メタセシス重合

“Well-Defined” 錯体触媒によるメタセシス重合反応制御

最近、単離同定された遷移金属—カルベン錯体を単独触媒とする環状オレフィン類のメタセシス重合が大変注目されており、数多くの優れた論文が報告されている。本稿ではメタセシス重合に高い活性を示す種々の遷移金属カルベン錯体の特徴を錯体化学と触媒分子設計の立場から金属別に概観し、それぞれのメタセシス重合反応の特徴をまとめた。

宮下 晃

Akira Miyashita
埼玉大学工学部

1. はじめに

最近、“well-defined” 錯体触媒を用いた重合反応に関する論文が急増している。ここ2~3年最も注目されている関連分野の一つが、単離同定された遷移金属—カルベン錯体によるメタセシス重合とその反応制御に関する研究である。その表題には決って「“well-defined” 錯体触媒を用いる重合」とある。“well-defined” オレフィン—メタセシス触媒とは、「単一組成の単離された遷移金属錯体で、しかも X-線結晶解析や NMR などにより三次元結晶状態や溶液中での構造・挙動が明確にされているもの」が“well-defined” 遷移金属錯体と定義され、それら単独でメタセシス重合反応に高い活性と選択性を示す錯体触媒をいう。

一方、“classical” オレフィン—メタセシス混合触媒系¹⁾、例えば $WCl_6/SnMe_4$ など高活性ではあるが、使用できる官能基付きモノマーの種類に制限があったり、分子量コントロールが不十分であったり、また反応の再現性などに問題が残る。さらに、分子レベルでの詳しい作用機構や重合活性種の構造などに不明点が多く、したがって触媒の分子設計による正確な反応活性コントロールやポリマー構造の制御などに難点が多い。いかなるポリマー合成においても、その物性がポリマーのミクロ構造と密接な関連にある以上、それらの合成反応によるポリマー構造や分子量分布の制御が重要になる。本稿では“well-defined” 錯体触媒によるメタセシス重合をテーマに、最近2~3年間に発表された関連論文をまとめその高いポテンシャルティーを紹介する。ここでは、まずメタセシス重合に高い活性を示す6種類の遷移金属—カルベン錯体の特徴を触

媒分子設計の立場からまとめ、本特定テーマとの関連から有機合成からみた新しい高分子合成を目指した種々の環状モノマーのメタセシス重合および低重合反応例を紹介する。本テーマは、雑誌の最新号にも頻繁に掲載され続けており、今後ますます研究報告例が増えると予想される。なお、メタセシス重合については優れた総説・成書が多数あるので参照いただきたい²⁾。

2. 遷移金属—アルキリデン錯体の触媒分子設計と特徴

遷移金属—カルベン錯体は、それらの反応性から求核的カルベン（アルキリデン）、親電子的カルベンおよび両性カルベンの3つに分類される。本稿の主題であるメタセシス重合反応に活性を示すのは、アルキリデン（求核的カルベン）錯体であり、多くの場合リビング型で重合反応が進行する。有機合成化学の観点から高分子合成反応の制御を考察すると、メタセシス重合反応に有効な錯体触媒は、Ti, Ta, Mo, W, Re, および Ru の6種類の遷移金属元素に限られる。

特に、Ru を除く5つの金属のアルキリデン錯体が重要である。注意すべきは、有機遷移金属錯体化学からは各々メタセシス重合錯体触媒としての分子設計思想が異なる点である。以下にメタセシス重合に高い活性と選択性を付与させるための錯体設計と反応特徴を

宮下 晃 埼玉大学工学部応用化学科 (338 浦和市下大久保255) 助教授、工博
1975年東工大大学院博士課程修了。ミシガン州立大、カリフォルニア工科大研究員、分子研助手を経て1984年より現職。専門は有機遷移金属錯体化学、光機能性材料化学。＜趣味＞庭いじり、鉄道模型、テニス

