後周期遷移金属錯体触媒による オレフィン重合： 最近の研究動向

野村 琴広*

Late Transition Metal Complex Catalysts for Olefin Polymerization

Kotohiro Nomura*

This review summarizes the recent developments in the field of olefin polymerization, especially focuses on the topic by nickel, palladium, iron, cobalt, and ruthenium complex catalysts including the brief summary of this research background. A lot of studies have been explored concerning olefin polymerization by nickel and palladium complex catalysts especially after the discovery of α -diimine coordinated nickel and palladium catalysts reported by Brookhart et al., and these results introduce new possibilities for making new type of olefin-based copolymers by these catalysts. In particular, recent discovery concerning ethylene polymerization by iron and cobalt complexes containing 2,6-bis(imino)pyridine ligand attracted particular attention due to the exceptionally high catalytic activity, and the contents concerning this topic have also been summarized briefly. We also wish to introduce our recent results concerning olefin polymerization by ruthenium and iron complexes-cocatalyst systems.

Key words: olefin polymerization, ethylene, propylene, methyl acrylate, nickel, palladium, iron, ruthenium, cobalt, homogeneous catalysts

はじめに

近年、従来のメタロセン型の錯体触媒では合成が困難な新しいオレフィン系高分子材料の創製を主目的として、エチレンなどのオレフィン重合に高い触媒活性を示す、通称ポストメタロセン型の遷移金属錯体触媒に関する研究が活発である^{1,2)}。ここでは、その中でも特にニッケルやパラジウム、コバルト、鉄、およびルテニウム錯体触媒によるオレフィン重合に関する報告例について、筆者らの最近の結果も含めて紹介することにする。なお、オレフィンと一酸化炭素との共重合などについては割愛するので、他の総説を参照されたい。

Fig. 1 Typical nickel catalyst for olefin polymerization (W. Keim et al., 1978-⁵⁾).

* 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

* Nara Institute of Science and Technology (NAIST), Graduate School of Materials Science

1. 均一系ニッケルおよびパラジウム錯体触媒による オレフィン重合

ニッケル錯体触媒によるオレフィンのオリゴメリゼーションや重合反応は、Wilkeらの先駆的な研究例に代表されるように³⁾、優れた活性および選択性を示すことが知られている。オレフィン重合に関する研究については、Aachen工科大のKeimらが、SHOP(Shell Higher Olefin Process)⁴⁾の触媒である1を使用すると、トルエン溶媒中では高い触媒活性でエチレンオリゴマーを、一方でヘキサン溶媒中では直鎖状の高分子量ポリエチレンを与えると報告している^{5a)}。Keimらは図1に示す各種キレート配位ニッケル錯体触媒を用いて、エチレンとの反応を検討し、錯体2を用いると、枝分れ(分岐)のあるポリエチレンが生成することを報告した^{5b)}。この結果に関連し、Max-Planck研究所のFinkらは、2による α -オレフィンの重合では、Ziegler-Natta触媒で得られる1,2-挿入生成物ではなく、2, ω -挿入に起因する分岐によるポリマーが得られる(例えば1-ペンテンの重合では、厳密なエチレンとプロピレンとの交互共重合体と同一の構造を有するポリマーを与える)ことを見だし、この反応がスキーム1に示す機構により進行すると解析した⁶⁾。BayerのStarzewskiらも、phosphorane配位子を有するニッケル錯体触媒[Ni(COD)₂+Ph₃PCHC(O)Ph+]

<Insertion by $C_w \rightarrow C^2$ coupling with 2>

<1,2-Insertion>

<2,1-Insertion>

Scheme 1 Insertion mode of α -olefins.

$\text{Me}_3\text{PCH}_2]$ が、比較的高いエチレン重合活性を示すと報告している⁷⁾。

一方でDuPont社のIttelらは、上記1のphosphorane配位子を有するニッケル錯体に注目し、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ や $\text{Rh}(\text{acac})(\text{ethylene})_2$ ($\text{COD}=1,5\text{-cyclooctadiene}$, $\text{acac}=\text{acetylacetonato}$)を添加する(錯体1より $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 等を用いてホスフィンを解離させると、またホスフィンの代わりにピリジン配位子とすると、エチレン重合に高い触媒活性を発現することを見いだした(表1)^{8a,b)}。これは、上記オリゴメリゼーション反応において、使用するホスフィンが生成物の分子量を調節する上で重要な役割を果たしていた点に注目した結果と思われる^{3c,4a,c,d)}。また、この錯体を用いるとエチレンと極性モノマー(spacer polar

monomers)や一酸化炭素との共重合が進行することを報告している^{8b,c)}。Kurtevらは、さらに架橋した二核錯体とすると、エチレン重合における触媒活性が向上することを報告している⁹⁾。

上記の研究に関連して、P-OおよびP-Nキレート配位子を有する各種ニッケルおよびパラジウム錯体を合成し、エチレンの重合・オリゴメリゼーションにおける触媒活性や生成物への配位子効果を検討した報告例が多い。筆者は特にオリゴメリゼーションに絞って、この研究の詳細についてまとめる機会を最近得たので¹⁰⁾、ここではすべての文献を紹介することを割愛したい。

Table 1 Ethylene polymerization by nickel catalyst containing P-O chelate ligand^{8a)}.

Complexes ^a			Additives	Temp. / °C	Activity ^b	M_w $\times 10^{-4}$	M_w/M_n
R ¹	R ²	L					
Ph	OMe	PEt ₃	None	60	0	---	---
Ph	OMe	PEt ₃	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{ethylene})_2$	80	41.1	---	---
SO ₃ Na	Ph	PPh ₃	None	60	0	---	---
SO ₃ Na	Ph	PPh ₃	$\text{Ni}(\text{COD})_2$	28	1520	13.3	10.2
SO ₃ Na	Ph	PPh ₃	$\text{Ni}(\text{COD})_2$	65	1360	5.78	11.1
H	Ph	pyridine	None	90	15.2	---	---
SO ₃ Na	Ph	pyridine	None	25	340	14.5	17
SO ₃ Na	Ph	pyridine	None	62	610	5.80	17
SO ₃ Na	Ph	pyridine	None	80	387	2.70	14

Reaction conditions: in toluene at 4.1 bar (4.1 atm) using 500 mL scale pressure bottle.

^a Catalyst Precursor: $\text{Ni}(\text{COD})_2 + [\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}^1\text{C}(\text{O})\text{R}^2] + \text{L}$;

^b Activity = Kg-PE/mol-Ni-h-bar.

