

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月12日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750034

研究課題名（和文） 高活性、高立体選択性、リビング重合を実現する究極のポストメタロセン触媒の開発

研究課題名（英文） Development of ultimate post-metallocene catalyst realizing high activity, high stereoselectivity, and living polymerization

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

研究成果の概要（和文）： $\alpha$ -オレフィンの高活性、高選択性ならびにリビング重合性を実現するため、一連の新規[OSSO]配位子とそれらを有する前周期遷移金属錯体を開発した。結果として、dMAOで活性化された4族遷移金属およびタンタル錯体を前触媒とした1-ヘキセンの重合反応では、完璧なイソ選択性でポリマーを与えた。特に、[OSSO]配位子を有するジクロロジルコニウム錯体は、dMAO存在下で1-ヘキセンの重合反応を促進させ、極めて高い重合活性で完璧なイソタクチックポリマーの生成を見出した。

研究成果の概要（英文）：In order to realize high active, high stereoselective, and living polymerization of  $\alpha$ -olefin, a series of novel [OSSO]-type ligands and their Group 4 and 5 transition metal complexes were developed. As a result, dMAO-activated zirconium(IV), hafnium(IV), titanium(III) and (IV), and tantalum(V) complexes having the [OSSO]-type ligand could be catalyzed the polymerization of 1-hexene to produce perfectly isotactic polymers. In the presence of dMAO as an activator, especially, a dichloro zirconium(IV) pre-catalyst incorporating with the [OSSO]-type ligand was found to promote 1-hexene polymerizations giving completely isotactic polymer with excellent activity of  $17,300 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ .

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

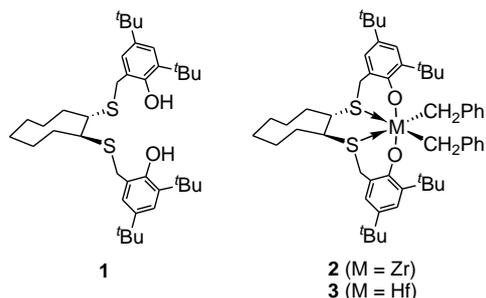
キーワード：ポストメタロセン、オレフィン重合、前周期遷移金属錯体、[OSSO]配位子、高分子、シクロアルカン

## 1. 研究開始当初の背景

ポリプロピレンなどに代表されるオレフィン系ポリマーは、優れた加工性や物性を有しており、我々の生活に必要不可欠な存在である。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 $\text{MgCl}_2$ 担持型触媒を用いて製造されている。またこのZiegler触媒に続いて、1980年にKaminskyらによって $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ （Cp = シクロペンタジエニル配位子）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。一方、メタロセン系以外のシングルサイト触媒、いわゆるポストメタロセン系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精密な重合プロセスの発現が精力的に研究されている。すでに我々は、酸素および硫黄原子をドナーとする*trans*-シクロオクタン縮環型四座配位子（以下、[OSSO]配位子 **1** と呼ぶ）を独自に開発

し、そのジルコニウム(IV)錯体 **2** が  $\alpha$ -オレフィンである 1-ヘキセンの重合反応において、極めて高活性( $2,500 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )かつ完璧なイソ選択性( $[mmmm] > 95\%$ )でポリ(1-ヘキセン)を生成する有用なポストメタロセン系触媒であることを見出した。さらに、[OSSO]配位子 **1** を有するハフニウム(IV)錯体 **3** を触媒とする 4-メチル-1-ペンテンの重合反応から、絶縁被膜や絶縁フィルムとして市場展開されているポリ(4-メチル-1-ペンテン)(PMP)の生成を検討したところ、PMP としては高活性( $126 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )かつ初めての例となる高イソ選択的 PMP が得られ( $[mmmm] > 95\%$ )、新しい絶縁被膜材料として期待できる成果を挙げている。



