

均一系遷移金属錯体による新しいポリオレフィン材料の合成

中野 充

Advances in Olefin Polymerization Using Homogeneous Transition Metal Complexes

Mitsuru Nakano

1. はじめに

1.1 ポリオレフィン材料とは

ポリオレフィン材料とは、オレフィン（二重結合をひとつ持つ不飽和鎖式炭化水素； C_nH_{2n} ）の重合体の中で、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、またはそれらの共重合体（例えばエチレン-プロピレン共重合体；EPR）等に代表される樹脂/エラストマーである。またエチレンを除く置換基を持つオレフィンを、総じて α -オレフィンと称する。

ポリオレフィン材料は、1) 安価で、2) 構造・物性がバラエティーに富み、3) リサイクル性が高い、といった利点があるため、全高分子材料中に占める生産比率が最も高く、PE、PPに限っても、国内生産量約600万トン（1996年）と合成樹脂材料中実に40%以上を占める¹⁾。自動車用高分子材料としてもポリオレフィンは最も重要な樹脂材料であり（Fig. 1）、現在バンパー、インパネ、フューエルタンク、シフトレバー、タイミングベルトカバー等数多くの部品に採用されている²⁾。最近注目されているバンパー用材料TSOP（TOYOTA Super Olefin Polymer）も、結晶性のPPとポリオレフィン系エラストマーから構成される微細構造制御ポリマーアロイである³⁾。21世紀には、自動車材料の環境適合性が一層重視されることから、樹脂部品は益々ポリオレフィンをベースにした材料へと統一されることが予想される。

1.2 ポリオレフィン合成技術；最近の進歩
近年の新しいポリオレフィン材料創出のキー

クノロジーとなっているのが、『均一系』遷移金属錯体を触媒とするオレフィン重合技術である。1980年頃、Kaminsky触媒と呼ばれる均一系高活性Ziegler-Natta触媒が見い出されたのを契機に⁴⁾、非常に活発な研究開発が世界的に広がった。ここで遷移金属とは、周期表（Fig. 2）で3族から11族に属する金属で、s、p電子軌道の他にd軌道（及びf軌道）を有するため、典型金属とは異なる多様な反応性を示す。遷移金属は更に、3～5族を中心とする前周期と8～10族を中心とする後周期に分かれ、Kaminsky触媒を含むZiegler-Natta触媒は、前周期、主に4族（Ti, Zr, Hf）遷移金属錯体を主触媒、Alに代表される典型金属化合物を助触媒とする系である。

Kaminsky触媒が発見されるまでは、 $MgCl_2$ 担持Ti系触媒に代表される不均一系触媒が工業的に主

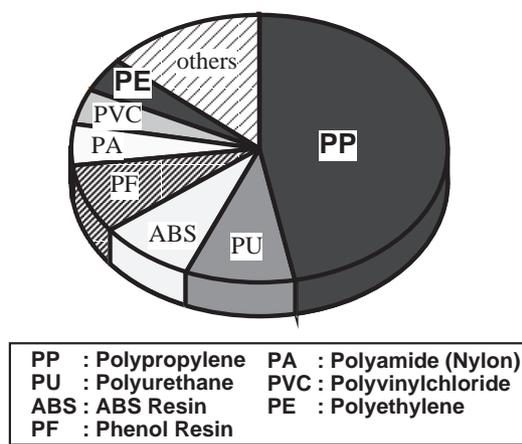


Fig. 1 Polymer resins for automobile use.

キーワード

ポリオレフィン，均一系遷移金属錯体，カミンスキー触媒，メタロセン，立体規則性ポリマー，熱可塑性エラストマー，分岐ポリオレフィン，環状オレフィンポリマー，ガソリンバリア性，リビング重合

流であった⁵⁾。Kaminsky触媒発見の意義は、

1) 均一系の遷移金属触媒で初めて、中心金属(ここでは、Ti, Zr等)当たりの重合活性が不均一系触媒と同等以上になった、

2) 均一系(重合活性点が1種類)であるため重合機構の解明が進み、遷移金属錯体の構造と生成高分子の一次構造との相関関係が明確となった、

3) その結果、遷移金属錯体の精密な分子設計を行い、従来にない新しい構造・物性のポリオレフィン材料が合成できるようになった、

という点にある。

均一系遷移金属錯体による重合の研究開発は、Kaminsky触媒と呼ばれる4族メタロセン型(シクロペンタジエニル基[Cp]またはその誘導体を金属配位子とする錯体)の域をはるかに越え、1990年代に入り次々と新しいタイプの錯体が見い出されている。特に近年、従来オレフィン重合触媒としてはあまり注目されてこなかった後周期遷移金属錯体(主に10族のNi, Pd)を用いた、特徴あるポリオレフィン材料の合成の進展が著しい。本稿では、ポリオレフィン合成技術におけるここ数年の触媒の進歩を中心に概説する。なお解説にあたり、網羅的に重合触媒を列挙することは避け、「オレフィン系ポリマーを合成するには、どのように遷移金属錯体を設計すればよいか」という観点からまとめた。また生成ポリオレフィン材料の物性・応用の可能性についても、紙面の許す限り記述した。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be	Transition Metal										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A															
		L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

L: Lanthanide A: Actinide

Fig. 2 The periodic table.

