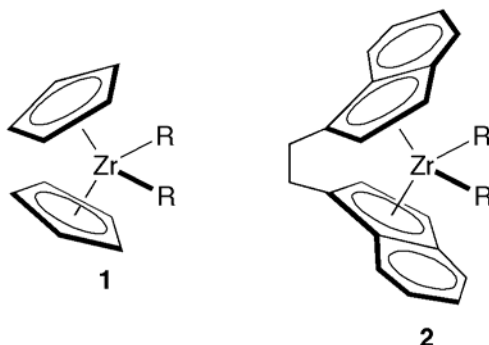


|          |             |
|----------|-------------|
| ディビジョン番号 | 5           |
| ディビジョン名  | 錯体化学・有機金属化学 |

|     |                                |
|-----|--------------------------------|
| 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 | 2-1-4. 前周期遷移金属錯体触媒によるオレフィン重合反応 |

概要（200字以内）

Kaminsky 触媒（1）の発見およびBrintzinger らによる架橋メタロセン触媒（2）によるオレフィンの立体規則性重合を契機とし、多様な配位子とほぼすべての金属からなる有機金属錯体触媒を分子レベルで設計することにより高分子のミクロ構造を制御するのみでなく、単一な触媒活性種を実現することにより分子量分布の狭いポリマーの合成や、官能基を持つモノマーと $\alpha$ -オレフィンの共重合や水中での重合反応が達成されている。



現状と最前線

● ハーフメタロセン触媒

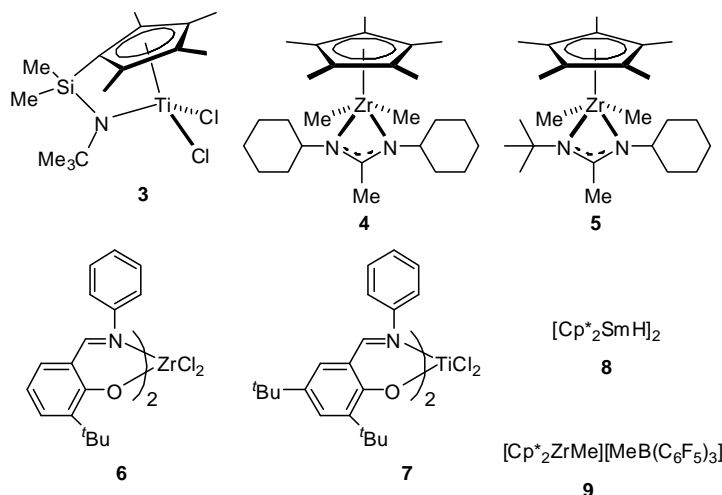
メタロセンの一方のシクロペンタジエニル配位子を多の配位子に置き換えることによりメタロセンとは違った触媒系が開発されている。CGC-チタン錯体3によるエチレンの重合により高分岐ポリエチレンが得られている。また、非架橋型のジルコニウム錯体4が合成され1-ヘキセンのリビング重合触媒<sup>38</sup>や非共役ジエンの環化重合触媒となることが報告された。C<sub>1</sub>対称な錯体5を用いることにより、1-ヘキセンの立体規則性重合が進行し、isotactic (mmmm >95%)なポリ(1-ヘキセン)が得られている。

● ポストメタロセン触媒

嵩高いフェノキシイミン配位子は、前周期遷移金属の支持配位子としても優れており、高活性な重合触媒が開発されている。ジルコニウム錯体6は、MAOと組み合わせることによりエチレンの重合に対して非常に高い活性(519kg-PE/mmol-cat.h)を示すことが報告されている。フェノキシイミン配位子は、イミン部分とフェノール骨格のオルト位の置換基をチューニングする事が容易であり、チタン錯体に適した配位子の検索がコンビケム的手法により行われた。その結果、錯体7が syndio-rich (r-dyad = 92%)なプロピレンの重合触媒となることが見いだされた。しかしながら、コンビケム的手法を用いて新しい骨格の配位子を持つ重合触媒を開発するまでに至っていない。コンビケムの有用性と限界を示した例といえる。このほか、ジアミン配位子やフェノキシ基を組み合わせた2座、3座、4座の配位子による立体規則性重合が達成されている。

● 極性モノマーの重合

3族および4族金属のメタロセン触媒による極性モノマーの重合が精力的に進められている。α-オレフィンの重合に活性のあることがわかっている希土類の中性メタロセン錯体8やカチオン性アルキルジルコニウム錯体9がMMAやMAの重合の触媒前駆体となる。モノマーとの反応で生成したエノラート種が触媒活性種である。また、5属金属であるタンタルやニオブによるMMAの重合も報告されている。



Scheme 1: Trimerization of ethylene

● エチレン低重合

クロムやタンタルの触媒を用いてエチレンの3量化（1-ヘキセン合成）が高い選択性で実現されている。また、クロムの触媒を用いて4量化反応も報告され注目されている。

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

ポストメタロセン触媒の優れた利点は、配位子の分子設計の自由度が大きい点であり、高活性で、マイクロ構造の制御、極性モノマーのリビング重合、非極性モノマーと極性モノマーの共重合といった基本的な重合反応については、一通り利用できる段階にきているが、より優れた触媒の開発が必要であり、Ziegler-Natta触媒やメタロセン触媒を凌駕する新触媒の開発が求められている。高活性、高立体規則性に加えて、ランダムブロック共重合といった新しいカテゴリーの重合の開発も重要である。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

新しい触媒開発は、常に重要な課題である。加えて、高機能を持ち、リサイクル可能な優れたポリマーとしてどのような性質を持つべきかを先ず設計した上で、重合触媒の開発を行うことが重要となると考えられる。

キーワード

重合、低重合、金属錯体触媒、配位重合、リビング重合、共重合

(執筆者： 真島 和志)