1.1 Diimine 配位子を有する Ni および Pd 錯体を触媒とするオレフィン重合反応

North Carolina 大学の Brookhart らは、かさ高いアリール基を窒素上に有する α -diimine 配位子 (略式 $[\text{Ar}_2\text{DABR}_2]$, $\text{R}=\text{H}$, Me or $\text{R}_2=\text{An}$ など) からなるニッケルやパラジウム錯体 (図 2, 4-12) がオレフィン重合に優れた触媒活性を示すことを見いだした¹¹⁾。この触媒系を用いると、エステル基などを含む極性モノマーとの共重合も可能で、得られるポリマーも興味深いことや、さらに共同研究相手である DuPont 社が 500 ページにも及ぶ膨大な特許を出願した^{11d)} ことでも注目を集めた¹²⁾。なお特許に記載された内容については、筆者らは総説¹³⁾に詳述したので、ここでは以下にその概要を紹介する。

a) エチレン重合

すでに広く知られているように、上記のニッケルやパラジウム錯体はエチレン重合に優れた触媒活性を示す。以下にその特徴および得られるポリマーの構造、反応機構に関する考察を紹介する。

ニッケル錯体, $(\text{Ar}_2\text{DABR}_2)\text{NiBr}_2$ (4-6) は MAO (methylaluminoxane) 助触媒の存在下、エチレン重合に高い触媒活性を示した [ex. $3.4\text{--}64.4 \times 10^3 \text{ kg-PE/mol-Ni} \cdot \text{h}$ (TON 値より計算), 表 2]。触媒活性は使用する配位子に大きく依存し、N 上の置換基として芳香族基、特に芳香環の *ortho*-位にアルキル基を有する、例えば $[(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{DABR}_2]\text{NiBr}_2$ 錯体などが有効で、無置換の錯体, $[\text{Ph}_2\text{DABAn}]\text{NiBr}_2$, ではエチレンオリゴマーを与えた^{11d,14,15a)}。

触媒活性は反応温度の上昇により概ね低下する傾向で、エチレン圧の増加により顕著には向上しないものの

ポリマーの分子量が増加した (表 2, 3)^{11a,d,e,15b)}。触媒活性としては R はアセナフテン骨格を有するものが、分子量という観点からはメチル基を有するものが好ましい傾向にある。関連研究として、 β -diimine 配位ニッケル錯体を合成し、エチレン重合を検討した報告例があるが、 α -diimine 配位錯体より、低い触媒活性を示した¹⁶⁾。

BAR_4^- , SbF_6^- などの対アニオンを有するカチオン型錯体 (7-9) では、MAO 助触媒を使用しなくともエチレン重合に高い触媒活性を示した。この配位子を有する π -アリル錯体も触媒活性を示し^{11d,17)}、活性は使用する π -アリル種に依存した。ここでの温度や圧力依存性は、上述の触媒系と同様であった。また BPh_3 などを反応系内に共存させると飛躍的な活性の向上が認められた。

得られるポリマーの構造や重合機構に関する考察

この触媒系で得られるポリエチレンの最大の特徴は、エチレンの単独重合で生成したポリマーに分岐が存在することである。分岐炭素 (図 3 中矢印の炭素) のケミカル

Fig. 3 Explanatory figure for side chain branching.

シフト値を参照して¹⁸⁾、メチル炭素に由来するピーク (11-20 ppm) を比較すると、メチル基に由来する大きなピーク (20 ppm 付近) の他にエチル、*n*-プロピル分岐 (11.5, 14.5 ppm) や炭素が 4 個以上の分岐の存在 (14 ppm) も示唆された (表 2)。ポリマーの分子量分布 (M_w/M_n)

Fig. 2 General formula of nickel and palladium complexes containing α -diimine ligand¹¹⁾.

Table 2 Ethylene polymerization by nickel-diimine complexes, (Ar₂DABR₂)NiBr₂, -MAO catalyst^{11d)}.
-Effect of ligand, reaction temperature, and ethylene pressure-

Ligand Ar	R	Cat. /μmol	C ₂ ^a /atm	Temp. /°C	Turnovers/h ^a	M _n ^b /x10 ⁴	M _w /M _n	Branches ^c /1000C
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	H	17	1	0	2.27x10 ⁴	8.09	2.85	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	Me	17	1	0	1.63x10 ⁴	40.3	1.97	54.3 ^d
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	An	17	1	0	2.99x10 ⁴	16.8	2.31	90.9 ^e
2,6-Me ₂ Ph	H	17	1	0	1.43x10 ⁴	4.29	2.49	< 10
2,6-Me ₂ Ph	Me	17	1	0	6.54x10 ⁴	17.1	2.58	
2,6-Me ₂ Ph	An	17	1	0	4.75x10 ⁴	12.5	2.89	
2- ⁱ BuPh	An	14	1	0	4.05x10 ⁵			
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	H	17	1	30	1.22x10 ⁴	1.55	2.25	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	Me	17	1	25	1.45x10 ⁴	17.3	1.44	116.3 ^f
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	An	17	1	25	1.80x10 ⁴	8.23	2.80	141.9 ^g
2,6-Me ₂ Ph	H	17	1	25	3.08x10 ⁴	1.39	2.88	< 30
2,6-Me ₂ Ph	Me	17	1	25	2.00x10 ⁴	1.40	1.83	
2,6-Me ₂ Ph	An	17	1	25	6.29x10 ⁴	1.40	1.85	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph ^h	An	0.84	1	0	1.85x10 ⁵	48.9	2.47	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph ^h	An	0.84	1	25	1.53x10 ⁵	19.0	2.16	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph ^h	An	0.84	2.7	0	1.82x10 ⁵	61.1	2.29	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph ^h	An	0.84	14	30	1.80x10 ⁶	100.8	2.14	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph ^h	An	0.84	28	30	2.30x10 ⁶	104.2	2.15	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph ^h	An	0.84	41	30	1.90x10 ⁶	110.9	2.17	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	Me	1.9	28	25	6.00x10 ⁵	150.0	2.52	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	Me	1.9	41	25	7.00x10 ⁵	190.0	2.43	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	H	1.7	14	30	1.80x10 ⁶	8.90	2.75	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	H	1.7	21	30	2.00x10 ⁶	8.90	2.22	

Reaction conditions: toluene, MAO (10%Al in toluene) 1.5 mL, 10 or 30 min.

^a Turnovers = ethylene reacted (mol)/nickel (mol); ^b Molecular weight vs polystyrene standard;

^c Side chain branching, per 1000 carbon (Fig. 3);

^d Methyl (43.4), ethyl (3.3), propyl (2), butyl (1.3), >butyl and end of chains (5.7);

^e Methyl (65.3), ethyl (7.2), propyl (2), butyl (3.5), amyl (4.5), >hexyl and end of chains (10.2);

^f Methyl (93.5), ethyl (6.2), propyl (3.2), butyl (2.9), amyl (6.6), >hexyl and end of chains (10.7);

^g Methyl (98.1), ethyl (15.9), propyl (5.6), butyl (6.8), amyl (4.1), >hexyl and end of chains (10.7);

^h MAO (10wt%Al toluene) 2.0 mL.

