

-オレフィンのイソ選択的ポリマー化 を触媒するハフニウム錯体の開発

埼玉大学 理工学研究科

教授 石井 昭彦

助教 中田 憲男

博士課程1年 戸田 智之

理化学研究所 基幹研究所

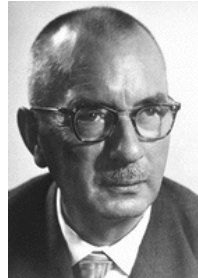
副特別研究ユニットリーダー 松尾 司

研究背景1



Ziegler-Natta触媒

オレフィン重合触媒の幕開け



K. W. Ziegler



G. Natta

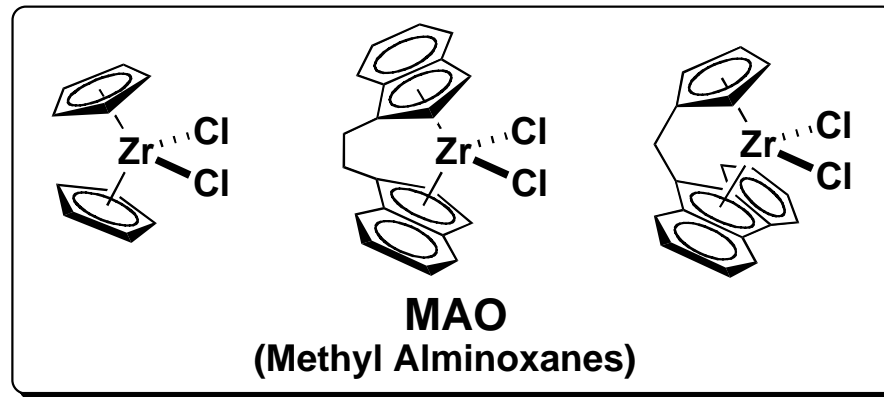
ポストメタロセン化学

より精密(高選択性・高活性)な
オレフィン重合触媒系の構築

1953年

現在

1980年

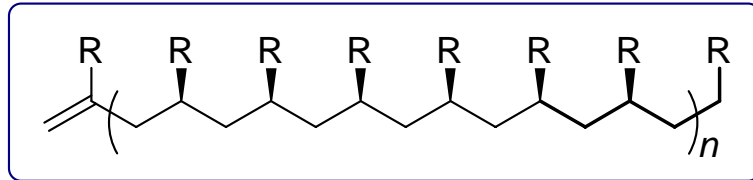


Kaminsky触媒(メタロセン触媒)

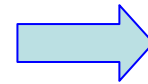
均一系分子触媒の幕開け

立体選択的重合の発現(工業化に大きく貢献)

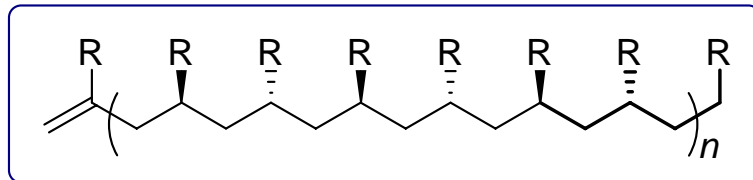
研究背景2



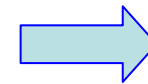
イソタクチックポリオレフィン



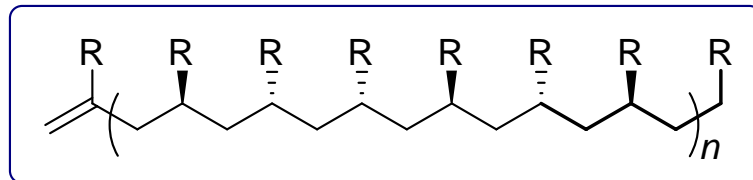
螺旋構造を有し、溶解度が高い
耐熱性・加工性に優れている
汎用性が極めて高い
例) ポリプロピレン



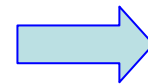
シンジオタクチックポリオレフィン



直線構造を有し、結晶性が高い
耐熱性・加工性に優れている
エンジニアリングプラスチック
例) ポリスチレン



アタクチックポリオレフィン

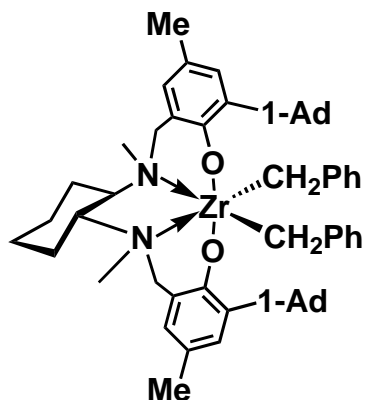


溶解度、結晶性が低い
非晶性ポリマーで加工しにくい

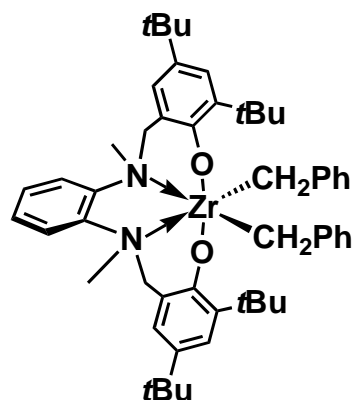
研究背景3

四座配位子によるポストメタロセン触媒

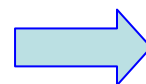
酸素・窒素原子から構成される四座配位子



Kol (2006)

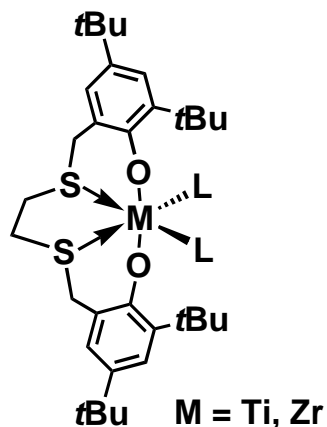


Kol (2008)

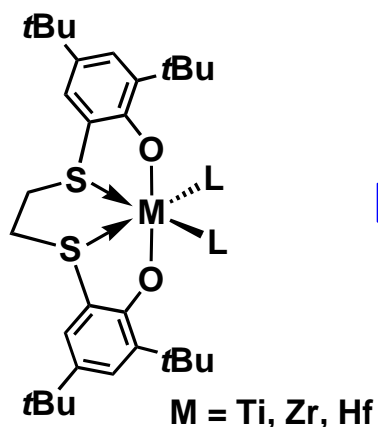


高イソ選択的であるが、
非常に低活性

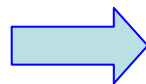
酸素・硫黄原子から構成される四座配位子



Kol (2007)



Okuda (2003)

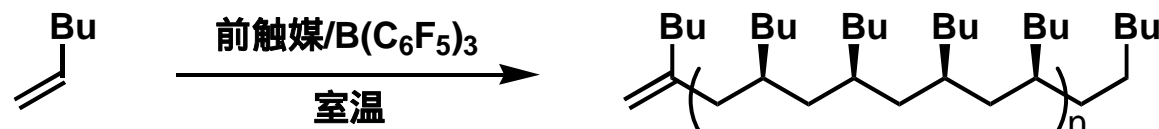


高活性であるが、
立体選択性が発現しない

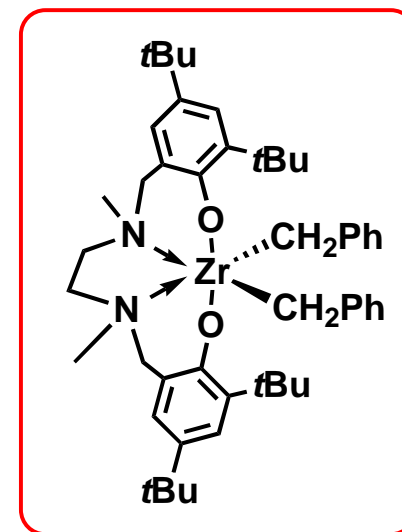
研究背景4

四座配位子によるポストメタロセン触媒

酸素・窒素原子から構成される四座配位子



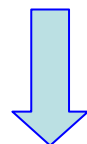
イソ選択性 (> 95%)
分散 = 1.15
重合活性 = 18 g mmol⁻¹ h⁻¹



前触媒

Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; Kol, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10706.

