

高活性・高選択性ニッケル触媒による結晶性環状オレフィンポリマーの合成

合成・リサイクル研究室 中野 充

Synthesis of Novel Crystalline Cyclic Olefin Polymer Catalyzed by Highly Active Nickel Complexes

Mitsuru Nakano

環状オレフィンポリマーは、高分子鎖の運動が拘束されるため、従来のポリオレフィン材料に比べ、耐熱性や強度・弾性率に優れることが期待される。さらに、極性基を持たないことから、複屈折率が低いなど光学材料としての可能性も広がりがつつある。しかし環状オレフィン化合物は一般に、その分子の嵩高さのために重合活性が低く、有効な触媒系は限られていた。

我々は最近、環状オレフィンのひとつである1,3-シクロヘキサジエンに対し、非常に高い活性を示すニッケル触媒の合成に成功した (Fig. 1)^{1,2)}。例えば、ビスアリルニッケルブロミド (ANiBr; 1) / メチルアルミノキサ (MAO) からなる2成分触媒を用いると、室温下、トルエン中で、1,3-シクロヘキサジエンの重合は10分以内に完了し、収率~80%でポリマーが得られた。重合速度及び収率は溶媒に依存し、シクロヘキサノールや*o*-ジクロロベンゼン中では、1分以内に収率90~100%とさらに高い活性を示した。これに対し、従来のオレフィン重合に有効とされてきた Zr や Ti 錯体を触媒とした場合、100時間後でも重合収率はわずか10~30%であった。1,3-シクロヘキサジエンはアニオン重合触媒を用いても高収率でポリマーを与えるが、反応完了に40℃で数時間を要し、開発したニッケル触媒ほど高い活性は示さない³⁾。ANiBr / MAO触媒は、1) 重合生長種と同一のアリルニ

ッケル構造を有する、2) ルイス酸であるMAOの添加により、*in situ*でカチオン種が生成する、3) 嵩高い環状オレフィンが反応するのに十分な空間をもつ、4) 有機溶媒に対する溶解性が高い、ために従来にない高活性を示したと考えられる。

また興味深いことに、開発したニッケル

触媒は、重合反応時における「位置選択性」が非常に高いことも分かった。即ち、¹H, ¹³C, 及び2次元NMR解析の結果、本触媒で合成した1,3-シクロヘキサジエンの重合体には1,2-結合は全く存在せず、1,4-結合のみであることが判明した。その結果生成ポリマーは、従来のアニオン重合触媒では得られない高い結晶性を示した (Fig. 2)。1,3-シクロヘキサジエン単独重合体の融点は、約320℃と、成形体としてかなり高温であるが、1) ニッケル触媒の配位子構造を変える (Fig. 1; 錯体2-5)、2) 1,3-ブタジエンと共重合する、ことにより250~300℃の範囲で任意に制御できることも明らかとなった。

最近、新たな遷移金属触媒により、異なる立体構造を持つポリ(1,3-シクロヘキサジエン)の合成も可能となりつつある。今後さらに、触媒の精緻な分子設計を行うことで、環状オレフィンポリマーの物性の制御、機能の賦与について検討していく予定である。

なお本業務は、合成・リサイクル研究室 姚副研究員、田中研究員、有機分析研究室 福本技師に協力して頂いた。

参考文献

- 1) Nakano, M., Yao, Q. and Usuki, A.: Polym. Prep. Jpn., 48 (1999), 221
- 2) Nakano, M., Yao, Q. and Usuki, A.: Polym. Prep. Jpn., 48 (1999), 1686
- 3) Natori, I.: Macromolecules, 30 (1997), 3696

(1999年10月29日原稿受付)

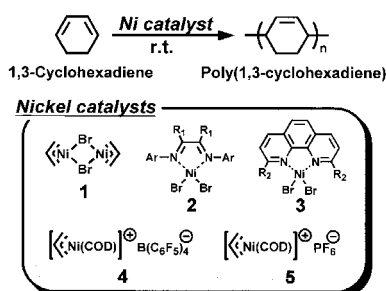


Fig. 1 Regiospecific polymerization of 1,3-cyclohexadiene using highly active nickel-based catalysts. Complexes 1-3 were activated by methylaluminoxane (MAO). (R_1 =H, Me, Acenaphthene; Ar=2,6-diisopropylphenyl; R_2 =H, Ph; COD=1,5-cyclooctadiene)

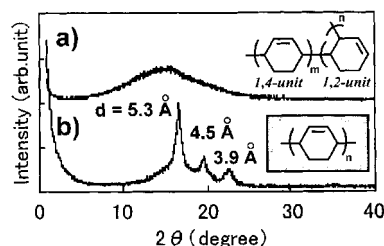


Fig. 2 X-ray diffraction spectra of poly(1,3-cyclohexadiene); synthesized a) by anionic polymerization, b) by nickel catalyzed polymerization. (1,4-unit dominant)