2. 前周期遷移金属触媒によるポリオレフィンの合成

2.1 高結晶性ポリマーからエラストマーまで ~ Kaminsky型触媒

4族メタロセン型の遷移金属触媒(Kaminsky触媒)は、その重合反応機構がおよそ解明され、研究開発から工業化へ移行しつつある。ここでは他の遷移金属触媒の特徴を理解するため、1980年代の研究成果も含めて紹介する⁶⁾。

4族メタロセン型均一系触媒(Fig. 3)は、助触媒として大過剰のメチルアルミノキサン(MAO)を用いることで、エチレン、プロピレンの重合において初めて従来の不均一系以上の高活性を発現した⁴⁾。その後、「非配位性陰イオン; 金属に対する配位能が低いアニオン」である $[B(C_6F_5)_4]^-$ 等をMAOの代わりに用いると同等の重合活性を持つことが分かり⁷⁾、カチオン性4価メタロセン(14電子錯体)が高活性の源であることが明らかとなった。これらの活性種は d^0 の錯体^{注1)}であり、オレフィンモノマーの金属中心に対する配位は π -逆供与^{注2)}による安定化効果がない。この「弱い」

注1) d^0 錯体: 金属の最も外側のd軌道に電子を持たない錯体。
注2) 金属-オレフィン結合は、次の2つの部分から構成されている。

- 1) オレフィンの π 軌道から金属の空のd軌道への電子供与
 - 2) 金属の充填d軌道からオレフィンの空の π^* 軌道への電子逆供与
- π -逆供与とは、後者を指す。 d^0 錯体は最も外側のd軌道に電子を持たないため、電子逆供与の効果がない。

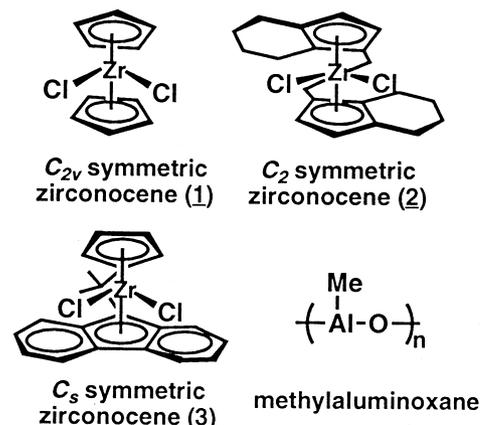


Fig. 3 Metallocene catalysts and cocatalyst.

配位結合が重合反応進行に極めて重要な因子である⁸⁾。MAOの構造、役割についてはまだ不明な点が残るが、単にアルキル化剤として働くだけでなく非常に強いルイス酸点を持ち、メタロセンから CH_3^- を引き抜き且つカチオン錯体を安定化していると考えられる。Barron等は「かご構造」を持つ *tert*-ブチルアルミノキサンの単離に成功し、Latent Lewis Acid (構造の歪みに由来する強いルイス酸性)の考えを提唱しており興味深い⁹⁾。

錯体の幾何構造と生成高分子の立体構造：プロピレンの重合において C_{2v} 対称な(アキラルな)メタロセン(1)⁴⁾からは、アタクチックPP(*ata*-PP)が得られるのみであったが、 C_2 ¹⁰⁾(及び C_1 ¹¹⁾対称(2)、 C_s 対称(3)¹²⁾の*ansa*-メタロセンからはそれぞれ、アイソタクチックPP(*iso*-PP)、シンジオタクチックPP(*syn*-PP)が合成された(Fig. 4)。ここで*ansa*-メタロセンとは、2個のCp環やインデニル環がメチレン鎖等で架橋したメタロセンのことで、配位子の回転による異性化を妨げるだけでなく、Cp-M-Cp角(M; 中心金属)を強制的に狭め、重合活性を向上させる効果がある。PPの立体構造は基本的に、1) 錯体の不斉構造が、金属に結合しているポリマー生長末端の β -炭素の方向を規制する、2) この β -炭素と配位プロピレンモノマーの側鎖メチル基が立体反発する、ことで決まる。しかし、PPのタクチシシーはメタロセンの対称性だけからは一義的に決定できない。そのことを示す最近の例として、“Doubly-bridged”メタロセンによる*syn*-PPの合成がある¹³⁾。*syn*-PPの合成に

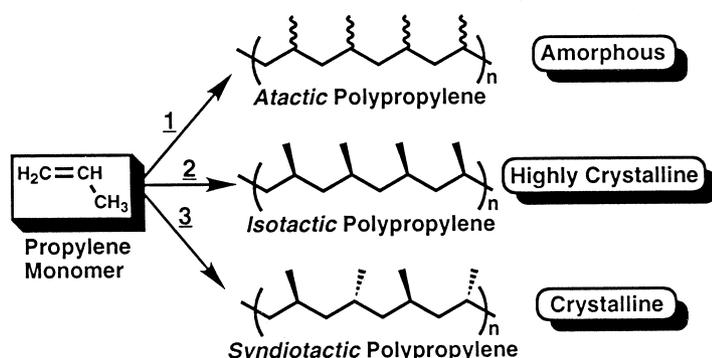


Fig. 4 Stereochemistry of propylene polymerization.