Metathesis Polymerization—Controlled Metathesis Polymerization Catalyzed by “Well-Defined” Transition Metal Complexes

金属別にまとめた。

2-1. Mo, W, Re-アルキリデン錯体

錯体設計のポイントは以下のようにまとめられる。

- 高酸化状態の中心金属：嵩高いイミド系ジアニオン配位子やオキソ配位子を使う
- 活性種の2分子分解反応による失活防止策：立体障害のあるかさ高いアルコキシド配位子を使う
- アルキリデン基のかさ高さとその電子的効果のバランス：ネオペンチリデン基
- 活性種となる配位不飽和な4配位カチオン種の生成を促進：少量のルイス酸添加

W-アルキリデン錯体²⁾が最も活性が高く報告例が多い。一般に、Mo錯体¹⁾はW錯体²⁾に比べて重合活性は低い官能基を有する環状モノマーの開環メタセシス重合には高い活性と選択性を示し、しかもそのアルキリデン錯体はW錯体と違って、配位子の求電子性を変えてもその活性が保たれる。Re錯体⁴⁾は、基本的には上記の考え方で合成単離されるが、内部オレフィンや官能基を有するオレフィンのメタセシス反応にのみ有効である。しかし、これらの錯体は、すべて空気や湿気に不安定であり使用上注意を必要とするが、最近、これらのイミドジアニオン配位子をヒドロトリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ホウ素化物に換えたW-オキソ-アルキリデン錯体が単離され、しかもこれらは酸素、水や温度(140°Cでも安定)に対して安定であり、塩化アルミニウム存在下、空気中で高いメタセシス重合活性を示した⁵⁾。

M = Mo, **1** R = CH₂C(CH₃)₃, a
W, **2** CMe(CF₃)₂, b
CMe₂CF₃, c

Re(C-t-Bu)(CH-t-Bu)Cl₂
4

ArO = 2,6-diisopropylphenoxide
ArS = 2,4,6-trisopropylbenzenethiolate

図1 メタセシス重合に高活性な遷移金属アルキリデン錯体

図2 ノルボルネンのリビング開環メタセシス重合

2-2. Ta-アルキリデン錯体⁶⁾

上述の3つの金属に比べて活性は低い。しかし、Ta-アルキリデン錯体⁵⁾は、メタセシス重合反応などで、段階的に進行すると予想される各ステップの反応中間体モデルを安定に提供するため、最近の論文では、メタセシス重合機構解明を目的としてWおよびMo-アルキリデン錯体と同じ設計思想で錯体を合成し、種々の反応中間体モデルが報告されている。

2-3. Ti-アルキリデン錯体(高歪みチタナシクロブタン錯体)⁷⁾

Ti-アルキリデン錯体は熱的に極めて不安定であるためその単離例はほとんどない。したがって、そのアルキリデン種は有機アルミニウムなどのルイス酸により架橋したTebbe型錯体を形成する。しかし、これら単独ではメタセシス重合に不活性であるためTi-アルキリデン錯体の前駆体である安定な高歪みチタナシクロブタン錯体⁶⁾を合成する。これらはいずれも溶液中、50~70°Cで分解しTi-アルキリデン種を高収率で与え、しかもヘテロ元素のない環状オレフィン類の開環メタセシス型リビング重合に高い活性を示す。しかし、活性ではW-アルキリデン錯体²⁾に劣る。

3. ノルボルネンの開環メタセシス重合⁸⁾

これらの重合反応は、図1のいずれの錯体触媒を用いても段階的に進行し、鍵中間体となる錯体がNMRにより構造同定され、またそれらのいくつかは単離されX-線結晶解析されている。図2にTa-ネオペンチ

図3 Mo-ネオペンチリデン錯体によるノルボルナジエン類のリビング開環メタセシス重合

[Possible Mechanism]

