超高活性オレフィン重合 新触媒「FI 触媒」の開発

松居 成和
井上 佳尚
藤田 照典*

Development of Super Active New Olefin Polymerization Catalysts “FI catalysts”

Shigekazu Matsui, Yoshihisa Inoue, and Terunori Fujita*

As a result of “Ligand-Oriented Catalyst Design” research based on “Fundamentally Active Ligands”, group 4 transition metal complexes having two phenoxy-imine chelate ligands, **FI Catalysts**, were found to exhibit very high ethylene polymerization activity using MAO as a cocatalyst. Among the complexes, zirconium complexes displayed the highest activity. The maximum activity exceeded 4 ton-PE/mmol-cat·h at 25°C even under 1 atm of ethylene. This activity corresponds to a catalyst turnover frequency (TOF) value of 42,900/sec·atm, the TOF value being, in all likelihood, the largest for not only olefin polymerization but also any other catalytic reaction. Moreover, selecting the cocatalyst as well as changing the ligand structure revealed that the zirconium complexes produced polyethylene of low (M_w ; 3×10^5) to exceptionally high (M_w ; 5×10^6) molecular weight, while at the same time displaying high activity. Furthermore, FI Catalysts can be easily synthesized, and possess wider range of catalyst design compared with the group 4 metallocene catalysts. These facts indicate that FI Catalysts possess very high potential as a new generation of olefin polymerization catalysts.

Key words: FI Catalysts, post-metallocene, olefin polymerization, ligand-oriented catalyst design, fundamentally active ligand, phenoxy-imine, zirconium, polyethylene

はじめに

三井化学は“配位子を主役とする触媒設計”から新しいオレフィン重合触媒であるフェノキシイミン錯体触媒「FI 触媒」を発見した。この新触媒はメタロセン触媒を超える世界最高のエチレン重合活性を示す。また配位子の構造や助触媒を変えることにより分子量が数千の低分子量子体から五百万を超える超高分子量体まで作り分けることができる。さらに FI 触媒は高温重合で高活性を発揮するなど実用性も高い。本稿では、FI 触媒開発の背景、考え方を中心に FI 触媒の現状についても紹介する¹⁻³⁾。

1. FI 触媒開発の背景

1.1 メタロセン触媒からポストメタロセン触媒へ

メタロセン触媒は Ziegler-Natta 触媒とは異なり均一系錯体触媒であるため活性点が均質なシングルサイト触媒である。従って、錯体構造の変換による触媒設計が可能である。しかもメタロセン触媒は高活性であることが

ら「夢の重合触媒」とも呼ばれ、1980 年の発見以来、世界中で精力的な研究が展開されてきた。

Scheme 1 Examples of industrially important metallocene catalysts^{5d)}.

その結果、現在ではメタロセン触媒の「シングルサイトで高活性」という特長を生かした直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、アイソタクチックポリプロピレン (iPP)、シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) など種々のポリオレフィンが工業化されるに至っている⁴⁾。しかしながら、メタロセン触媒は発見からすでに約 20 年が経過し技術的には成熟しつつある。従って、最近ではメタロセン触媒の次の高性能シングルサイト触媒を目指す、いわゆるポストメタロセン触媒の研究に関心が集まってきている。

1.2 ポストメタロセン触媒の研究の進展^{2e,5)}

ポストメタロセン触媒として我々が最初に注目したのは DuPont 社 Ittel らのニッケル-ホスホラン錯体⁶⁾である。この錯体は活性種が中性であるにもかかわらず高いエチレン重合活性を示す。また、活性種が中性である

* 三井化学(株)研究開発本部マテリアルサイエンス研究所

* Mitsui Chemicals, Inc. R&D Center, Material Science Laboratory

ことを利用しオレフィンと極性モノマーの共重合に展開されエチレンとスペーサー型極性モノマーの共重合が達成されている。Ittel らに続く画期的な成果は 1995 年 Brookhart らによるニッケル-ジイミン錯体 2 の発見である。このニッケル錯体はエチレンのみから高活性で分岐ポリエチレンを生成させる⁷⁾。さらに、対応するパラジウム錯体はオレフィンとアクリル酸エステルなど共役極性ビニルモノマーとの共重合を進行させ極性基を含有する分岐ポリオレフィンが合成できる⁸⁾。この結果は、重合触媒研究者の長年の夢であったオレフィン/極性モノマー共重合による機能性ポリオレフィン創製に向けての大きな一歩である。一方、1996 年 McConville らはメタロセン触媒以外の 4 族遷移金属錯体が高性能なオレフィン重合触媒になることを明らかにした⁹⁾。すなわちチタン-ジアミド錯体 3 は助触媒としてメチルアルモキサン(MAO)を用いた場合 1-ヘキセンなど高 α -オレフィンの重合に非常に高い活性を示す。一方、ホウ素系の助触媒を用いると重合はリビング的に進行し、高分子量で分子量分布の狭いポリ-1-ヘキセンが合成できる。この McConville らの発見に続いて 1998 年には Brookhart らと Gibson らは鉄-ジイミンジリジン錯体 4 がメタロセン触媒に匹敵する非常に高いエチレン重合活性を示すことを見つけた¹⁰⁾。この鉄錯体の登場により、従来メタロセン触媒の独壇場と考えられてきた「シングルサイトで高活性」がもはやメタロセン触媒だけのものではないことが明らかとなった。