は C_s 対称性に加えて、サイズがより大きい方のCp配位子に、プロピレンモノマーのメチル基がフィットする空間が不可欠であることが証明された。これらKaminsky型触媒による重合機構の詳細については、他の総説⁶⁾または原報を参照されたい。

iso-PPは、従来の不均一系触媒からも得られる高結晶性の樹脂で現在最も多く使われているポリオレフィン材料である。一方*syn*-PPは、Kaminsky触媒で初めて合成されたポリマーで、*iso*-PPと異なり結晶化度が低く、球晶サイズも小さい。*syn*-PPは軟質で透明性が良いことから、ポリ塩化ビニル代替ポリオレフィン材料のひとつとして期待されている。

プロピレン以外のオレフィン重合触媒で重要なものは、Bercaw等が希土類で見い出した錯体¹⁴⁾を基にDow Chemicalで開発された「幾何拘束型触媒(CGC; Constrain Geometric Catalyst)」¹⁵⁾である(Fig. 5)。この錯体設計の着目すべき点は、Cp基のひとつをアミド配位子に代え、反応中心のオープンスペースを広くとったことである。その結果、エチレンとスチレンといった嵩高さの著しく異なるモノマーのランダム共重合が可能になった。またこの錯体は、長鎖分岐のポリオレフィン合成も可能にした。遷移金属触媒によるオレフィン重合の過程で鍵を握る副反応は、 β -水素(またはアルキル)脱離反応という移動反応である(Fig. 6)。 β -脱離により活性中心から離れた高分子鎖は、末端に二重結合ができる。幾何拘束型触媒では反

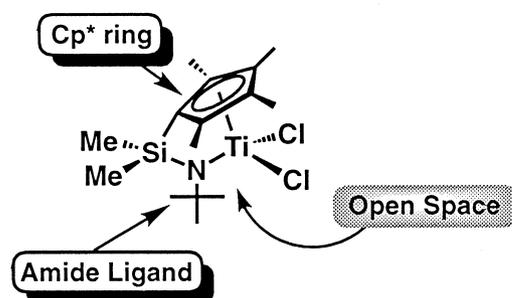


Fig. 5 Constrain geometric catalyst.

応中心のオープンスペースが広いと、一度活性点から離れた高分子鎖の末端二重結合が金属-炭素結合間に再挿入し、その結果、非常に長い枝分かれ鎖を有するポリオレフィンが生成する。分岐型ポリオレフィンには、同じ分子量の直鎖状ポリオレフィンに比べ成形性、流動性が格段に向上することから、実用上非常に重要な意味を持つ。

最近のメタロセン型触媒のトピックは、Waymouth等により開発された"Oscillating"触媒である (Fig. 7)¹⁶⁾。キラルなC₂対称ansa-メタロセンからは*iso*-PPが、アキラルな構造からは*ata*-PPが生成することは先に述べた。ここで、配位子をつなぐメチレン鎖を取り除くと、配位子 (この場合インデン環) が回転可能になる。更にフェニル基をインデン環に結合すると、モノマーであるプロピレンの挿入速度に対し錯体の異性化速度 (配位子の回転速度) が充分遅くなり、アイソタクチック-アタクチックマルチブロック共重合体が合成できる。生成ポリマーは*iso*-PPが結晶構造 (ハードセグメント) をとり、*ata*-PPが非晶 (ソフトセグメント) であるため熱可塑性エラストマーとしての特性を示す。錯体構造の動的な平衡を利用し、一種類のモノマーからブロック共重合体を合成した着眼点が非常に優れている。新規ポリオレフィン系エラストマーとして実用化が期待される。

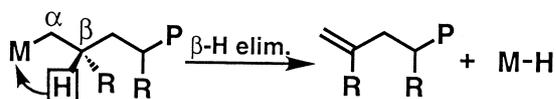


Fig. 6 β -Hydrogen elimination.

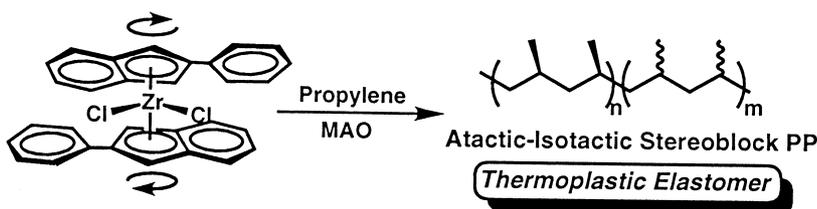


Fig. 7 Elastomeric polypropylene synthesis using "oscillating" metallocene.

