〔原 著 論 文〕

メチルアルミノキサンへの助触媒能に対するフェノール・シラノール類の添加効果

田中 亮^{*1}・山下 高幸^{*1}・渡子 直紀^{*1}中山 祐正^{*1}・塩野 毅^{*1}

(受付 2018 年 5 月 28 日・審査終了 2018 年 6 月 8 日)

(早期公開 2018 年 7 月 30 日・DOI:10.1295/koron.2018-0024)

要 旨 メチルアルミノキサン類に特定のフェノール類を加えると、オレフィン重合における助触媒能が大幅に向上することはよく知られている。一方、アルミノキサン類には重合を阻害するトリアルキルアルミニウムが含まれているため、活性向上の主要因がアルキルアルミニウムの変性とアルミノキサン骨格自体の変性のどちらにあるかを詳しく検証した例はなかった。今回筆者らは、トリアルキルアルミニウムの含有量をできるだけ低減した乾燥修飾メチルアルミノキサン (dMMAO) をさまざまなフェノール・シラノールで変性させた助触媒を調製し、リビング重合触媒であるフルオレニルアミドチタン錯体と組合せてプロピレン重合に応用した。その結果、酸性度の高いヒドロキシ基でアルミノキサンを修飾すると助触媒能が向上することを明らかにした。また、シラノール修飾 MMAO はシリカ担持 MMAO と同様の挙動を示すこともわかった。

1 緒 言

アルミノキサンは、オレフィン重合において中性遷移金属錯体から配位不飽和なカチオン性活性種を発生させるために広く用いられている助触媒の一つである^{1)~3)}。通常、アルミノキサンはトリアルキルアルミニウムを部分的に加水分解するか、カルボン酸やアルコールと反応させることによって合成されており、 $-(R-Al-O)-$ 繰返し構造を有するオリゴマーである。最も頻繁に用いられるのは、トリメチルアルミニウムから得られるメチルアルミノキサン (MAO) であるが、部分的にイソブチル基などの炭素数が大きいアルキル基を導入し、炭化水素系溶媒への溶解度を向上させた修飾メチルアルミノキサン (MMAO) も用いられている。MAO や MMAO に対して特定のフェノールを添加すると、助触媒能が大幅に向上することが知られている。たとえば、ビスフェノキシチタン錯体を MMAO と組合せて用いた 1-ブテンの重合においては、ペンタフルオロフェノールと水を MMAO に

添加することで *iso*-特異性と活性が向上することが報告されている^{4),5)}。固体 MAO をペンタフルオロフェノールで変性した場合にも、助触媒能が向上することが知られている⁶⁾。また、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) や 2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール (TBP) のようなかさ高いフェノールは、MAO や MMAO に含まれるアルキルアルミニウムを変性することで重合活性を大幅に向上させることが知られている^{7)~9)}。変性されたアルキルアルミニウムは、変性前のトリアルキルアルミニウムに比べ連鎖移動能が著しく低下するため、このようなフェノール変性アルミノキサンをリビング重合系や超高分子量ポリマーの合成に応用した例も報告されている^{10)~15)}。

フェノールによる MAO 修飾によって助触媒能が変化する要因として、MAO 中に残存するトリアルキルアルミニウムの変性とアルミノキサン骨格自体の変性の二通りが考えられる。最近、メタロセン触媒を用いた重合におけるフェノール変性種も含めたトリアルキルアルミニウムの効果について、反応速度解析や計算化学、NMR や MS スペクトル測定を用いた研究が盛んに行われている^{16)~18)}、アルミノキサン骨格の変性について独立に

^{*1} 広島大学大学院工学研究科応用化学専攻 (☎ 739-8527 広島市鏡山 1-4-1)

Figure 1. Structures of titanium catalyst **1**, MMAO and its modifier **2**, **3**.

