

令和 4 年 4 月 1 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05149

研究課題名(和文) 高分子鎖のランダムコイル構造を反応場とした協奏的触媒作用の創出と機能集積

研究課題名(英文) Cooperative catalysis and function integration created by random coil structure of polymer chain as nano-sized reactor

研究代表者

谷池 俊明 (Taniike, Toshiaki)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：50447687

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子触媒の設計精度と固体触媒の多機能性を両立する新規触媒系の確立を目指し、精密重合により得られる単分散の高分子鎖に規定数の分子触媒を担持した高分子鎖担持型触媒を開発した。溶媒中でランダムコイル状態を取る高分子鎖はナノサイズのリアクターと見做すことができ、その中に束縛された分子触媒が協奏的に作用する。高分子鎖担持型触媒は、エチレン重合において未担持の分子触媒と比較して高い活性を示し、分子鎖当たりの活性点数が増大するほど活性が増大する協奏的触媒作用を示した。さらに、異種の分子触媒を同一の高分子鎖内に担持することによる機能集積、高分子鎖の性質を利用した触媒性能の制御なども実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現行の化学プロセスの約2/3を支える触媒材料には、「分子触媒」と「固体触媒」という2つの概念が存在する。分子触媒は、分子構造と機能の対応を精密設計できるため活性や選択性に優れるが、単機能的である。一方、固体触媒は、安価かつリサイクル性に優れ、役割の異なる活性成分を表面上に集積する多機能化に利点があるが、構造の不均一性などにより精密設計が難しく選択性に劣る。本研究では、制限のない機能集積と設計の均一性を兼ね備えた、分子触媒と固体触媒の概念を融合する新規な高分子鎖担持型触媒を提唱し、触媒の協奏的作用や多機能性の系統的な設計につながる重要な科学的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a polymer chain-supported catalyst, in which a defined number of molecular catalysts are supported on monodisperse polymer chains obtained by precise polymerization, aiming to establish a novel catalyst concept that combines the precision of molecular catalysts design with the multifunctionality of solid catalysts. The polymer chain, with a random coil state in the solvent, can be regarded as a nano-sized reactor in which the grafted molecular catalysts act in concert. The polymer chain-supported catalysts showed higher activity in ethylene polymerization than the unsupported molecular catalyst, and the activity increased along with the number of active centers per polymer chain. In addition, the integration of different molecular catalysts in the same polymer chain and the control of catalytic performance by using properties of the polymer chain were also realized.

研究分野：触媒化学

キーワード：協奏的触媒作用 機能集積 高分子鎖担持型触媒 精密設計 オレフィン重合

## 1. 研究開始当初の背景

現行の化学プロセスの約 2/3 を支える触媒材料には、「分子触媒」と「固体触媒」という 2 つの概念が存在する。前者は、溶媒に可溶性活性中心を有する小分子を指し、分子構造と機能の対応を精密設計できるため概して活性や選択性に優れる。一方、後者は固体表面上に形成される配位不飽和構造を利用したものである。安価かつリサイクル性に優れ、役割の異なる活性成分を表面上に集積する多機能化に利点があるが、表面を含む構造の分布のため精密設計が難しく選択性に劣る。よって、相補的な特徴を有する分子触媒と固体触媒の概念融合は、分野における重要課題として認識されてきた。

オレフィン重合は、Ziegler-Natta 触媒などの固体触媒とメタロセン触媒に代表される分子触媒の双方が工業利用されていることから、歴史的に概念融合が重要視されてきた分野である。研究代表者等は担体表面の構造不均一性に起因する活性中心の配位環境の分布が、固体触媒の完全なシングルサイト化の最大の障壁となっていることを見出し、構造的に均一な担体の必要性を指摘した。一方、分子触媒を用いた機能集積においては、二種の分子触媒を空間的に近接させる設計が顕著な成果を挙げている。例えば、ポリマー粉末の形態制御を目的とした分子触媒の担持において、不飽和末端を有するマクロモノマーを生成する分子触媒とこれを主モノマーとの共重合によって取り込む別の分子触媒を共担持することで、長鎖分岐ポリプロピレンの触媒合成を実現した例は記憶に新しい[1]。さらに Marks 等は、幾何拘束型分子触媒の配位子を通したホモ二核型分子触媒が同一構造を有する単核触媒と比較して顕著に優れた分岐生成能力を有することを示し[2]、この時期を皮切りに活性中心間の協働を意図した様々なホモ・ヘテロ二核型分子触媒が開発された。二核型触媒は構造の均一性と多機能化の両立を実現したが、配位子の設計範囲が狭く核数の増加、すなわち機能の集積に限界がある。また、前述の共担持の場合、機能の集積に原理的な制限が無い一方、固体触媒同様に担体（及び担持）の不均一性が課題となる。制限のない機能集積と設計の均一性を兼ね備えた概念融合型触媒は未だに報告例がなく、これが本研究の目指すところである。

[1] S. Hotta, K. Asuka, S. Kitade, K. Takahashi, I. Kouzai, T. Tayano, US20150010747A1 to Japan Polypropylene Co.