室温における高イソ選択的かつリビング重合反応の初めての例

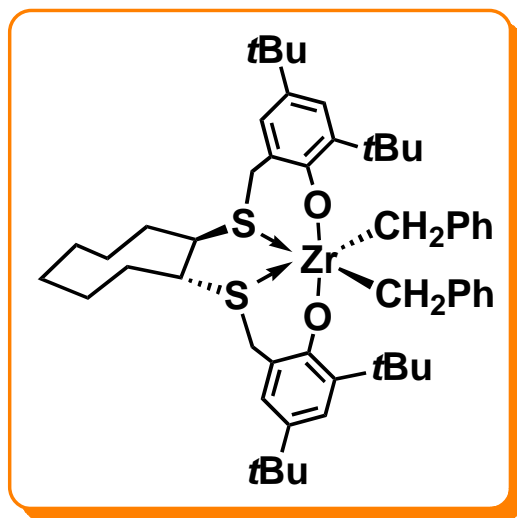
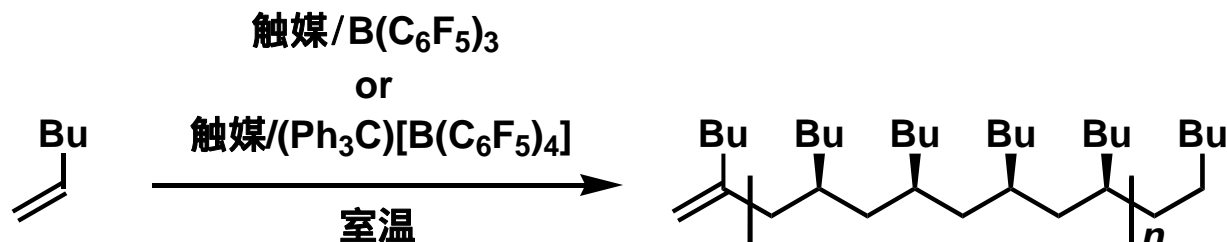


活性が著しく低い

研究背景5

発明者等の研究

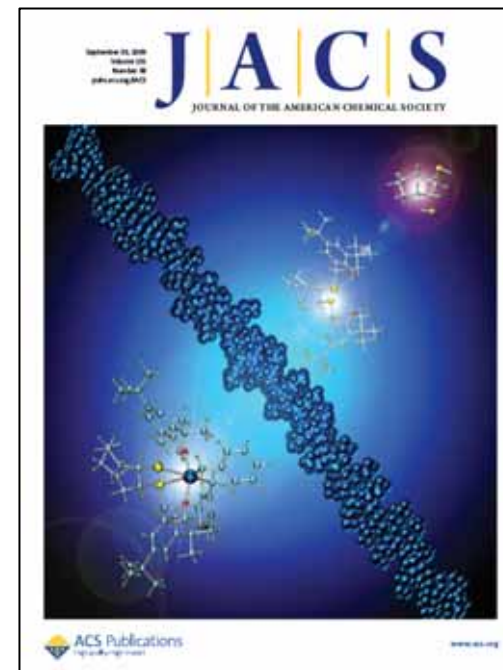
ジルコニウム錯体による研究



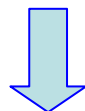
ジルコニウム触媒

イソ選択性 (> 95%)
重合活性 = $2,500 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Ishii, A.; Toda, T.; Nakata, N.; Matsuo, T.
J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 13566.



trans-シクロオクタンが縮環した酸素・硫黄原子を含む四座配位子を開発



高活性・高イソ選択的重合反応に成功！

研究背景6

ハフニウム

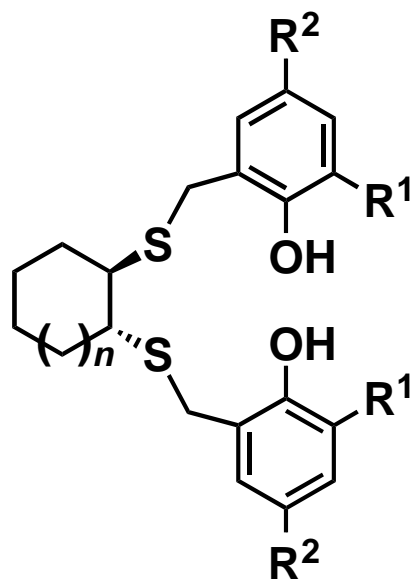


- 同族のチタンやジルコニウムに比べ、Lewis酸性度が低い
- イオン半径がジルコニウムに近い (Hf: 0.78 Å, Zr: 0.79 Å)



- ジルコニウム錯体を用いた触媒系に比べ、穏やかな反応場の構築が期待される
- ジルコニウム錯体に比べ、錯体の安定性に優れており、取り扱いやすい
- ハフニウム錯体による触媒反応の研究例が極めて少ない

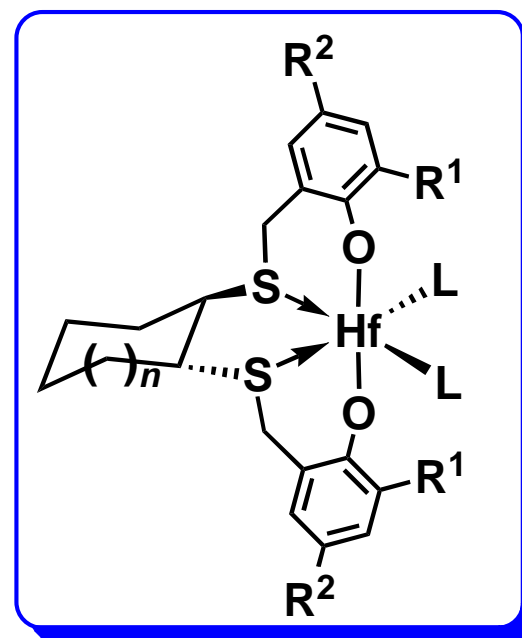
発明の内容



酸素と硫黄から構成される
四座配位子 (1)