検証した例はほとんどない。これは、MAO から残存するトリアルキルアルミニウムを完全に取り除くことが難しいこと、TBP のようなかさ高いフェノールはアルミノキサンと反応しにくく、十分な量を加えても全体の一部が修飾されるに留まることなどが理由である。そこで筆者らは、溶解性を保ったままトリアルキルアルミニウムの量をより低減させた乾燥修飾アルミノキサン(dMMAO)と、立体障害の少ないペンタフルオロフェノールやフェノール、シラノール **2**, **3** を反応させた助触媒を調製し、リビング重合触媒 **1** と組合せプロピレン重合を行い、その重合挙動について調査した (Figure 1)。dMMAO を用いることで、フリーのトリアルキルアルミニウムの影響を最小限に抑え、種々のヒドロキシ基を有する化合物がアルミノキサン骨格を変性し、活性を向上しうる可能性を詳細に検討することができる。また、シリカに担持された MMAO とシラノール変性した MMAO の助触媒能を比較することで、不均一系触媒においても変性剤の構造の影響が反映されるかどうか検証した。

2 実験

2.1 試薬

プロピレンは住友精化 (株) より購入し、脱水カラム DC-A4 および脱酸素カラム GC-RX (ともに日化精工 (株) 製) で精製した後に使用した。トルエンは関東化学 (株) から購入したものをナトリウムベンゾフェノン存在下で蒸留し、活性化したモレキュラーシーブ 4A 上で 1 日以上脱水したものをを用いた。チタン錯体 **1** は文献に従って合成した¹⁹⁾。修飾メチルアルミノキサン (MMAO) は東ソー・ファインケム (株) から提供されたもの (6.5 wt%, 2.1 mol/L トルエン溶液) を文献に従いシリカ処理し、ア

ルキアルアルミニウムの含有量を低減したもの (以下、dMMAO) をを用いた²⁰⁾。¹H NMR スペクトルから求めた dMMAO 中のトリアルキルアルミニウム含有率は 1.9 mol% であった。シリカは富士シリシア化学 (株) 製 Cariat P-10 (表面積比: 273 m²/g, 平均粒径: 40.8 μm) を 150°C で一晚乾燥させたものをを用いた。フェノール、シラノール類は 0.30 mol/L のトルエン溶液として用いた。

2.2 プロピレン重合

代表的な実験例として錯体 **1** をペンタフルオロフェノール変性 dMMAO で活性化した触媒系を用いた場合 (Table 2, Run 2) を挙げる。窒素置換した 100 mL 二口フラスコにトルエン (26 mL) および dMMAO のトルエン溶液 (1.8 mL, 4.0 mmol) を仕込み、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶液 (1.3 mL, 0.40 mmol) を加えて室温で 30 分間かくはんした。減圧下で溶液内の窒素を追い出した後、溶液にプロピレンを 0°C で流通させ、飽和させた。重合は錯体 **1** のトルエン溶液 (7.4 mg, 20 μmol, 1.0 mL) を加えることで開始し、半回分式で行った。この間、1 分ごとにプロピレンの流量をフローメーターで計測し、記録した。0°C で 10 分間重合を行った後、反応溶液を塩酸酸性メタノール (200 mL に対し濃塩酸 4 mL) に注いで反応を停止させた。沈殿した生成ポリマーをろ過によって回収し、60°C 減圧下で 4 時間以上乾燥することで、ポリプロピレン 1.87 g を得た。

2.3 ポリプロピレンの各種分析

得られたポリプロピレンの数平均分子量 (M_n) および多分散度 (M_w/M_n) は、RI 検出器、光散乱計および粘度計を備えたサイズ排除クロマトグラフィー装置 (Malvern 社製 HT350GPC) を用いて決定した。移動相として *o*-ジクロロベンゼンを用い、サンプル濃度を 2~4 mg/mL とし、150°C、流速 1.0 mL/min で測定した。

ポリマーの ¹³C NMR スペクトル (125 MHz) は 1,1,2,2-テトラクロロエタン-*d*₂ を溶媒として用い、測定温度 130°C、取り込み時間 4 秒で 5000 回以上積算して測定した。キャリブレーションは溶媒ピーク (73.8 ppm) によって行った。

