

ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-4. 配位重合
小項目	1-4-1. カミンスキー重合、チーグラール・ナッタ触媒重合

概要（200字以内）

遷移金属触媒によるオレフィンの配位重合で合成されるポリオレフィン、我々の生活に必要不可欠な存在である。この分野では、従来技術で合成できない新規高機能材料の創製が切望されている。特に右記の多置換オレフィンや極性官能基を有するモノマーとの共重合体の創製には、反応を効率よく進行可能とする高性能分子触媒の設計・創製が必要不可欠で、さらに同触媒を用いる精密重合技術を確認する必要がある。

【現状と目的(その①)】—多置換オレフィンとの共重合体—
【従来の触媒体系】 エチレンや1置換オレフィン
【目的①】 多置換オレフィンとの共重合
【目的②】 より高効率な多置換オレフィンとの共重合

【目的】 効率共重合を達成する高性能分子触媒の設計・創製と精密重合技術や特性解析技術の確立

【目的①】 1,1-置換オレフィンとの効率共重合
【目的②】 3置換オレフィンとの共重合
【目的③】 1,2-置換オレフィンとの効率共重合
【目的④】 環状オレフィンの共重合

【現状と目的(その②)】—オレフィン/極性モノマー共重合体の精密合成—
 $\text{R} + \text{X} \xrightarrow{\text{cat.}} \text{R-X}$
 $\text{R} = \text{H, Me}$
 $\text{X} = \text{CO}_2\text{R}, \text{CN}$, etc.

【現状】
 1) 高圧・高温条件下でのラジカル共重合
 ・分枝物のモノマー生成、分子鎖・短鎖物が多い
 2) 高効率オレフィンのラジカル重合による官能基(グラフト)化
 ・(主鎖)フリーラジカル反応、短鎖物が多い

【目的】 高性能重合触媒の創製と精密重合技術(手袋)の確立

現状と最前線

遷移金属触媒によるオレフィンの配位重合で合成されるポリオレフィン、我々の生活に必要不可欠な存在である。近年、グリーンケミストリー概念、特に回収やリサイクルの観点から、オレフィンを原料とした高機能材料の創製が切望されている。中でも従来触媒では不可能な多置換オレフィンや極性官能基モノマーとの共重合で高機能材料を創製できれば、学術的のみならず、実社会におけるインパクトは極めて大きい。

1) 多置換オレフィンとの効率共重合・・・ラジカル重合による置換エチレンの反応性はオレフィン結合周りのかさ高さに依存するが、配位重合では1置換オレフィンの例がほとんどである。1,1-2置換オレフィンはエチレンとイソブテン (IB) との共重合にメタロセン触媒を用いると、大過剰のIB存在下でも共重合体中のIB含量は極めて低い。また、環状オレフィン系共重合体は、高透明性を有することから光学材料への応用展開が期待されるが、歪みの小さいシクロヘキセンなどでの例はほとんどない。これらの課題を解決するには、従来触媒よりすすんだ、より高性能分子触媒の設計・創製や関連の精密重合技術の確立が必要不可欠である。

新しいオレフィン系共重合体の創製

立体障害
 X X X X
 H X X X
モノマー反応性
 (モノ/ジ/トリ/テトラ/ペンタ/ヘキサ)

遷移金属触媒による配位重合での例ほとんどない。

今までの触媒設計
 架橋メタロセン Me_2Si Ti^{R}
 架橋ハーフメタロセン Ti^{R}
成功への鍵: ナノ反応空間の緻密な設計

反応様式(モデル)
 モノマー M^{R}
 触媒(反応場) M^{R}
 生長鎖

これらの懸案事項を解決する手段として、“ポストメタロセン”と呼ばれる新しい錯体触媒の設計・合成に関する研究が注目を集めている。既に架橋のないハーフメタロセン型のチタン錯体触媒を用いると、エチレンとイソブテンや2-メチル1-ペンテン、のみならずシクロヘキセンとの共重合が進行することが最近明らかになった。この事実は高性能分子触媒の創製、特に新しい設計指針に基づくアプローチが、課題の成功の重要な鍵となることを強く示唆する。

2) オレフィンと極性官能基を有するモノマーとの共重合

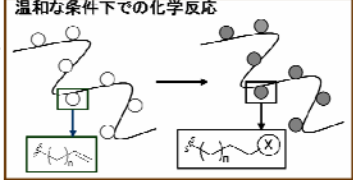
疎水性のポリオレフィンに親水性の極性官能基を導入すると、従来にはない両親媒性の新しい機能発現が大いに期待される。この種のオレフィン系共重合体は、超高圧・高温でのラジカル共重合やポリマーを直接官能基化する手法がある。前者は過酷な条件下での方法、後者は飽和炭化水素主鎖をフリーラジカル反応により変性（グラフト化）する手法で、いずれの場合も分子量・組成制御が極めて困難で、革新的な手法が切望されている。

最近、反応性の官能基を有するオレフィンモノマーとの共重合により、オレフィン二重結合などの官能基を側鎖に導入し、続く化学反応で極性官能基を導入するアプローチが注目を集めている。この手法に基づけば、従来法より温和な条件下で直鎖状の極性官能基を有するポリオレフィンの創製が可能で、しかも分子量や組成制御も可能となる。一方で、従来のメタロセン触媒ではこの反応での

選択性・組成制御は極めて困難で、高性能分子触媒の設計・創製が必要不可欠である。

【課題を解決する一つのアプローチ】

- 反応性モノマーとの共重合を利用する方法 -
- ・分子量や組成の均一な共重合体の精密合成
- ・温和な条件で官能基化を実施
- ・各種官能基の導入やグラフト化が可能



(参考文献) 1) 触媒技術の動向と展望 2007, 触媒学会(編)(2007). 2) 触媒活用大辞典, 13章 重合触媒の将来展望: シングルサイト触媒, 触媒学会(編), (株)工業調査会 (2004). 3) Funtionalization of Polyolefins, T.C. Chung, Academic Press (2002).

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

多置換オレフィンとの精密共重合を効率よく進行させる高性能錯体触媒の創製

極性官能基を有するオレフィンとの共重合を効率よく進行させる高性能分子触媒の創製

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

極性モノマーとの共重合体や両親媒性機能を有するグラフト共重合体の分子量・組成を緻密に制御できる高性能分子触媒の創製、及びその特徴を生かした高機能材料の創製

キーワード

オレフィン重合、遷移金属錯体触媒、ポリオレフィン、チタン、ジルコニウム

(執筆者: 野村 琴広)