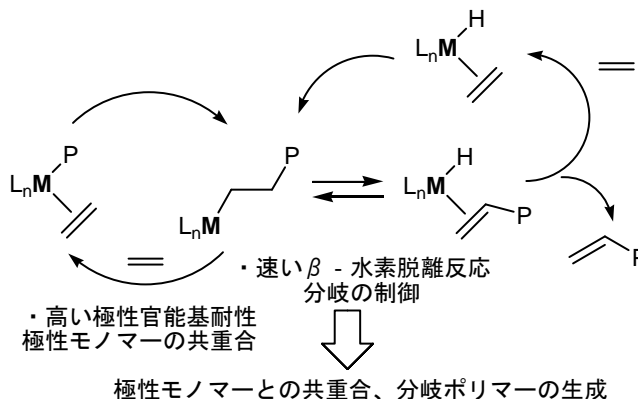


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-4. 配位重合
小項目	1-4-3. 後周期遷移金属触媒重合

概要（200字以内）

前周期遷移金属に比べて活性は低い場合が多いが、分岐構造を持つ重合体や極性モノマーとの共重合体の合成が可能である点が後周期遷移金属触媒の特徴である。同様な特徴を持つラジカル重合反応の代替技術となることが期待されている。10 属金属である Ni, Pd を中心金属として持つ触媒が中心であるが、Co, Ru, Fe 金属の利用も報告されている。CO と α -オレフィンの完全交互共重合など、特徴ある反応も進行する。



現状と最前線

後周期遷移金属のエチレンや α -オレフィンとの反応は、 β -水素脱離反応が速いことから、SHOP (Shell higher olefin process) 触媒に代表されるように、オリゴマーの合成に利用されていた。しかし 90 年代の半ばごろから、立体効果を利用した配位子設計を行うことで、 β -水素脱離反応を防いで高分子量の重合体が得られる触媒が開発されてくるようになった。主には、Ni, Pd といった 10 属金属を中心金属に持つ触媒が開発されてきている。最近では、最近では高い触媒活性を示す Fe や Co 錯体が報告されている。代表的な触媒の構造を図 1 に示した。基本的な配位子設計の概念は現在も変っていないが、より効率的な重合触媒の開拓を目指した研究は日進月歩を遂げている。

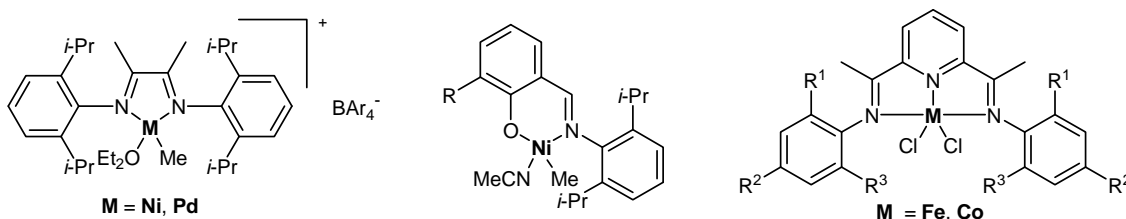


図 1 代表的なオレフィン重合触媒

後周期遷移金属触媒は前周期のそれに比べて触媒活性が低い場合が多い。しかし、分岐の多いポリエチレンが生成する点や、極性官能基に対する耐性が強いことから、アクリル酸エステルなどの極性モノマーとの共重合が行える点などの点で、前周期金属触媒には無い特徴を持つ。このような条件下で合成される重合体の特徴は、ラジカル重合によるものと類似している。ラジカル重合では低密度ポリエチレン合成や極性モノマーとの共重合については 1500 気圧以上の高圧条件が必要であるのに対し、後周期遷移金属触媒重合では穏和な加熱条件と低圧での重合が可能である。しかし、実際の工業的なプロセスではいまだにラジカル重合が用いられており、触媒の活性やその除去などのコスト競争力の面も含めて、ラジカル重合を凌駕する重合触媒の開発が強く望まれている。

Pd 触媒を用いる特徴ある重合反応として、エチレン、 α -オレフィン、あるいはアレンと一酸化炭素との完全交互共重合反応がある。 α -オレフィンとの交互共重合では、触媒を選ぶことで、頭-尾結合の選択性、立体規則性、エナンチオ選択性を同時に制御することができる。図 2 にその代表的な例を示した。

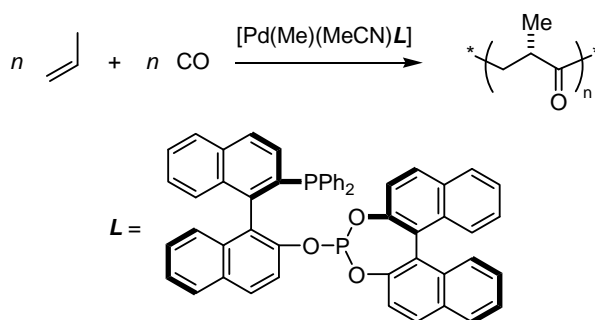


図 2 エナンチオ選択的なイソタクチック交互共重合

最近では、Pd や Ni 触媒を用いたメチレンシクロプロパンやイソニトリルなどの特殊モノマーのホモ重合や共重合、あるいは Ru 触媒を用いた効率的な置換アセチレンの重合も報告されており、学術的にも応用面でも新たな展開が広がっている。

(参考文献) 1) 有機合成のための触媒反応 103 檜山為次郎、野崎京子編 東京化学同人 (2004). 2) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169. 3) Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534.

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
触媒活性の向上、触媒量の低減、安価なベース金属を用いる触媒開発による実用性の向上
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
中~低密度ポリエチレンの実用的な制御合成法の開発
極性モノマーとの実用的な共重合反応

キーワード

分岐ポリオレフィン、極性モノマー、共重合、10 属金属

(執筆者：山子 茂)