Table 3 Ethylene polymerization by [(2, 6-ⁱPr₂Ph)
DABAn]NiBr₂-MAO catalyst^{11e)}.
-Effect of ethylene pressure-

C ₂ ^a atm	Turnovers /h	M _n /x10 ⁴	M _w /M _n	Branches ^a /1000C
1	2x10 ⁵	17.5		
8	2x10 ⁶	43.0		
15	2x10 ⁶	47.0	2.1	30
28	2x10 ⁶	49.0	2.2	22
42	2x10 ⁶	51.0	2.2	5

Reaction conditions: catalyst 10⁻⁶ mol, toluene, 25 °C.

^a Side chain branching, per 1000 carbon (Fig. 3).

Scheme 2 Proposed reaction scheme for ethylene polymerization catalyzed by nickel-diimine complexes-cocatalyst system^{11a)}.

はほぼ2であることより、重合は均一な活性種で進行しており、1本のポリマー鎖中に鎖長の異なる複数個の分岐が存在していると判断される。実際にこれらの分岐は使用する配位子上の置換基や、重合条件に依存した(表2, 3)^{11d,e)}。

NMRによる解析結果より、スキーム2に示す機構を提案している^{11a)}。分岐の数は反応温度やエチレン圧力および触媒の構造に依存するが、かさ高い配位子によりオレフィンの交換反応や連鎖移動反応は阻害されていると考察された。また、オレフィンが配位したカチオン錯体(13)がresting state種で、オレフィンが移動挿入し生成したアルキルカチオン種(14)より β -水素脱離が進行すればポリマー中に分岐が生じると説明された。

b) α -オレフィンや他のオレフィンの重合および生成ポリマーの構造

[Ar₂DABR₂]₂NiBr₂錯体は、MAO助触媒存在下、プロピレン重合に高い触媒活性を示した(表4, 21.2–126 kg-PP/mol-Ni·h)。活性は配位子のN上の置換基が2,5-ⁱBu₂Ph < 2-ⁱBuPh < 2,6-ⁱPr₂Ph, 2-ⁱPr-6-MePhの順に、R置換基がMe < H₂ < Anの序列で活性が向上し、反応温度の上昇によりさらに向上した^{11d)}。また、反応時間の経過とともに生成ポリマーの分子量が増加し、分子量分布は変化しないものの、時間とポリマーの分子量との間に直線(比例)関係が成立した(20–90 min)^{11c,d)}。この事実は、この触媒反応が“リビング重合”で進行していることを示唆する。

本触媒系で得られるポリプロピレンは通常の重合温度

では高度な立体規則性を有しないため、ポリマーの形状はエラストマー状である。メチル分岐数は配位子の種類や重合条件により大きく依存し、210–300/1000 Cと理論値[333/1000 C, 図3中の矢印炭素の割合(1000炭素原子あたり)]よりいずれも少ない値となっている。これは2,1-挿入の後に異性化反応が進行し、結果的に1,3-挿入に変化することによるとされている(スキーム3)^{11c)}。メチル分岐数は、重合温度の上昇に伴い減少することから、上記異性化反応は高温ほど起こりやすいと考えられる。

[Ar₂DABR₂]₂NiBr₂/MAO触媒による1-ヘキセン重合における活性への配位子の置換基効果は、プロピレンの場合とほぼ同様で(表4, 44.6–118 kg-PH/mol-Ni·h)、得られるポリ(1-ヘキセン)の炭素原子1000個あたりの分岐数(73–160/1000 C)についても、プロピレンの場合と同様に、重合温度や配位子によって変化し、理論値(167/1000 C)に比べていずれも少ない値であった。これも2,1-挿入後に1, ω -挿入に異性化することに起因すると考えられている。また1-ヘキセンの挿入により生成するブチル分岐の他に、メチル、エチル、およびプロピル分岐も存在しており、1, ω -挿入への異性化が進行する途中に、つぎのモノマーが挿入していることが示唆される。

プロピレンの重合については、Salerno大学のZambelliらにより詳細に検討されている¹⁹⁾([(2,6-ⁱPr₂Ph)₂DABH₂]₂NiBr₂/MAO触媒系)。重合温度0°Cで得られたポリマーは、位置選択性の乱れ(2,1-挿入や1,3-挿入)の存在が観

Table 4 Polymerization of propylene and 1-hexene^{11a,d)}

Catalyst	Cocat.	Olefin	Temp.	Time	Turnovers/h ^a	M_n^b	M_w/M_n	Branches ^c	
Ar	R		/ °C	/ h		/ x10 ⁻³		/1000C	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	An	MMAO	propylene	23	1	3000	190	1.44	272
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	An	MMAO	propylene	-10	1	2500	160	1.13	297
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	An	MAO	propylene	0	2	2900	147	1.60	290
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	H ₂	MAO	propylene	0	2	900	131	1.72	300
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	H ₂	MMAO	propylene	-15	0.5	508	84	1.14	
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	An	MMAO	1-hexene	23	1	1400	92	1.55	120
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	An	MMAO	1-hexene	-10	1	560	36	1.18	145
2,6- ⁱ Pr ₂ Ph	An	MAO	1-hexene	-10	1	530	44	1.09	135

Reaction conditions: cat. 17 μ mol, toluene solvent, MAO or MMAO 100 eq.(Al/Ni molar ratio).

^a Turnovers/h = monomer reacted (mmol)/Ni (mmol), ^b M_n vs polystyrene standard.

^c Side chain branching, per 1000 carbon (Fig. 3).

Scheme 3 1, ω -Enchainment in α -olefin polymerization.

察され、立体規則性については[mm]より[rr]の割合が高いことから、シンジオ特異性があることが示唆された。シンジオタクティシティーは低温で重合する方が高く、 -40°C で得られたポリプロピレンでは[rr]が約70%、 -78°C では約80%まで向上している。一方、位置選択性の乱れは重合温度の低下に伴い減少し、重合温度 -40°C では約15%、 -78°C では約10%程度である。シンジオ特異性の発現メカニズムについては、[rrmr]:[rrrm]=1:1であることから末端規制であった。Zambelliらは、助触媒に $\text{MAO-Al}(\text{CH}_3)_3$ を用いて、プロピレン重合の開始反応についても詳細に検討した^{19b)}。

また上述のように、低温でオレフィンのリビング重合が進行することから、種々のブロック共重合の合成も検討された^{11c,11d)}。熱分析ではそれぞれのブロックに由来する複数のガラス転移温度、融点が観察されている。トリブロック共重合体の形状はエラストマー状であり、良好なゴム弾性を示している。

環状オレフィンについてもいくつかの報告がある。Pd錯体を用いるシクロペンテンの重合反応に関する例が多く^{11d,20)}、中でもカチオン型錯体である $\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{DABMe}_2]\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}\} \text{SbF}_6$ や $\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{DABMe}_2]\text{PdMe}(\text{Et}_2\text{O})\} \text{SbF}_6$ が有効とされている。ニッケル錯体でも同様に高い触媒活性を示した。2D NMR スペクトルより、本触媒系で得られるポリ(シクロ

ペンテン)は、*cis*-1,3-構造を有している。

c) エチレンと極性モノマーとの共重合

パラジウム錯体を用いると、エチレンやプロピレンとアクリル酸メチルなどの極性モノマーとの共重合が進行する^{11b,d,f)}。特に触媒としては ether が配位した錯体 B (7-9) の他、錯体 C (10-12) が有効であった²¹⁾。