## 2. 研究の目的

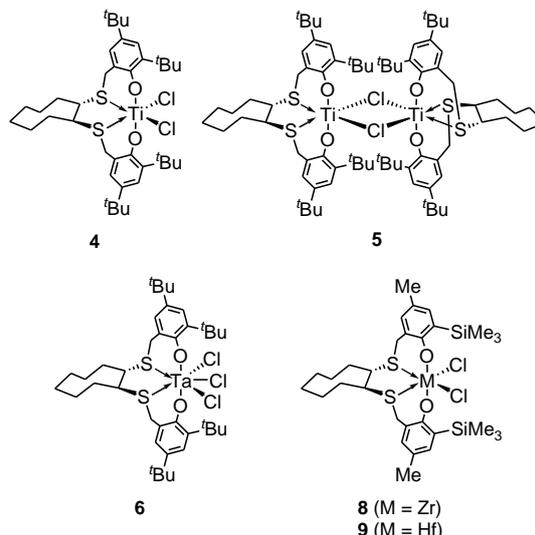
本研究では、独自に開発した[OSSO]配位子 **1** を基本骨格とした新規配位子の設計・開発とそれらを用いた一連の前周期遷移金属錯体を合成し、 $\alpha$ -オレフィンの重合反応において長年の課題であった高活性、高イソ選択性、リビング重合の三点を同時に達成する究極のポストメタロセン触媒の開発を目的とした。

## 3. 研究の方法

より高活性かつ高イソ選択性の発現を達成する触媒設計として、(1) [OSSO]配位子 **1** を有する種々のチタンや5族遷移金属錯体の合成、(2) 従来の[OSSO]配位子 **1** のフェノキシド部位に結合する置換基効果の検証、(3) [OSSO]配位子内部におけるシクロアルカン環の効果の検証、についてそれぞれ対応する配位子や金属錯体の合成を検討し、1-ヘキセンをモデルモノマーとした重合テストから重合活性や立体選択性の算出、さらにリビング重合性の有無を見積もった。加えて、(4) [OSSO]配位子 **1** を有する錯体を触媒とする $\alpha$ -オレフィン重合の汎用性についても検討した。

## 4. 研究成果

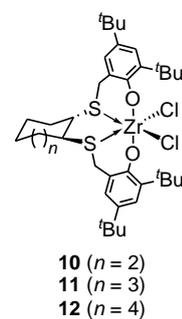
① [OSSO]配位子 **1** を有する種々のチタン錯体や5族遷移金属であるバナジウム、ニオブならびにタンタル錯体の合成に成功し、これら錯体の分子構造解明だけでなく、1-ヘキセンの重合反応を検討した。助触媒として乾燥メチルアルモキサシ( dMAO)を用い、トルエ



ン中、室温で反応を行ったところ、ジクロロチタン(IV)錯体 **4**、クロロ架橋チタン(III)二核錯体 **5** ならびにトリクロロタンタル(V)錯体 **6** において触媒活性が発現し、それぞれ対応するポリ(1-ヘキセン)を完全なイソ選択性で与えた。しかしながら、重合活性は対応するジルコニウム錯体 **2** やハフニウム錯体 **3** に比べかなり低いものであった( $0.27\text{--}1.5 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )。

② [OSSO]配位子 **1** のフェノキシド部位のオルト位に嵩高いトリメチルシリル基を有する新たな[OSSO]配位子 **7** を開発し、この配位子を有するジクロロジルコニウム(IV)錯体 **8** およびジクロロハフニウム(IV)錯体 **9** を触媒とするプロピレンの重合を助触媒として dMAO を用いてトルエン中、 $60^\circ\text{C}$  で検討した。その結果、両錯体とも非常に高いイソ選択性でポリプロピレンを与え(**8**:  $[mmmm] = 92.6\%$ ,  $T_m = 151.0^\circ\text{C}$ , **9**:  $[mmmm] = 94.5\%$ ,  $T_m = 158.4^\circ\text{C}$ )、これらの重合活性は従来のポストメタロセン触媒に比べ高い値を示した(**8**:  $4.4 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , **9**:  $6.2 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )。

③ 7員環および9員環のシクロアルカン(シクロヘプタン、シクロノナン)を縮環させた[OSSO]配位子を合成し、対応するジクロロジルコニウム錯体 (**10-12**) を触媒とした1-ヘキセンの重合反応を助触媒として dMAO を用いて検討した。結果として、いずれの中員環を有する[OSSO]型ジクロ