一方、Brookhart らや Gibson らから高活性な鉄-ジイミンジリジン錯体 4 が報告されたのと同時期、フェノキシイミン配位子をもつ高活性な錯体が三井化学¹¹⁾ (4 族を中心とする遷移金属錯体:後述)および Grubbs(ニッケル錯体)¹²⁾ らから報告された。Grubbs らのニッケル錯体 5 は Ittel らのニッケル錯体 1 同様活性種が中性である。Grubbs らの錯体では、その高活性を活かし錯体 1 では達成されていないオレフィンとアクリル酸エステルや酢酸ビニルなどの共役極性ビニルモノマーとの共重合への展開が期待される。

Scheme 2 Examples of high performance post-metallocenes.

2. 三井化学におけるポストメタロセン触媒の探索研究

2.1 触媒探索の考え方

オレフィン重合触媒には活性、分子量、共重合性、立体選択性、位置選択性に加えて生成ポリマーの分子量分布、粒径、密度など多種多様の性能が要求される。しかしながら Ziegler¹³⁾ ($\text{TiCl}_4/\text{R}_3\text{Al}$, 1953 年)、柏¹⁴⁾ (MgCl_2 担持型 TiCl_4 触媒, 1968 年) および Kaminsky¹⁵⁾ (メタロセン触媒, 1980 年) らの高活性触媒の発見とその展開の歴史は「高活性触媒の発見が新触媒、新ポリマー開発のトリガー」となることを示している。従って、我々はこれらの歴史から、ポストメタロセン触媒開発の目標を、「高活性触媒を見つけること」とした。高活性触媒さえ見つければ連鎖移動性(分子量、分子量分布)、共重合性、立体選択性などは触媒設計により制御可能と考えた。目指したのは高活性重合触媒である。高活性重合触媒の開発には良いヒントがある、シングルサイト触媒の先輩メタロセン触媒である。

2.2 なぜメタロセン触媒は高活性なのか?

メタロセン触媒は 1980 年の発見以来、今日に至るまで世界中で膨大な研究が行われてきた。しかしながら、この膨大な研究の割には「なぜメタロセン触媒は高活性なのか?」の議論は少ない。一般にメタロセン触媒が高活性である理由としてあげられているものをまとめると以下ようになる。

1. 活性種であるカチオン錯体が安定である
2. カチオン錯体の配位不飽和度が高い(14 電子)
3. シス 2 座が重合に使える
4. 金属-アルキル結合が分極している

上記はいずれも「なぜメタロセン触媒でオレフィンの重合が起こったか?」の説明であり「なぜメタロセン触媒は高活性なのか?」の答えとして不十分と思われる。結局、メタロセン触媒が高活性である理由は、まだよくわかっていないようである。

2.3 高活性触媒の配位子とは

オレフィン重合とは、活性種への「オレフィンの配位」(オレフィン π 電子の中心金属への供与)、配位したオレフィンの「金属-アルキル結合への挿入」(中心金属-アルキル結合電子のオレフィンへの移行とオレフィン-金属結合の生成)の繰り返しである(スキーム 3)。

従って重合過程では中心金属と重合するオレフィン、アルキル基(ポリマー鎖)および配位子の間で活発な電子

Scheme 3 A general mechanism for olefin polymerization.

のやり取りが行われていると予想される。DFT(Density Functional Theory, 密度汎関数法)計算から、ジルコニウム触媒のエチレン重合過程における中心金属ジルコニウムと置換および無置換のシクロペンタジエニル配位子(Cp 配位子), 重合するエチレン, アルキル基(ポリマー鎖)の正味電荷を求めたところ, 予想通り, 重合過程で中心金属ジルコニウム, Cp 配位子などの正味電荷は大きく変化しており, 電子は配位子や金属の間をめぐりく移動していることがわかった。ここで我々は, この電子移動をスムーズに行わせることが高活性実現のキープポイントであると考えた。重合させるオレフィンが決まれば, オレフィンとアルキル基(ポリマー鎖)は共通である。従って, 配位子のもつ「中心金属との間の電子移動をスムーズに行える」能力により重合活性が決まると考えた。この能力を持つためには配位子が強くも弱くもない, いわば『適度な電子供与性(Moderate Electron Donating Properties)』を持つ必要がある。そこで, Cp 配位子の『適度な電子供与性』の度合いを分子軌道計算により数値化し, 立体因子が類似のメタロセン触媒の重合活性を詳細に解析した。その結果, Cp 配位子の『適度な電子供与性』の度合いは大きく, しかもその度合いに応じてメタロセン触媒の活性が増大していることが明らかとなった。この結果から, メタロセン触媒が高活性であるのは Cp 配位子が『適度な電子供与性』をもつためと結論した。