ここまでメタロセン型錯体について述べてきたが、最近Cp環またはその誘導体とは異なる配位子を持つ4族錯体を使った、 α -オレフィン類のリビング重合触媒が見い出されてきた。

その代表例がMcConville等によるTiのキレート型ジアミド錯体である¹⁷⁾。1) MAOの代わりにホウ素対アニオンを用いて、Alへの移動反応を無くする、2) ジアミド配位子の窒素原子上には嵩高い*o,o*-ジイソプロピルフェニル基を結合させ β -脱離反応を抑制する、ことでリビング重合を達成した。また同様の考え方でSchrock等は、3座配位 (tridentate) のジアミドを配位子とするTi, Zr錯体を合成し、やはり α -オレフィン類のリビング重合触媒として働くことを見い出している (Fig. 8)¹⁸⁾。ここでも窒素原子上に嵩高い*tert*-ブチル基があり、 β -水素脱離反応が起こらない。アミド配位子はCp環よりも電子供与性が低いため中心金属 (Ti, Zr) のルイス酸性が強く、リビング重合触媒でありながら活性は充分高い。これらの錯体から、新しいオレフィン系ブロック共重合体が合成可能であり、今後の展開が待たれる。

2. 2 官能基を有するポリエチレン

~ 希土類有機金属触媒

希土類と呼ばれる3族のSc, Y及びランタノイドの有機金属錯体は、4族錯体よりも更に水・酸素に敏感で取り扱いが困難であるため、重合触媒としての特性はこれまで充分検討されていなかった。しかし、カチオン性の4族メタロセン触媒と等電子的な、3族の中性錯体 (d^0f^n 型錯体^{注3)}) [Cp^{*}₂MH]₂ (M = La, Nd, Sm, Lu) を触媒に用い

注3) d^0f^n 型錯体: 金属の最も外側のd軌道に電子を持たない希土類錯体。f軌道には電子を有する。

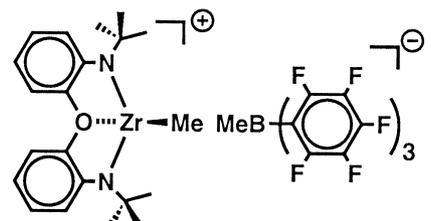


Fig. 8 A novel living polymerization catalyst for α -olefins.

ることで、エチレン重合に高い活性があることが見いだされた¹⁹⁾。

次いで注目を集めたのが、メチルメタクリレート (MMA) のリビング重合である²⁰⁾。ここで重要なことは、MMAの希土類錯体による重合は、金属-炭素結合に対する挿入反応ではなく、金属エノレートを反応中間体とするアニオン重合と同じ機構で進行する点である (Fig. 9)。即ち、これまで報告されてきたアルミニウムポルフィリン錯体によるMMAのリビング重合²¹⁾や、DuPontで開発され話題になったGroup Transfer重合²²⁾と同じマイケル付加反応に基づく重合である。しかし希土類錯体の場合、前述の様に挿入機構でエチレンを重合することもできるため、段階的にモノマーを添加すればエチレン-MMAブロック共重合体が合成可能である²³⁾。希土類有機金属錯体は、d-f混成軌道を介してオレフィンと π -配位できる点が、典型金属のMMA重合触媒と大きく異なる点である。ポリオレフィン類への極性基の導入は工業的に最も重要な課題のひとつであり、実現できれば塗装性、接着性、親水性等、ポリオレフィンの持たない種々の機能を付与することができる。事実エチレン-MMAブロック共重合体は、エチレン単独重合体に比べ着色性が高いことが示されている。

現在希土類錯体は、プロピレンを初めとする α -オレフィンに対する重合活性はそれほど高くない

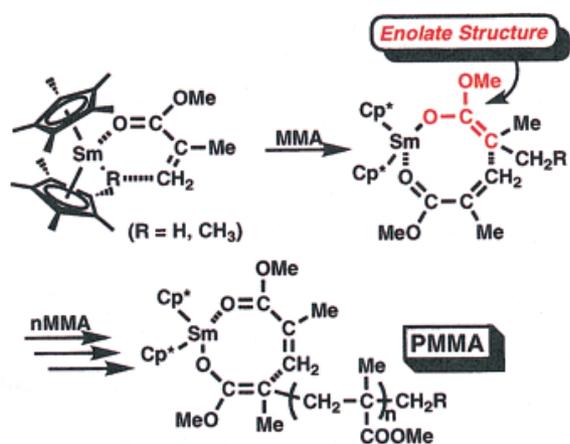


Fig. 9 MMA polymerization mechanism initiated by samarocene.

が、中心金属のルイス酸性を高めたり、*ansa*-メタロセン型にすることなどで反応性向上への道が模索されている¹⁴⁾。後述する後周期遷移金属触媒同様、官能基を持つPPの合成に道を開くもので、ポスト-Kaminsky触媒として今後も目が離せない技術である。

3. 後周期遷移金属触媒によるポリオレフィン合成の新しい展開

Fe, Co, Ni, Pd等の後周期遷移金属は、古くから有機化学反応に数多く用いられてきたが、重合触媒として広く利用された例は、ジエン類 (例えばブタジエン) の重合を除いて少なかった。後周期金属の特徴を一言で表せば、前周期金属に比べ「d軌道のエネルギー準位が低い」ということである²⁴⁾。即ちd軌道に電子が入りやすく、d電子数の多い低原子価錯体を形成しやすい。また電気陰性度の低い配位子によって安定化されるため、金属のカチオン性が前周期金属よりも弱い傾向にある。これらの特徴を高分子合成の観点から見ると、