$n = 1, 2, 3$

$R^1, R^2 =$ アルキル基, 芳香族基
ハロゲン

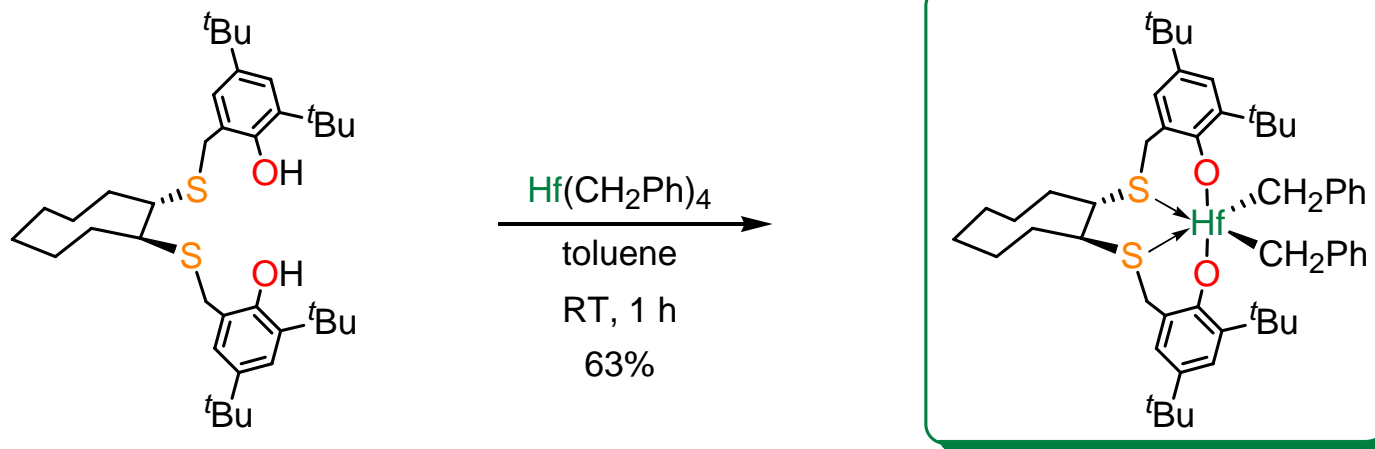


新規ハフニウム錯体 (3)

$L = \text{CH}_2\text{R}^3$ ($\text{R}^3 = \text{H}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$),
 $\text{O}^i\text{Pr}, \text{NMe}_2, \text{NEt}_2$

要点: *trans*-シクロアルカンが縮環した C_2 対称性を有する酸素・硫黄原子を含む四座配位子(1)とハフニウム錯体(2)との反応による新規ハフニウム錯体(3)の合成とそれらを触媒とする新合成反応の開発

ハフニウム錯体の合成



Colorless Crystals. Mp = 203 °C (dec.).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6)

δ 1.18-1.94 (m, 48 H), 2.35 (m, 2 H), 2.61 (d, $^2J = 12$ Hz, 2 H), 2.88 (d, $^2J = 12$ Hz, 2 H),
3.13 (d, $^2J = 14$ Hz, 2 H), 3.41 (d, $^2J = 14$ Hz, 2 H), 6.62 (d, $^4J = 2$ Hz, 2 H), 6.78 (t, $^3J = 8$ Hz, 2 H),
7.10 (t, $^3J = 8$ Hz, 4 H), 7.29 (d, $^3J = 8$ Hz, 4 H), 7.57 (d, $^4J = 2$ Hz, 2 H).

^{13}C NMR (100.4 MHz, C_6D_6)

δ 25.1, 26.2, 28.8, 30.5, 31.8, 32.1, 34.2, 35.6, 49.1, 77.2, 121.4, 121.8, 124.6, 125.6, 126.0, 129.3,
138.5, 141.1, 148.4, 157.9.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{HfO}_2\text{S}_2$: C, 64.27; H, 7.47, Found: C, 63.87; H, 7.59.

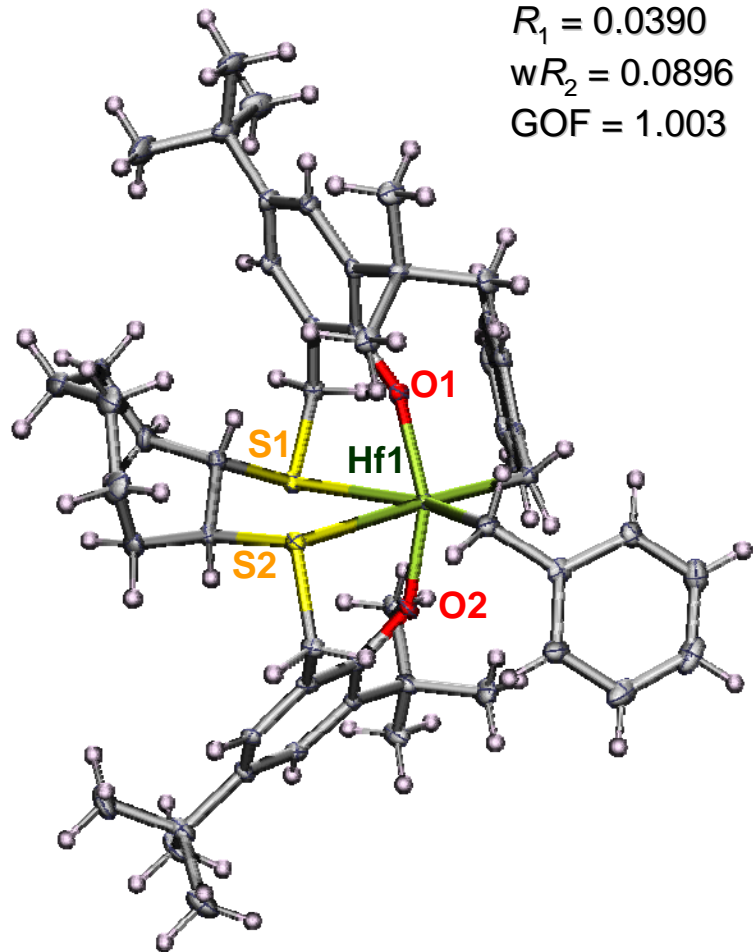
ハフニウム錯体の構造

Monoclinic, $P2_1/n$

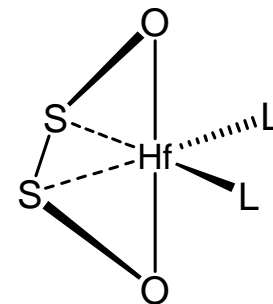
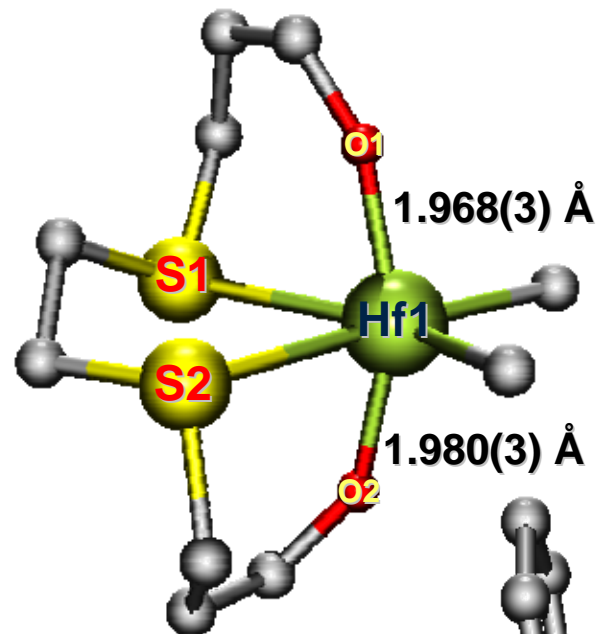
$R_1 = 0.0390$