2.4 ポストメタロセン触媒の設計(錯体設計)

ポストメタロセン触媒を設計するにあたって, メタロセン触媒の高活性発現に関する知見を展開した。すなわちポストメタロセン触媒においても, 中心金属との間の電子移動をスムーズに行える『適度な電子供与性』をもつ配位子が高活性を発現させると考え研究を進めた。中心金属の選定にあたっては, すべての遷移金属がオレフィン挿入能力をもっている¹⁶⁾ことを考慮し, あえて制限は設けなかった。重合活性種が一定の配位不飽和度以上であれば遷移金属が何であれ, 配位子が適度な電子供与性をもちさえすれば高活性触媒になりうると考えたからである。つまり, 金属には関わらない『配位子を主役とする触媒設計(Ligand-Oriented Catalyst Design)』を行った。我々のポストメタロセン触媒設計の流れをスキーム4にまとめた。

錯体設計は, ①適度な電子供与性をもつ配位子の最小単位(基本活性配位子)の設計②重合活性種の電子数のコントロール③重合活性種の電子状態および④立体環境の微調整の4段階で行った。設計した錯体の中からの検討する錯体の選定では, 錯体製造コストに直結する錯体合成の難易度も触媒性能の一部と考え「錯体合成が容易」をキーワードに設計した錯体の絞り込みを行った。

Scheme 4 Mitsui's strategy for complex design.

適度な電子供与性をもつ配位子の構築は, まず, 適度な電子供与性をもつ配位子の最小単位(基本活性配位子: Fundamentally Active Ligand と命名: 略称 FAL)を分子軌道計算の助けを借り設計した。ここで設計された Fundamentally Active Ligand(以下 FAL と略記)は, 錯体設計においては活性点となる中心金属の d 電子数に応じて, その数を選択, and/or, FAL の性質が大きく変わらないことが期待できるイミン, アルコキシ等の中性配位点の追加[多くの場合, 中性配位点を FAL に追加しても適度な電子供与性は保持されていた]により, 配位子の適度な電子供与性を保ったままで, 重合活性種の電子数をオレフィン重合に適すると考えられる 10–16 電子に調整した。さらに, 構築した錯体の配位子に電子供与性または吸引性の置換基を導入することにより, 中心金属の電子状態の微調整を, またアルキル基, アリール基などを導入し立体環境の微調整を行った。

FAL としてイミン-ピリジン配位子(I)[4 電子配位子], フェノキシ-イミン配位子(II)[6 電子配位子], ピロール-イミン配位子(III)[6 電子配位子]およびジアリールアミド配位子(IV)[8 電子配位子]を例とし, これらを基に設計した錯体の一部をスキーム5にまとめた。イミン-ピリジン配位子(I)をベースとする錯体ではニッケルとの 1:1 錯体^{1d,17,19d)}(a), コバルトに対してはイミンまたはフェニルエーテルを配位点として追加したイミン-ピリジン-イミン配位子またはイミン-ピリジン-エーテル配位子との 1:1 錯体^{10,17,18)}(b) または(c)などを設計した。また, フェノキシ-イミン配位子(II), ピロール-イミン配位子(III)をベースとする錯体では 4 族遷移金属との 2:1 錯体^{1-3,11,17)}(d), (e)あるいはニッケル, コバルトとの 1:1 錯体^{11,12,17)}(f), (g), (h), 一方, ジアリールアミド配位子(IV)をベースとする錯体では 4

Electron Donation Number	4	6	8
Examples of Designed Fundamentally Active Ligands	(I)	(II) (III)	(IV)
Examples of Designed Early Transition Metal Complexes		(d) (e)	(i)
Examples of Designed Late Transition Metal Complexes	(a) (b) (c)	(f) (g) (h)	

Scheme 5 Examples of Mitsui's research activities for post-metallocenes^{11,17)}関連研究^{10,12,19)}