[2] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、精密共重合によって調製したウェルディファインドな高分子一本鎖に、同種あるいは異種の分子錯体を集積させた新規な概念融合的触媒を創製し、オレフィン重合における機能集積の実証を通して協奏的触媒作用を自在設計する新基軸を提案することである(図 1)。

分子触媒と固体触媒の融合的な概念は、例えば金属クラスター、ヘテロポリ酸など、構造単位が原子レベルで規定される固体触媒や分子触媒を固体表面上に担持した担持型分子触媒などに見出される。一方、本研究が提案する高分子鎖担持型触媒は、構造の均一性を保ったまま系統的な機能集積を実現することを意図しており、従来の融合型触媒とは指向が大きく異なる。有機高分子を担体に使った先行研究は数多く存在するが、そのほとんどは高分子の形態を分子触媒やナノ粒子の担体として利用したものであり、溶解したナノサイズの高分子鎖を機能集積のための場として利用した例は希少である。可溶性の高分子鎖担体は希薄系でランダムコイル状態を取り、複数の活性中心を狭い領域に共存させるナノサイズの反応場として働くことが期待される。そこで、高分子鎖担体の一次構造の制御を通じて活性中心の集積度の異なる一連の触媒を調製し、同一高分子鎖に担持された活性中心間に発現する協奏的触媒作用を明らかにする。さらに、二種の活性中心を同一高分子鎖に有する二元系触媒を調製し、機能集積を実証する。さらに、担体となるランダムコイルの溶媒等への環境応答性を利用した協奏作用・ポリマー構造制御を実現する。

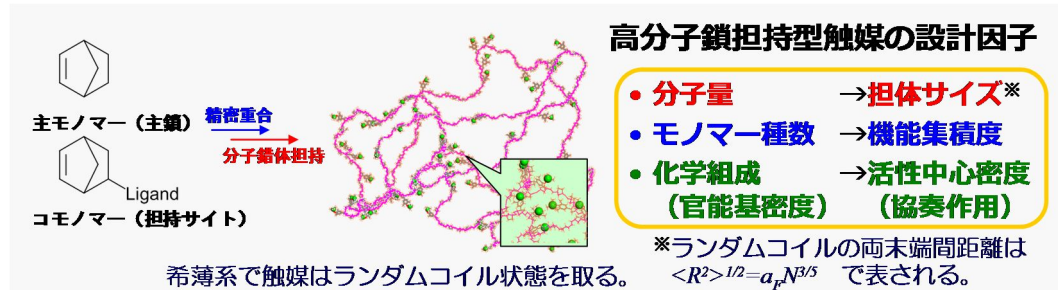
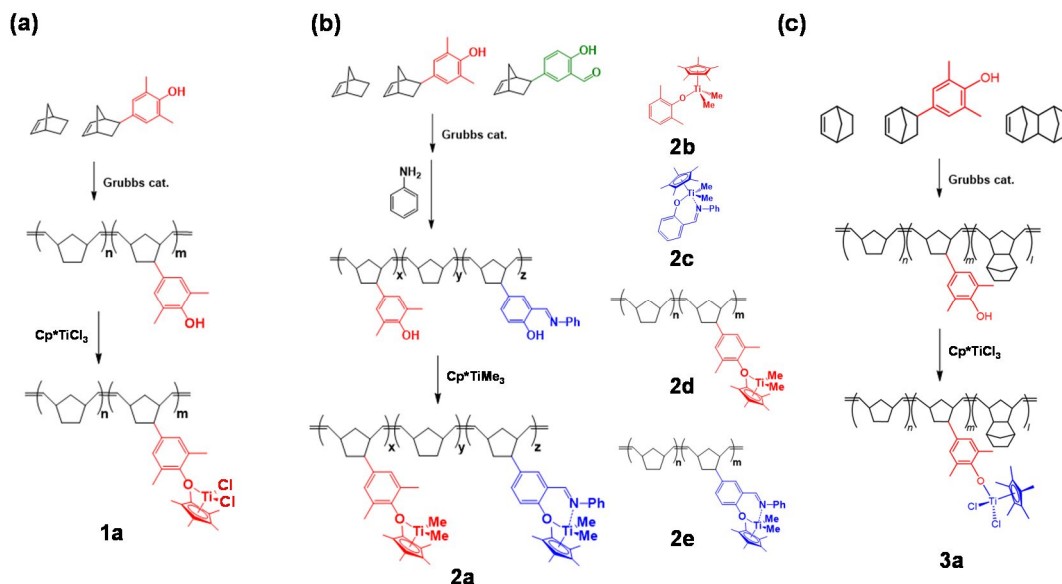


