

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810070

研究課題名(和文) アルミニウム-ホウ素クラスター化合物の創成とオレフィン重合助触媒としての応用

研究課題名(英文) Preparation of aluminum-boron cluster compounds and their application as cocatalysts of olefin polymerization

研究代表者

田中 亮 (Tanaka, Ryo)

広島大学・工学研究院・助教

研究者番号：60640795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではMAOよりも高性能で広範な遷移金属錯体触媒に適用可能なオレフィン重合助触媒を開発するため、ホウ素を導入した様々なアルミノキサンを合成し、その構造や助触媒としての性質について調査した。電子求引基およびホウ素を導入したアルミノキサンはMAOと比べてオレフィン重合活性をより向上させることを見出した。各種スペクトル測定より、重合活性の向上はアルミニウム上のLewis酸性度および立体障害の増加によるものであることも分かった。

研究成果の概要(英文)：Boron-moiety-containing aluminoxanes were prepared from Me<sub>3</sub>Al and various arylboronic acids and compared its cocatalyst ability of olefin polymerization with methylaluminoxane (MAO), which is versatile activator of transition-metal catalysts. Incorporation of electron-withdrawing group and boron atoms to MAO greatly improved the cocatalyst ability of propylene polymerization using various group 4 metal complexes. Several spectroscopic analyses such as DOSY, <sup>27</sup>Al, <sup>11</sup>B NMR and IR spectroscopy revealed that the increase of cocatalyst ability is owing to the increase of Lewis acidity and bulkiness of aluminum by the incorporation of boron moieties.

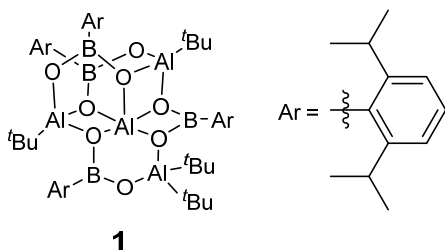
研究分野：高分子合成化学

キーワード：オレフィン重合 助触媒 アルミノキサン クラスター化合物 有機ホウ素化合物

### 1. 研究開始当初の背景

メチルアルミノキサン(MAO)はオレフィン重合において最も重要な化合物の一つであり、様々な遷移金属錯体触媒を活性化できるため広く用いられている。MAOはトリアルキルアルミニウムを部分的に加水分解して形成される-Al(-Me)-O-という繰り返し構造を持ち、強いLewis酸性を有している。

MAOを改良する方法の一つとしてケイ素・スズ・ホウ素などアルミニウム以外の元素を導入することが考えられる。中でもホウ素はアルミニウムより電気陰性度が高く、MAO骨格に導入することでアルミニウム上のLewis酸性が向上することが期待できる。これまでに立体的に嵩高いボロン酸とトリアルキルアルミニウムを反応させることにより、オレフィン重合助触媒として利用可能な構造の明確な錯体1が高収率で単離されているが、その助触媒としての性能はMAOより劣っていた。



### 2. 研究の目的

本研究ではMAOよりも高性能で広範な遷移金属錯体触媒に適用可能なオレフィン重合助触媒を開発するため、ホウ素を導入した様々なアルミノキサンを合成し、その構造や助触媒としての性質について調査した。

### 3. 研究の方法

Me<sub>3</sub>Alを様々なボロン酸と反応させて得られた様々な化合物を各種4族金属錯体と組み合わせた際の助触媒としての性能を調査し、ホウ素およびホウ素上の置換基の導入効果について調べた。また、各種分光学的測定も行い、アルミニウムのLewis酸性を向上させる要因について明らかにした。

### 4. 研究成果

まず、トリメチルアルミニウムに対して様々なアリールボロン酸を反応させて含ホウ素アルミノキサンを調製し、ホウ素上のアリール基の立体的・電子的性質がオレフィン重合助触媒としての性能に与える影響について調査した。各種ボロン酸に対してトルエン中で1当量のMe<sub>3</sub>Alを反応させた後、溶媒および未反応のMe<sub>3</sub>Alを減圧下で取り除くことにより、白色固体を得た。得られた固体の重量は加えたボロン酸とMe<sub>3</sub>Alの合計に対して68-85%程度であった。得られたアルミノキサンはTHFにはよく溶けるが、ベンゼンやトルエン、エーテルには難溶であり、ヘキサンには全く溶解しなかった。

