因することを提案した。



また、^tBuC₃H₄配位子を有するフェノキシ配位チタン錯体により、*tert*-butylethylene (TBE)との共重合がはじめて進行した。Cp*配位錯体**1**やケチミド配位錯体ではTBEが取り込まれないことから、モノマーの相対反応性への配位子効果が顕著に現れた。

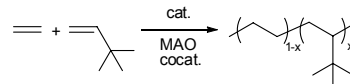


Table 1. エチレンと *tert*-butylethylene との共重合^a

complex (μmol)	activity ^b	M_n^c $\times 10^{-4}$	M_w/M_n^c	cont. ^d M ₁ ^c (mol%)
Cp*TiCl ₂ (O-2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃) (1)	2880	20.4	2.0	1.7
(^t BuC ₃ H ₄)TiCl ₂ (O-2,6-Pr ₂ C ₆ H ₃)	1130	5.31	2.1	6.3
CpTiCl ₂ (N=C ^t Bu ₂) (2)	1880	13.9	1.9	trace
Cp*TiCl ₂ (N=C ^t Bu ₂) (4)	2130	15.7	2.0	none
(^t BuC ₃ H ₄)TiCl ₂ (N=C ^t Bu ₂)	2820	19.7	2.2	none
[Me ₂ Si(C ₃ Me ₄)(N ^t Bu)]TiCl ₂ (3)	1190	11.9	2.1	none
Cp ₂ ZrCl ₂ (0.02)	24300	56.3	2.4	none

^a 発表論文 2, ethylene, 2 atm; TEB, 5.0 mL (3.9 M); toluene, 5.0 mL (total vol., 10.0 mL); dried MAO (5.0 mmol); 25 °C; 10 min. ^b Activity = kg-polymer/mol-Ti·h. ^c Estimated by GPC in *o*-dichlorobenzene vs polystyrene standards. ^d Comonomer content estimated by ¹³C NMR spectra.

上述の様に、本課題を通じて、2置換オレフィンやかさ高い1置換オレフィンとの効率共重合がはじめて達成可能となった。

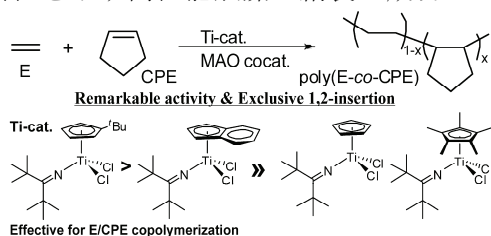
- 環状オレフィンとの共重合 -

近年、透明性や低複屈折・高光透過率などの光学特性に優れ、耐熱性や低吸湿性かつ寸法安定性に優れた高機能材料として、非晶質ポリオレフィン(環状オレフィンコポリマー、Cyclic Olefin Copolymer, COC)が注目を集めている。特に高含量のノルボルネンやシクロペンテンとの共重合体を効率よく合成した例は(通常メタロセン触媒や架橋型ハーフチタノセン錯体触媒では、触媒活性が著しく低下するために)ほとんどなかった。

代表者は、ノルボルネンとの共重合を極めて効率よく進行させるケチミド配位チタン錯体触媒の創製に成功した(申請時)。

触媒活性や効率共重合には、使用するアニオン性支持配位子や配位子上の置換基亜効果が重要となることを明らかにした。

この知見を基に、 $\text{t-BuC}_5\text{H}_4$ 配位子を有するケチミド配位錯体がシクロペンテンとの共重合を極めて効率よく進行させ、1,2-挿入のみでシクロペンテンが取り込まれた共重合体を与えた。従来触媒より格段に高活性を示す高性能触媒の創製に成功した。



—官能基化ポリオレフィンの環境調和型の精密合成新手法の提案—

疎水性のポリオレフィンに親水性の極性官能基を導入すると、従来にはない新しい機能発現が大いに期待される。従来手法として、極性モノマーとの共重合やポリマーを直接官能基化する手法がある。前者は超高温・高圧(ca. 1000 atm)条件下でのラジカル共重合、後者は飽和炭化水素主鎖をフリーラジカル反応により変性(グラフト化)する手法であるが、いずれの場合も分子量・組成制御が極めて困難で、革新的な手法が切望されている。