- 1) 重合活性が低い、
- 2) 容易に β -脱離反応を起こし、高分子量のポリマーが得られない、

ことを意味する。しかし一方で後周期金属は酸素親和性が低く、ポリオレフィンへの官能基の導入や水・酸素存在下での重合など、前周期金属には無い魅力的な可能性を多く秘めている。

3.1 新しい構造を有するポリ(α -オレフィン)の合成

現在最も注目されている触媒は、Brookhart等により見いだされた、高いジイミン配位子を持つNi及びPdの2価錯体である (Fig. 10)^{25, 26)}。これらの錯体の重合触媒としての特徴をまとめると以下ようになる。

- 1) エチレン、プロピレンの高重合体を生成する。また重合条件 (温度、モノマー圧等) により、生成する高分子の分岐構造が変化する。
- 2) Ni錯体では、重合活性がZiegler-Natta (Kaminsky) 触媒並にまで達する²⁵⁾。
- 3) Pd錯体では、メチルアクリレート (MA) と共重合が可能である²⁶⁾。

ここで高分子量ポリオレフィンの合成に成功した要因は、ジイミン配位子の窒素原子に結合した嵩高い*o,o*-ジイソプロピルフェニル基による、新たなモノマー挿入の障害である (Fig. 11)。本錯体においても通常の後周期遷移金属触媒同様、 β -水素脱離反応は頻繁に起こる。しかし、 d^8 平面四面体構造のapical位を*o,o*-ジイソプロピルフェニル基がブロックしているため、 β -水素脱離反応が起こった後、新たにエチレン (またはプロピレン) モノマーが金属反応中心に接近することを困難にしている。その結果、一旦 β -水素脱離反応を起こした高分子鎖の末端二重結合が再挿入し、高分子量ポリマーが得られる。生成ポリマーの分岐構造は、 β -水素脱離した高分子鎖が再挿入する際反転することで生じる。高分子鎖が、 β -水素脱離反応により末端が二重結合になった状態で金属上に π

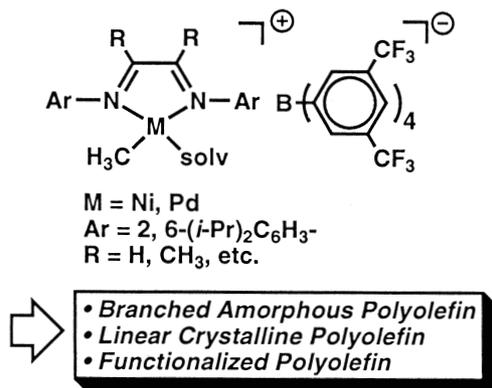


Fig. 10 Ni- and Pd-based catalysts for olefin polymerization.

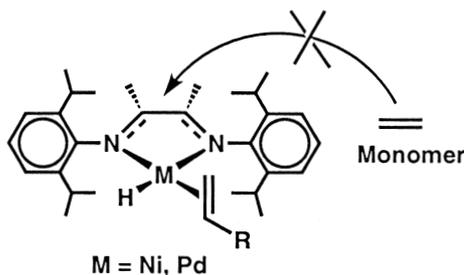


Fig. 11 Sterically blocking apical positions in d^8 square planar complexes.

配位し、再び挿入するまで存在する点が大変興味深い。

Pd(II)錯体からは、オレフィン - MA共重合体が合成できる。MAのPd錯体への挿入は主に2,1-付加で進行し、転位を経て6員環キレート錯体を形成する。従ってオレフィンとの共重合では、メトキシカルボニル基が分岐ポリオレフィンの末端に結合する形で、共重合体が得られる。官能基を導入したポリオレフィンとして非常に注目すべき技術であり、今後の発展が期待される。

また最近、アリルNi錯体からPP前駆体であるポリアレンがリビング重合で合成された (Fig. 12)²⁷⁾。ポリアレンは、反応性の極めて高い*exo*-メチレン鎖が主鎖に沿って存在し、バラエティーに富んだPP誘導体の合成が可能である。ここでは後周期金属に顕著な β -水素脱離反応を回避するため、 β -水素が存在しない化合物をモノマーとして用いている点が特徴である。

3.2 ポリシクロオレフィンの合成 ~高耐熱性ポリオレフィン

ノルボルネン、シクロペンテン、シクロブテン等に代表される環状オレフィンの遷移金属触媒重合機構は、大きく分けて二種類ある。ひとつは金属カルベンを生長種とするメタセシス重合機構であり、もうひとつは金属 - 炭素結合への挿入反応機構であるが、本稿では後周期遷移金属触媒を使った挿入反応機構に焦点を絞って述べる。

ここでもやはり、重合システム設計のポイントは、 β -脱離反応の抑制である。ノルボルネンをモノマーとして選択した場合、挿入反応は双環オレフィンの*exo*-面で起こり、新しく生成した二つの共有結合 (M-C及びP-C) は*cis*の位置関係を維持

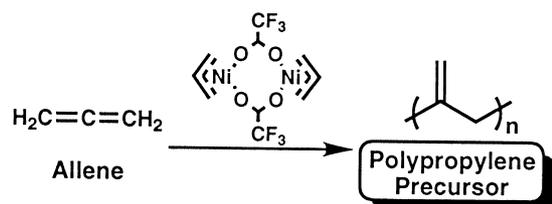


Fig. 12 Living polymerization of allene using allyl Ni catalyst.

