

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 13 |
| ディビジョン名 | 高分子 |

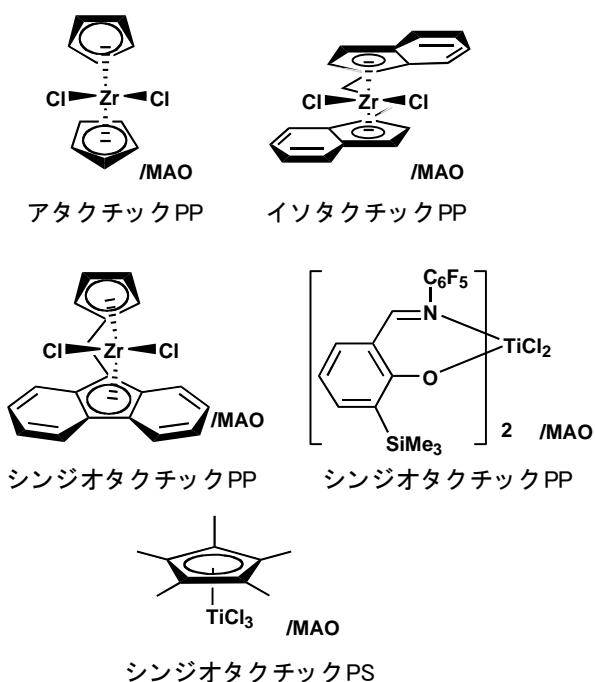
| | |
|-----|----------------|
| 大項目 | 1. 高分子の合成 |
| 中項目 | 1-4. 配位重合 |
| 小項目 | 1-4-4. 立体規則性重合 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <p>概要（200字以内）</p> <p>高分子の立体規則性は、種々の材料特性と密接に関連する。たとえば、アタクチックポリプロピレンの融点は100°C程度であるが、イソタクチックに制御されると融点が165°C程度まで向上する。近年、触媒技術の向上に基づき、シングルサイト触媒と呼ばれる均一系の錯体触媒が数多く開発され、さまざまな立体規則性ポリマーの合成が可能になってきている。</p> | |
| | |
| <p>現状と最前線</p> <p>Ziegler-Natta 触媒の発見以降、ポリプロピレンの立体規則性制御を目指して種々のチタン-アルミニウム系が検討された。結晶性三塩化チタンと塩化ジエチルアルミニウムからなる触媒系をもちいると、ポリプロピレン (PP) のイソ含有率 (炭化水素不溶部分の重要分率 = Isotactic Index (I. I.)) が90%程度に向上し、ポリプロピレンの工業生産が始まった。その後、塩化マグネシウムに担持した四塩化チタンとトリアルキルアルミニウムを触媒とし、適当なルイス塩基を添加することによって I. I. は99%にまで向上し、工業プロセスにおいてもアタクチック体の除去が不要になった。</p> <p>上記の不均一系触媒とは対照的に、4族錯体触媒とメチルアルモキサン (MAO, 一般式は $(O-AlCH_3)_n$) などの助触媒を組み合わせる触媒系は、シングルサイト触媒と呼ばれ、4族金属は単核の錯体として活性を示している。このため、金属錯体中の配位子による重合規則性の制御が可能になった。現在では、イソタクチックポリプロピレンだけではなく、シンジオタクチック体やヘミイソタクチック体の合成も可能になった。ジシクロペンタジエニル錯体 (メタロセン触媒) やフェノキシイミン錯体を用いて、高い選択性が達成されている。</p> <p>4族金属のシクロペンタジエニル錯体を用いるスチレンの立体規則性重合も達成された。ポリスチレン (PS) のイソタクチック体 (融点 220~240°C) は結晶化が遅く使いにくいだが、シンジオタクチック体は融点が270°Cと耐熱性に優れている上に結晶化も早い。耐薬品性、流動性にも優れた高性能プラスチックであり、家電部材、電気電子部品などに用いられている。</p> <p>プロピレンと一酸化炭素は2座配位子をもつパラジウム錯体触媒を用いると完全交互共重</p> | |

合が進行する。この際、光学活性な配位子を用いると、触媒がプロピレンのエナンチオ面を選択するため、光学活性な高分子を不斉合成することができる。

以下は、配位重合ではなくアニオン重合に分類されるが、関連するので記載する。メタクリル酸メチルは条件次第でイソタクチック体とシンジオタクチック体のつくり分けが可能である。ラクチド(乳酸の環化2量体)においても立体規則性重合が報告されている。ホモキラルラクチドのラセミ体(L,L-体とD,D-体の等量混合物)を嵩高い亜鉛錯体で重合させると、L,L-体とD,D-体が交互に共重合し、ヘテロタクチックポリ乳酸になる。メソ体のシクロヘキセンオキシドと二酸化炭素の交互共重合も報告されている。

立体規則性重合のための触媒例



参考文献 (1) 有機合成のための触媒反応 103、檜山爲次郎・野崎京子編著(東京化学同人)。(2) Stereoselective Polymerization with Single Site Catalysts, Eds. Lisa Baugh and Jo Ann Canich, CRC Press (2007 刊行予定)

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
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

イソタクチックポリプロピレンの優れた特性を残したままで、着色性や接着性向上のために極性官能基(エステル基やニトリル基など)をもつモノマーを共重合できる触媒の開発

キーワード

イソタクチック、シンジオタクチック、立体規則性、シングルサイト触媒

(執筆: 野崎京子)