本課題に対し、ポリマー側鎖に反応性の官能基を導入する手法に注目した。特に(従来触媒では環化が進行する)非共役ジエンの重合でポリマー側鎖に二重結合を導入することで、続く化学反応により任意の極性官能基を導入しようと考えた。

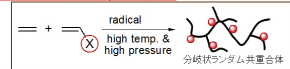
錯体触媒(1)を用いる1,5-ヘキサジエンや1,7-オクタジエンの重合において、従来触媒とは異なり、環化よりもつづくモノマーの挿入反応が優先した。特にオクタジエンの重合は極めて高い選択率でジエンが連続挿入し、分子量の揃った不飽和ポリマーを与えた。この手法を応用して、エチレンやオクテンとジエンとの共重合を実施することで、温和な条件下で、組成や分子量の揃った任意の極性官能基を有するオレフィン系ポリマーの精密合成新手法を確立した。

極性官能基を有するオレフィン系共重合体の合成—従来手法—

①エチレン/極性モノマー共重合(エチレンと酢酸ビニル共重合など)

・高温・超高圧下でのラジカル共重合(ca. 200 °C, 1000 気圧)

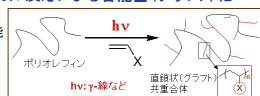
- ・分岐状のポリマーを生成(重合系内でのラジカル移動)
- ・分子量や組成の制御が困難



②飽和ポリオレフィンのラジカル反応による官能基(グラフト)化

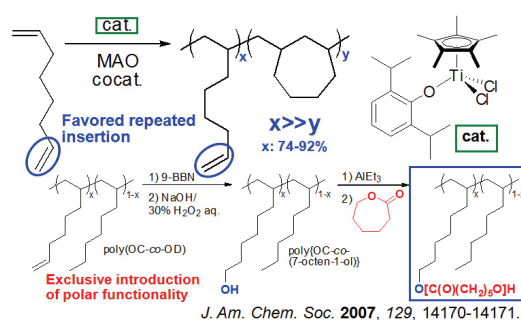
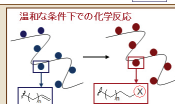
・光照射(フリーラジカル反応)

- ・均一組成の材料の合成が不可能
- ・組成制御が困難



【本研究のアプローチ】

- ・非共役ジエンの重合を利用する方法
- ・分子量や組成の均一な共重合体の精密合成
- ・温和な条件下で官能基化を実施
- ・各種官能基の導入やグラフト化が可能

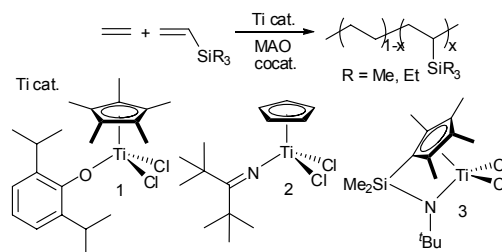


J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 14170-14171.

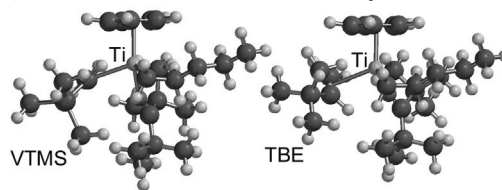
(従来触媒では環化が進行する)非共役ジエンの重合に注目し、モノマーが連続して取り込まれることで、側鎖に反応性の官能基を導入

—直接共重合による官能基化ポリオレフィンの精密合成—

ケチミド配位錯体(2)を用いると、(従来のメタロセン触媒などでは達成できない)ビニルトリアルキルシランやアリルトリアルキルシランとの共重合がはじめて効率よく進行した。共重合により効率的よくポリオレフィンへ直接官能基を導入可能とする新手法を提案した。



同条件下で *tert*-butylethylene(TBE)との共重合を試みると、TBE は全く取り込まれない。この事実は、モノマーの挿入形式に違いではなく、むしろ(計算結果より示唆される様に)触媒活性種へのオレフィンの配位能力に起因していることを明らかにした。