する (Fig. 13)。 β_1 位の炭素に結合した水素 (H_A) は金属 (M) に対し *anti* (または *trans*) の位置関係にあるため脱離は不可能である。また、 β_2 位の炭素に結合した水素 (H_B) が脱離すると熱力学的に不安定な橋頭位オレフィンが生成するため、やはり β -水素脱離反応は起こらない。その結果、モノマーの挿入反応が優先して高分子量ポリノルボルネンが得られる。一般に環状オレフィン、 α -オレフィンに比べ立体的に混み合っているため反応性が低いが、Novak等はアリルNi錯体とヘキサクロロアセトンからなる二成分触媒を用いてその重合の高活性化に成功している²⁸⁾。真の活性種はアリルNiのカチオン錯体と考えられ、一成分のアリルNi(II)カチオン錯体がノルボルネン類の高活性触媒であることも最近確認された (Fig. 14)²⁹⁾。生成高分子は炭化水素のみから構成されているにもかかわらず、分解温度がポリイミド並の400°Cを越える。しかも興味深いことにNi錯体から合成したポリノルボルネンは、トルエン、THF、クロロホルム等の有機溶媒に溶解、透明なフィルムが作製可能である。ノルボルネンは、アリルPd(II)カチオン錯体³⁰⁾や前周期遷移金属錯体 (例えば、 C_2 対称のジルコノセン/MAO³¹⁾) を触媒として用いても重合体は得られるが、生成物は一般に有機溶媒に不溶である。生成ポリマーの立体構造 (タクチシチー) の違いが原因と考えられる。

またノルボルネンの他に、前述したNi(II)、Pd(II)のジイミン錯体を用いたシクロペンテンの重合がある³²⁾。生成ポリシクロペンテンは、融点が240~330°Cの範囲にあり成形が可能である。Ni錯体から得られたポリシクロペンテンは、ポリノルボルネンとは違い結晶性であるが、前周期金属から合成したポリマーとはX線回折像が明らかに異なる。これら環状オレフィンポリマーは、エ



Fig. 13 *cis/exo* addition in norbornene polymerization.

ンジニアリングポリマーに匹敵する耐熱性を持つ炭化水素ポリマーとして、今後その発展が大いに期待される。またNi錯体から合成したポリノルボルネンの様に高い透明性を併せ持つ樹脂については、光学材料等の機能材料としても期待が大きい。

3.3 ポリケトンの合成

~オレフィン/一酸化炭素交互共重合
 前周期遷移金属触媒からは合成できない、特徴ある高分子材料としてポリケトンがある。ポリケトンは主としてPd(II)のカチオン錯体を触媒にして、オレフィン類と一酸化炭素を交互共重合することで得られる (Fig. 15)³³⁾。「交互」共重合機構の概略は以下の通りである。1) まずPd-アルキル結合に対しオレフィンよりも配位能の高いCOが挿入し、Pd-アシル結合を形成する、2) 引き続きCOが挿入すると生成物が熱力学的に不安定な構造をとるため、例え挿入しても脱カルボニル化 (COの脱離反応) が起こる (COの挿入・脱離反応は可逆的)、3) 代わってオレフィンがPd-アシル結合に挿入し、Pd-アルキル結合が再生する。これらの反応の繰り返しにより、生成物はオレフィン類とCOの交互共重合体であるポリケトンとなる。

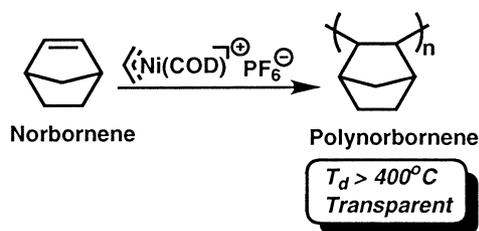


Fig. 14 Polynorbornene synthesis by allyl Ni cationic complex.

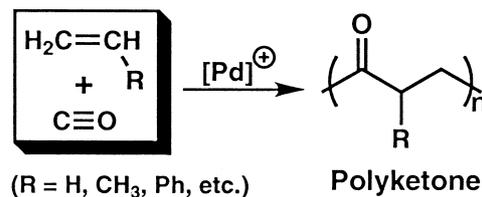


Fig. 15 CO/Olefin "perfectly" alternating copolymerization.