リデン錯体 5 によるリビング開環メタセシス重合機構を示した⁶⁾。すなわち、1) 金属-カルベン錯体と環状オレフィンとの反応によるメタラシクロブタン錯体の生成、2) メタラシクロブタン錯体における分子内位置選択的 C-C 結合切断反応（メタセシス）による金属-カルベン錯体の再生…の繰り返しで説明される。この機構は W-ネオペンチリデン錯体 3 を用いても証明された^{8a)}。興味深いことに、各反応の律速段階は中心金属の種類、酸化状態、そして配位子の種類により決る。以下に各金属錯体の特徴をまとめた。

Ti: 高歪みチタナシクロブタン 6 b, c を開始剤とし 70°C で反応開始。生成するポリノルボルネンの重合度は低く分散度は 1.1 程度。反応の律速段階は不安定な Ti=C 錯体生成ステップ⁷⁾。

W: 高酸化状態の W-ネオペンチリデン錯体 2。生成するポリマーは、高分子量で 95% 以上の *cis*-ビニレン構造を有する。反応は高選択的で、リビング末端は W-アルキリデン錯体^{8b), 5)}。

Ta: Ta-ネオペンチリデン錯体 5 a, b。重合中間体であるタンタラシクロブタン錯体が熱的に安定であるため 65°C 以上の条件下で反応を行うが反応が遅い。重合反応の律速段階は前述のように、Ta に配位するアニオン配位子の種類による^{8c), 6a)}。

4. Mo, W-ネオペンチリデン錯体によるノルボルナジエン類のリビング開環メタセシス重合⁹⁾

最近、Mo-ネオペンチリデン錯体 1 a による 2,3-二置換ノルボルナジエン、例えば、ベンゾノルボルナ

図4 7-オキサノルボルネンおよびノルボルナジエン類の開環メタセシス重合と機構

ジエン、2,3-ジカルボメトキシノルボルナジエン、2,3-ビス(トリフルオロメチル)ノルボルナジエンなどのリビング開環メタセシス重合が報告された^{3b)}。重合は立体特異的に進行し、95%以上の *trans*-ビニレン単位を有する単分散のホモポリマーが生成する。W-ネオペンチリデン錯体 2 a は、Mo に比べてより高活性であったが立体選択性は低かった^{3b)}。メタセシス混合触媒系では生成ポリマーの分散度は大幅に増加し、GPC データも複雑になる。1 a により得られたポリビス(トリフルオロメチル)ノルボルナジエンは 98% 以上の *trans*-ビニレン単位で結ばれており、T_g 以上で極めて高い誘電率（対応するアタクチックポリノルボルナジエンの約 3 倍）を有していることから、ポリマーは *trans*-シンジオタクチック構造をもっていると考えられる。

重合反応機構は、図 4 に示したように W-ネオペンチリデン錯体 2 a を用いて詳しく検討された。すなわち、2 a の立体選択的な *exo*-face 接近と *trans*-タンダラシクロブタン錯体の生成（これは単離され X-線結晶構造解析されている）、そしてその分子内 C-C 結合切断反応による不安定な W-アルキリデン錯体の再生（NMR により同定）により説明される^{3b)}。

5. 7-オキサノルボルネン、および7-オキサノルボルナジエン誘導体のメタセシス重合¹⁰⁾

一般に、ヘテロ元素を含む官能基の結合した環状オレフィン類は、求酸素性 (Oxophilic) の高いアルキリ

図 5

デン錯体と容易に Wittig 型反応を起こし失活する。しかし、7-オキサノルボルネンおよびノルボルナジエン類は、Mo **1 a**, **c**^{10a)} および W-ネオペンチリデン錯体 **2 b**, **3**^{10b)} によりリビング開環メタセシス重合を起こし、単分散型ポリオキサノルボルネンを与える。これらのポリマーは、イオン透過性担体として高い潜在力をもっている。これらのモノマーは7位に孤立電子対を有する酸素原子があるため Mo および W-アルキリデン錯体は、それらとの弱い相互作用をしながらモノマーの無置換 C=C 結合側の exo-面から接近し安定なメタラシクロブタン錯体を生成する。このステップは7位に酸素原子があるために加速されるが、反応の立体選択性は低下する。