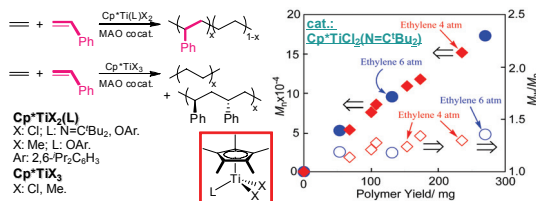


Optimised structures of VTMS (left), TBE (right) coordinated complexes toward CpTi(pentyl)(N=C^tBu₂) cation (by PM3 calculation).

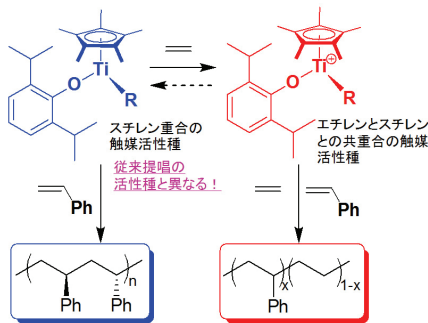
—重合機構に関する新提案—

申請者が開発した非架橋型のハーフメタロセン錯体触媒、特に Cp' 配位子を $\text{t-BuC}_5\text{H}_4$, $1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_2$ としたフェノキシ配位チタン錯体は、(オレフィン重合とは異なる活性種で進行する)スチレンの立体特異性重合やエチレンとの共重合に高い触媒活性を示し、従来触媒で不可能な高スチレン含量の共重合体の精密合成をはじめて達成しており、さらに、Cp*配位子を有するケチミド配位錯体を用いることで、エチレンとスチレンとのリビ

ング共重合をはじめて達成している。このリビング重合には、使用する配位子効果が顕著に現れ、共重合体の合成にはアニオン性配位子の効果が重要であることを明らかにした。



単独重合や共重合における配位子効果を詳細に検討し、さらには各種2段階重合の結果より、単独重合と共重合とでは異なる触媒活性種が反応系内で関与すること、特にスチレン重合は、従来から提唱されている触媒活性種とは異なる(3価カチオン種ではなく)中性の3価錯体が、触媒活性種として重合反応に関与することを初めて明らかにした。

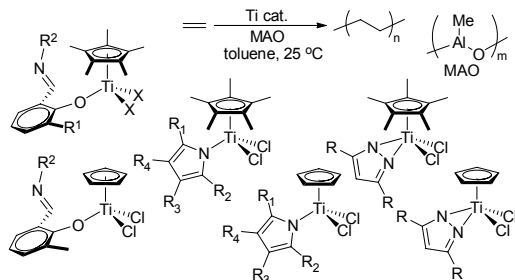


—新しい高性能チタン錯体触媒の創製—

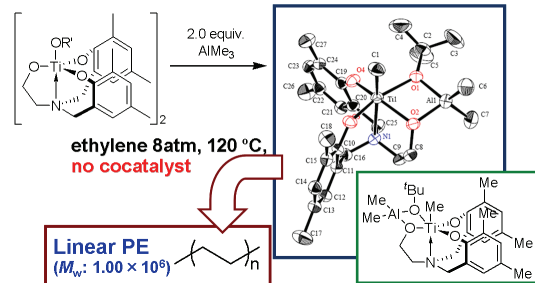
上述の置換を基に、より高性能を発揮するチタン錯体触媒の設計・創製を目的に課題に取り組み、特に以下の3種類の錯体触媒の設計・創製に成功した。

上述のフェノキシやケチミド配位チタン錯体触媒より高性能を発揮する錯体触媒の設計・創製、特にアニオン性支持配位子の異なる錯体触媒に注目して、フェノキシイミン配位子やピロリド配位子、ピラゾラート配位子を有するハーフメタロセン型のチタン錯体触媒の合成・同定に成功した。