錯体の分子設計の観点から見た場合、ポリケトン合成に用いるPd錯体とKaminsky（メタロセン）型触媒とでは、類似点と相違点がある³³⁾。共通する考え方は、非配位性の対アニオンを使い、活性の高い金属カチオン錯体を形成させる点である。一方異なる点は、1) Pd(II)錯体では2座配位子を必要とする、2) メタロセン触媒の方が電子親和性が高い、ということである。一般に金属中心において、高分子の生長鎖と空配位場は*cis*の位置関係に存在しなければ重合は進行しない。d⁰メタロセン錯体の場合tetrahedral構造を取っているため、生長鎖と空配位場の位置関係は常に*cis*となるが、d⁸のPd錯体の場合square planar構造であるため、2座配位子により隣り合う配位場を満たし、生長鎖と空配位場の位置関係が強制的に*cis*となるよう設計しなければならない。2) については、Pd錯体の電子親和性を必要以上に高めると、活性中心に対するCOの配位能がオレフィンを著しく上回り、オレフィンの挿入反応が抑制され重合が進行しなくなることを意味する。

最近特に注目されている例は、 α -オレフィンとCOの「不斉」交互共重合である。Pd(II)錯体にキラルな2座配位子を用い、光学活性なポリケトンを合成する試みであるが、非常に高度な反応制御を要求される。即ち、位置選択性（head-to-tail選択性）、タクチシチー選択性に加え、アイソタクチック体におけるエナンチオ選択性までも制御しなければ不斉交互共重合は実現できない。実際には不斉ヒドロホルミル化同様、C₂対称の等価な不斉2座配位子³⁴⁻³⁶⁾や非対称なホスフィンホスファイト配位子³⁷⁾等を利用し、 α -オレフィン挿入時のエナンチオ面を区別して光学活性体を得ている。光学活性ポリマーの構造材料としての特性は充分知られていないが、プラス体とマイナス体の混合比率により融点が著しく変化した例が報告されており³⁸⁾、構造と諸物性の相関に大変興味を持たれる。

配位子の立体構造ばかりでなく、電子状態を制御することで交互共重合を規制した例として、中性のPd(II)錯体によるリビング交互共重合が挙げられる^{39, 40)}。オレフィンとして電子不足のエステル基含有ノルボルナジエンを用いているため、

カチオン性錯体よりも求核性の高い中性錯体を触媒にしてCOとの共重合を可能にした。ここで錯体設計上のポイントは、内部オレフィンをも有するアルキル配位子（ σ, π -アルキル配位子）を使った点である（Fig. 16）。即ち。モノマーが存在しない場合にはPd錯体の安定化に寄与し、モノマーが接近すると容易に配位場を提供する。生成共重合体は、ノルボルナジエンユニットの逆Diels-Alder反応によりアセチレンとCOの共役交互共重合体に変換される。

最後に、自動車用高分子材料としてのポリケトンの可能性について少し触れる。現在、COとエチレン（またはプロピレン）の交互共重合体はShellからCarilon[®]の商品名で上市されており、ガソリンバリア性の高い材料として注目されている。極性の高いカルボニル基が高濃度で存在することと結晶性の材料であることが、ガソリン成分の溶解性と拡散速度を抑制していると考えられる。今後の発展が期待される材料である。

4. おわりに

均一系遷移金属錯体によるポリオレフィンの合成について、最近の話題を中心に概説した。この分野の研究開発は非常に活発で、論文・特許が膨大な数にのぼるため、新規ポリオレフィン材料の合成に寄与する「触媒分子設計」の考え方に重点を置いてまとめた。紙数の都合上非常に重要な研究のいくつか、例えば5族のTa, Nb錯体⁴¹⁾、9族のCo錯体⁴²⁾によるエチレンのリビング重合等については言及できなかった。

遷移金属錯体は、金属の酸化状態、配位数、配位子の電子効果と立体効果、錯体の幾何構造等々そのバラエティーは無限であり、他の触媒を使っ

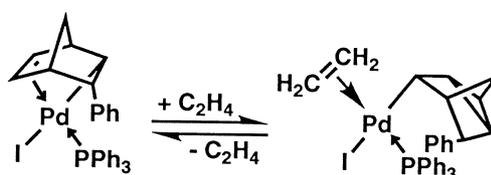


Fig. 16 σ, π -alkyl ligand rearrangement of neutral Pd complexes.

た重合手法に比べても技術の広がりが格段に大きい。事実ここ数年，古典的な「配位重合」の分類は意味を失いつつあり，遷移金属錯体がイオン重合やラジカル重合の分野でも大変重要な役割を果たしている。これら均一系遷移金属触媒技術は，21世紀にも工業的，学術的に非常に重要な分野として発展し続けていくことは間違いない。

またポリオレフィン材料は「汎用樹脂」の域をはるかに越え，「エンジニアリングプラスチック」に匹敵する高性能（例えば高強度，高耐熱性等）や，従来になかった高機能（例えば塗装性，接着性，ガスバリア性等）を有するものが創出されつつある。今後一次構造と共にモルフォロジーを精密に制御することで，自動車材料としての適用範囲は益々拡大していくであろう。新しいポリオレフィン材料合成に対する興味は尽きない。

