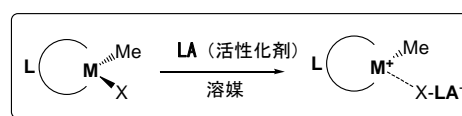


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-4. 配位重合
小項目	1-4-2. リビング配位重合

概要（200字以内）

メタロセン触媒の発見を契機に発展した均一系錯体重合触媒、いわゆるシングルサイト触媒は、活性種の均質性を生かした高品質なオレフィン系ランダム共重合体の合成や配位子の分子設計による立体特異性の制御を可能にするとともに、長年の課題であったオレフィンのリビング重合も実現した。配位重合触媒の最大の特徴であるプロピレンのシンジオおよびイソ特異的重合、ブタジエンのシステ異的重合、スチレンのシンジオ特異的重合をリビング的に進行させるシングルサイト触媒も系も相次いで開発されている。



中心金属, 配位子, 活性化剤, 溶媒



活性, 立体特異性, リビング性

一般的なオレフィン重合用錯体触媒の重合活性種と重合制御因子

現状と最前線

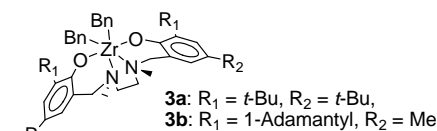
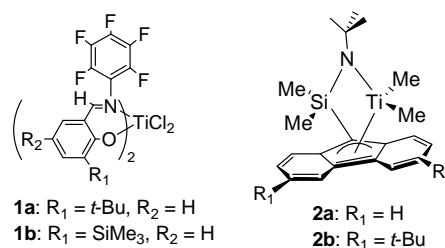
プロピレンの高立体特異的リビング重合

高立体特異的なリビング重合の例は、これまで 1-ヘキセンなどの高級 1-アルケンに限られていたが、工業的にも重要なプロピレンの高立体特異的リビング重合が相次いで報告されている。

Ti 錯体 **1a** や **1b** をメチルアルミノキサン (MAO) で活性化した系はプロピレンのシンジオ (*syn*-) 特異的リビング重合を進行させる (**1b**; 0 °C, 重合時間 (t_p) = 5 h, 数平均分子量 (M_n) = 24700, 分子量分布 (M_w/M_n) = 1.08, *syn*-トリアド (rr) = 0.94, 融点 (T_m) = 156 °C)。

Ti 錯体 **2a** や **2b** を R_3Al を含まない MAO や修飾 MAO で活性化した系も、プロピレンの *syn*-特異的リビング重合を進行させる。 (**2b**; 0 °C, t_p = 7 min, M_n = 169000, M_w/M_n = 1.45, rr = 0.93, T_m = 142 °C)。本系の立体特異性は、溶媒・温度・プロピレン濃度に依存することから分子量ならびにブロック連鎖長の制御されたステレオブロック PP の合成が可能である。

Zr 錯体 **3a** や **3b** はスカベンジャー共存下, $HNMe_2PhB(C_6F_5)_4$ で活性化することにより、エチレンとプロピレンの擬リビング重合を進行させる。 **3b** ではイソ特異性が向上するだけでなく、

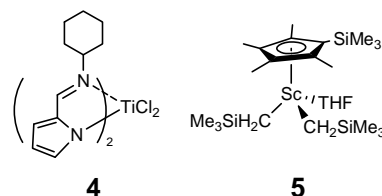


プロピレンの立体特異性重合に有効な代表的錯体

モノマーへの連鎖移動反応も抑制される (3b ; $t_p = 3$ h, $M_n = 28000$, $M_w/M_n = 1.3$, $mmmm = 0.985$, $T_m = 151$ °C).

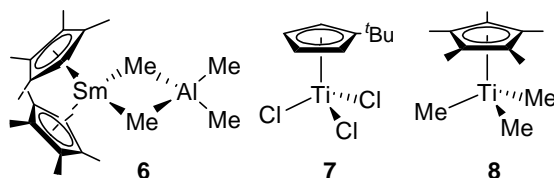
オレフィンのリビング共重合

上述したプロピレンの *syn*-特異的リビング重合に有効な 1a はエチレンの単独重合やエチレンと高級 1-アルケンとの共重合にもリビング性を示すことから、さまざまなブロック共重合体が合成されている。一方、2 はプロピレンや高級 1-アルケンだけでなくノルボルネン (NBE) のビニル付加重合も高活性でリビング的に進行させる。さらに 2 は NBE とエチレンやプロピレンとのランダム共重合にも高活性を示すことから、NBE を用いたさまざまなオレフィン共重合体の精密合成が可能である。エチレンの単独重合ではリビング性を示さず、NBE の単独重合には活性を示さない Ti 錯体 4-MAO や Sc 錯体 5-Ph₃CB(C₆F₅)₄ 系は、NBE とエチレンの交互共重合を高活性でリビング的に進行させる。4 では短時間エチレン重合を行った後 NBE を加えることにより、5 ではエチレン過剰の条件で共重合を開始することにより、エチレン-NBE 共重合連鎖とポリエチレン連鎖からなるジブロック共重合体が合成されている。



ブタジエン (Bd), スチレン (St) の立体特異的リビング重合

Bd のシステマティックリビング重合は、Cp*₂Sm(THF)₂ や 6 を Ph₃CPhB(C₆F₅)₄-Bu₃Al で活性化した系や 7-MAO 系により、トルエン中、-20 °C ~ -25 °C で進行する。一方、St や *p*-MeSt の *syn*-特異的リビング重合は、8-B(C₆F₅)₃-Oct₃Al 系により、トルエン中、-25 °C において達成されている。本触媒系は、-40 °C ではスチレン共存下でも Bd のリビング重合が優先して起こることから、St のリビング重合中に Bd の添加・除去を繰り返すことにより、PSt-*b*-PBd や PSt-*b*-PBd-*b*-PSt が合成されている。



(参考文献) 蔡 正国, 塩野 毅, 化学, 60[10], 74-75 (2005)

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
 - ・ 立体特異的リビング重合の高活性 (高速) 化
 - ・ 気相リビング重合によるオレフィンブロック共重合体の効率的合成
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 異種モノマー (オレフィン, ジオレフィン, スチレン) 間の立体特異的ブロック共重合
 - ・ 精密に構造制御されたブロック共重合体の触媒的合成法の確立

キーワード

炭化水素系モノマー, 立体特異性重合, チーグラ-ナッタ触媒, シングルサイト触媒, ブロック共重合

(執筆: 塩野 毅)