ここで使用されるモノマーはアクリル酸メチル(MA) の他、エステル部分が *tert*-ブチル基(*t*-BuA)やグリシジル、ベンジル、 β -ヒドロキシエチル基などの化合物や $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ などが報告されている^{11d)}。主な結果を表5にまとめた。

この共重合反応における触媒活性は、エチレンの単独重合より低下し、ポリマー中へのアクリル酸エステルの含量が増加するほど活性の低下は著しい傾向にある。ポリマーの形状は低分子量体で、ほとんどが液状である^{11d,f)}。構造的にはエステル基やケトン基が分岐の末端に存在しており^{11d,f)}、官能基化ポリエチレンとして興味深い。

低温での ^1H NMR による解析より、 -80°C で錯体7よりアクリル酸エステルが π 配位した錯体種21が生成、次いで2,1-挿入により95%以上の選択率で22が、さらに -80°C より -60°C に昇温すると23への異性化が進行し、 -20°C まで昇温すると最終的に6員環キレート構造を有する錯体10が生成した(スキーム4)。

Table 5 Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium catalysts^{11d)}

No.	Cat. ^a	Monomers ^b	Conc. of comonomer	C ₂ ', C ₃ ' / atm	Comonomer content ^c	Turnovers ^d		M _n ^e	M _w /M _n
						E or P	comonomer	total	/x10 ⁻³
1	11a	E/MA	0.6M	2	1.0%	7710	78	7788	88
2	11a	E/MA	2.9M	2	6.1%	1296	84	1380	26
3	11a	E/MA	5.8M	2	12.1%	455	63	518	11
4	11a	E/MA	5.8M	6	4.0%	3560	148	3708	42
5	10a	E/MA	5.8M	6	5.0%	355	19	374	0.3 ^f
6	12a	E/MA	5.8M	6	4.7%	364	18	382	10
7	11a	E/ <i>t</i> -BuA	3.4M	6	0.7%	956	7	963	25
8	7a	E/FOA	0.6M	1	0.3%	506	2	508	3
9	8a	E/FOA	0.6M	1	0.6%	8928	55	8983	106
10	11a	E/FOA	1.8M	1	0.9%	2962	27	2989	95
11	11a	E/MVK	3.0M	6	1.3%	626	8	634	7
12	11a ^g	E	---	6	---	37127	---	37127	384
13	11a	P/MA	0.6M	6	1.1%	1179	13	1192	37
14	11a	P/FOA	1.8M	2	5.6%	145	9	154	18

Reaction conditions: cat. 0.1 mmol, total volume of CH_2Cl_2 and comonomer 100 mL (No. 8, 9: 60 mL), 35°C (No. 8-10, 12: 25°C), 18.5 h (No. 8, 9: 24 h, No. 10: 37 h).

^a Catalyst 10-12a: $\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{DABR}_2]\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}\} \text{BAF}$, cat. 7-8: $\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph})_2\text{DABR}_2]\text{PdMe}(\text{OEt}_2)\} \text{BAF}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{or } \text{R}_2 = \text{An}$);

^b Comonomer, E: ethylene, P: propylene, MA: methylacrylate, *t*-BuA: *t*-butyl acrylate, FOA: fluorinated acrylate $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$, MVK: methylvinyl ketone;

^c Comonomer content in mol%; ^d Turnovers = ethylene, propylene or comonomer (mmol)/Pd (mmol);

^e By GPC vs polystyrene standard; ^f By ^1H -NMR; ^g Cat. 0.01 mmol.

Scheme 4 Reaction of complex B with acrylate^{11b,d)}.

また -80°C で錯体7にエチレンとアクリル酸エステルを少量同時に添加して、その反応性を検討すると、まずエチレンが優先的に配位し、 -20°C まで昇温すると反応が進行しエチレンが消費され、次いでアクリル酸エステルが配位して上記の機構により6員環構造を有する10が生成することが観察されている。また、生成した10はエチレン雰囲気下で、スキーム5に示す平衡が存在した。

Scheme 5 Insertion of ethylene into complex C.

以上の実験事実より、本触媒系による重合機構はスキーム6に示すように、まず中間体として25が生成し、これにエチレンが配位・挿入するとポリマー鎖が生長するが、25からエチレンの挿入が律速段階で、従ってエチレン単独重合と比較して低活性となると説明されている^{11b,f)}。

1.2 ニッケル錯体触媒によるオレフィン重合の最近の研究動向

Brookhart らによる報告以降、オレフィン重合に高活性を示すニッケル錯体触媒の研究が急速に加速した。ここでは、最近の報告例を紹介することとする。

DuPont の Johnson(上記の共同研究者)らは、最近ニッ

ケル錯体触媒によるエチレンやノルボルネン、スチレンの単独重合および共重合に関し、223に及ぶ実施例からなる膨大な特許を出願している²²⁾。ここでは、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 錯体と各種の配位子前駆体(および $\text{HBAr} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ 助触媒)を用いて、または同配位子を有する π -アリルニッケル錯体を用いて、広範囲の触媒探索を行っている。詳細については、誌面の都合上、割愛することにする。

上記 SHOP 錯体触媒の展開として、Cavell(Tasmania Univ.)および Keim らは、キレート N-O 配位子を有する $[\text{NiR}(\text{N}-\text{O})\text{L}]$ 錯体(28-30, 図4)が、MAOなどの助触媒がなくとも、エチレンの重合やエチレンと一酸化炭素との共重合に触媒活性を示すことを報告した²³⁾。

California 工科大学の Grubbs らは、図5に示す salicylaldimine 配位子を有するニッケル錯体(31, 32)が、エチレン重合において、高い触媒活性を示すことを見いだした²⁴⁾。特にフェノキシ基の *ortho*-位にかさ高い置換基を導入することにより、生長ポリマー鎖中の分岐量の抑制と触媒活性の向上を達成している(表6)。またフェノキシ基の *para*-位を H からニトロ基とすると、触媒活性がさらに向上し、この事実はこの錯体触媒において PPh_3 の解離が律速であることを示唆すると説明した^{24a)}。触媒活性は反応温度に依存し、高压(ca. 27.2 atm)条件トでのエチレン重合では、温度の上昇とともに活性が向上し、得られるポリマーの分子量は低下するものの均質な分子量分布を与えた。この錯体触媒は、(上記 Brookhart らの錯体触媒と同様に) アセトンやジ

Scheme 6 Proposed reaction scheme for copolymerization of ethylene with methyl acrylate^{11b,f)}.

