

# 超高圧反応場において有機金属錯体を触媒とする新材料合成反応

## Synthesis of New Materials using Organometallic Catalysts under High-Pressure.

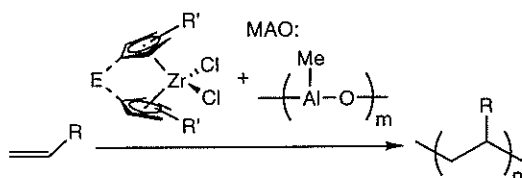
研究代表者 理化学研究所 有機金属化学研究室 研究員 鈴木教之

Noriyuki Suzuki, Research Scientist, Organometallic Chemistry Laboratory,  
RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)

Abstract: Metallocene-catalyzed olefin polymerization under high pressure (1000-15000 atm). Catalytic activity was remarkably enhanced due to high pressure at 2500-5000 atm, and very high molecular weight polyhexene ( $M_w = 1.0 \times 10^7$  by GPC) was prepared. Mechanistic investigation revealed the acceleration of bimolecular termination processes under high pressure conditions.

### 1. 研究目的

超高圧反応場を用いる有機合成反応においては、反応の活性化体積が負の場合に反応が加速されることが知られている。しかし、有機金属錯体を触媒とする反応は種々の素反応の組み合わせからなっており、超高圧場がどのように働くかの知見がほとんど得られていない。最近、我々の研究室では、メタロセン錯体触媒を用いるポリオレフィンの重合反応へ



超高圧反応を応用することにより、高い活性が得られ、今までにない、超高分子量ポリオレフィンが合成されることを見出し、報告している(上式)。ポリオレフィンの製造は現在、化学工業の非常に大きな分野となっている。Ziegler-Natta触媒は世界中でもっとも広く用いられている有機金属触媒である。それだけに成熟したこの領域において、高次オレフィンの超高分子量体は新しいタイプの材料として期待できる。

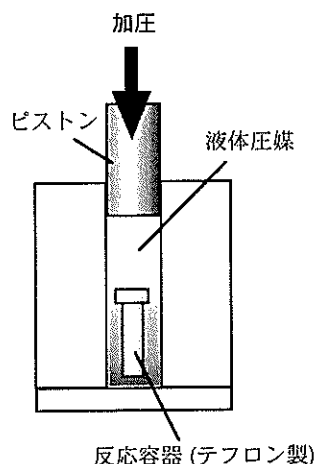
### 2. 研究経過

#### 2.1. 高圧反応装置

筆者らが用いた高圧反応装置は、理化学研究所の

研究基盤技術部において開発されたものである。その装置と概念図を図1に示す。耐圧容器内へ液体の圧媒を入れ、その中へネジぶた式のテフロン製反応容器を沈める。上からピストンで圧力を加えることにより、最

図1. 高圧反応装置とその概念図



高20000 atmを実現する。反応容器の容量は最大150 mLまででき、この種の装置としては非常に大きい(通常1~5 mL)。ことに本反応系のように触媒活性が高く、そのため一回の実験における触媒量が極端に小さい(例えば0.01 μmol)場合このような大型の装置が望ましい。反応容器の制限から、気体のモノマーを用いることが困難なため我々のグループでは主に1-ヘキセンをモノマーとして用いて検討した。

#### 2.2. メタロセン触媒によるヘキセンの高圧重合

我々は非架橋メタロセンにおいて重合反応を1000

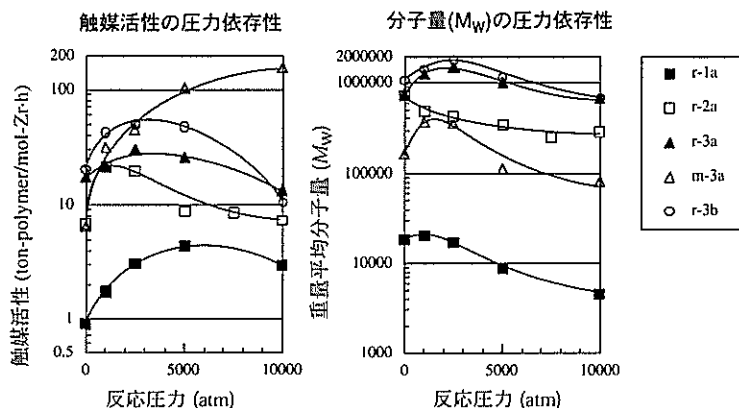
～10000 atmといった高压条件下で行なったところ、その触媒活性が著しく増大することをすでに報告した。触媒活性は反応圧力に大きく依存し、2500-5000 atmにおいて極大値を示し、最高700倍以上に達する。より高い圧力ではむしろ低下する。また、得られるポリマーの分子量も増大し、触媒活性と同じく2500-5000 atm付近で極大値を示した後低下する。いずれの系においても多分散度( $M_w/M_n$ )は2に近く、高压下においてもシングルサイトであることを示している。