$wR_2 = 0.0896$

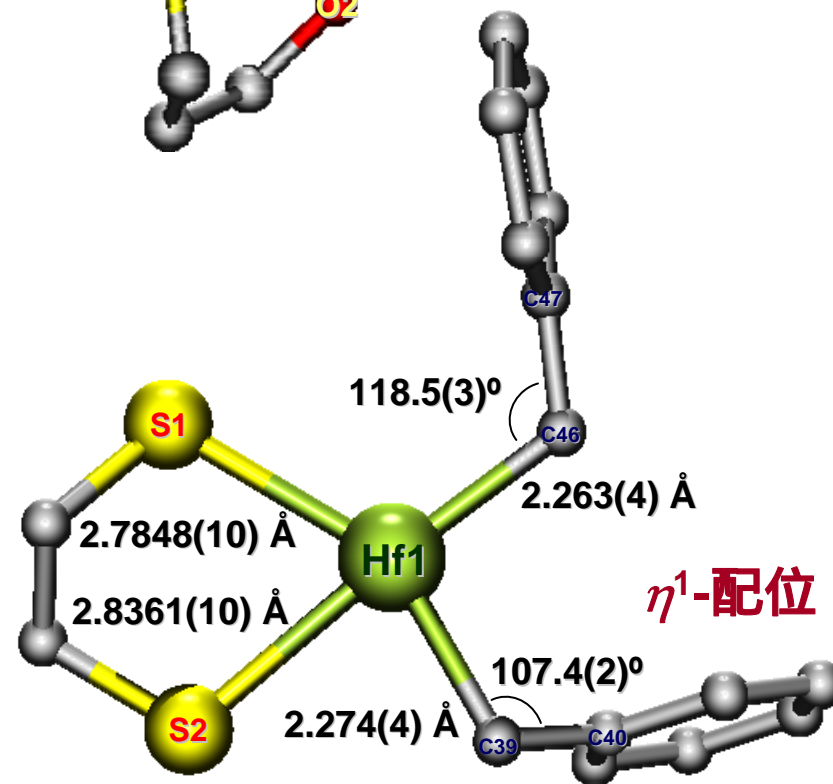
GOF = 1.003



歪んだ八面体構造

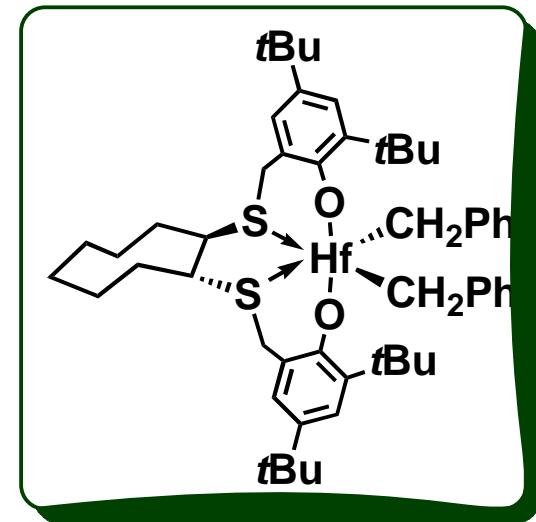
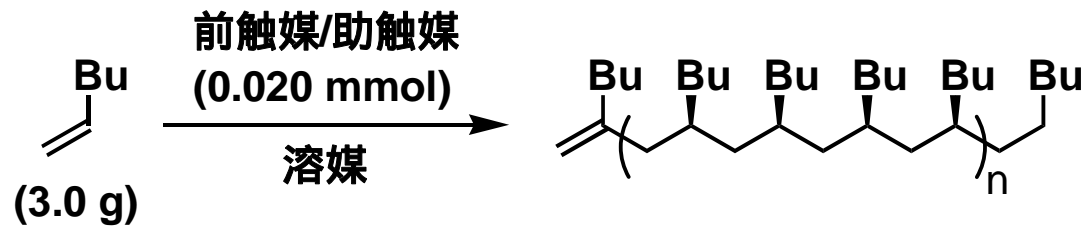


cis-α



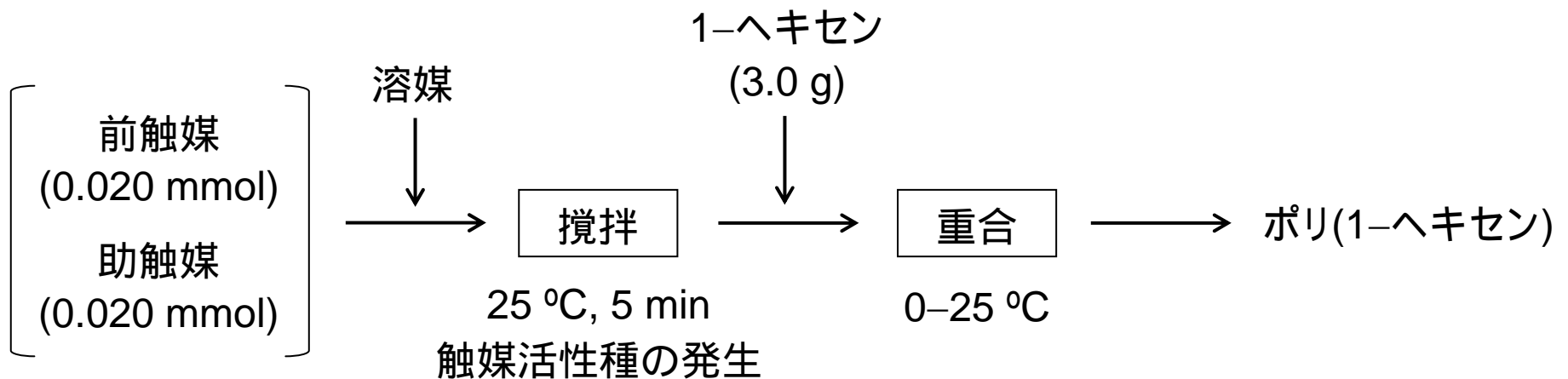
η^1 -配位

1-ヘキセンの重合反応

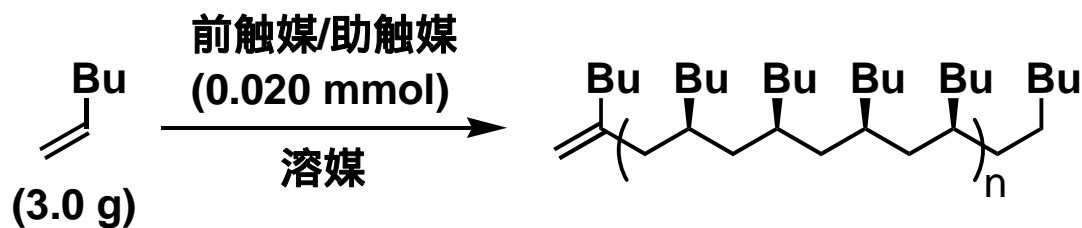


前触媒

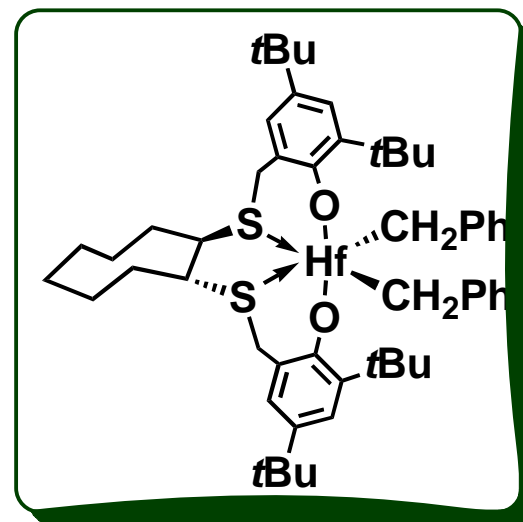
重合プロセス



1-ヘキセンの重合反応

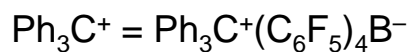


高イソ選択的ポリ(1-ヘキセン)