族遷移金属との1:1錯体^{17,19b)}(i)などを高活性触媒候補として設計した。これらの錯体のエチレン重合評価を25℃, 常圧で行ったところ, イミン-ピリジン配位子をもつニッケル錯体(a), フェノキシイミン配位子を2つもつ4族遷移金属錯体(d)およびピロール-イミン配位子を2つ持つ4族遷移金属錯体(e)などが高活性エチレン重合触媒であることがわかった。これらの中ではフェノキシイミン配位子を2つもつ4族遷移金属錯体「4族フェノキシイミン錯体触媒」(d)の活性が最も高かった(後述)。なお, ポストメタロセン触媒として有名な Brookhart, Gibson らの高活性, 鉄-ジイミんピリジン錯体¹⁰⁾, Grubbs らのニッケル-フェノキシイミン錯体¹²⁾あるいは Nguyen らのエチレンオリゴメリ化触媒であるアルミニウム-フェノキシイミン錯体²⁰⁾はいずれもスキーム5のFALまたはその誘導体配位子を持っている。これら一連の結果は, オリゴメリ化触媒も含め重合触媒の主役は配位子であるという我々の基本コンセプトを支持するものと考えている。

3. フェノキシイミン錯体触媒(FI触媒)のエチレン重合性能

3.1 プロトタイプフェノキシイミン錯体触媒のエチレン重合性能

先述の通り, Fundamentally Active Ligand(FAL)の1つであるフェノキシイミン配位子を2つもつ4族遷移金属錯体「4族フェノキシイミン錯体触媒」は非常に高いエチレン重合活性を示した。すなわちフェノキシイミン錯体触媒6-8は我々が研究を開始した当時, ポストメタロセン触媒で最も活性の高かった Brookhart の鉄-ジイミん錯体を上回るエチレン重合活性を示した(スキーム6)。そこで, これら「4族フェノキシイミン錯体

触媒」を配位子の日本語名 Fenokishi-Imin Hai-ishi から『FI触媒』と命名した。

Ethylene Polymerization				Ni-diimine
	6	7	8		
Activity (kg-PE/mmol-cat·h)	3.3	519	6.5		3.0
Mv (x 10 ⁻⁴)	50.5	0.6	3.0		19
Conditions; Cocat MAO, P(C ₂ H ₄) 0.1MPa, 25°C, 5min					

Scheme 6 Ethylene polymerization activities displayed by proto-FI Catalysts.

配位子を主役とする触媒設計から見つかった日本発信のオレフィン重合触媒であるからである。FI触媒の中では特にジルコニウム錯体(触媒7)の活性が高く, 25℃, 常圧という温和な条件で519 kg-PE/mmol-cat·hと超高活性であった。この活性は, Kaminsky の見つけた最初のメタロセン触媒ジルコセンジクロリド Cp₂ZrCl₂ の25倍以上であると共にポストメタロセン触媒として最も活性の高い Brookhart や Gibson らの鉄-ジイミんピリジン錯体の活性よりさらに一桁高い(図1)。

FI触媒7の予想をはるかに超える超高活性発現にはフェノキシイミン配位子の「適度な電子供与性」とともにフェノキシイミン配位子のもつ「フレキシビリティ」が貢献していると推定されている^{2d,f,3g-i)}。なお, FI触媒7から得られたポリエチレンは分析の結果, 末端に二重結合をもつ直鎖状の構造で粘度平均分子量 Mv (以下, 分子量と略記)が6,000であることがわかった。以下, FI触媒のエチレン重合性能についてまとめる。

3.2 重合活性の向上

FI触媒は配位子の構造を変換することにより最初に見つかった触媒7をはるかに超える高活性を発現した。

Fig. 1 Ethylene polymerization activities displayed by single-site catalysts.

配位子の構造変換に当たっては、フェノキシ基のオルト位の置換基(R²)の効果が注目した。これはX線構造解析や活性種のDFT計算の結果、置換基R²がオレフィン重合場の近傍に位置することがわかったからである。

Scheme 7 General structure of FI Catalysts.

予想通り、置換基R²の立体因子がエチレン重合活性に与える影響は顕著であった(スキーム8)。R²が*t*-ブチル基である触媒7の場合、その重合活性は25℃、常圧で519 kg-PE/mmol-cat·hである(先述)。この*t*-ブチル基を立体的に小さいイソプロピル基またはメチル基に変えた触媒8,9では重合活性が0.9 kg-PE/mmol-cat·h(触媒8)0.4 kg-PE/mmol-cat·h(触媒9)と極端に低下した。一方、置換基R²を*t*-ブチル基から立体的により大きいアダマンチル基とすると活性は714 kg-PE/mmol-cat·hまで向上した。さらに、R²をクミル基に変えると重合活性は飛躍的に高まり、2,096 kg-PE/mmol-cat·hに達した(触媒12)。R²にかさ高い置換基を導入することによる活性向上は、①かさ高い置換基の導入により、助触媒がフェノキシ基の酸素原子に配位して錯体が不安定化するのを防ぐとともに助触媒がオレフィンの配位空間を狭めたりエチレンの金属-炭素結合への挿入を妨害することを防止している[プロテクト効果]および②置換基のかさ高さのために、カチオン性活性種とアニオン性助触媒のイオンセパレーションが効果的に起こり活性種の配位不飽和度が上がっている[セパレーション効果]等が考えられる。