図 1 本研究が提案し実証する概念融合的触媒

### 3. 研究の方法

#### (1) 触媒合成

本研究では、オレフィン重合で一般的に用いられる溶媒に可溶性ポリノルボルネンを基本骨格として、側鎖に phenoxy(imine) 修飾ハーフメタロセン錯体を有する三種の高分子鎖担持型触媒を合成した。その方法は以下かつスキーム 1 に説明する通りである。



スキーム 1 高分子鎖担持型触媒の合成：(a) 活性種含量の異なる触媒，(b) 二種の活性種を含有する触媒，(c) 剛直性を付与した触媒

#### 活性種含量の異なる触媒

Norbornene と 4-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-2,6-dimethylphenol を、Grubbs 第一世代触媒の存在下で開環共重合させ、側鎖に phenoxy 基を有する高分子鎖担体を合成した。この際、モノマーの仕込み比を調節することで、分子鎖当たりの phenoxy 基含量を 3～103 個に変化させた。得られた高分子鎖担体の分子量は比較的一定であり ( $M_n = 5.3 \sim 7.7$ )、いずれも単分散 ( $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.2$ ) と見做し得るものであった。これらの担体に <sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>TiCl<sub>3</sub> (以降 Cp\*TiCl<sub>3</sub>) をグラフトし、活性種含量の異なる高分子鎖担持型触媒を得た (グラフト率 80-90%, **1a**)。

#### 二種の活性種を含有する触媒

Norbornene, 4-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-2,6-dimethylphenol, 4-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-salicylaldehyde を三元共重合させた後、アルデヒド基をイミン化することにより、側鎖に約 2.5 mol% の phenoxy 基、phenoxyimine 基をそれぞれ含有する、単分散の高分子鎖担体を得た。これに Cp\*TiMe<sub>3</sub> をグラフトし、二種の分子錯体が同一の高分子鎖に担持された触媒 (**2a**) を得た。参照のため、分子錯体 (**2b**, **2c**)、高分子鎖に約 5 mol% の phenoxy 含有ハーフチタノセンのみを含むもの (**2d**)、phenoxyimine 含有ハーフチタノセンのみを含むもの (**2e**) も合成した。

#### 剛直性を付与した触媒

高分子鎖担持型触媒の環境応答性を検討するため、**1a** に加え、主鎖に剛直な tetracyclododecene を 15 mol% 含有する触媒 (**3a**) を合成した。

なお、合成した高分子鎖担体・触媒の分析には、<sup>1</sup>H NMR、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、紫外可視吸光分光法 (UV-vis) などを用いた。

#### (2) 重合試験

エチレン重合試験は、機械攪拌を備えた耐圧リアクターを用いて行った。典型的な方法を以下に示す。窒素雰囲気下を保ったリアクターに、300 mL のトルエン及び 0.125 mmol の Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> を導入し、所定温度 (例えば 30 °C) にて、0.6 MPa のエチレンで飽和させた後に、Ti 換算で 2.5 μmol の触媒、2.5 μmol の Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> をこの順番で導入し重合を開始した。重合中の温度及びエチレン圧力を一定に保ち、10 min 後にクエンチ剤を導入し重合を停止させた。得られたポリマーの重量から活性を算出し、ポリマーの一次構造分析には <sup>13</sup>C NMR 及び高温 GPC を用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 協奏的触媒作用の検討