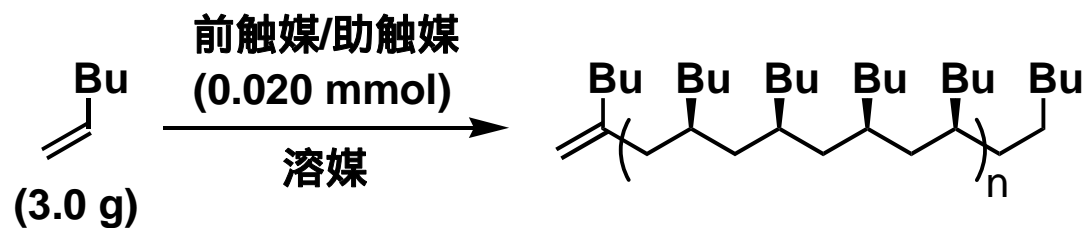


前触媒

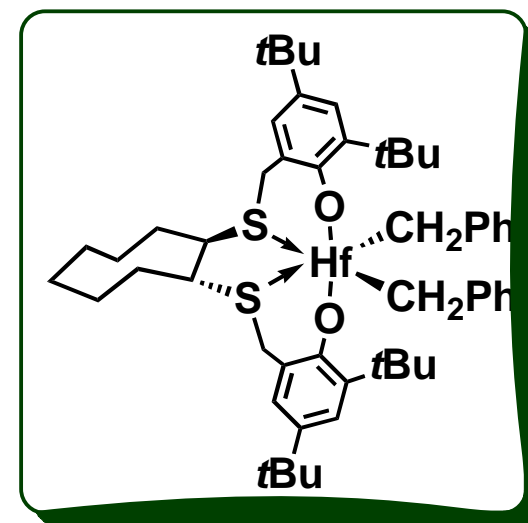
Run	助触媒	溶媒 [mL]	重合温度 [°C]	重合時間 [min]	収量 [g]	重合活性 [g mmol ⁻¹ h ⁻¹]	重量平均分子量 [g mmol ⁻¹]	分散	<i>mmmm</i> [%]
1	B(C ₆ F ₅) ₃	benzene 1	25	10	2.0	610	191,000	1.8	>95
2	Ph ₃ C ⁺	toluene 5	0	30	2.2	220	421,000	1.6	>95



1-ヘキセンの重合反応

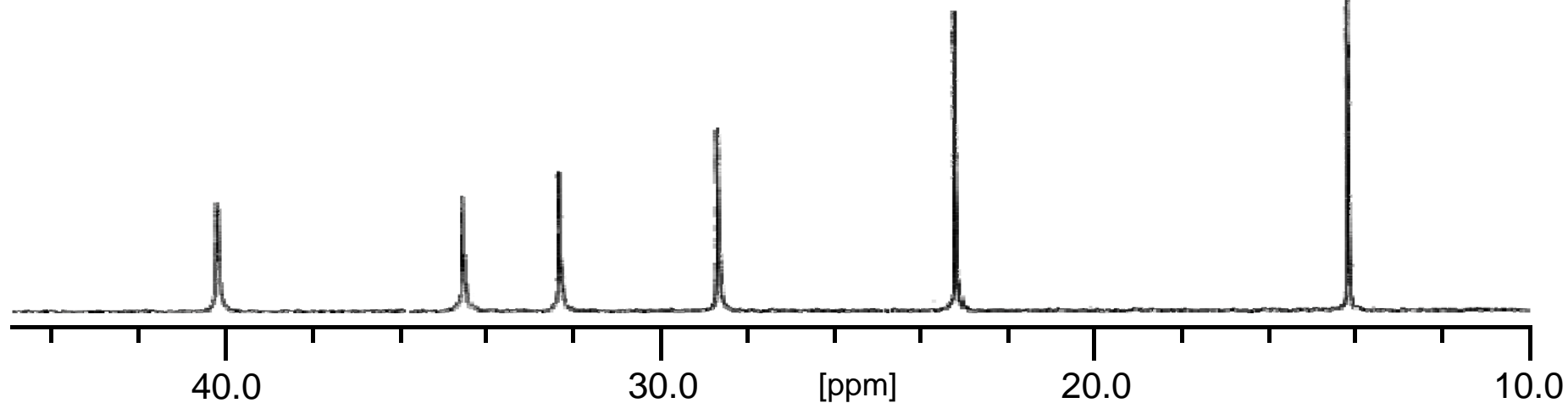


高イソ選択的ポリ(1-ヘキセン)