Fig. 4 Nickel complexes reported by Cavell *et al.*²³⁾

Fig. 6 Nickel and cobalt complexes reported by Laine *et al.*²⁶⁾

[Basic Concept for Designing the Catalyst Precursor]

- 1) Help shield the axial faces and retard chain termination
- 2) Reduce chain migratory processes (influences branching) by increasing in-plane bulk
- 3) Enhance catalyst activity by increasing dissociation rate of ancillary PPh₃
- 4) Prevent disproportionation and ligand rearrangement

Fig. 5 Nickel catalyst reported by Grubbs *et al.*²⁴⁾

Table 6 Polymerization of ethylene by substituted nickel salicylaldimines and phosphine complex catalyst^{24b)}

Catalyst ^a		Activity ^b	M_w^c /x10 ⁻³	M_w/M_n	Branches ^d /1000C
X	R				
H	Ph	100	207	2.2	10
H	Phen	310	207	2.4	8
H	Anthr	520	70	5.5	25
NO ₂	Ph	125	247	3.2	10
NO ₂	Phen	200	194	5.9	12
NO ₂	Anthr	215	252	2.7	6

Reaction conditions: catalyst 75 μ mol, Ni(COD)₂ (cocatalyst) 150 μ mol, toluene 90 mL, ethylene 85–100 psig (ca. 5.8–6.8 atm), ice bath was used to control the reaction temperature.

^a Catalyst **32** (Fig. 5); ^b Activity, Kg-PE/mol-Ni·h; ^c By GPC vs polyethylene standard; ^d Side chain branching, per 1000 carbon (Fig. 3).

Table 7 Effect of temperature on ethylene polymerization by nickel catalyst^{24b)}

Temp. / °C	Activity ^a	M_w^b /x10 ⁻³	M_w/M_n	Branches ^c /1000C
40	1190	317	1.9	6
60	3290	71.3	1.8	13
70	3280	38.9	1.8	20 ^d

Reaction conditions: catalyst (**32**) 60 μ mol, toluene 1000 mL, ethylene 400 psig (ca. 27.2 atm).

^a Activity, Kg-PE/mol-Ni·h; ^b By GPC vs polyethylene standard; ^c Side chain branching, per 1000 carbon (Fig. 3); ^d Catalyst 42 μ mol.

エチルエーテル, さらに酢酸エチルなどの溶媒中でも重合が進行する^{24b)}。この錯体触媒(**32**)は, Brookhart 型のニッケル錯体触媒(**5b**)とほぼ同程度で, SHOP 型の錯体触媒(**1**)より高い触媒活性を示し, 均質な分子量分布で高分子量のポリマーを与える点が特徴と報告している^{24b)}。なお, 上記 Ittel らによる報告と同様に, この錯体触媒を用いるエチレンと極性官能基を有するモノマーとの共重合も報告されている²⁵⁾。

Laine らは, 図 6 に示す pyridylimine 配位子を有するニッケルおよびコバルト錯体が MAO 助触媒の存在下, エチレンの重合に比較的高い触媒活性を示すことを報告している²⁶⁾。Woo らも同様の結果を報告している²⁷⁾。上記より低触媒活性で²⁶⁾, 得られるポリマーは比較的低分子量で, かつ重合条件に依存した。

金政, 羽村らは, 図 7 に示す配位子を NiBr₂(dme) 錯体と混合し, 得られた錯体が MAO 助触媒の存在下, エチレンの重合に触媒活性を示すことを報告している²⁸⁾。触媒活性は 134 kg-PE/mol-Ni·h で, 上記 Brookhart や Grubbs らの報告より低触媒活性である。

Fig. 7 Nickel catalyst reported by Kanemasa *et al.*²⁸⁾

平畠, 板垣, および野村は, 図 8 に示すビスオキサゾリンのニッケル錯体が, エチレンの重合において, 上記 Brookhart, Grubbs らと同等レベルの高い触媒活性を示すことを報告している²⁹⁾。触媒活性には, 5 位の置換基効果が大きく, ジフェニル基を有する錯体(**34**)が最も高

Fig. 8 Nickel catalyst containing bis(oxazoline)ligands for olefin polymerization²⁹⁾

活性を示した (7500 kg-PE/mol-Ni·h, $M_n=10.1 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.9$, ethylene 10 atm, at 30 °C)。ホウ素系の助触媒の使用が有効で、MAO 助触媒ではエチレンオリゴマーを与えた (17800 turnovers after 1 h)。

最近、図 9 に示す bis(pyrazolyl)methane 配位子を有するニッケル錯体が、MAO 助触媒の存在下、エチレンのオリゴメリゼーションに比較的高い触媒活性を示すことが報告された³⁰⁾。触媒活性や得られる低重合体中の内部オレフィンの割合は、使用する配位子上の置換基に依存することが明らかとなっている。Jordan らは同配位子を有するパラジウム錯体を合成し、アルキルカチオン錯体 (37) が、エチレンのオリゴメリゼーションに触媒活性を示し、直鎖状の内部オレフィンを与えることを報告している³¹⁾。

Fig. 9 Nickel and palladium complexes containing bis-(pyrazolyl)methane ligand^{30,31)}.

2. 鉄, ルテニウムおよびコバルト錯体触媒によるオレフィン重合

2,6-Bis(imino)pyridine 配位子を有する鉄やコバルト錯体 (38 および 39, 図 10) が、MAO などの助触媒の存在下で、エチレンの重合に非常に高い触媒活性を示すことが、1998 年に Britovsek, Gibson³²⁾ や Bennett, Brookhart³³⁾ により報告され、注目を集めた³⁴⁾。

Fig. 10 Iron and cobalt complexes for ethylene polymerization^{32,33)}.

この報告以前の研究事例として、Brookhart らによるコバルト錯体触媒によるオレフィンのリビング重合が知られている³⁵⁾。この初期の論文^{35a)}で、 $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{L})\text{CH}_2\text{CH}_2-\mu-\text{H}]^+$ 錯体がエチレン加圧条件下、直鎖状のポリマーを与えること [-7°C , CH_2Cl_2 , ethylene 40 psi (ca. 2.7 atm), 850 turnovers after 70 h], および同錯体へのエチレン挿入速度がアルキル置換錯体 $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{L})\text{CH}_2\text{CHR}-\mu-\text{H}]$ ($\text{R}=\text{Me, } ^n\text{C}_4\text{H}_9, ^n\text{C}_6\text{H}_{13}$) へのそれより遅いことが、反応の経時追跡より明らかにされている。これは β -水素との agostic 相互作用に起因すると説明している。さらに $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{L})\text{CH}_2\text{CHAr}-\mu-\text{H}]^+$ 錯体は、エチレンと反応し、ポリマー末端に官能基を有する直鎖状のポリエチレンを与える (スキーム 7)。ここで得られたポリマーは、狭分子量分布であり、リビング重合の可能性が示唆された^{35b)}。

Table 8 Cobalt catalyzed living polymerization of ethylene^{35b)}.

End group ^a	Yield / mg	M_w^b / $\times 10^4$	M_w/M_n
-H	600	1.84	1.14
-C ₆ H ₅	418	1.82	1.16
-C ₆ H ₄ Cl	438	1.60	1.11
-C ₆ H ₄ CF ₃	459	1.65	1.11
-C ₆ H ₄ OAc	813	2.62	1.16
-C ₆ F ₅	650	2.25	1.16
-SiEt ₃	477	1.86	1.15

Reaction conditions: catalyst 40 μmol , ethylene 1 atm, in chlorobenzene, 3 h.

