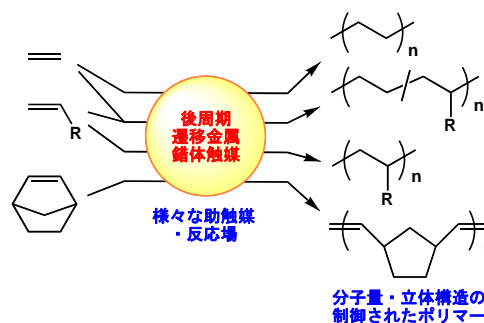


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-1. 有機金属錯体触媒
小項目	2-1-2. 後周期遷移金属触媒による高分子合成反応

概要（200字以内）

後周期遷移金属錯体を用いる高分子合成として、近年重要な研究対象であるのは、オレフィン重合反応、オレフィン等のメタセシス重合反応、リビングラジカル重合などである。触媒や反応の工夫によって、これらすべては水中での重合も可能になっており、学術のみならず実用面でも興味深い。新しい錯体触媒を用いるメタセシス反応は開環メタセシス重合、ADMET 重合など特長ある重合反応に展開されており、2005年におけるノーベル化学賞の対象となった。



現状と最前線

1. オレフィン重合¹⁾

1995年以降、ジイミン配位 Ni(II), Pd(II) 錯体(Brookhart)、サリチルアルジミン配位子を有する Ni(II) 錯体(Grubbs)、ジイミノピリジン三座配位子を有する鉄、コバルト錯体(Gibson, Brookhart)などを触媒とするエチレン重合反応が活発に研究されてきた。エチレンとアクリル酸エステルをはじめとする含官能基モノマーとの共重合や水を溶媒に用いるオレフィン重合²⁾も可能であり、これらは高いルイス酸性をもつメタロセン系前周期遷移金属錯体触媒と大きく異なる点である。ニッケルおよびパラジウム錯体触媒の挙動は本質的に類似しており、両者の触媒活性の違いが結果として共重合性や高分子構造に影響を与えている。一方、鉄、コバルト錯体は特長ある触媒挙動を示す。一般に非配位性の芳香族ボラトを対アニオンとするカチオン性の上記遷移金属錯体をそのまま触媒として用いる場合と簡単に合成できるクロコ遷移金属錯体をMAO, MMAOなどで活性化した二成分系の触媒を用いる場合とが知られており、反応機構についても、実験、理論の双方から詳細な検討結果が報告されている。

2. メタセシス重合³⁾

タングステンやルテニウムのアルキリデン錯体は、各種のメタセシス重合反応を触媒する。一般に環ひずみを有する環状オレフィンが開環メタセシス重合をおこない、ノルボルネンの開環メタセシス反応においては、繰り返し単位に五員環を含み、物性面で特長を有する高分子を生成する。開環メタセシス重合は熱力学的に有利な反応であり、本質的に可逆なメタセシス反

応が重合にむけて進行し、高分子量の生成物が比較的容易に生成する。一方、官能基を含む両末端ジエンはADMET (acyclic diene metathesis) 重合をおこなう。第1及び第2世代のGrubbs触媒とよばれるカルベンルテニウム錯体は反応性、安定性はともに高く、極性溶媒中でも容易にメタセシス重合反応をおこなう。

3. 原子移動型ラジカル重合 (atom transfer radical polymerization)⁴⁾

銅(I)ルテニウム(II)を中心とする遷移金属錯体触媒に有機ハロゲン化物および助触媒を加えた系では、スチレン、アクリル酸エステルのリビングラジカル重合が進行する。遷移金属錯体と有機ハロゲン化物から発生するラジカルに対してモノマーが反応するが、ラジカルの発生に伴い生成する銅(II)やルテニウム(III)種とラジカルとの逆反応による安定性の高い低原子価の休止状態の生成が速く、ラジカルの不均化や再結合などがおこりにくいため、重合がリビング性をもって進行する。モノマーの適用範囲も広く、各種共重合、水中での重合も可能である。

4. 小分子を用いる重合

遷移金属錯体触媒によるオレフィンと一酸化炭素、エポキシドと二酸化炭素の交互共重合はいずれも古くから知られている重合反応であるが、現在でも錯体触媒に特徴的な反応として選択性や重合性の改良などが検討されている。一酸化炭素、二酸化炭素を活性化する段階で、遷移金属錯体が必須であり、遷移金属錯体触媒にきわめて特徴的な重合である。

参考文献

- 1) S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, Chem. Rev., 100, 1169–1203 (2000).
- 2) S. Mecking, Colloid Polym. Sci., 285, 605–619 (2007).
- 3) R. H. Grubbs, T. M. Trnka, and M. S. Sanford, in Fundamentals of Molecular Catalysis, 1st Edition. A. Yamamoto and H. Kurosawa, Eds., Elsevier Science, UK (2003).
- 4) M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, Chem. Rev., 101, 3689–3745 (2001).

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

後期遷移金属錯体触媒によるオレフィン重合の共重合、一次構造の制御

ADMET型重合反応における基質の適用範囲と反応活性の増大

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

メタセシスと同様な協奏的な機構による新しい錯体触媒重合の開発

キーワード

ポリオレフィン、メタセシス重合、リビングラジカル重合、小分子活性化

(執筆者: 小坂田耕太郎)