調製したアルミノキサンを様々な4族金属錯体触媒と組み合わせてプロピレン重合を行ったが、ペンタフルオロフェニルボロン酸を用いたアルミノキサン(以下、BMAO)以外は重合活性を示さなかったことから、強い電子求引基が遷移金属錯体の活性化に必須であることが分かった。チタン錯体2を用いたプロピレン重合においては、BMAOを用いた時の活性は市販のMAOや市販品から揮発性の化合物を減圧留去した乾燥メチルアルミノキサン(dMAO)を用いた場合に比べて10倍程度に上昇した。得られたポリマーの分子量も30倍程度に増加したので、BMAOの強いLewis酸性によってポリマー成長速度が上昇し、活性の大幅な上昇に繋がったと考えている。また、チタンジクロリド錯体3やジルコニウムジクロリド錯体4とBMAOを組み合わせた系を用いてもプロピレンの重合が進行した。このことから、BMAOはLewis酸として金属カチオン種を発生させるだけでなく金属ハライドをアルキル化する役割も果たすことが分かった(Table 1)。

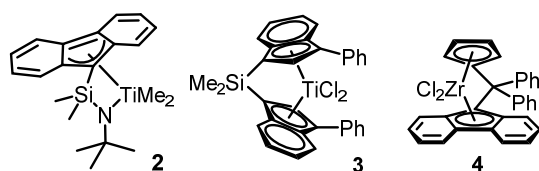


Table 1. BMAOを助触媒として用いたプロピレン重合

Cat.	Cocat.	Temp. (°C)	Al/Ti	A <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> (10 <sup>4</sup> )
2	MAO	0	50	10	0.7
2	dMAO	0	50	41	2.6
2	BMAO	0	100	578	74.8
3	BMAO	0	230	20	1.0
4	BMAO	40	1000	150	8.2

<sup>a</sup> Activity in kgmol<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Determined by GPC calibrated with PS standards.

錯体2はdMAOとの組み合わせでプロピレンのリビング重合を進行させるが、BMAOを組み合わせてプロピレン重合を行った場合は、初期活性こそdMAOを用いた場合と比べて飛躍的に上昇するものの、触媒の失活が観測されリビング性が失われた(Figure 1)。また、得られたポリマーの立体規則性はdMAOを用いた場合(rr = 60%)とBMAOを用いた場合(rr = 61%)でほとんど違いがみられなかった。

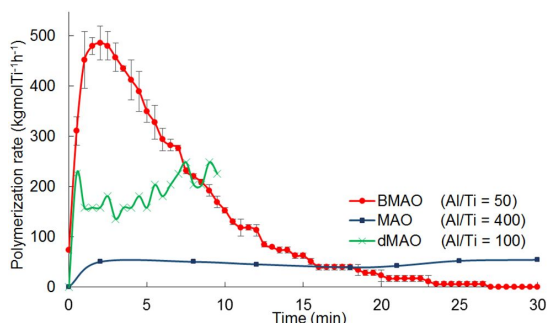


Figure 1. 錯体 2 を用いたプロピレン重合におけるモノマー消費速度と重合時間の関係

次に、BMAO の組成の同定および各種分光学的測定を行った。まず、ボロン酸とトリメチルアルミニウムの仕込み比を様々に変化させて BMAO を調製し、含まれる Al, B および Al に結合したメチル基の量を定量した (Table 2)。低い Al/B 比では、ホウ素は生成物中に定量的に取り込まれておらず、一部が系外に放出されていることがわかった。BMAO においては、導入されたホウ素量は Al/B 比に比例して増加する傾向が見られた。Al 量に対する Al-Me 基の数は 0.85-1.3 個であり、通常の MAO に比べると少ない量であった。

Table 2. BMAO の組成

Feed (mmol)	Product (mmol)		
Al/B	Al	B	Al-Me
1.0/1.0	0.97	0.60	0.88
2.0/1.0	1.88	0.93	1.30

BMAO の調製時に減圧下で取り除いた揮発性化合物をガスクロマトグラフィー等によって分析したところ、トリメチルボロキサンが生成していることが分かった。Al に対するメチル基の量が少ないことと併せて考えると、この結果はホウ素上のペンタフルオロメチル基とアルミニウム上のメチル基がトランスメタル化によって交換したこと、その後生成したメチルボロン酸が脱水縮合したことを示している (Figure 2)。これと同様の反応は、MAO を  $B(C_6F_5)_3$  と反応させた際に起こることが報告されている。

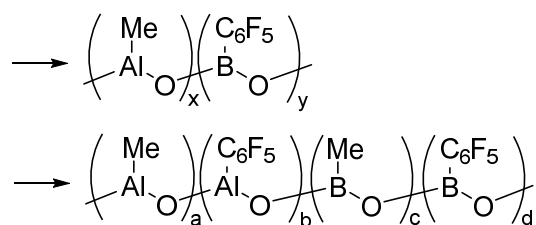


Figure 2. BMAO の生成機構。

THF- $d_8$  中で測定した BMAO の  $^1H$  NMR スペクトルのヒドリド領域においては、MAO

を THF に溶解させた際の  $^1H$  NMR スペクトルと同様に -1.5 ~ 0 ppm 付近にブロードなシグナルが観測され、BMAO が MAO と同様に多量体を形成していることが分かった (Figure 3)。また、THF が配位した  $Me_3Al$  (-1.08 ppm) に帰属される鋭いピークは観測されなかった。 $^{19}F$  NMR スペクトルでは半値幅の異なる多数のシグナルが観測され、多量体を含む複数の化合物が得られたことを支持する結果であった。