### 2.3. 架橋型錯体を用いた立体規則性重合

そこで次に、立体規則性重合を触媒する架橋型錯体の挙動について1-ヘキセンをモノマーとして検討した。用いた錯体を図2に示す。非架橋型の錯体と同じく活性・分子量ともに高压下での増大が見られたが、その増大比はさほど小さく、常圧の5倍以下にとどまった(図3)。

一方、ポリヘキセンの立体規則性について、 $[mmmm]$ を指標にして圧力依存性を調べると、圧力の増加に伴ってタクティシティが若干減少するが、10,000 atmにおいても60～90%の $[mmmm]$ が保たれている(図4)。ラセミ純度が>99%のr-2cにおい

図3. 架橋型ジルコニウム触媒による1-ヘキセンの立体規則性重合



ては10,000 atmでも $[mmmm] = 97.7\%$ である。にもかかわらず同じr-2cでラセミ純度が86% (残り14%はメソ体) のものを用いると、1 atmで89.1%だった $[mmmm]$ が10000 atmで73%まで落ち込んだ。これらの観察から、高压下における $[mmmm]$ の低下の原因は主に、少量含まれるメソ体が生産するアタクティックポリマーの増加によるものと考えられる。ポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRデータもこれを支持している。ゲルマニウム架橋ハフニウム錯体r-4dを触媒として2500 atmで得られたポリヘキセンは  $M_w = 236$ 万、 $[mmmm] = 91.6\%$ を有しており、アイソタクティックなポリヘキセンとしては最も高分子量のものを与える。ポリヘキセンはアイソタクティックであっても結晶性がなく、 $M_w$ が100万程度以上になるとゴム状になる。また、高アイソ、高分子量であってもヘキ

Fig. 2. *ansa*-Metallocene Complexes

	M	E	R <sub>n</sub>	R' <sub>n</sub>	rac/meso
<i>rac</i> -1a	Zr	Si	3-Me	4'-Me	90/10
<i>rac</i> -2a	Zr	Si	2,4-Me	3',5'-Me	96/4
<i>rac</i> -3a	Zr	Si	2,3,5-Me	2',4',5'-Me	95/5
<i>rac</i> -4a	Zr	Ge	2,3,5-Me	2',4',5'-Me	91/9
<i>rac</i> -2b	Hf	Si	2,4-Me	3',5'-Me	>99/1
<i>rac</i> -3b	Hf	Si	2,3,5-Me	2',4',5'-Me	91/9
<i>rac</i> -4b	Hf	Ge	2,3,5-Me	2',4',5'-Me	90/10
<i>meso</i> -2b	Hf	Si	2,4-Me	2',4'-Me	7/93
<i>meso</i> -3a	Zr	Si	2,3,5-Me	2',3',5'-Me	<1/99

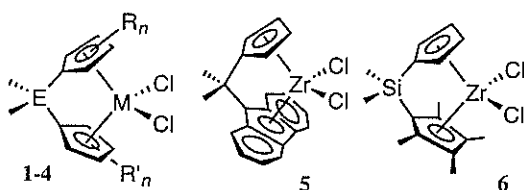
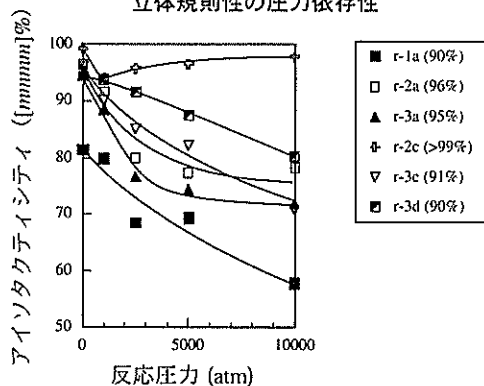