^a See Scheme 7 (Ar group); ^b By GPC vs polystyrene standard.

Scheme 7 Proposed reaction scheme for cobalt catalyzed living polymerization of ethylene^{35b)}.

2.1 鉄およびコバルト錯体触媒によるオレフィン重合: Brookhart, Gibson らの報告を中心に

上述のように、2,6-bis(imino)pyridine 配位子を有する

Table 9 Ethylene polymerization catalyzed by iron and cobalt complexes-cocatalyst systems^{32b)}.

Complex 38 , 39 ^a					MAO	Activity ^c	M_w^d	M_w/M_n	Saturated ^e	Isopropyl ^f	Unsaturated ^e
M	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	/equiv. ^b		/x10 ⁴		Chain End	Chain End	Chain End
Fe ^f	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr	H (38a)	1000	5340	61.1	9.5			
Fe ^f	Me	Me	Me	H (38b)	1000	9340	24.2	25.3	1.2	0.6	0.6
Fe ^f	Me	Me	Me	Me (38c)	1000	20600	14.8	10.7	0.7	0.2	0.5
Fe ^f	Me	^t Bu	H	H (38d)	1000	3750	31.3	105.1	2.0	1.3	0.5
Co ^f	Me	ⁱ Pr	ⁱ Pr	H (39a)	1000	450	1.40	3.3	2.4	--	1.9
Co ^f	Me	Me	Me	Me (39c)	1000	1700	25.7	144.5	5.9	--	5.2
Co ^f	Me	^t Bu	H	H (39d)	1000	1740	23.4	2.3			
Fe ^g	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	H (38e)	200	305	13.2	38.9	2.8	--	2.3
Fe ^g	H	Me	Me	H (38f)	200	560	10.8	57.3	5.6	--	5.6
Fe ^g	H	Et	Et	H (38g)	200	340	23.0	58.4	2.8	--	2.1
Fe ^g	H	Me	Me	Me (38h)	200	550	15.2	83.5	5.5	--	5.1
Co ^g	H	Me	Me	Me (39h)	200	340	0.16	2.6	16.3	--	17.1

Reaction conditions: isobutane solvent, ethylene 10 bar, 1 h.

^a See Fig. 10; ^b Molar ratio of Al/Fe or Al/Co; ^c Activity, Kg-PE/mol-metal-h;^d By GPC vs polystyrene standard; ^e Results from ¹³C NMR analysis; ^f 50 °C, AlⁱBu₃ scavenger;^g 35 °C, AlMe₃ scavenger.

鉄やコバルト錯体(図 10)が^g, MMAO(modified-MAO, methyl isobutyl aluminoxane)などの助触媒の存在下で、エチレンの重合に非常に高い触媒活性を示す事実に関する報告^{32,33)}は、オレフィン重合触媒としての後周期の遷移金属錯体による可能性をさらに飛躍させたものであり、注目を集めた³⁴⁾。ここでは最近報告された論文や、これらの錯体によるエチレン重合に関する特許明細書などを中心に両方の結果を比較し、紹介する。

Ketimine 型配位子(a-d)は aldimine 型配位子(e-h)より高い触媒活性を示し、特に鉄錯体では **38c**, コバルト錯体では **39d** がこの条件下では最も高い触媒活性を示した(表 9)^{32b)}。以前の α -diimine 配位ニッケル錯体と同様に、重合における触媒活性は使用する配位子に大きく依存し、N 上の置換基として芳香族基、特に芳香環の *ortho*-位にアルキル基を有する錯体が有効で、無置換の錯体ではエチレンオリゴマーを与えた^{33b)}。得られるポリマーの分子量への Ar 基上の置換基の効果も大きく、特に芳香環の *ortho*-位にかさ高い置換基があると高分子量のポリマーを与えた。Bennett, Brookhart も同様の結果を報告している(表 10)^{34b)}。

Bennett らの報告によると、触媒活性は鉄錯体ではエチレン圧力の一次に比例して増加するのに対し、コバルト錯体ではエチレン圧力に依存しなかった(表 11)。一方で Gibson らは鉄およびコバルト錯体で、触媒活性はエチレン圧力の一次に比例すると報告している^{32b)}。得られるポリマーの分子量分布は反応条件によって異なり、**38a** 錯体による反応において、Gibson らは主に使用する Al/Fe モル比に、Bennett, Brookhart らは時間の経過にもよるとしている。

これらの錯体触媒により、得られたポリエチレンは分岐の非常に少ない直鎖状であり、これはニッケルやパラジウム錯体触媒による結果とは異なった。また、**38a** と同様の配位子を有するマンガン(II)錯体についてもエチ

Table 10 Effect of ligand in ethylene polymerization catalyzed by cobalt complexes.

X	Me	Me	Me	Me
N-Ar
R = Ph				
M_w	Oligomer	17500	31000	46000

Table 11 Effect of ethylene pressure^{34b)}.

Catalyst ^a	Ethylene / atm	Activity / Kg-PE/mol-metal-h
39a	8	140
39a	42	150
38a	8	1860
38a	42	4220
38a	341	11900

^a See Fig. 10.

Scheme 8 Ethylene oligomerization catalyzed by iron complexes^{33c)}.

Fig. 11 Iron complexes for propylene polymerization^{33c)}.

レン重合を検討したが、低触媒活性であった^{32c)}。

Gibson らの報告においては、scavenger(系内に残存する水分や酸素を除去する目的)として予め添加した有機アルミニウム化合物が、触媒活性に大きく影響し、¹³C NMR によるポリマーの末端解析により ⁱBu 基がポリマー中に存在することも明らかとなっている。またこの使用量に関する記載も論文中では曖昧であるが、開示されている特許の実施例より判断すると、MAO での Al/Fe 比(200–1000)より高い割合で存在している(例えば 1 L の反応装置で、錯体触媒 0.5 μmol に対して、AlⁱBu₃ 使用量は 3 mmol, Al/Fe=6000)^{32c)}。

先に記述したように、鉄錯体の 3 座配位子の Ar 置換基上のかさ高さを少なくすることにより、エチレンのオリゴメリゼーションが進行し、直鎖状の α-オレフィンが高選択的に得られた(スキーム 8)^{33b)}。配位子上の置換基をメチルからエチルにすると α-オレフィンの選択

性が向上し(99%以上)、生成物であるオリゴマー組成はエチレン圧力に依存しなかった。興味深いことに、1-ペンテンの存在下で同様の反応を行うと、生成物はほとんどがエチレン由来のオリゴマー(偶数の炭素数)で、1-ペンテンの挿入による生成物(奇数の炭素数)はほとんどなかった。このことから、この錯体触媒ではエチレンと α-オレフィンとの共重合が効率的には進行しないことが示唆される。

Brookhart らは各種鉄錯体(図 11)を用いるプロピレン重合について、配位子上の置換基効果も含めて詳細に検討・報告している(表 12)^{33c)}。この反応における配位子上の置換基の効果は、上記のエチレン重合の場合と同様であり、エチレンでの結果と比較すると低触媒活性であった。さらに、反応温度を上昇させると、触媒活性や得られるポリマーの分子量が低下する傾向が観察された。特に得られたポリマーの NMR による解析より、ス

Table 12 Propylene polymerization catalyzed by iron complexes-cocatalyst systems^{33c)}.