2.4 DOSY NMR 測定

変性 MMAO の DOSY NMR 測定は、重ベンゼン中 Bipolar Pulse Pair Stimulated Echo (BPPStE) シーケンスを用いて 25°C で行った。パルス幅 (δ) を 2 ms, パルス間隔 (Δ) を 50 ms とし、磁場勾配パルス (G) 0.02~0.60 T/m の間で 15 点測定したスペクトルについて、-0.20 ppm におけるシグナル強度比 (I/I_0) をプロットし、式 (1) により拡散係数 (D_i) を算出した。このとき、 γ はプロトンの磁気回転比 ($267.52 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$) を表す。

$$\ln(I/I_0) = -(\gamma\delta)^2(\Delta - \delta/3)D_iG^2 \quad (1)$$

3 結果と考察

3.1 フェノール・シラノール変性 dMMAO のキャラクタリゼーション

まず、dMMAOを種々のフェノール・シラノールで変性させて得られた化合物の ^1H NMRスペクトルを測定した (Figure 2). フェノールやモノシラノール **2** を加えた場合にはヒドロキシ基のシグナルが消失し、芳香環やトリメチルシリル基由来のシグナルがブロードになったため、ほぼすべてのフェノールやシラノールがMMAOと反応したと考えられる。一方、ジシラノール **3** を加えた場合は、4.7 ppm 付近にヒドロキシ基のシグナルが一部残存しており、MMAOと反応しないヒドロキシ基が存在することがわかった。

不均一系シングルサイト重合触媒によく用いられるシリカ担持MMAOは、一種のシラノール変性MMAOとして考えることができる。シリカ表面のヒドロキシ基は、焼成温度によって構造の分布に違いがあることがわかっている²¹⁾。たとえば、600°Cで焼成したシリカの表面ヒドロキシ基はほとんどが孤立して存在しているのに対し、200°Cで焼成したシリカではヒドロキシ基どうしが水素結合し、IRスペクトルにおいては低波数側にブロードなピークが観測される。これら二種類のシリカに対してMMAOを担持させると、シリカのヒドロキシ基のピークの残存率は焼成温度が高いほど低くなることがわかっている²²⁾。これらの結果は、Si-OH基を有する化合物とMMAOの反応において、別のヒドロキシ基の近傍に位置するヒドロキシ基が反応せずに残ることを表している。dMMAOをビスシラノール **3** で変性させた際に

Figure 2. ^1H NMR spectra of dMMAO treated with (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, (b) monosilanol **2**, (c) disilanol **3** ($\text{Al}/\text{-OH} = 10$, 500 MHz, in C_6D_6 , 296 K).

観測された未反応のヒドロキシ基は、MMAOを200°Cで焼成したシリカに担持した場合に観測される残存ヒドロキシ基と同じく、互いに近接するヒドロキシ基の一方が反応せずに残ったものであると言える。

次に、dMMAOのアルミニウム量に対して10 mol%のフェノール・シラノール類を加えることで得た変性MMAOのDOSY NMRスペクトルを測定し、重ベンゼン中での変性MMAOの流体力学半径を求めた (Figure 3, Table 1). モノシラノールやフェノールで変性させたMMAOの拡散係数は元のdMMAOとほとんど変わらなかったが、ペンタフルオロフェノールを添加した場合には拡散係数が減少し、流体力学半径が大幅に増大したことがわかった。

トリメチルアルミニウムを含むMAOに対してBHTのようなかさ高いフェノールを添加した場合、添加したフェノールの合計体積を大きく上回る流体力学体積の増加が観測されている¹⁶⁾。これはMAOに配位しているトリメチルアルミニウムが取り除かれるとともにMAO表面のアルミニウムがフェノールで修飾されたことで、MAOの会合状態が変化し、流体力学体積の増加に繋がったと考えられているが、今回の場合もdMMAO中にわずかに残ったトリアルキルアルミニウムが取り除かれた効果とMMAO自体の修飾効果の両方によって流体力学体積が大幅に増大したと考えられる。

Figure 3. (Color online) Plots of peak intensity ratio at -0.2 ppm (I/I_0) vs. gradient strength (G) for modified dMMAOs taken by DOSY experiment (in C_6D_6 , 296 K).