ロジルコニウム(IV)錯体は完璧な1-ヘキセンのイソ選択的重合反応を達成し、その重合活性は従来のポストメタロセン触媒よりも高い値を示し、8員環を有する錯体 **11** が最も高い活性となった(**10**:  $4,300 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , **11**:  $17,300 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , **12**:  $5,200 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )。

④ 先述の8員環を有するジクロロジルコニウム(IV)錯体**11**は1-ヘキセンの重合反応において、これまでの配位重合触媒を驚愕する高活性かつ高イソ選択性を同時に達成した触媒系であった。この触媒系の適応範囲を確立するため、様々な $\alpha$ -オレフィンを用いた重合反応を検討した。錯体**11**と助触媒としてdMAOを用いたプロピレン重合では、極めて高活性( $3.7 \times 10^7 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )でポリプロピレンを生成したが、イソ選択性が78–89%程度であった。しかし、1,5-ヘキサジエンを用いた環化重合反応においても、*trans*-イソ選択的に対応する環化ポリマーであるポリ(メチレンシクロプロパン)が生成し( $\alpha = 75\%$ 、 $\sigma = 19\%$ )、また重合活性はすでに報告されている[ONNO]型配位子を有するジルコニウム錯体よりも16,000倍以上大きな値であった( $810 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )。

以上のように、 $\alpha$ -オレフィンの重合反応において長年の課題であった高活性、高イソ選択性、リビング重合の三点を同時に達成する究極のポストメタロセン触媒の開発を検討してきた。その結果、[OSSO]配位子**1**を有する種々の前周期遷移金属錯体、あるいは配位子の置換基に若干の改良を施した一連の新規な[OSSO]配位子を用いた $\alpha$ -オレフィンの重合反応において、これまでのポストメタロセン触媒をはるかに凌ぐ高活性かつ高イソ選択性の発現を見出した。これらの研究成果は、近年活発に研究されているポストメタロセン化学や基礎的な配位化学における学術面の発展だけでなく、合成高分子産業を含めた社会経済に大きな波及効果をもたらすことが十分に期待できるものであると確信しているが、本研究課題で目標に掲げたリビング重合の発現には至らなかった。そのため今後は、高活性、高イソ選択性に加えリビング重合性の三点同時達成を思考した配位子・触媒設計に挑戦するとともに、[OSSO]配位子を機軸としたプロピレンやスチレンなどの付加価値の高い $\alpha$ -オレフィンや極性ビニルモノマーの重合反応への技術提供を目指していく。

#### 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9件)

1. Synthesis of [SSSS]-type Bis(thiophenol) Ligand Based on a *trans*-Cyclooctane-1,2-diyl(thio) Platform and An Unexpected Reaction with Platinum Complexes to Produce Sulfide-bis(thiolato) Pt<sup>II</sup> Complex  
H. Mikami, E. Toyoda, N. Nakata, and A. Ishii, *Journal of Sulfur Chemistry*, **34**, in press, (2013)、査読有。
2. Convenient Syntheses and Photophysical Properties of 1-Thio- and 1-Seleno-1,3-Butadiene Fluorophores in Rigid Dibenzobarrelelene and Benzobarrelelene Skeletons  
A. Ishii, T. Annaka, and N. Nakata, *Chemistry-A European Journal*, **18**, 6428–6432 (2012)、査読有、DOI: 10.1002/chem.201200761.
3. Titanium Complexes Supported by an [OSSO]-Type Bis(phenolato) Ligand Based on *trans*-Cyclooctanediyl Platform: Synthesis, Structures, and 1-Hexene Polymerization  
N. Nakata, T. Toda, T. Matsuo, and A. Ishii, *Inorganic Chemistry*, **51**, 274–281 (2012)、査読有、DOI: 10.1021/ic2016484.
4. Palladium(II) Hydrido Complexes Having a Primary Silyl or Germyl Ligand: Synthesis, Crystal Structures, and Dynamic Behavior  
N. Nakata, S. Fukazawa, N. Kato, and A. Ishii, *Organometallics*, **30**, 4490–4493 (2011)、査読有、DOI: 10.1021/om200576f.
5. Fluorescent 3-Methylene-2,3-dihydrochalcogenophenes Incorporated in a Rigid Dibenzobarrelelene Skeleton  
A. Ishii, Y. Yamaguchi, and N. Nakata, *Organic Letters*, **13**, 3702–3705 (2011)、査読有、DOI: 10.1021/ol2013523.
6. Recent Advances in the Chemistry of Group 4 Metal Complexes Incorporating [OSSO]-Type Bis(phenolato) Ligands as Post-metallocene Catalysts  
N. Nakata, T. Toda, and A. Ishii, *Polymer Chemistry*, **2**, 1597–1610 (2011)、査読有、DOI: 10.1039/c1py00058f.
7. Coordination Chemistry and Organic Synthesis Utilizing Cycloalkane-1,2-dithiol  
A. Ishii, T. Toda, N. Nakata, and T. Matsuo, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon, Related Elements*, **186**, 1169–1174 (2011)、査読有、DOI: 10.1080/10426507.2010.520283.
8. Syntheses, Structures, and Complexation of *cis*- and *trans*-Cyclooctane-1,2-diyl-fused Crown Thioethers([1,2]ansS4)  
A. Ishii, S. Asami, Y. Fujiwara, A. Ono, and N. Nakata, *Heteroatom Chemistry*, **22**, 388–396 (2011)、査読有、DOI: 10.1002/hc.20695.
9. Synthesis of Ti(IV) and Zr(IV) Complexes with an [OSSO]-type Bis(phenolato) Ligands Bearing a *trans*-Cyclohexane-1,2-diyl Ring and 1-Hexene Polymerization  
A. Ishii, K. Asajima, T. Toda, and N. Nakata, *Organometallics*, **30**, 2947–2956 (2011)、査読有、DOI: 10.1021/om101131k.