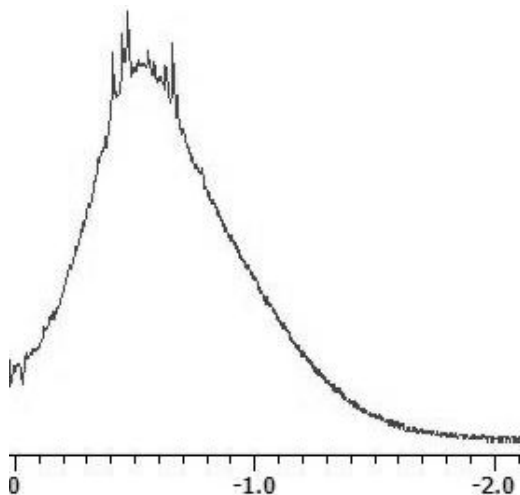


Figure 3. THF- $d_8$  中における BMAO の  $^1H$  NMR スペクトル。

$^{11}B$  NMR スペクトルにおいては、5 ppm 付近と 50 ppm 付近に 2 種類のブロードなシグナルが観測された (Figure 4)。これらのシグナルはいずれも原料のペンタフルオロフェニルボロン酸 (18.6 ppm) やその脱水縮合三量体であるペンタフルオロフェニルボロキサン (26.2 ppm) とは異なっており、特に 50 ppm 付近のシグナルは原料と比べホウ素周りの遮蔽効果がより小さい低磁場側に大きくシフトしているため、ボロン酸とアルキルアルミニウムの反応によって B-O-B 結合や B-O-Al 結合が形成されたと考えている。

BMAO の  $^{27}Al$  NMR スペクトルで観測されたシグナルの化学シフトの中央値は 60 ppm 程度で MAO のものとほぼ同じであったが、半値幅は MAO のものと比べて広がっており、ホウ素の導入によってアルミニウム周辺の環境の不均一性が増したことが分かった。

DOSY NMR による BMAO の溶液中での流体力学半径の評価も行った。スペクトルからもとめた拡散係数の値はホウ素に対するアルミニウムの仕込み比が減少するにつれて減少し、1:1 の仕込み比の時に  $1.0 \times 10^{-10} m^2/s$  に達した。これは MAO の拡散係数の値よりも小さい値であり、BMAO が MAO に比べて高いオレフィン重合触媒の活性化能を示すのは、アルミニウム上の Lewis 酸性度が向上したことのみならず、アルミノキサンの立体障害が増したことで触媒とアルミノキサンとの間のイオンの相互作用が弱められたためであると分かった。

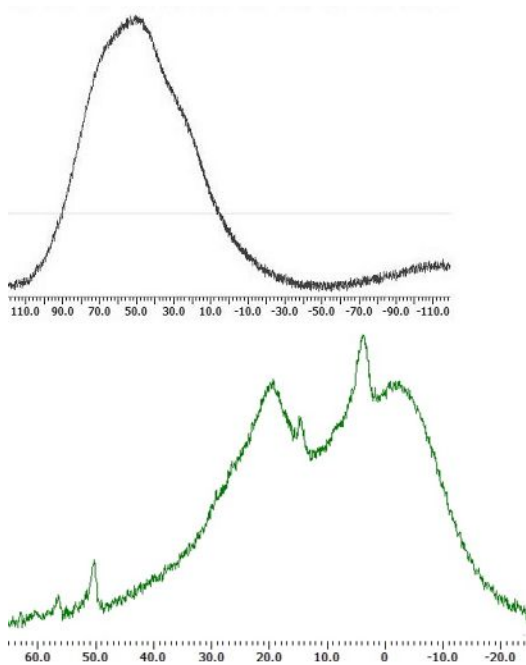


Figure 4. THF- $d_8$  中における BMAO の  $^{27}\text{Al}$ (上) および  $^{11}\text{B}$  NMR(下) スペクトル .