同一鎖内に担持された活性種含量の異なる一連の触媒(1a)を用い、協奏的触媒作用を検討した。なお、本触媒における協奏作用とは、分子触媒を高分子鎖のランダムコイル中に複数共存させることにより発現する効果と規定される。図2に、0 及び30 における高分子鎖担持型触媒の活性種含量とエチレン重合活性の関係を示す。なお、破線は分子錯体(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)Cp\*TiCl<sub>2</sub>の活性に該当する。いずれの温度においても、高分子鎖担持型触媒の活性は分子錯体のそれを上回ったが、活性種含量に対する活性の変化は温度によって大きく異なった。より低温においては、活性種の集積による協奏効果が観測された。Ti 中心の電子状態は活性種の含量に依らずほぼ一定であり、かつ、活性点濃度([C<sup>\*</sup>])は活性種含量が減少する程低下したことから、協奏効果は、ナノサイズのランダムコイル内に閉じ込められた複数の活性種がエチレンを補足した結果、近傍に存在する活性種の挿入速度定数(k<sub>p</sub>)を増大させることに起因すると示唆された。一方、より高温においては、活性種含量の増大に沿って活性が低下した。分子錯体を担持することで得られる、サイトアイソレーションによる安定化効果が高温では重要であり、活性種含量が増大するほど隣接活性種間で二核化失活し易くなるものと考えられた。なお、エチレン/1-オクテン共重合も行ったが、分子錯体と高分子鎖担持型触媒の1-オクテン取り込み効率に顕著な差は見られなかった。

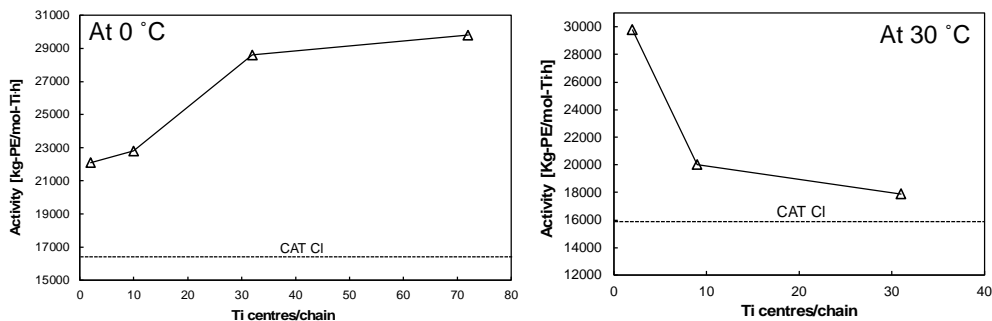


図2 活性種含量とエチレン重合活性の関係。破線は分子錯体(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)Cp\*TiCl<sub>2</sub>の活性を示す。

##### (2) 機能集積の検討

高分子鎖担持型触媒を用いた機能集積を実証するため、二種の分子錯体を同一高分子鎖内にグラフトした触媒 2a を合成し、そのエチレン重合性能、及び、生成ポリエチレンの機械特性を、二種の分子錯体を担持することなく併用した場合(2b+2c)、別々の高分子鎖に担持し併用した場合(2d+2e)と比較した(図3)。高分子鎖担持型触媒は、二種の分子錯体の担持方法によらず、非担持の分子錯体と比べて高活性を示した。これは、4.(1)で述べたように協奏効果とサイトアイソレーションに起因する。生成したポリエチレンは、いずれも直鎖の超高分子量体であったが、引張試験時の延伸性は 2a > 2b+2c > 2d+2e の順で顕著な差を示した。延伸性の順列は、二種の分子錯体の空間的な近接度と一致している。すなわち、同一高分子鎖上への閉じ込めによって活性種が最も近接する 2a は、それぞれの活性種から生成するポリエチレンが最も均一に混合し界面融着性に優れる。一方、別々の高分子鎖に担持された二種の分子錯体は、それぞれの高分子鎖の排除体積により最も近づき難く、界面融着性に劣るポリエチレンを与えたと考えられる。