[学会発表] (計 50 件)

1. Controlled Isospecific Polymerization Of  $\alpha$ -Olefins By Dichloro Zirconium Complex Bearing An [OSSO]-Type Bis(Phenolate) Ligand, Norio Nakata, Tomoyuki Toda, Akihiko Ishii, Tsukasa Matsuo, 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18) (Toulouse, France, July 9-13, 2012) (P108).
2. Highly Isospecific Polymerization Of Olefins Catalyzed By [OSSO]-Type Hafnium Complex, Tomoyuki Toda, Norio Nakata, Akihiko Ishii, Tsukasa Matsuo, 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18) (Toulouse, France, July 9-13, 2012) (P143).
3. Hafnium Complexes Incorporating with An [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligand: Synthesis and Isospecific Polymerization of  $\alpha$ -Olefins, Norio Nakata, Tomoyuki Toda, Akihiko Ishii, Tsukasa Matsuo, XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC) (Lisbon, Portugal, September 2-7, 2012) (PA.175).
4. Synthesis of [OSSO]-Type Bis(o-phenylphenolato) Zirconium Complex and the Catalytic Activity for Olefin Polymerization, Tomoyuki Toda, Norio Nakata, Akihiko Ishii, Tsukasa Matsuo, XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC) (Lisbon, Portugal, September 2-7, 2012) (F3.13).
5. [OSSO]型配位子を持つジルコニウム錯体を触媒とするスチレンのイソ特異的重合反応、戸田智之・中田憲男・石井昭彦・松尾 司、第 59 回有機金属化学討論会 (2012.9.13-15、大阪大学) (P3A-02)
6. Synthesis of Silyl-substituted [OSSO]-Type Zirconium Complexes and Olefin Polymerization, Fumihiko Kawauchi, Tomoyuki Toda, Norio Nakata, and Akihiko Ishii, The 4th Asian Silicon Symposium (Tsukuba, October 21-24, 2012) (PO-041).
7. Isospecific Polymerization of  $\alpha$ -Olefins Catalyzed by Hafnium Complex Tomoyuki Toda, Norio Nakata, Akihiko Ishii, and Tsukasa Matsuo, The 7th International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (Tokyo, November 18-19, 2012).
8. 塩基で安定化されたシラシクロプロパ-1-イリデンの熱反応、中田憲男・Rodriguez Ricards・Trodec Thibault・加藤剛・Saffon-Mercero Nathalie・Baceiredo Antoine、日本化学会第 93 春季年会 (2013.3.22-25、草津)