触媒12のR¹基をフェニル基からシクロヘキシル基に変えた触媒13では活性がさらに向上し、25℃、常圧と

いう温和な条件で4,315 kg-PE/mmol-cat·hという驚異的な重合活性に到達した。この重合活性は触媒回転効率(TOF)42,900 回/sec·atmに対応する。つまりFI触媒13は常温常圧という極めて温和な条件でエチレンを1秒間に42,900回重合させていることになる。我々の知る限り、このTOF値はエチレン重合のみならず、現在知られているすべての触媒反応のなかで最も大きい値である。

従って、FI触媒13は常温、常圧で世界一活性の高い触媒ということになる。FI触媒13の超高活性は単にオレフィンの重合というだけでなく高速化学反応として学術的にも興味深い。

Scheme 8 Effects of R¹ and R² substituents on the ethylene polymerization activity.

3.3 高温高活性の実現

FI触媒は配位子構造の変換により高温での高活性を実現することも可能である。最初に見つけたFI触媒7は0-75℃という広い温度範囲で100 kg-PE/mmol-cat·h以上の高活性を示すものの、40℃における重合活性が最大で、この温度以上では活性が低下した。同様な実験をジルコノセン触媒に対して行ったところ、重合活性自体は低いものの75℃まで活性は漸増し続けた(図2)。

FI触媒7はエチレン圧0.9 MPaで加圧重合も行ってみたが50℃(1,192 kg-PE/mmol-cat·h)、75℃(209 kg-PE/mmol-cat·h)、90℃(63 kg-PE/mmol-cat·h)と常圧での重合同様、重合温度が上がるに従い活性が大幅に低下した(図3)。

高温で高活性を発揮する触媒の開発は工業的見地から特に重要であるため、配位子の構造変換によるFI触媒の高温活性の向上を検討した。触媒7の高温における活

Fig. 2 Relationship between the polymerization temperature and the activity.

性低下の原因は、重合活性種が熱に不安定であるため高温では活性種の分解が起こっているためと推定した。そこで、配位子に電子供与性置換基を導入し配位子から中心金属への電子供与を強めることにより、金属-配位子間の結合を強化すれば活性種の熱安定性が向上し高温での高活性が実現できると考えた。

まず触媒7の配位子構造を基本として、 R^1 または R^3 に電子供与性基を導入しエチレン圧0.9 MPa、50℃および75℃で重合を行った。その結果、 R^1 に4-メトキシフェニル基または n -ヘキシル基、シクロヘキシル基等のフェニル基より電子供与性の高い置換基を導入したところ、50℃に比べ75℃での活性は低いものの活性低下の度合いは触媒7と比較し改善されることがわかった。一方、 R^3 に電子供与性基であるメトキシ基を導入しても同様の効果があることも明らかとなった。

そこで、 R^1 と R^3 に電子供与性置換基を同時に導入したところ高温での重合活性が飛躍的に向上することがわかった。すなわち、 R^1 に n -ヘキシル基やシクロヘキシル基等の脂肪族置換基および R^3 にメトキシ基を組み合わせた触媒14,15は50℃、75℃、90℃と重合温度を上げるに従い活性が向上し、90℃では1,374 kg-PE/mmol-cat·h(14)、1,697 kg-PE/mmol-cat·h(15)とジルコノセン触媒の約20倍に達した。電子供与性基を組み合わせることで導入することによりその効果が相乗的に作用し、それぞれを単独で導入した場合よりも飛躍的に高い効果が発現したことになる。

現在ではエチレン圧0.9 MPa、75℃で7 ton-PE/mmol-cat·hを超えるという、実用条件で超高活性を示すFI触媒の開発に成功している^{1g)}。

3.4 分子量のコントロール

FI触媒で得られるポリエチレンの分子量は、配位子の構造、および助触媒の変換によりコントロールすることが可能である。

分子量のコントロールにおいては置換基 R^1 が最も重要な役割を果たす。すなわち、触媒7の R^1 フェニル基のオルト位にアルキル基を導入することにより様々な分

Fig. 3 Effects of R^1 and R^2 substituents on the activity at high temperatures.