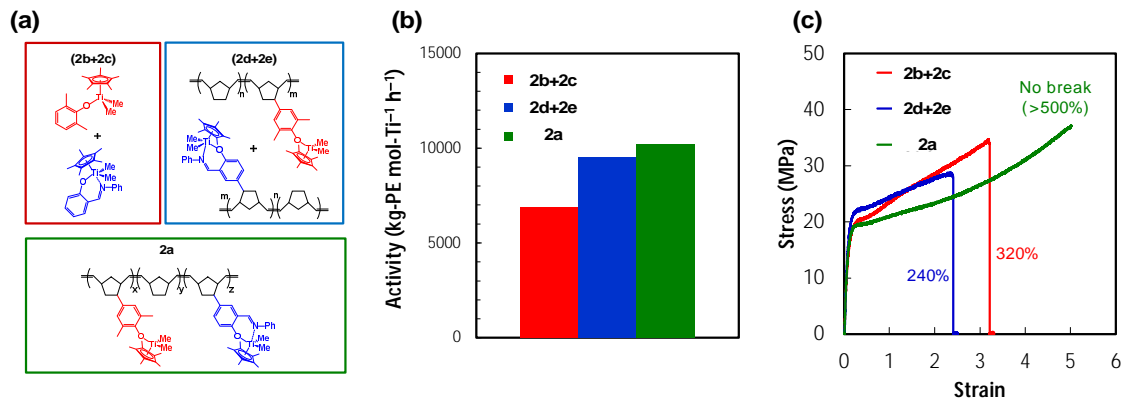


図3 (a)二種の分子錯体を併用する3通りの方法, (b) エチレン重合活性, (c) 生成ポリエチレンの機械特性

### (3)環境応答性の検討

図4は、重合溶媒にトルエン/ヘプタン溶液を用い、トルエン/ヘプタン比を変化させた際の高分子鎖担持型触媒(1a, 3a)及び、分子錯体(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)Cp\*TiCl<sub>2</sub>のエチレン重合活性を示したものである。非担持の分子錯体の活性は、トルエン/ヘプタン比に対してほとんど変化しなかった。一方、高分子鎖担持型触媒1aの活性は、ヘプタンの比率が50 vol%から100 vol%の間で大きく低下した。これは、ポリノルボルネンに対する貧溶媒であるヘプタンの比率を増加させることで起こるコイル-グロブユール転移に対応した現象である。すなわち、高分子鎖が凝集した状態では、活性中心へのアクセシビリティが著しく低下し、活性が減少する。主鎖に剛直で溶解性に乏しい tetracyclododecene を取り込んだ 3a の応答は、1a のそれよりもさらに顕著である。このように、高分子鎖担持型触媒は高分子鎖の物理化学的性質に対応する機能を触媒に付与できることを明らかにした。

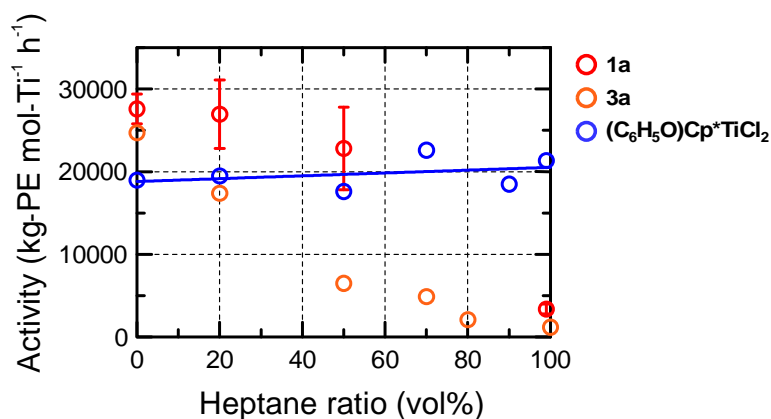


図4 トルエン/ヘプタン比に対するエチレン重合活性 ( ) の変化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Thakur Ashutosh, Chammingkwan Patchanee, Wada Toru, Onishi Rikuo, Kamimura Wataru, Seenivasan Kalaivani, Terano Minoru, Taniike Toshiaki	4. 巻 611
2. 論文標題 Solution-state NMR study of organic components of industrial Ziegler-Natta catalysts: Effect of by-products on catalyst performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117971 ~ 117971
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2020.117971	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikeda Tomohiro, Wada Toru, Bando Yusuke, Chammingkwan Patchanee, Taniike Toshiaki	4. 巻 11
2. 論文標題 Bottom-Up Synthesis of Multi-Grained Ziegler-Natta Catalyst Based on MgO/MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> Core-Shell Catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1092 ~ 1092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal11091092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ashutosh Thakur, Ryuki Baba, Toru Wada, Patchanee Chammingkwan, Toshiaki Taniike	4. 巻 9
2. 論文標題 Cooperative Catalysis by Multiple Active Centers of Half-Titanocene Catalyst Integrated in Polymer Random Coil	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3648-3656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b00214	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ashutosh Thakur, Minoru Terano, Toshiaki Taniike
2. 発表標題 Origin of Cooperative Ethylene Polymerization Among Multiple Active Centers Integrated in Polymer Random Coils
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ashutosh Thakur, Toshiaki Taniike
2. 発表標題 Origin of Multicenter Mediated Synergistic Ethylene Polymerization with Polynorbornene-Supported Half-Titanaocene Catalysts
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	THAKUR Ashutosh  (Thakur Ashutosh)  (80836833)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・特任助教    (13302)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------