参 考 文 献

- 1) 高野菊雄：プラスチック，48(1997)，10
- 2) 例えば，岩野昌夫，安田武夫，草川紀久：自動車用プラスチック，(1997)，工業調査会
- 3) 野村孝夫，西尾武純，佐藤寛樹，佐野博成：高分子論文集，50(1993)，19
- 4) Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H. J. and Woldt, R. : *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19(1980), 390
- 5) Montedison, 三井石油化学：特開昭52-151691
- 6) 最近の総説として例えば，Brintzinger, H. H., Fischer, D., Mülhaupt, R., Rieger, B. and Waymouth, R. M. : *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34(1995), 1143
- 7) 例えば，Yang, X., Stern, C. L. and Marks, T. J. : *Organometallics*, 10(1991), 840
- 8) Kawamura-Kuribayashi, H., Koga, N. and Morokuma, K. : *J. Am. Chem. Soc.*, 114(1992), 8687
- 9) Harlan, C. J., Bott, S. G. and Barron, A. R. : *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1995), 6465
- 10) Kaminsky, W., Kulper, K., Brintzinger, H. H. and Wild, F. R. W. P. : *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24(1985), 507
- 11) Giardello, M. A., Eisen, M. S., Stern, C. L. and Marks, T. J. : *J. Am. Chem. Soc.*, 115(1993), 3326
- 12) Ewen, J. A., Jones, R. L. and Razavi, A. : *J. Am. Chem. Soc.*, 110(1988), 6255
- 13) Herzog, T. A., Zubris, D. L. and Bercaw J. E. : *J. Am. Chem. Soc.*, 118(1996), 11988
- 14) Schapiro, P. J., Bunel, E., Schaefer, W. P. and Bercaw J. E. : *Organometallics*, 9(1990), 867
- 15) Dow Chemical Company : *Eur. Pat. Appl.* 0416 815 A2 (1990)
- 16) Coates, G. W. and Waymouth, R. M. : *Science*, 267(1995), 217
- 17) Scollard J. D. and McConville, D. H. : *J. Am. Chem. Soc.*, 118(1996), 10008
- 18) Baumann, R., Davis, W. M. and Schrock, R. R. : *J. Am. Chem. Soc.*, 119(1997), 3830
- 19) Jeske, G., Lauke, H., Mauermann, H., Swepston, P. N., Schumann, H. and Marks, T. J. : *J. Am. Chem. Soc.*, 107(1985), 8091
- 20) Yasuda, H., Yamamoto, H., Yokota, K., Miyake, S. and Nakamura, A. : *J. Am. Chem. Soc.*, 114(1992), 4908
- 21) Kuroki, M., Aida, T. and Inoue, S. : *J. Am. Chem. Soc.*, 109(1987), 4737
- 22) Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, B. W. and Rajanbabu, T. V. : *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983), 5706
- 23) Yasuda, H., Furo, M., Yamamoto, H., Nakamura, A., Miyake, S. and Kibino, N. : *Macromolecules*, 25(1992), 5115
- 24) 例えば，日本化学会編：前周期遷移金属の有機化学，(1993)，学会出版センター
- 25) Johnson, L. K., Killian, C. M. and Brookhart, M. : *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1995), 6414
- 26) Johnson, L. K., Mecking S. and Brookhart, M. : *J. Am. Chem. Soc.*, 118(1996), 267
- 27) Nakano, M. and Novak, B. M. : *Polym. Prep.*, 37-2(1996), 200
- 28) Deming, T. J. and Novak, B. M. : *Macromolecules*, 26(1993), 7089
- 29) Goodall, B. L., Barnes, D. A., Benedikt, G. M., McIntosh, L. H. and Rhodes, L. F. : *Proc. of the Am. Chem. Soc., Division of Polymeric Mater. : Sci. and Engineering*, 76(1997), 56
- 30) Mathew, J. P., Reinmuth, A., Melia, J., Swords, N. and Risse, W. : *Macromolecules*, 29(1996), 2755
- 31) Kaminsky, W., Bark, A. and Arndt, M. : *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 47(1991), 83
- 32) McLain, S. J., Feldman, J., McCord, E. F., Gardner, K. H., Teasley, M. F., Coughlin, E. B., Sweetman, K. J., Johnson, L. K. and Brookhart, M. : *Proc. of the Am. Chem. Soc., Division of Polymeric Mater.: Sci. and Engineering*, 76(1997), 20
- 33) 最近の総説として例えば，Drent, E. and Budzelaar, P. H. M. : *Chem. Rev.*, 96(1996), 663
- 34) Bronco, S., Consiglio, G., Hutter, R., Batistini, A. and Suter, U. W. : *Macromolecules*, 27(1994), 4436
- 35) Jiang, Z. and Sen, A. : *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1995), 4455
- 36) Brookhart, M., Wagner, M. I., Balavoine, G. G. A. and Haddou, H. A. : *J. Am. Chem. Soc.*, 116(1994), 3641
- 37) Nozaki, K., Sato, N. and Takaya, H. : *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1995), 9911

- 38) Jiang, Z., Boyer, M. T. and Sen, A. : J. Am. Chem. Soc., 117(1995), 7037
- 39) Safir, A. and Novak, B. M. : Macromolecules, 28(1995), 5396
- 40) Safir, A. and Novak, B. M. : Polym. Prep., 36-2(1995), 227
- 41) Mashima, K., Fujikawa, S. and Nakamura, A. : J. Am. Chem. Soc., 115(1993), 10990
- 42) Brookhart, M., Grant, B. and Volpe, Jr., A. F. : Organometallics, 11(1992), 3920

著 者 紹 介



中野 充 Mitsuru Nakano

生年：1964年。

所属：高分子合成研究室。

分野：新規高分子材料の開発。

学会等：高分子学会，the Am. Chem. Soc. 会員。