子量のポリエチレンを得ることが可能である(スキーム9)。得られる分子量は導入するアルキル基のかさ高さに相関する。これは R^1 フェニルのオルト位に導入したアルキル基が β 水素脱離による連鎖移動を抑制するため生成するポリエチレンの分子量が高められているものと考えられる。DFT計算による解析結果もこの考えを支持している^{1c,2d)}。一方、重合反応場から遠い R^1 フェニル基のメタ位やパラ位にかさ高いアルキル基を導入した錯体では予想通り、分子量はあまり向上しなかった。なお R^2 をメチル基にすれば(触媒9)分子量を3,000まで低下させることができた。

次に、助触媒としてトリフェニルメチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレート(TrB)/トリイソブチルアルミニウム(TIBA)を用いるとMAOを用いた場合に比べはるかに高分子量のポリエチレンが得られた。例えば、触媒7の場合、MAO助触媒では分子量6,000の比較的低分子量のポリエチレンが得られたが、TrB/TIBA助触媒系では分子量505万の超高分子量ポリエチレンが生成した。この時の重合活性は11 kg-PE/mmol-cat·hであった(同じ条件で Cp_2ZrCl_2 を用いて重合を行った場合は、分子量36万のポリエチレンが21 kg-PE/mmol-cat·hの重合活性で得られた)。このポリエチレンは従来知られているポリエチレンの中でも最も高い分子量を持つものの1つである。TrB/TIBA助触媒系における触媒活性種の構造を検討したところフェノキシイミン配位子のイミン部が還元されたフェノキシアミン配位子をもつ活性種が生成している可能性が示唆された。

このように、FI触媒は配位子の構造や助触媒を変えることにより、分子量が数千の低分子量体から500万を超える世界最高レベルの超高分子量体まで作り分けることができる。FI触媒での、助触媒による全く異なる重合性能の発現(MAO: 超高活性, TrB / TIBA: 超高分子

Mv values of polyethylene
(Conditions; Cocat. MAO, P(C₂H₄) 0.1MPa, 25°C, 5min)

Scheme 9 Effects of R¹ substituents on the polymer molecular weight.

量)は初めての例であり、FI 触媒のユニークな特長である。

4. FI 触媒の合成と触媒設計の自由度

FI 触媒はメタロセン触媒に比べ、錯体合成が容易であり、また触媒設計の自由度も大きい。本章では FI 触媒の合成と触媒設計の自由度についてまとめる。

4.1 FI 触媒の合成

「錯体合成が容易」をキーワードとして選定した錯体の中から見つかったのが FI 触媒である。従って FI 触媒は合成が容易である(スキーム 10)。FI 触媒のフェノキシイミン配位子はフェノール誘導体、アニリン誘導体、アルキルアミン類などの入手容易かつ安価な化合物から容易に合成できる。また得られた配位子と四塩化ジルコニウムなど 4 族遷移金属塩とを反応させると高収率で FI 触媒が得られる。FI 触媒の合成における、原料入手の容易さや配位子合成、錯体合成の容易さ、および収率の高さはメタロセン触媒と比較してはるかに勝るものであり、工業化に際して大きなメリットになることが期待される。

4.2 触媒設計の自由度

触媒合成の難易度とともに触媒設計の自由度の大きさも触媒の展開の広さを決定づける重要な因子である。メタロセン触媒では一般に Cp 配位子に直接ヘテロ原子を含有する置換基を持ちこむと配位子の電子状態が大きく変わり重合活性が極端に低下することが多い。従って、メタロセン触媒では Cp 配位子に直接導入できる置換基は制限を受けることが多い。ところが FI 触媒は置換基として、メタロセン触媒で一般に用いられる炭化水素基、ケイ素含有基をはじめハロゲン、酸素、窒素などの

Scheme 10 A general synthetic route for FI Catalysts.

ヘテロ原子を含む置換基を導入しても高活性である(スキーム 11 および図 3)。従って、FI 触媒の触媒設計の自由度はメタロセン触媒に比べ遥かに大きい。この FI 触媒の触媒設計の自由度の大きさは、今後の FI 触媒の発展に大きく寄与すると思われる。

例えば、ヘテロ原子含有置換基をもつ FI 触媒ではヘテロ原子が重合モノマー、およびポリマー鎖と相互作用を持つことが可能である。これらの相互作用は、従来のオレフィン重合の枠の中での触媒性能の向上にとどまらず、新しい重合反応の創製、新しいポリマー合成につながっていくものと期待している。

Ethylene polymerization activity (-PE/mmol-cat·h)

Scheme 11 Ethylene polymerization activity of FI Catalysts having heteroatom containing substituents.