Table 1. Effect of phenol/silanol modification on hydrodynamic volume of dMMAO measured by DOSY NMR

Additive	$D_t^{\text{a})}$ ($\times 10^{-10}$)	$r_H^{\text{b})}$ (Å)	$V_H^{\text{c})}$ (Å ³)
none	2.6	13	9200
$\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	2.1	16	17000
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	2.5	14	11000
2	2.6	13	9200
BHT	2.3	15	14000

^{a)} Diffusion coefficient in m^2/s . ^{b)} Hydrodynamic radii calculated by Stokes-Einstein equation using viscosity and radius of benzene- d_6 at 25°C (0.636 mPa·s and 2.70 Å, respectively). ^{c)} Hydrodynamic volume calculated from r_H .

3.2 フェノール・シラノール変性 dMMAO を助触媒として用いたプロピレン重合

調製した四種類のフェノール・シラノール変性 dMMAO とフルオレニルアミドチタン錯体 **1** を組合せてプロピレン重合を行った (Table 2). それぞれの助触媒を用いた際のプロピレンの消費速度を重合時間に対してプロットしたグラフを Figure 4 に示す. 比較として, 変性していない dMMAO を用いた場合の消費曲線も示している. ビスシラノールを用いた場合以外では, プロピレンの消費速度は時間に関係なく一定であり, 触媒が失活することなく重合が進行していることがわかった (run 1-4). 一方, ビスシラノールを用いた場合は重合途中で触媒が失活していることがわかった (run 5). これは, MMAO の修飾において未反応であったシラノールが, MMAO より分子サイズの小さい錯体触媒と反応し, 重合反応を停止させたためであると考えられる.

錯体 **1** を用いたプロピレン重合では, dMMAO を用いると連鎖移動反応がほとんど起きないことが知られている. したがって, 得られたポリマーの分子量 (数平均重合度) と重合時間からポリマー鎖の成長速度 (ターンオーバー頻度, TOF) を算出することができる. 変性 dMMAO を用いた重合における TOF を比較すると, 添加したフェノールやシラノールヒドロキシ基の pK_a が小さいほど TOF が増大する傾向がみられ, pK_a が 10 程度

のフェノールを用いた場合は TOF が低下することがわかった.

^{13}C NMR を用いて得られたポリプロピレンの立体規則性も調査した. TOF の傾向とは逆に, ヒドロキシ基の pK_a が小さいほどラセモ三連子 (*rr*) の割合が低下し, フェノールを加えた場合のみ上昇した.

Marks らは, C_s 対称ジルコノセン錯体とさまざまなペルフルオロ 13 族化合物を組合せたプロピレン重合において, カチオン性活性種を単離して構造と重合活性・立体特異性の相関を調べた結果, 金属と対アニオンの距離が遠ければ遠いほど活性が上昇し, 立体特異性が低下する傾向があることを報告している²³⁾. フェノール変性 MMAO を用いた重合の場合, MMAO の流体力学体積が増加するに従って重合活性も上昇するため, 以前報告された系と同様, チタンカチオンとアルミニウムアニオンとの立体効果が活性に影響を与えていると言える. また, pK_a の小さいヒドロキシ基, すなわち電子求引性置換基を有するヒドロキシ基でアルミノキサンを修飾することによってチタンカチオンとアルミニウムアニオンとの相互作用が弱まり, 活性の上昇と立体特異性の低下が起こったと考えることもできる (Figure 5).