これは、重合成長末端の金属-アルキリデン種にエネルギー差の少ない回転異性体が存在するためである。

6. 環状共役ポリエンモノマーの開環メタセシス重合によるポリアセチレン類の合成¹¹⁾

最近、チタナシクロブタン錯体 **6 a**^{11a)} や W-ネオペンチリデン錯体 **2, 3**^{11b,c)} を触媒とした環状共役ポリエンモノマーの開環メタセシス重合による新しいタイプのポリアセチレン合成が大変注目されている。特徴をまとめると、

- 1) 反応はリビング型で進行し、成長末端が求核性のある M-アルキリデン基である。
- 2) アルデヒド類の添加により重合停止が容易であり、重合度や共役二重結合鎖長を制御できる。その結果、合成困難であった 10~20 の二重結合鎖の無置換ポリエンを立体選択的に合成できる^{11d)}。これらは天然物の合成、例えばイソプレノイド-ポリエン、太陽電池および三次の非線形光学材料への応用などが期待されている。
- 3) 官能基を有する環状共役ポリエンモノマーの開環メタセシス重合に有効^{11c)}である。

文 献

- 1) 例えば, a) K.J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press (1983) b) R.H. Grubbs: *Comprehensive Organometallic Chemistry, Olefin Metathesis*, Pergamon Press (1982) 8, p. 499 c) 増田俊夫: メタセシス重合, 高分子, **36**, 378 (1987) など
- 2) a) R.T. DePue, R.R. Schrock, J. Feldman, K. Yap, D.C. Yang: *Organometallics*, **9**, 2262 (1990) b) E.J. Ginsburg, C.B. Gorman, S.R. Marder, R.H. Grubbs: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7621 (1989) b) K. Knoll, R. R. Schrock: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7989 (1989) c) L.K. Johnson, S.C. Vergil, R.H. Grubbs: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5384 (1990) d) M.T. Youinou, J. Kress, J. Fischer, A. Aguero, J.A. Osborn: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1488 (1988)
- 3) a) G.C. Bazan, E. Khosravi, R.R. Schrock, W.J. Feast: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8378 (1990)
- 4) R. Toreki, R.R. Schrock: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2448 (1990)
- 5) L.L. Blösch, K. Abboud, J.M. Boncella: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7066 (1991)
- 6) K.C. Wallace, A.H. Liu, J.C. Dewan, R.R. Schrock: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4964 (1988)
- 7) L.R. Gilliom, R.H. Grubbs: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733 (1986)
- 8) a) J. Kress, J.A. Osborn, R.M.E. Greene, K.J. Ivin, J. J. Rooney: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 899 (1987) b) R.R. Schrock, J. Feldman, L.F. Cannizzo, R.H. Grubbs: *Macromolecules*, **20**, 1172 (1987) c) K.C. Wallace, R.R. Schrock: *Macromolecules*, **20**, 448 (1987)
- 9) a) G. Bazan, E. Khosravi, R.R. Schrock: *Polymer Commun.*, **30**, 258 (1989)
- 10) a) G.C. Bazan, J.H. Oskam, H.-N. Cho, L.Y. Park, R.R. Schrock: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6899 (1991) b) M. Novak, R.H. Grubbs: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 960 (1988)
- 11) a) T.M. Swanger, R.H. Grubbs: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 894 (1987) b) R. Schlund, R.R. Schrock, W.E. Crowe: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8004 (1989) c) K. Knoll, R.R. Schrock: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7989 (1989) d) E.J. Ginsberg, C.B. Gorman, R.H. Grubbs: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7621 (1989)