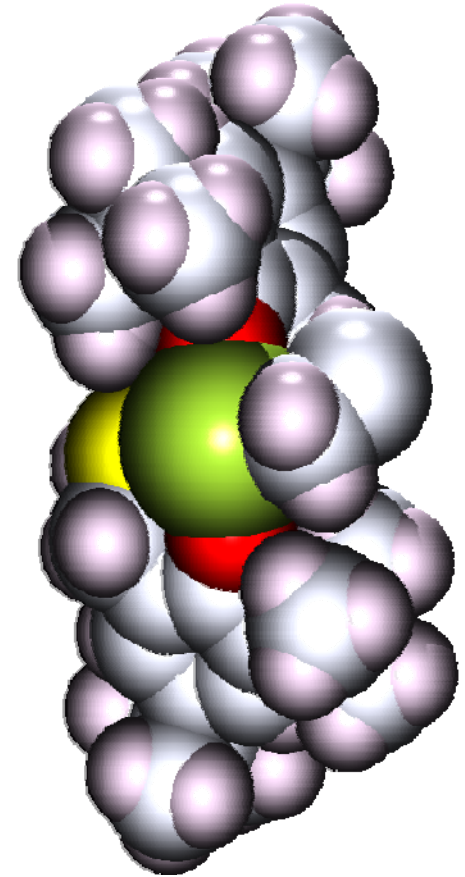
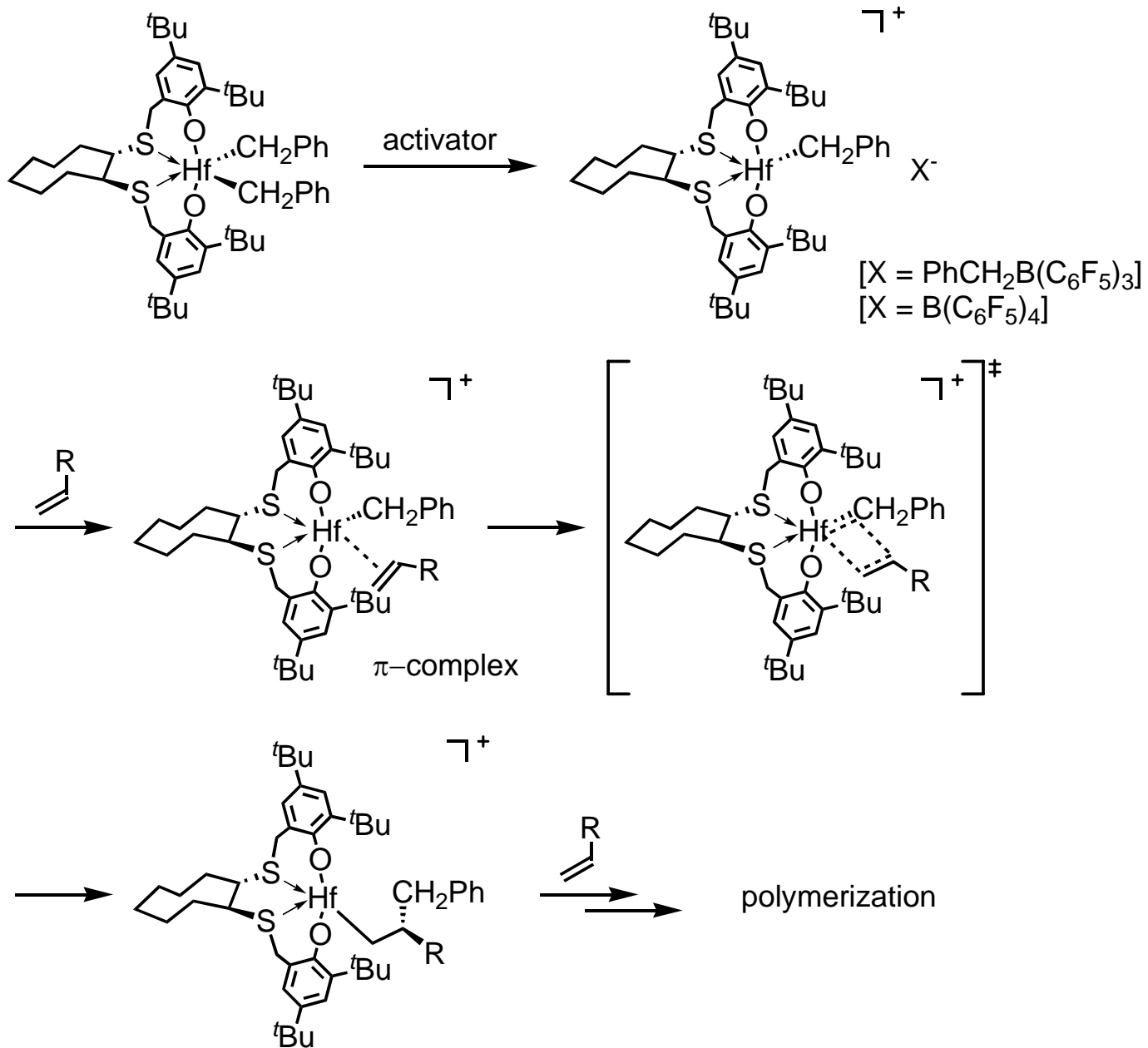


前触媒

^{13}C NMR (100.4 MHz, CDCl_3)

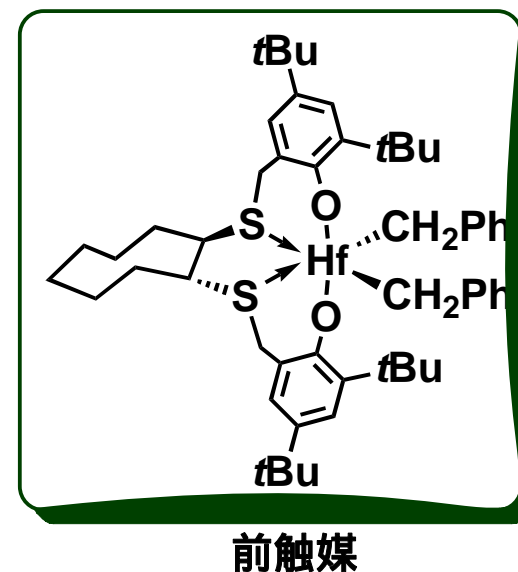
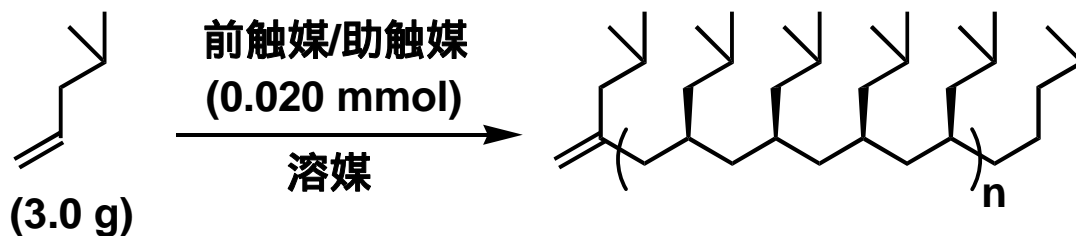