以上、本稿ではジルコニウム FI 触媒を中心にエチレン重合性能に絞って紹介したが、ジルコニウム FI 触媒はエチレンの重合だけでなくエチレンとプロピレン、ブテンなど α -オレフィンとの共重合にも高性能を発揮する。またチタン FI 触媒は例えば 1-ヘキシンの重合において高分子量でアタクチック (atactic) かつ位置規則性が乱れたユニークなポリマーが合成できるなど特長ある触媒性能をもっている^[e]。これら本稿で紹介できなかった FI 触媒の特長については別の機会にまとめたい。

5. おわりに

本研究を始めたときメタロセン触媒を上回る超高活性触媒に行き当たるとは夢にも思わなかった。あの性能も

この性能もと欲張らずに、目標を「高活性触媒を見つける」の一点に絞って研究を進めたのがよかったと思う。FI触媒の研究は始まったばかりである。この触媒がポテンシャルとして持つ「触媒設計の自由度の大きさを武器とする触媒構造の多様性」を考えると、我々はまだFI触媒の持つ性能のほんの一部しか見ていない気がする。こんな重合が起こるのでは?こんなポリマーが創れるのでは?と想像をたくましくしながらFI触媒が展開する今後のストーリーを楽しんで行きたい。

最後に下記の共同研究者の皆さんに深謝し、本稿を終える。

三谷誠、槇尾晴之、斎藤純治、二田原正利、松川直人、津留和孝、林哲雄、松浦貞彦、毛利淳一、石井聖一、高木幸浩、鈴木靖彦、吉田育紀、杉村健司、中山康、土肥靖、中野隆志、田中英次、古城真一、金子英之、松本智昭、松尾真吾、筒井俊之、松本哲博、山本邦雄、岡田圭司、高橋守、豊田英雄、亀岡泰治、平野英樹、上村誠。

(2000年10月18日受理)