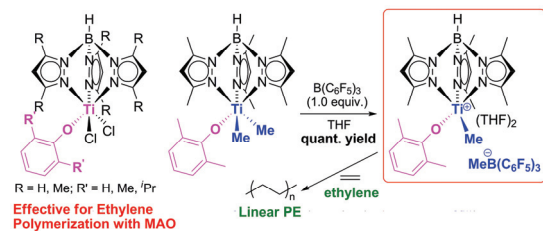
特にピラゾラート配位錯体触媒が高活性を示し、重合系内での活性種の安定性にも優れることを明らかにした。詳細な配位子効果や共重合については、現在鋭意検討中である。



以下のキレート多座配位子を有する Ti-Al₂ 核錯体を用いると、助触媒なしで、エチレン重合に触媒活性を示し、分子量の揃った高分子量ポリマーを与えることを見出した。加熱により Ti-O 結合の解離を伴い生成する、カチオン性のアルキル錯体が触媒活性種として寄与することが示唆された。



以下のトリスピラゾリルポレート配位チタンジクロリド錯体触媒を用いると、少量の MAO 助触媒でも、エチレン重合に高い触媒活性を示すことを明らかにした。さらに合成・単離したカチオン性のメチル錯体が、助触媒がなくとも、エチレン重合に高い触媒活性を示すことを明らかにした。



上述の特に Ti-Al₂ 核錯体やトリスピラゾリルポレート配位チタン錯体を用いるエチレン重合における成果は、(従来の触媒プロセスで必要不可欠な)過剰量の助触媒を必要としない、新しい可能性を強く示唆する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 25 件)

- (1) K. Kakinuki, M. Fujiki, K. Nomura, Copolymerization of ethylene with alpha-olefins containing various substituents catalyzed by half-titanocenes: Factors affecting the monomer reactivities, *Macromolecules*, in press, 2009. 査読有
- (2) F. Z. Khan, K. Kakinuki, K. Nomura, Copolymerization of ethylene with *tert*-butylethylene using nonbridged half-titanocene - cocatalyst systems, *Macromolecules*, 42, 3767-3773, 2009. 査読有
- (3) I. Saeed, S. Katao, K. Nomura, Synthesis and structural analysis of half-titanocenes containing η²-pyrazolato ligands, and their use in the catalysis for olefin polymerization, *Inorganic Chemistry*, 48, 5011-5020, 2009. 査読有
- (4) K. Itagaki, S. Hasumi, M. Fujiki, K. Nomura,

Ethylene polymerization and ethylene/1-octene copolymerization using group 4 half-metallocenes containing aryloxo ligands, Cp*MCl₂(OAr) [M= Ti, Zr, Hf; Ar = O-2,6-R₂C₆H₃, R = 'Bu, Ph] - MAO catalyst systems, *J. Mol. Catal. A*, 303, 102-109, 2009. 査読有

(5) K. Itagaki, K. Kakinuki, S. Katao, T. Khamnaen, M. Fujiki, K. Nomura, S. Hasumi, Tris(pyrazolyl)borate Ti(IV) complexes containing phenoxy ligands: Effective catalyst precursors for ethylene polymerization that proceeds via cationic Ti(IV) species, *Organometallics*, 28, 1942-1949, 2009. 査読有

(6) I. Saeed, S. Katao, K. Nomura, Synthesis and structural analysis of (cyclopentadienyl)(pyrrolide)-titanium(IV) complexes and their use in the catalysis for olefin polymerization, *Organometallics*, 28, 111-122, 2009. 査読有

(7) K. Nomura, J. Liu, B. Kitiyanan, Nonbridged half-titanocenes as effective catalysts for synthesis of new polyolefins by olefin copolymerization, *Current Topics in Catalysis*, 7, 1-20, 2008. 査読有

(8) K. Nomura, B. Kitiyanan, Recent progress in precise synthesis of polyolefins containing polar functionalities by transition metal catalysis, *Cur. Org. Synth.*, 5, 217-226, 2008. 査読有

(9) 野村琴広, 環状オレフィン系樹脂の精密重合, *Material Stage*, 8, 1-5. 査読有

(10) K. Nomura, K. Kakinuki, M. Fujiki, K. Itagaki, Direct precise functional group introduction into polyolefins: Efficient incorporation of vinyltrialkylsilanes in ethylene copolymerizations by nonbridged half-titanocenes, *Macromolecules*, 41, 8974-8976, 2008. 査読有