反応機構

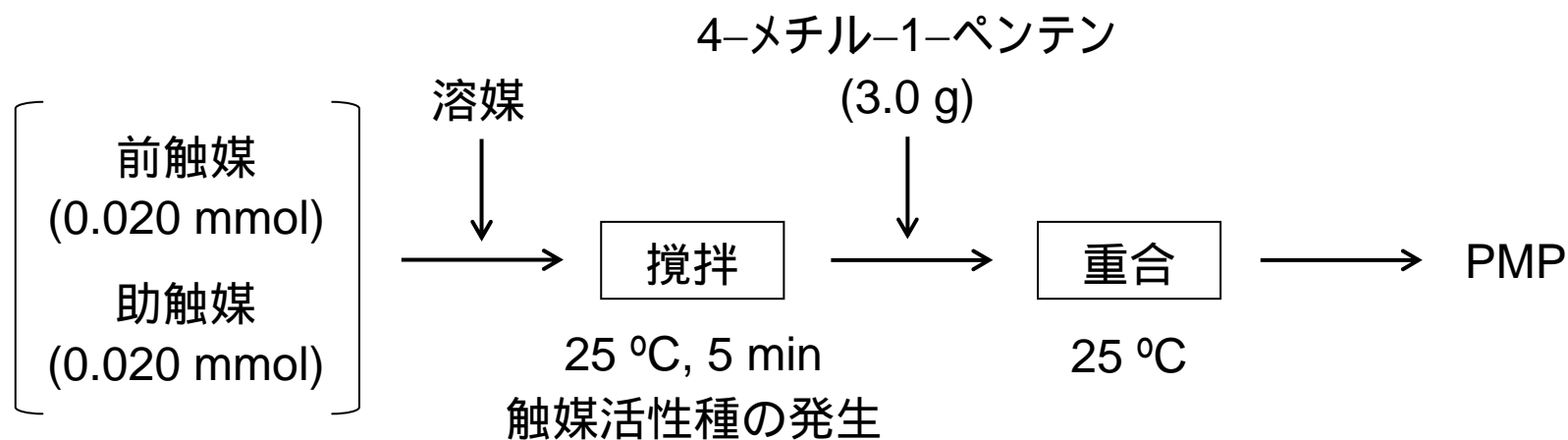


C₂ symmetry

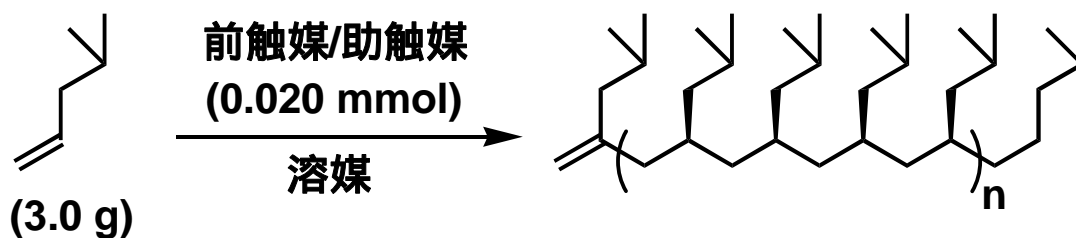
4-メチル-1-ペンテンの重合反応



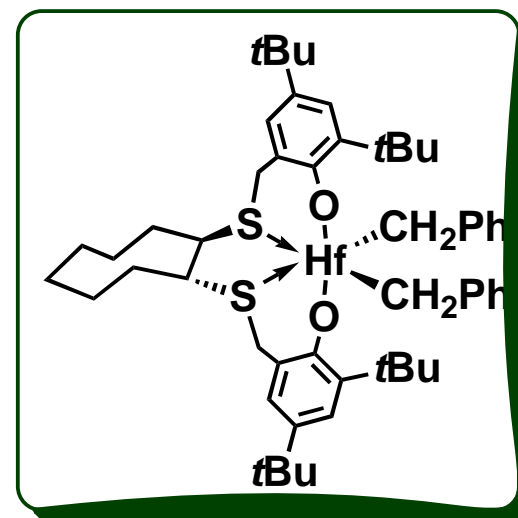
重合プロセス



4-メチル-1-ペンテンの重合反応



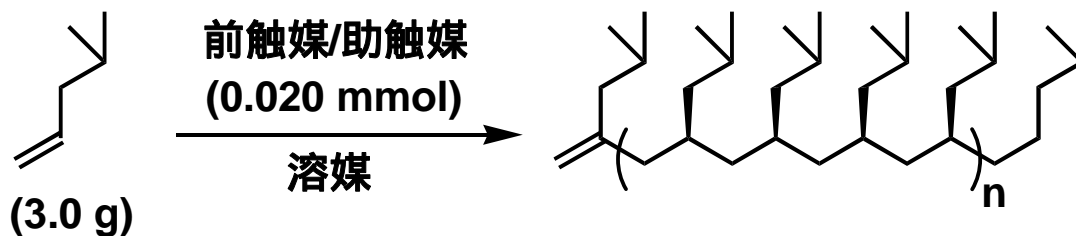
高イソ選択的PMP
[ポリ(4-メチル-1-ペンテン)]



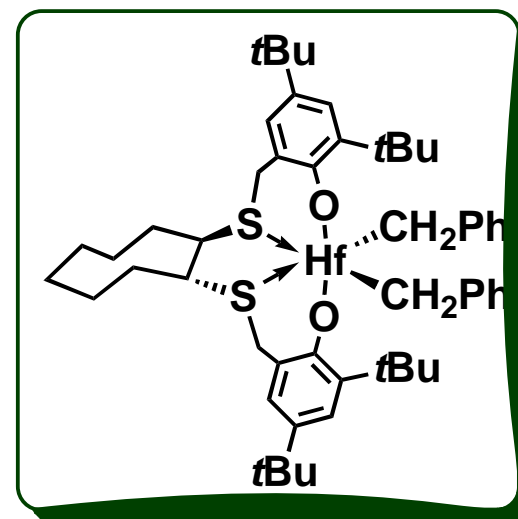
前触媒

Run	助触媒	溶媒 [mL]	重合 温度 [°C]	重合時間 [min]	収量 [g]	重合活性 [g mmol ⁻¹ h ⁻¹]	重量平均分子量 [g mmol ⁻¹]	分散	<i>mmmm</i> [%]
1	B(C ₆ F ₅) ₃	benzene 1 hexane 5	25	5	0.09	54	51,000	1.5	>95

4-メチル-1-ペンテンの重合反応

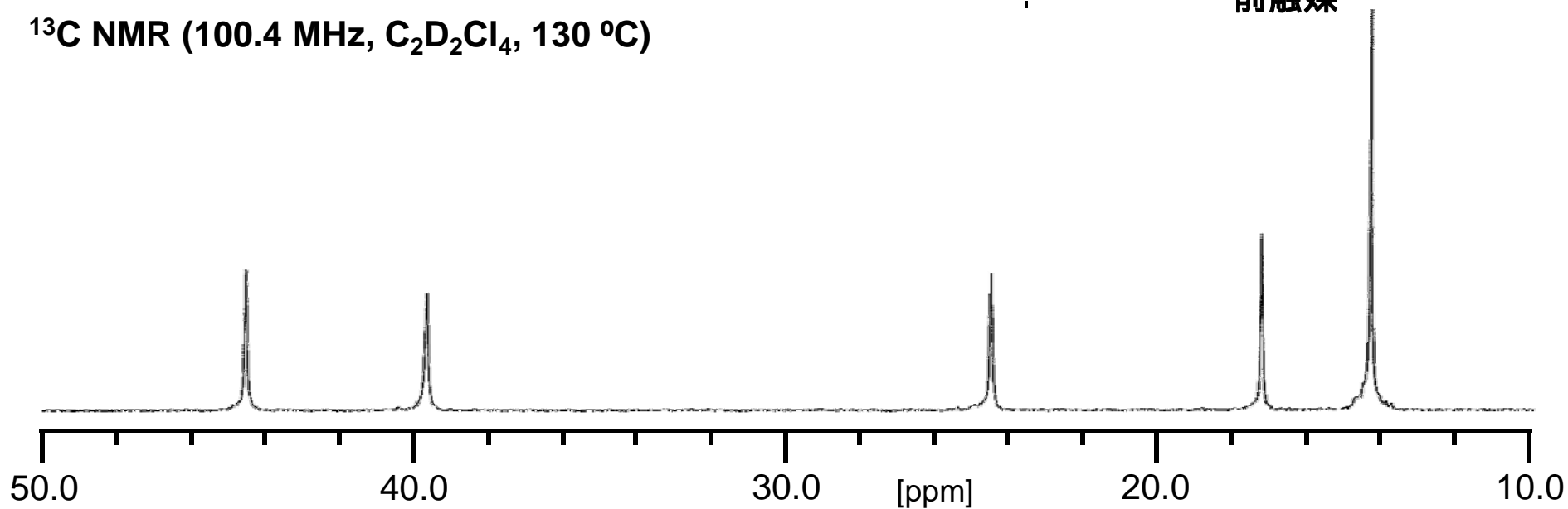


高イソ選択的PMP
[ポリ(4-メチル-1-ペンテン)]