シリカ担持 MMAO の助触媒能は, 構造が類似しているモノシラノールおよびビスシラノールで変性させた dMMAO を用いたときの重合挙動によく似ていた (run 6, 7, Figure 6). すなわち, dMMAO を用いた場合と比較すると, 焼成シリカに担持した MMAO を用いた場合

Figure 4. Propylene consumption rate when activated by modified MMAO (cf. Table 2).

Figure 5. Possible mechanisms for propagation rate enhancement by the modification of MMAO.

Table 2. Effect of phenol/silanol modification on propylene polymerization using **1**-dMMAO system^{a)}

Run	Additive (Al/-OH)	Ti (μmol)	Al/Ti	Time (min)	Activity ^{b)}	M_n^c (10 ⁴)	M_w/M_n^c	TOF ^{d)} (min ⁻¹)	<i>rr</i> / <i>mr</i> / <i>mm</i> ^{e)} (%)
1	none	20	200	10	300	14	1.3	330	58/32/10
2	C ₆ F ₅ OH (0.025)	20	200	10	560	40	1.2	950	57/35/8
3	C ₆ H ₅ OH (0.025)	20	200	10	50	7	1.2	170	67/27/6
4	2 (0.25)	10	170	20	100	14	1.4	170	62/29/9
5	3 (0.25)	10	170	15	70	32	1.7	500	57/33/11
6	SiO ₂ (0.25) ^{f)}	10	170	30	260	24	1.4	190	62/31/7
7	SiO ₂ (0.25) ^{g)}	10	170	15	100	36	1.9	570	56/33/11

^{a)} Conditions: [Propylene] = 1 atm, Solvent = toluene (30 mL), Temp. = 0°C. ^{b)} in kg·mmolTi⁻¹h⁻¹. ^{c)} Determined by GPC with RI-viscometer-light scattering triple detectors. ^{d)} Turnover frequency of the catalyst calculated by the following equation: TOF (min⁻¹) = M_n of the obtained polymer/time/42. ^{e)} Determined by ^{13}C NMR. ^{f)} Calcined at 700°C for 4 h. ^{g)} Dried overnight at 150°C.

Figure 6. Propylene consumption rate when activated by SiO₂-supported MMAO (cf. Table 2).

はポリマーの立体規則性が上昇し、未焼成のシリカに担持したMMAOを用いるとTOFは増大するが重合途中での触媒の失活が起こり、ポリマーの立体規則性も低下した。これらの結果から、チタンカチオンとアルミニウムアニオンの相互作用の強さで説明しうる一連のプロピレン重合挙動の変化が均一系だけでなくシリカ担持MMAOを用いた不均一系でもみられることがわかった。

4 結 論

本研究では、メチルアルミノキサンに対する置換基の導入効果について明らかにするため、トリアルキルアルミニウムの含有率を低減したdMMAOとさまざまなフェノール・シラノールを反応させた修飾MMAOを調製し、その助触媒能について比較した。DOSY NMRスペクトル測定からは、フェノール・シラノールとアルミノキサンとの反応によってMMAOの流体力学半径が増大することがわかった。これらの助触媒とフルオレニルアミドチタン錯体とを組合せて用いたプロピレン重合においては、ペンタフルオロフェノールのような酸性度の高いフェノールを用いると活性が向上する傾向がみられた。逆に、得られたポリプロピレンの立体規則性は酸性度の小さいフェノール・シラノールを用いた場合に高くなった。このような傾向は均一系だけにとどまらず、シリカ担持系を用いた場合も同様であった。

謝 辞 本研究を行うにあたって、修飾メチルアルミノキサン(MMAO)をご提供頂いた東ソー・ファインケム(株)、シリカをご提供頂いた富士シリシア化学(株)に深く感謝致します。