図4. 1-ヘキセンの立体規則性重合：立体規則性の圧力依存性



サンのような非極性溶媒に容易に溶解する性質を持ち、材料としてこれらの特性をどう生かせるかは今後の課題である。

シンジオタクティックポリオレフィンを与える Ewenタイプの錯体 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2]$ について検討したところ、1000 atm でやや活性が増大した (1 atm の約1.6倍) が、より高圧では下がる一方であった。また、分子量も高圧下では低下した。シンジオタクティシティは圧力の増加によってやや下がった。ポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルからは、 $\dots rrrmmrrrr \dots$ 型の不規則配列が主に確認されており、バックスキップ (スキップインサーション) によるタクティシティの減少ではなく、モノマーが錯体に近づく際の面選択性そのものが下がったためと考えられる。この様に、錯体によってはモノマーに対する面選択性が高圧下で下がる場合もあり、アイソ規則的重合の場合にもその可能性は排除できない。

#### 2.4. Cp環上のメチル置換基の影響：超高分子量ポリヘキセンを与える系

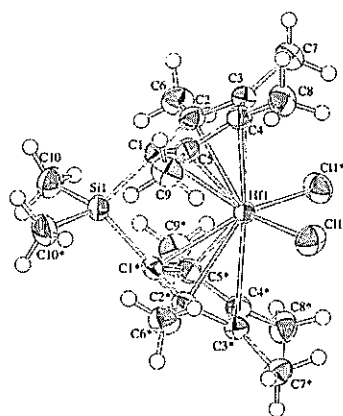
非架橋メタロセン ( $\text{C}_5\text{Me}_n\text{H}_{5-n}$ ) $_2\text{ZrCl}_2$  を触媒とした場合、Cp環上のメチル置換基の数がその重合活性に著しい影響を及ぼす。Cp環上の置換基のメチル基

の数が多くほど、高圧での活性が高い。1 atm での活性の順はメチル基の数  $3 > 4 > 1 \approx 0 > 5$  であるが、2500 atm で逆転し、その順は  $5 > 4 > 3 > 1 > 0$  と、メチル基の数と見事に相関している。一般に、メチル基等の電子供与性の置換基は活性を高めると言われるが、それは立体障害の大きさとの兼ね合いにもよる。常圧では、 $\text{C}_5\text{Me}_5$ 環は立体が混みすぎていて不利なのだが、高圧条件に置かれることにより、その立体的な不利が克服され電子的な有利さが現れたと言える。ポリマーの分子量は必ずしもメチル置換基の数と相関していない。分子量は、成長反応のみでなく停止反応 (連鎖移動) の速度に大きく左右されるため、単純に活性の順が分子量の大きさの順になるとは言えない。これに関しては後述する。

架橋型錯体においても、Cp環上が全てメチル基で置換された錯体  $\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{HfCl}_2$  (図5) になると、高圧下で活性が著しく上昇し常圧の100倍以上に達する。このとき、分子量はGPCによる分析値で  $M_w = 1000$ 万と、1-ヘキセンの直鎖ホモポリマーとしてはこれまで報告された最高値を持つものを生成した。多角光散乱による分析値も  $M_w = 600$ 万であり、超高分子量体であることが確認された。

#### 2.5. 反応機作に関する考察

高圧下での錯体触媒による重合反応を素反応に分けて考察してみよう。高圧条件下において重合の成長反応が加速されることは、触媒活性・分子量とも高圧で向上することから明らかだろう。一方、連鎖移動反応を考えてみる。一般に成長反応を停止する素反応には (i) ポリマー鎖からの  $\beta$ -H脱離による水素の金属への移動と、(ii) ポリマー鎖から直接モノマーへ水素が移動する  $\beta$ -H移動、(iii) アルキルアルミへのトランスメタル化の3つがあると考えられている。筆者等の最近の研究では、(ii)の反応が高圧下で加速されているらしいことが分かってきた。(ii)は二分子過程であり、六員環遷移状態をとると考えられ、このときの活性化体積は負であることが容易に想像できる。生成するポリマーの分子量は、圧力による成