9. [OSO]型ビス (フェノラート) 配位子を有するニオブ錯体の合成と末端アセチレンとの反応、安藤・戸田智之・中田憲男・石井昭彦、日本化学会第 93 春季年会 (2013.3.22-25、草津)
10. *trans*-シクロノナン縮環型 [OSSO] 四座配位子を有する 4 族遷移金属錯体の合成と 1-ヘキセンの重合反応、伊久間啓太・中田憲男・石井昭彦、日本化学会第 93 春季年会 (2013.3.22-25、草津)
11. シリル置換 [OSSO] 型配位子を有するハフニウム錯体の合成とオレフィン重合、河内史彦・戸田智之・中田憲男・石井昭彦、日本化学会第 93 春季年会 (2013.3.22-25、草津)
12. *trans*-シクロオクタン環を有する [SSSS] 型ビス(チオフェノラト)四座配位子の合成と白金錯体との反応、三上裕生・豊田えり子・中田憲男・石井昭彦、日本化学会第 93 春季年会 (2013.3.22-25、草津)
13. 非対称 [OSSO] 型配位子を有するジルコニウム錯体の合成とオレフィン重合反応、山本 華子・戸田 智之・中田 憲男・石井 昭彦、日本化学会第 93 春季年会 (2013.3.22-25、草津)

[図書] (計 1 件)

1. Mechanism for Transition-Metal-Catalyzed Hydrochalcogenation of Unsaturated Organic Molecules  
A. Ishii and N. Nakata, In *Hydrofunctionalization (Topics in Organometallic Chemistry)*; Ananikov, V. P.; Tanaka, M., Eds.; Springer: Berlin, p.21-50 (2013).

[産業財産権]

○出願状況 (計 9 件)

1. 名称: エチレン系重合用触媒およびエチレン系重合体の製造方法  
発明者: 高野正人・伊藤和幸・石井昭彦・中田憲男・戸田智之・河内史彦  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2012/070564  
出願年月日: 2012/8/10  
国内外の別: 海外
2. 名称: オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法  
発明者: 長谷川正行、並河正明、高野正人、伊藤和幸、石井昭彦、中田憲男、戸田智之、河内史彦  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2012/053729  
出願年月日: 2012/2/16  
国内外の別: 海外
3. 名称: オレフィン重合用触媒及びオレ

- フィン重合体の製造方法  
発明者：長谷川正行・石井昭彦・中田憲男・伊久間啓太・戸田智之  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：PCT/JP2012/053728  
出願年月日：2012/2/16  
国内外の別：海外
4. 名称：オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法  
発明者：高野正人・伊藤和幸・石井昭彦・中田憲男・戸田智之・河内史彦  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願2012-032179  
出願年月日：2012/2/16  
国内外の別：国内
5. 名称：オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法  
発明者：伊藤和幸・石井昭彦・中田憲男・戸田智之  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願2012-032180  
出願年月日：2012/2/16  
国内外の別：国内
6. 名称：新規錯体、当該錯体を含む重合用触媒およびオリゴマー化用触媒、ならびにこれらの利用  
発明者：高野正人、伊藤和幸、石井昭彦、中田憲男、戸田智之  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願2012-032181  
出願年月日：2012/2/16  
国内外の別：国内
7. 名称：エチレン系重合用触媒及びエチレン系重合体の製造方法  
発明者：長谷川正行、並河正明、高野正人、伊藤和幸、石井昭彦、中田憲男、伊久間啓太、戸田智之、河内史彦  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：PCT/JP2012/053730  
出願年月日：2012/2/16  
国内外の別：海外
8. 名称：立体選択的オレフィン重合用触媒及び立体選択的ポリオレフィンの製造方法  
発明者：石井昭彦、中田憲男、戸田智之、松尾 司  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：PCT/JP2011/052937  
出願年月日：2011/2/10  
国内外の別：海外
9. 名称：エチレン重合用触媒及びエチレ

ン重合体の製造方法  
発明者：石井昭彦、中田憲男、戸田智之  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：PCT/JP2011/052938  
出願年月日：2011/2/10  
国内外の別：海外

〔その他〕

ホームページ等  
埼玉大学理学部基礎科学科石井研究室  
<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/ishii-lab/>  
埼玉大学理学部基礎科学科  
<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：50375416