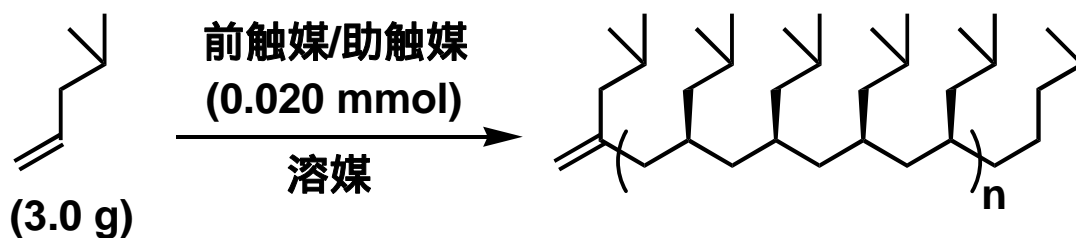


前触媒

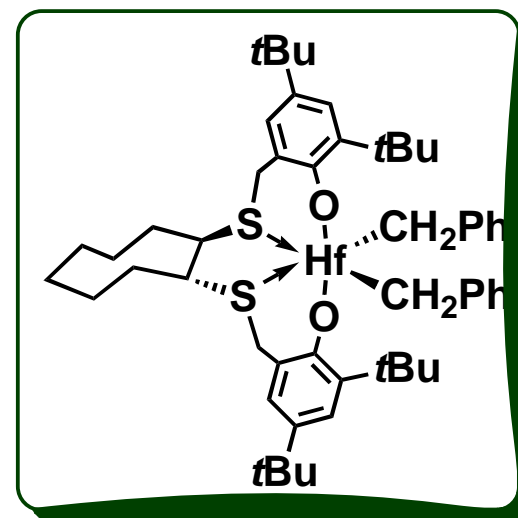
^{13}C NMR (100.4 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130 °C)



4-メチル-1-ペンテンの重合反応



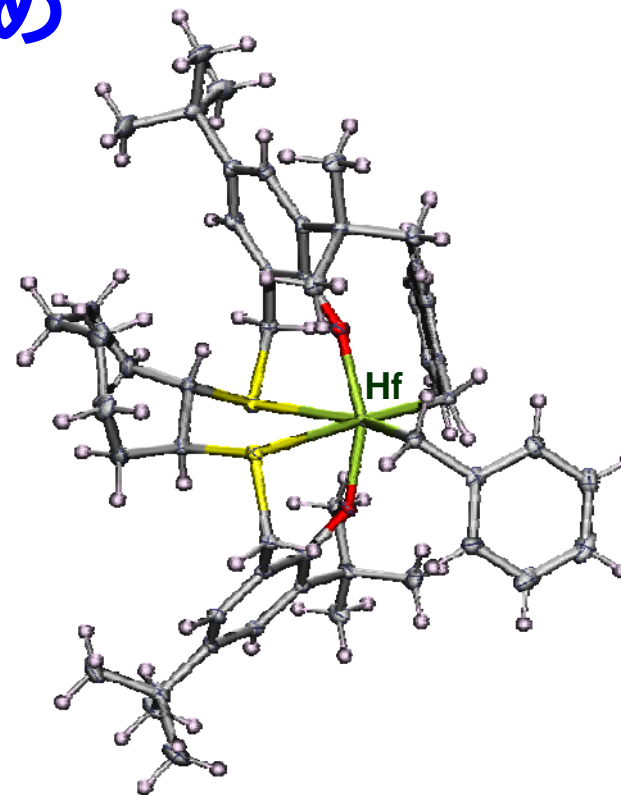
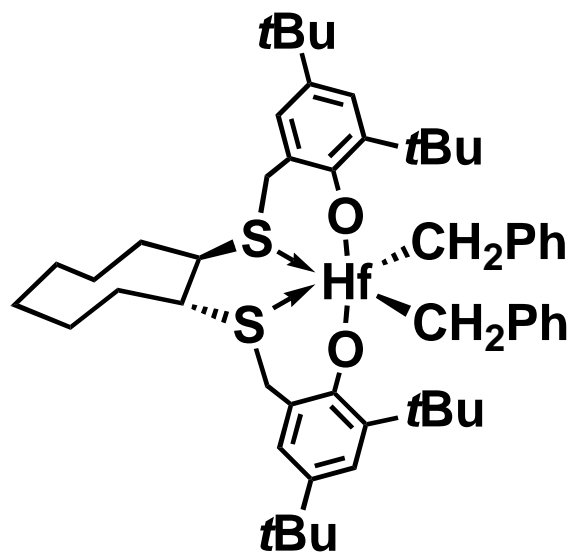
高イソ選択的PMP
[ポリ(4-メチル-1-ペンテン)]



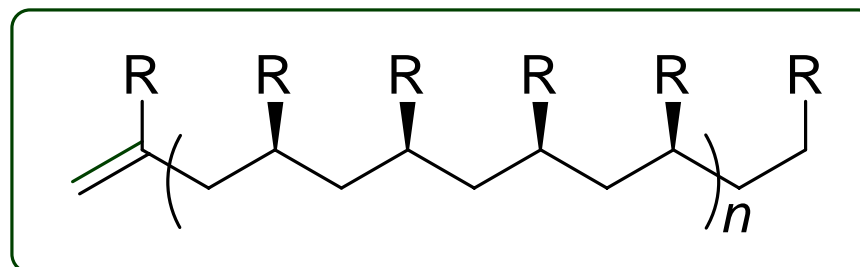
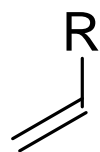
前触媒

Run	助触媒	溶媒 [mL]	重合 温度 [°C]	重合 時間 [min]	収量 [mg]	重合活性 [g mmol ⁻¹ h ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	分散	<i>mmmm</i> [%]
1	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	toluene 5	RT	15	270	54	102,000	1.3	> 95
2	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	toluene 5	RT	50	710	43	117,000	1.8	> 95
3	(Ph ₃ C)[B(C ₆ F ₅) ₄]	toluene 5	0	15	120	24	63,000	1.7	> 95

まとめ



立体選択的オレフィン重合の触媒作用



実用化に向けた課題

- リビング重合触媒系の開発
- 1-ヘキセン, 4-メチルペンテン以外のオレフィン重合
- 共重合の検討

企業への期待

以下の点について共同研究を希望

- 本[OSSO]型配位子を用いた様々な遷移金属錯体の合成とその触媒能の検討
- 不斉酸化反応などの不斉合成への展開
- ガス状モノマーの重合実験, ポリマーの物性測定

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 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
- 出願番号 : 特願2010-29191
- 出願人 : 埼玉大学
- 発明者 : 石井昭彦、中田憲男、
戸田智之、松尾 司

産学連携の経歴

- 特になし

お問い合わせ先

埼玉大学 総合研究機構
地域オープンイノベーションセンター
知的財産・技術移転推進部門

T E L 048 - 858 - 9106

F A X 048 - 858 - 9120

e - mail [coic - chizai@ml.saitama - u.ac.jp](mailto:coic-chizai@ml.saitama-u.ac.jp)