Complex 38 ^a	Cat.conc.	Temp.	Activity ^b	M_n^c	M_w/M_n
R ¹ R ² R ³ R ⁴ R ⁵	/μmol	/°C		/x10 ⁻³	
Me ⁱ Pr ⁱ Pr ⁱ Pr ⁱ Pr (38a)	3.5	0	169	3.7	2.3
	3.8	-20	540	6.5	2.1
Me Me Me Me Me (38b)	4.2	0	290	1.7	2.1
	4.6	-20	126	1.8	2.3
Me ⁱ Bu H ⁱ Bu H (38d)	3.8	0	65.8	1.2	2.2
	4.2	-20	271	1.7	2.1
Me ⁱ Bu H Me Me (38i)	4.0	0	289	2.0	2.4
	4.0	-20	308	2.7	1.8
Me ⁱ Bu H ⁱ Pr ⁱ Pr (38j)	3.6	0	45.8	1.1	2.2
	4.1	-20	133	2.0	2.2
Me ⁱ Pr Me ⁱ Pr Me (38k)	3.8	0	438	2.9	2.0
	4.0	-20	723	4.1	2.2
Me ⁱ Pr ⁱ Pr Me Me (38m)	3.8	0	296	3.5	2.5
	3.8	-20	1630 ^d	5.6	2.2
Me ⁱ Pr ⁱ Pr ⁱ Pr Me (38n)	3.4	0	200	2.8	2.1
	3.4	-20	503	5.7	1.8

Reaction conditions: toluene 50 mL, propylene 1 atm, MMAO cocatalyst, 2 h.

^a See Fig. 11; ^b Activity, Kg-PP/mol-metal-h;

^c By GPC vs polystyrene standard; ^d Time 70 min.

Scheme 9 Proposed reaction scheme for propylene polymerization catalyzed by iron complexes^{33c)}.

キーム 9 に示す機構を提案している。この触媒反応の特徴として、1) 得られるポリマーが錯体構造によらずアイソ特異的であり ([mmmm] = 56–67%), 末端規制により重合が進行すること、2) ポリマー鎖の生長(オレフィン挿入)が優先的に 2, 1-挿入で進行し(高位置選択性)、挿入の乱れが生長の初期のみに見られること、3) ポリマー末端に 1-propenyl 基が存在し、重合は β -水素脱離によりポリマー鎖の停止が起こること、と報告している。

2.2 ルテニウムや鉄錯体触媒によるオレフィン重合

我々は最近、不斉合成において有用な錯体触媒である、2, 6-bis(oxazoline)pyridine 配位子を有するルテニウム錯体、(pybox)RuCl₂(ethylene) (pybox = 2, 6-bis[(4*S*)-isopropyl-2-oxazolin-2-yl]pyridine), が MAO 助触媒の存在下、エチレン重合に触媒活性を示すことを報告した^{36a)}。詳細は現在検討中であるが、この錯体を使用すると高分子量かつ均質な分子量分布の直鎖状ポリエチレンを生成することや、上記鉄錯体では困難であったエチレンと 1-ヘキセンとの共重合が可能となることを報告した。この実験結果の違いの説明として、いずれもアルキルカチオン種が触媒活性種と仮定すると、中心金属の個性または中心金属周辺の配位空間の違いによるものと考えた^{36a)}。

以上の背景より、我々は同一の配位子を有する鉄錯体を別途合成し、1-ヘキセン共存下での重合を試みたところ、同様の条件下では(生成ポリマー中への 1-ヘキセンの取り込みは観察されず)直鎖状のポリエチレンのみを与えることが明らかとなった。これは、中心金属の個性が共重合におけるモノマー反応性に大きく関与したことを示唆する^{36b)}。現在、触媒活性の向上や反応機構に関する検討を継続中である。

ま と め

以上、特に後周期の遷移金属錯体触媒によるオレフィン重合の最近の研究動向について、簡単にまとめた。本総説が、最近進捗が目覚ましいこの分野の理解に少しでも役に立てば幸いである。特に有機金属化学の分野で活躍している研究者が、この研究分野においても重要な役割を果たしていることが理解できる。また筆者らは、不斉合成で広く使用されてきた錯体触媒や配位子に関する今までの知見が、この分野での新しい錯体触媒の設計にも活かされるものと思っている。一方で、この反応においては助触媒の効果が大きく、精密な錯体触媒の設計を行うには、詳細な機構に関する検討も必要と思われる。

筆者らも最近、エチレンと極性官能基を有するモノマーとの共重合に成功している³⁷⁾。これは目的とする反応に対して、有効な中心金属や配位子を上手に選択した結

果と考えている。今後は、新規錯体触媒によるオレフィン系新規ポリマーの精密合成に関する報告が数多く出てくるものと思われる。

謝 辞 本総説の作成および研究に関しご指導・ご鞭撻をいただきました奈良先端科学技術大学院大学の今西幸男教授に深謝いたします。また原稿作成にご協力いただきました奈良先端大の堤健博士、ならびに旭化成工業(株)の加地元氏、白井博史氏、住友化学工業(株)の並河正明氏、三井化学(株)の須永忠弘氏に感謝いたします。

(2000 年 1 月 11 日受理)