文 献

- 1) E. Y.-X. Chen and T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **100**, 1391 (2000).
- 2) M. Bochmann, *Organometallics*, **29**, 4711 (2010).
- 3) H. S. Zijlstra and S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 19 (2015).
- 4) M. Fujita, Y. Seki, and T. Miyatake, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1107 (2004).
- 5) M. Fujita, Y. Seki, and T. Miyatake, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 884 (2004).
- 6) A. F. R. Kilpatrick, N. H. Rees, S. Sripathongnak, J.-C. Buffet, and D. O'Hare, *Organometallics*, **37**, 156 (2018).
- 7) V. Busico, R. Cipullo, F. Cutillo, N. Friederichs, S. Ronca, and B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12402 (2003).
- 8) R. A. Stapleton, B. R. Galan, S. Collins, R. S. Simons, J. C. Garrison, and W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9246 (2003).
- 9) R. Cipullo, V. Busico, N. Fraldi, R. Pellecchia, and G. Talarico, *Macromolecules*, **42**, 3869 (2009).
- 10) R. Tanaka, Y. Nakayama, and T. Shiono, *Polym. Chem.*, **4**, 3974 (2013).
- 11) D. Romano, E. A. Andablo-Reyes, S. Ronca, and S. Rastogi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 1630 (2013).
- 12) R. Tanaka, T. Suenaga, Z. Cai, Y. Nakayama, and T. Shiono, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 267 (2014).
- 13) D. Romano, E. A. Andablo-Reyes, S. Ronca, and S. Rastogi, *Polymer*, **74**, 76 (2015).
- 14) R. Tanaka, T. Ikeda, Y. Nakayama, and T. Shiono, *Polymer*, **56**, 218 (2015).
- 15) R. Tanaka, I. Kamei, Z. Cai, Y. Nakayama, and T. Shiono, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **53**, 685 (2015).
- 16) L. Rocchigiani, V. Busico, A. Pastore, and A. Macchioni, *Dalton Trans.*, **42**, 9104 (2013).
- 17) C. Ehm, R. Cipullo, P. H. M. Budzelaar, and V. Busico, *Dalton Trans.*, **45**, 6847 (2016).
- 18) H. S. Zijlstra, M. Linnolahti, S. Collins, and J. S. McIndoe, *Organometallics*, **36**, 1803 (2017).
- 19) K. Nishii, H. Hagihara, T. Ikeda, M. Akita, and T. Shiono, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 193 (2006).
- 20) R. Tanaka, T. Kawahara, Y. Shinto, Y. Nakayama, and T. Shiono, *Macromolecules*, **50**, 5989 (2017).
- 21) X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, and H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6525 (1997).
- 22) M. A. Bashir, T. Vancompernelle, R. M. Gauvin, L. Delevoye, N. Merle, V. Monteil, M. Taoufik, T. F. L. McKenna, and C. Boisson, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 2962 (2016).
- 23) M.-C. Chen, J. A. S. Roberts, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4605 (2004).

[Original Papers]

Effect of Added Phenols and Silanol on the Cocatalyst Activity of Methylaluminoxane

Ryo TANAKA^{*1}, Takayuki YAMASHITA^{*1}, Naoki TONOKO^{*1}, Yuushou NAKAYAMA^{*1}, and Takeshi SHIONO^{*1}

^{*1}*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University (1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima 739-8527, Japan)*

The effects of phenols and silanols as a modifier of trialkylaluminum-depleted modified methylaluminoxane (dMMAO) were investigated in the living propylene polymerization using fluorenylamido-ligated titanium complex–dMMAO catalyst system. The addition of phenols with electron withdrawing groups increased the turnover frequency (TOF) of the catalyst, while the addition of non-substituted phenol and monosilanol had a negative effect on the TOF. These results indicate that the Lewis acidity of aluminoxane was enhanced by the modification with electron deficient phenoxides. The decrease of the stereoregularity of the obtained polypropylene accompanied by the increase of TOF supported this interpretation. These findings could be extended to explain the cocatalytic behavior of MMAO supported onto silica.

KEY WORDS Coordination Polymerization / Olefin Polymerization / Methylaluminoxane / Cocatalyst / Polymerization Kinetics /

(Received May 28, 2018; Accepted June 8, 2018; Advance Publication July 30, 2018)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **75**, 551–556 (2018)]

©2018, The Society of Polymer Science, Japan