(11) J. Liu, K. Nomura, Efficient functional group introduction into polyolefins by copolymerization of ethylene with allyltrialkylsilane using nonbridged half-titanocenes, *Macromolecules*, 41, 1070-1072, 2008. 査読有

(12) K. Nomura, H. Zhang, D.-J. Byun, Factors affecting product distributions in ethylene/styrene copolymerization by (aryloxo)(cyclopentadienyl)-titanium complexes - MAO catalyst systems, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46, 4162-4174, 2008. 査読有

(13) K. Nomura, Nonbridged half-titanocenes containing anionic ancillary donor ligands: Promising new catalysts for precise synthesis of cyclic olefin copolymers (COCs), *Chin. J. Polym. Sci.*, 26, 513-523, 2008. 査読有

(14) 野村琴広, 板垣浩司, 高機能ポリオレフィンの創製を指向した高性能分子触媒 - 新しいエチレン系ポリマーの創製を可能とした研究例 - 触媒技術の動向と展望 2007, 触媒学会(編), 40-52, 2007. 査読有

(15) 野村琴広, 遷移金属触媒重合による環状オレフィン系ポリマーの精密合成, 光学用透明樹脂における材料設計と応用技術, 技術情報協

会(編), 104-116, 2007. 査読有

(16) H. Zhang, S. Katao, K. Nomura, J. Huang, Synthesis of half-titanocenes containing phenoxy-imine ligands and their use as catalysts for olefin polymerization, *Organometallics*, 26, 5967-5977, 2007. 査読有

(17) H. Zhang, D.-J. Byun, K. Nomura, Tuning the active species from syndiospecific styrene polymerisation to ethylene/styrene copolymerisation by (aryloxo)(cyclopentadienyl)titanium complexes - MAO catalysts, *Dalton Trans.*, 1802-1806, 2007. 査読有

(18) K. Nomura, J. Yamada, W. Wang, J. Liu, Effect of ketimide ligand for ethylene polymerization and ethylene/norbornene copolymerization catalyzed by (cyclopentadienyl)(ketimide)titanium complexes - MAO catalyst systems. Structural analysis for Cp*TiCl₂(N=CPh₂), *J. Organomet. Chem.*, 692, 4675-4682, 2007. 査読有

(19) K. Nomura, J. Liu, M. Fujiki, A. Takemoto, Facile, efficient functionalization of polyolefins via controlled incorporation of terminal olefins by repeated 1,7-octadiene insertion, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14170-14171, 2007. 査読有

(20) S. Padmanabhan, S. Katao, K. Nomura, Synthesis and structure of titanatranes containing tetradentate trianionic donor ligands of the type, [(O-2,4-R₂C₆H₂-6-CH₂)₂(OCH₂CH₂)₂]³⁻, and their use in catalysis for ethylene polymerization, *Organometallics*, 26, 1616-1626, 2007. 査読有

(21) S. Padmanabhan, W. Wang, S. Katao, K. Nomura, Synthesis of titanatranes containing bis(aryloxo)(alkoxo)amines and their use in catalysis for ethylene polymerization, *Macromol. Symp.*, 260, 133-139, 2007. 査読有

(22) J. Liu, K. Nomura, Highly efficient ethylene/cyclopentene copolymerization with exclusive 1,2-cyclopentene incorporation by (cyclopentadienyl)(ketimide)titanium(IV) complexes - MAO catalysts, *Adv. Synth. Catal.*, 349, 2235-2240, 2007. 査読有

(23) K. Nomura, J. Liu, S. Padmanabhan, B. Kitiyanan, Nonbridged half-metallocenes containing anionic ancillary donor ligands: New promising candidates as catalysts for precise olefin polymerization, *J. Mol. Catal. A*, 267, 1-29, 2007. 査読有

(24) K. Itagaki, M. Fujiki, K. Nomura, Effect of cyclopentadienyl and anionic donor ligands on monomer reactivities in copolymerization of ethylene with 2-methyl-1-pentene by nonbridged half-titanocenes - cocatalyst systems, *Macromolecules*, 40, 6489-6499, 2007. 査読有