文 献

- 1) Review: (a) K. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995); (b) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3903 (1996); (c) W. Kaminsky, M. Alndt, *Advanced in Polymer Science*, **127**, 143 (1997); (d) J. Suhm, J. Heinemann, C. Wörner, P. Müller, F. Stricker, J. Kressler, J. Okuda, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.*, **129**, 1 (1998); (e) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **98**, 2587 (1998); (f) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 429 (1999)
- 2) 例えば、(a) 安田源編, 均一系遷移金属触媒によるリビング重合, (株)アイピーシー (1999); (b) 安田源, 有合化, **56**, 54 (1998); (c) 羽村敏, 永島英夫, 有合化, **57**, 62 (1999); (d) 原田哲彌, メタロセン触媒による次世代ポリマー工業化技術, (株)インターリサーチ (1994); (e) 安田源, 触媒, **41**, 178 (1999); (f) 杉本隆一, 触媒, **41**, 183 (1999)
- 3) (a) P. W. Jolly, G. Wilke, *"Organic Chemistry of Nickel"*, Academic Press, New York (1974); (b) G. Wilke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 185 (1988); (c) W. Keim, *ibid.*, **29**, 235 (1990)
- 4) (a) M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics*, **2**, 594 (1983); (b) M. Peuckert, W. Keim, S. Storp, R. S. Weber, *J. Mol. Catal.*, **20**, 115 (1983); (c) W. Keim, *Chem. Ing. Tech.*, **56**, 850 (1984); (d) W. Keim, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **425**, 775 (1983)
- 5) (a) W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 466 (1978); (b) W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *ibid.*, **20**, 116 (1981); (c) W. Keim, R. Appel, S. Gruppe, F. Knoch, *ibid.*, **26**, 1012 (1987)
- 6) V. M. Mohring, G. Fink, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 1001 (1985)
- 7) K. A. O. Strazewski, J. Witte, *Angew. Chem.*, **97**, 610 (1985); *idem, ibid.*, **99**, 76 (1987)
- 8) (a) U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.*, **41**, 123 (1987); (b) U. Klabunde, R. Mülhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, S. D. Ittel, *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*, **25**, 1989 (1987); (c) U. Klabunde, T. H. Tulip, D. C. Roe, S. D. Ittel, *J. Organomet. Chem.*, **334**, 141 (1987)
- 9) K. Kurtev, A. Tomov, *J. Mol. Catal.*, **88**, 141 (1994); *idem, ibid.*, **103**, 95 (1995)
- 10) K. Nomura, 'Recent developments in oligomerization of olefins by homogeneous nickel and palladium catalysts', in *"Recent Research Developments in Pure & Appl. Chem."*, S. G. Pandalai, ed., Transworld Research Network, **2**, Part II, 473–513 (1998)
- 11) (a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995); (b) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *ibid.*, **118**, 267 (1996); (c) C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *ibid.*, **118**, 11664 (1996); (d) M. Brookhart *et al.*, WO 96/2310; (e) M. Brookhart, C. M. Killian, L. K. Johnson, D. J. Tempel, S. D. Ittel, S. McLain, E.

- F. McCord, S. D. Arthur, *Abstract of MetCon '97, "Polymers in Transition"*, June 4-5, Houston, Texas (1997); (f) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 888 (1998)
- 12) 例えは, J. Haggin, *C&EN*, February 5, 6 (1996); *European Plastic News*, April, 26 (1996)
- 13) 野村琴広, 永直文, 触媒技術の動向と展望 1997, 触媒学会, 56 (1997)
- 14) (a) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics*, **16**, 2005 (1997); (b) S. A. Svejda, M. Brookhart, *ibid.*, **18**, 65 (1999)
- 15) (a) T. Schleis, J. Heinemann, T. P. Spaniol, R. Mülhaupt, J. Okuda, *Inorg. Chem. Commun.*, **1**, 431 (1998); (b) T. Schleis, T. P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **569**, 159 (1998)
- 16) J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics*, **16**, 1514 (1997)
- 17) R. F. de Souza, R. S. Mauler, L. C. Simon, F. F. Nunes, D. V. S. Vescia, A. Cavagnoli, *Macromol. Rapid. Commun.*, **18**, 795 (1997)
- 18) J. C. Randall, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 275 (1973); *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C 29** (2&3), 201 (1989). The assignment of the signals was carried out with the help of the increment rules of the following literature: L. P. Lindemann, J. Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1981)
- 19) (a) C. Pellecchia, A. Zambelli, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 333 (1996); (b) C. Pellecchia, A. Zambelli, L. Oliva, D. Pappalardo, *Macromolecules*, **29**, 6990 (1996)
- 20) S. J. McLain, J. Feldman, E. F. McCord, K. H. Gardner, M. F. Teasley, E. B. Coughlin, K. J. Sweetman, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Macromolecules*, **31**, 6705 (1998)
- 21) 類似の反応例: A. S. Abu-Surrah, B. Rieger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2475 (1996)
- 22) L. K. Johnson *et al.* (DuPont) WO 97/02298, 特公表 11-508635
- 23) S. Y. Desjardins, K. J. Cavell, J. L. Hoare, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, W. Keim, *J. Organomet. Chem.*, **544**, 163 (1997)
- 24) (a) C. Wang, S. Friedlich, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bransleben, M. W. Day, *Organometallics*, **17**, 3149 (1998); (b) D. A. Bransleben, R. H. Grubbs, C. Wang, S. Friedlich, T. R. Youkin, R. T. Li, *Abstract of MetCon '98, "Polymer in Transition"*, June 10-11, Houston, TX (1998)
- 25) R. H. Grubbs, E. F. Connor, T. R. Youkin, J. I. Henderson, *Abstracts of 218th ACS National Meeting*, No. 204 and 205, New Orleans, August 22-26 (1999)
- 26) T. V. Laine, K. Lappalainen, J. Liimatta, E. Aitola, B. Löfgren, M. Lcsklä, *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 487 (1999)
- 27) J. W. Park, T. S. Seo, S. I. Woo, Y. K. Do, J. T. Park, *Abstract in 6th Japan-Korea Polyolefin Workshop*, November 1-2,

Tokyo (1999)

- 28) 金政修司, 羽村敏, 特開平 11-181017 (1999)
- 29) 平昌亘, 板垣誠, 野村琴広, EP 942010 (1999)
- 30) S. Ikeda, K. Kamei, T. Mimani, F. Ozawa, *Preprint of 46th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, September 16-17, PA 218, Osaka (1999)
- 31) S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics*, **18**, 4758 (1999)
- 32) (a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849; (b) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. D. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8728 (1999); (c) G. J. P. Britovsek, B. A. Dorer, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, G. A. Solan, WO 99/12981 (1999)
- 33) (a) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998); (b) B. L. Small, M. Brookhart, *ibid.*, **120**, 7143 (1998); (c) *idem*, *Macromolecules*, **32**, 2120 (1999); (d) A. M. A. Bennett, WO 98/27174 (1998)
- 34) (a) G. Marsh, *Materials Today*, **1**(2), 6 (1998); (b) A. M. A. Bennett, *CHEMTECH*, July, 24 (1999); (c) 真島和志, 触媒, **41**, 58 (1999)
- 35) (a) G. F. Schmidt, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1443 (1985); (b) M. Brookhart, J. M. DeSimone, B. E. Grant, M. J. Tanner, *Macromolecules*, **28**, 5378 (1995)
- 36) (a) K. Nomura, W. Sidokmai, Y. Imanishi, *Macromolecules*, **32**, 4732 (1999); (b) *idem*, *Preprint of 46th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, September 16-17, PB 204, Osaka (1999)
- 37) W. Sidokmai, 野村琴広, 今西幸男, 第 49 回高分子学会年次大会, 発表予定

PROFILE

野村琴広 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 助教授 工学博士
 [経歴] 1988 年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了, 住友化学工業(株)高機研究所研究員, 1993 年大阪大学博士(工学), 同年 8 月より米国マサチューセッツ工科大学博士研究員, 1995 年 9 月住友化学工業(株)石油化学品研究所研究員, 1996 年 7 月同主任研究員, 1998 年 4 月奈良先端科学技術大学院大学物質科学教育研究センター助教授, 1999 年 7 月より現職。[専門] 有機金属化学, 触媒化学, 高分子化学, 有機合成化学