$\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\text{HfCl}_2$

Figure 5. Molecular structure of the ansa-hafnocene complex. Drawn with 50% probability

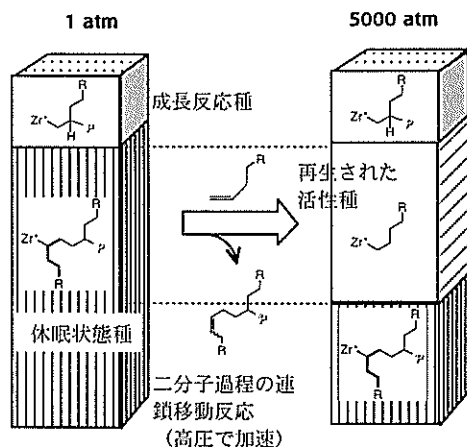
長反応と連鎖移動反応の加速のかね合いによって決まってくる。

また、もう一つ重要なファクターがあることが最近の検討でわかってきた。ヘキセンのような高次 $\alpha$ -オレフィンの重合においては、図6における成長活性種に2,1-挿入が起こると2級アルキル基を持つカチオンとなり、次のモノマーの挿入が非常に起こりにくくなる。結果、2級アルキル種を持つカチオンが系中に蓄積される。カチオンでありながら重合できない、休眠状態(dormant stage)に陥るのである。通常の高次オレフィンの重合の場合、カチオン種の実に99%はこの休眠状態にある、という報告もある。さて高圧下では、二分子過程による連鎖移動(ii)はこの休眠状態種にも起こりやすくなる。そうすると、内部オレフィン末端を持つポリヘキセンと、活性なアルキルカチオン種を再生することになり、結果として活性種濃度が上がりポリマーの生成速度が上がる、と言うことが起こる。高圧下で内部オレフィンの生成が増えていることはポリマー末端基のNMR分析により確認された。

### 3. 研究成果

メタロセン錯体を用いた高圧条件下でのオレフィン重合の検討により、重量平均分子量1千万以上という前例のない直鎖の超高分子量ポリオレフィン合成に成功した。また、錯体触媒の高圧条件下における反応挙動に関する有用な知見を得ることが出来た。

図6. 連鎖移動による活性種の再生



### 4. 今後の課題と発展

高圧条件下での錯体触媒の詳細な挙動はまだ分からないことが多い。金属カチオン種と対アニオンにおける"contact ion pair"と"separated ion pair"の比は高圧下では常圧下とどう違うのか、カチオン種の二量化によるとも言われている不活性化の過程は高圧では影響を受けるのかなど、検討すべき問題もまだ多い。筆者らは今後さらに、種々のモノマー、触媒系、反応について高圧条件の効果を検討していきたいと考えている。高圧条件下の錯体触媒反応は学問的な意義においても、また実用上の要求からも興味深いテーマであり、今後の研究に期待がかかる。

### 5. 発表論文リスト

- 1) "Stereospecific Polymerization of 1-Hexene Catalyzed by *ansa*-Metallocene/ methylaluminoxane Systems under High Pressures."  
Y. Yamaguchi, N. Suzuki, A. Fries, T. Mise, H. Koshino, Y. Ikegami, H. Ohmori and A. Matsumoto  
*J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 283-292.
- 2) "均一系触媒によるオレフィンの高圧重合"  
鈴木教之・若槻康雄, *触媒*, **1999**, *41*(7), in press.
- 3) "Olefin Polymerization using Highly Congested *ansa*-Metallocenes,  $R_2E(\eta^5-CMe_4)_2MCl_2$  ( $E = Si, Ge; M = Zr, Hf$ ), under High-pressure: Formation of Super-high Molecular Weight Polyolefins."  
Noriyuki Suzuki, Yuji Masubuchi, Yoshitaka Yamaguchi, Taira Kase, Takaya Mise, Takeshi Ken Miyamoto, Akira Horiuchi, Yasuo Wakatsuki,  
*Macromolecules*, (投稿中)
- 4) "Behavior of Organometallic Catalysts under High Pressure; Insight from Metallocene Catalyzed High Pressure Olefin Polymerization."  
Noriyuki Suzuki, Yoshitaka Yamaguchi, Arno Fries, Takaya Mise, Yasuo Wakatsuki (投稿準備中)