(25) H. Zang, K. Nomura, Living copolymerization of ethylene with styrene catalyzed by (cyclopentadienyl)(ketimide)-titanium(IV) complex - MAO catalyst system: Effect of anionic ancillary donor ligand, *Macromolecules*, 39, 5266-5274, 2006. 査読有

〔学会発表〕(計 38 件)

2008 年度, 招待講演 6 件, 学会発表 12 件

2007 年度, 招待講演 2 件, 学会発表 11 件

2006 年度, 招待講演 3 件, 学会発表 4 件

依頼・招待講演リスト(学会発表 27 件は省略)

(1) K. Nomura, Design of efficient molecular catalysts for precise olefin polymerization, 5th International Symposium on High-Tech Polymer Materials, 2008.10, Beijing, China

(2) K. Nomura, Efficient, precise synthesis of new polyolefins catalyzed by nonbridged half-titanocenes, 102nd Korean Chemical Society National Meeting, 2008.10, Jeju, Korea

(3) 野村琴広, 新しいオレフィン系ポリマーの創製を目指したポストメタロセン触媒の創製—高機能化ポリオレフィンのための触媒設計, 第 102 回触媒討論会, 2008.9, 名古屋大学

(4) 野村琴広, 新規ポリオレフィンの創製を可能とする多機能分子触媒—配位子による協奏機能の精密制御, 特定領域研究「協奏機能触媒」ミニシンポジウム 協奏機能触媒と高分子化学, 2008.9, 東京工業大学

(5) 野村琴広, 高活性を発現する高性能チタン錯体触媒の配位子設計と新規ポリマーの創製, 第 3 回次世代型ポリオレフィン総合研究会, 2008.7, 東京

(6) K. Nomura, Efficient introduction of reactive functionalities into polyolefins by ethylene copolymerizations using nonbridged half-titanocenes, International Workshop on Olefin Polymerization Kinetics, 2008.4, 東京

(7) K. Nomura, J. Liu, and A. Takemoto, Design of nonbridged half-titanocenes for precise synthesis of new polyolefins, Asian Polyolefin Workshop 2007, 2007.10, Hangzhou, China

(8) 野村琴広, 新規ポリマーの創製を指向した高性能ハーフチタノセン錯体触媒の設計・創製, 第 2 回次世代ポリオレフィン総合研究会, 2007.8, 東京大学

(9) 野村琴広, オレフィンの精密重合を可能とする高性能遷移金属錯体触媒: 配位重合やメタセシス重合による新しいオレフィン系高分子機能材料の創製, 石油学会石油化学分科会, 2007.3, 石油学会

(10) K. Nomura, Design, synthesis of efficient early transition metal catalysts for precise olefin polymerization, Xiangshan Science Conferences of China 香山科学会議, 2006.11, Beijing, China

(11) 野村琴広, 長谷川喜一, 高機能ポリオレフィンの環境調和型の精密合成新プロセスの提案, 環境資源工学会第 116 回例会, 2006.6, 京都

(12) K. Nomura, Precise olefin copolymerization catalyzed by nonbridged half-titanocenes, 国際高分子化学学求討論会, 2006.6, Dalian, China

〔図書〕(計 3 件)

(1) 野村琴広, 次世代ポリオレフィン総合研究会編, 次世代ポリオレフィン総合研究 2, 2008, 74-79

(2) 野村琴広, (社)日本ゴム協会誌 81, 2008, 400-407

(3) 野村琴広, 次世代ポリオレフィン総合研究会編, 次世代ポリオレフィン総合研究 1, 2008, 114-119

〔その他〕

ホームページアドレス (個人)

<http://www.aist-nara.ac.jp/~nomurak/nomura/kotohironomuratoppage.htm>

平成 20 年 8 月 23 日に、「ひらめき☆ときめきサイエンス ～ようこそ大学の研究室へ」を開催し、科学研究費の課題の目的と成果の概要を紹介した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 琴広 (NOMURA KOTOHIRO)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号 20304165