KBr 錠剤中での BMAO の IR スペクトルにおいては, O-Al-O 構造の伸縮振動に由来するピークが  $801\text{ cm}^{-1}$  および  $669\text{ cm}^{-1}$  に観測された。これらのピークは MAO の O-Al-O 構造の伸縮振動にあたるピーク ( $808\text{ cm}^{-1}$ ,  $697\text{ cm}^{-1}$ ) と比べ低波数側にシフトしており, O-Al 間の結合距離が MAO よりも長くなったことがわかった。この結果は, 電気陰性度の小さいホウ素をアルミノキサン骨格の周囲に導入することによって Al 上の Lewis 酸性度が大きく上昇したことを強く示唆している。また,  $3600\text{ cm}^{-1}$  付近には残留水酸基のピークが確認された。重合途中での触媒の失活は, これらの水酸基によって引き起こされていると考えている。

以上, 本研究では MAO に代わる新たな助触媒として, ホウ素を導入したアルミノキサン BMAO を開発し, そのオレフィン重合助触媒としての作用について調べた。その結果, 電子求引基およびホウ素の導入によってアルミニウム上の Lewis 酸性度および立体障害が増加し, オレフィン重合活性がより向上することを見出した。

#### 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 2 件)

1. “The Preparation of Boron-containing Aluminoxanes and their Application as Cocatalysts in the Polymerization of Olefins”, Ryo Tanaka, Takaaki Hirose, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono, *Polym. J.*, **48**, 67-71 (2016), 査読有.
2. “新規含ホウ素アルミニウム錯体の合

成とオレフィン重合触媒としての応用”, 田中亮, 廣瀬貴彰, 中山祐正, 塩野毅, *次世代ポリオレフィン総合研究*, **8**, 59-62 (2014), 査読有.

[学会発表](計 13 件)

1. “ $^{13}\text{C}$  族元素の特徴を生かした立体特異的重合反応の開発” 田中 亮, 2016 年日本化学会中国四国支部大会, 香川大学幸町キャンパス, 2016 年 11 月 6 日, 2FY06.
2. “含ホウ素アルミノキサンを助触媒として用いたオレフィン重合” 田中 亮, 廣瀬 貴彰, 中山 祐正, 塩野 毅, 高分子学会第 65 年次大会, 神戸国際会議場, 2016 年 5 月 25 日, 1D18.
3. “新規オレフィン重合助触媒 BMAO の開発” 田中 亮, 廣瀬 貴彰, 中山 祐正, 塩野 毅, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 26 日, 3B5-11.
4. “Evaluation of cocatalyst synthesized from boronic acid and trimethylaluminum for the propylene polymerization using the  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(t\text{-BuN})\text{TiMe}_2$ ” Takaaki Hirose, Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono, Asian Polyolefin Workshop (APO 2015), Tokyo Metropolitan University, Japan, 26th November, P004 (Poster Award).
5. “Effect of the protic source on the preparation of aluminoxane and its activation behavior of olefin polymerization catalysts” Ryo Tanaka, World Polyolefin Congress (WPOC 2015), Tokyo Metropolitan University, Japan, 24th November, IL-A4 (Invited Lecture).
6. “Preparation of boron-containing aluminoxane as a cocatalyst of olefin polymerization” Ryo Tanaka, IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015), Yokohama, Japan, 21st October, 3E13.
7. “ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(t\text{-BuN})\text{TiMe}_2$  錯体を用いたボロン酸/トリメチルアルミニウム反応物のオレフィン重合助触媒能評価” 廣瀬 貴彰, 塩野 毅, 田中 亮, 中山祐正, 第 64 回高分子学会年次大会, 札幌コンベンションセンター, 北海道, 2015 年 5 月 27 日, 1Pb032.
8. “新規オレフィン重合助触媒を志向したアルミニウム錯体の合成” 廣瀬 貴彰, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅, 第 29 回中国四国地区高分子若手研究会, サポートホール高松, 香川, 2014 年 10 月 30 日, PA15.
9. “嵩高いボロン酸を用いた新規オレフィン重合助触媒の合成・構造および性質” 廣瀬 貴彰, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 東京, 2014 年 10 月 16 日, P9-072.
10. “嵩高いボロン酸を用いた新規オレフィン重合助触媒の合成・構造および性質” 廣瀬 貴彰, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅, 第 63 回高分子討論会, 長崎大学, 長崎, 2014 年 9 月 24 日, 1Pb006.

11. “アルキルアルミニウムの添加による配位重合の立体規則性制御” 田中 亮, 祐谷 楓, 佐藤弘樹, Peter Eberhardt, 中山祐正, 塩野毅, 第30回若手化学者のための化学道場, 下電ホテル, 岡山, 2014年8月29-30日, 師範講演3.

12. “新規含ホウ素アルミニウム錯体の合成とオレフィン重合触媒としての応用” 田中 亮, 廣瀬 貴彰, 中山 祐正, 塩野 毅, 第9回ポリオレフィン総合研究会, 首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス, 東京, 2014年8月7日, 10.

13. “嵩高いホウ素化合物を用いたアルミニウム錯体の合成と新規重合助触媒としての応用” 廣瀬 貴彰, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅, 第63回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 愛知, 2014年5月29日, 2F22.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

田中 亮 (TANAKA, Ryo)  
広島大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 60640795

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし

### (4)研究協力者

なし