文 献

- (a) S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabaru, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **1999**, 1065; (b) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, H. Tanaka, T. Fujita, *ibid.*, **1999**, 1263; (c) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, N. Matsukawa, H. Tanaka, T. Nakano, T. Fujita, *ibid.*, **2000**, 554; (d) S. Matsui, T. Fujita, *Catal. Today*, in press; (e) J. Saito, M. Mitani, S. Matsui, N. Kashiwa, T. Fujita, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1333 (2000); (f) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted for publication; (g) N. Matsukawa, S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, K. Tsuru, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Mol. Catal. A*, in press.
- (a) 三井化学マテリアルサイエンス研究所, PACKPIA, 65 p, 1999年10月号; (b) 三谷誠, 高橋守, 藤田照典, コンバーテック, p 19, 2000年1月号; (c) 三谷誠, 藤田照典, 化学と工業, **53**, 691 (2000); (d) 土肥靖, 三谷誠, 田中英次, 藤田照典, 触媒, **42**, 310 (2000); (e) 藤田照典, 三谷誠, 柏典夫, M&E, 2000年11月号掲載予定, 工業調査会; (f) 藤田照典, 斎藤純治, 柏典夫, 機能材料, **21**, 25 (2001), シーエムシー; (g) T. Fujita, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, LOOK JAPAN, **46**, 33 (2000); (h) 松居成和, 三谷誠, 藤田照典, PETROTECH, **24**, 11 (2001)
- (a) T. Fujita, M. Mitani, Y. Tohi, H. Makio, N. Kihara, Met-Con'99: Polymers in Transition, Proceedings, 1999. 6. 9, Houston, TX, USA; (b) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, M. Nitabaru, K. Tsuru, T. Hayashi, N. Matsukawa, Y. Takagi, H. Tanaka, T. Fujita, 7th SPSJ International Polymer Conference, Proceedings 1999. 10. 26, Yokohama, Japan; (c) T. Fujita, M. Mitani, J. Saito, S. Matsui, Y. Tohi, H. Makio, K. Sugimura, Y. Suzuki, M. Nitabaru, K. Tsuru, T. Hayashi, N. Matsukawa, Y. Takagi, Y. Yoshida, Y. Inoue, M. Kamimura, T. Nakano, H. Tanaka, 10th CRC International Symposium of Catalysis Research Center [Japan-France-Germany Trilateral Symposium on Catalysis], Proceedings, 1999.12.7, Hokkaido University, Sapporo, Japan; (d) T. Fujita, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, Y. Tohi, T. Nakano, H. Tanaka, 3rd Seminar on Science and Technology: Catalysis, [10th Japan-ROC Symposium on Catalysis] proceedings, 2000.3.10, Fukuoka Recent Hotel; (e) M. Mitani, N. Matsukawa, J. Saito, S. Matsui, T. Nakano, H. Tanaka, T. Fujita, MetCon 2000: Polymers In Transition, "Platforms in Single-Site Catalysis", Proceedings, 2000. 6.8, Houston, TX, USA; (f) M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, T. Nakano, H. Tanaka, T. Fujita FLEXPO 2000, Proceedings, 2000.8.24, Galveston/Houston, TX, USA; (g) 藤田照典, 土肥靖, 川合浩二, 古城真一, 高橋守, 三谷誠, 技術情報協会セミナー, テキスト, 2000.7.19, 東京; (h) 藤田照典, 三谷誠, 松居成和, 斎藤純治, 土肥靖, 第38回触媒研究懇談会, 講演要旨集, 2000.8.5, 奈良県山辺郡いこいの村大和高原; (i) 藤田照典, 土肥靖, 川合浩二, 古城真一, 高橋守, 三谷誠, ISS産業科学システムズセミナー, テキスト, 2000.9.11, 東京; (j) 吉田育紀, 藤田照典, PMF, 講演要旨集, 2000.11.29, 大阪
- 例えば (a) 藤田照典, 土肥靖, 川合浩二, JETI, **48**, 120 (2000); (b) 工業材料, **47** (1999); (c) 小松公栄, 小野進, 今泉文武, メタロセン触媒でつくる新ポリマー, 工業調査会(1999); (d) 上田孝, 触媒, **39**, 586 (1997)など
- (a) G. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 428 (1999); (b) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000); (c) 野村琴広, 有合化, **58**, 293 (2000); (d) 小坂田耕太郎, 高分子, **49**, 311 (2000); (e) MetCon'97/98, 2000, Proceedings
- (a) U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.*, **41**, 123 (1987); (b) U. Klabunde, R. Mulhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, S. D. Ittel, *J. Poly. Sci. A*, **1987**, 1989
- (a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995); (b) C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996)
- S. Mecking, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996)
- (a) J. D. Scolland, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromol.* **29**, 5241 (1996); (b) J. D. Scolland, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10008 (1996)
- (a) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998); (b) 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
- T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabaru, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutsui, EP-0874005 A 1(1998), *Chem. Abstr.*, **129**, 331166 (1998)
- (a) C. Wang, A. S. K. Friedrich, T. R. Youkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics*, **17**, 3149 (1998); (b) T. R. Youkin, E. F. Conner, J. I. Henderson, A. S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **287**, 460 (2000)
- (a) K. Ziegler, H. G. Gallert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.*, **67**, 424 (1955); (b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955)
- N. Kashiwa, T. Tokumizu, H. Fujimura, USP-3642746 (1968)
- H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 390 (1980)
- (a) K. Saeki, T. Arakawa, *Chem. Abstr.*, **79**, 91559 (1973); (b) K. Saeki, *Chem. Abstr.*, **79**, 145944 (1973)
- (a) 斎藤純治, 杉村健司, 藤田照典, 特開平 10-324709; (b) 杉村健司, 二田原正利, 藤田照典, 特開平 10-324710; (c) 土肥靖, 藤田照典, 特開平 10-298225; (d) S. Matsui, M. Nitabaru, Y. Yoshida, M. Mitani, T. Fujita, EP 1008595 (2000); (e) Y. Yoshida, S. Matsui, Y. Takagi, M. Mitani, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **2000**, 1270; (f) J. Imuta, J. Saito, K. Sugimura, T. Fujita, WO 9834961 (1998)
- T. Fujita, Y. Tohi, unpublished results.
- (a) V. C. Gibson, P. J. Maddox, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 1651; (b) K. Nomura, N. Naga, K. Takaoki, *Macromolecules*, **31**, 8009 (1998); (c) V. C. Gibson, S. Mastroianni, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J.*

- Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1969; (d) S. P. Meneghetti, P. J. Lutz, J. Kress, *Organometallics*, 18, 2734 (1999)
 20) S. T. Nguyen, Book of Abstracts 218th ACS national meeting, Inor. No 236, 1999.8.22, New Orleans USA

PROFILE

松居成和 三井化学(株)マテリアルサイエンス研究所 研究員

〔経歴〕1990年東京理科大学大学院理学研究科化学専攻修士課程, 同年三井石油化学(現三井化学)入社, 1997年より現職。〔専門〕有機合成化学, 触媒化学。〔連絡先〕

e-mail:

井上佳尚 三井化学(株)マテリアルサイエンス研究所 主任研究員

〔経歴〕1989年大阪大学大学院理学研究科前期課程修了, 同年三井東圧化学(現三井化学)入社, 2000年より現職。〔専門〕有機金属化学, 触媒化学。〔連絡先〕

藤田照典 三井化学(株)マテリアルサイエンス研究所 主任研究員, チームリーダー

〔経歴〕1982年北海道大学理学研究科修士課程修了, 同年三井石油化学工業(株)(現三井化学)入社, 1985~88年 Universite Louis Pasteur de Strasbourg (France), 1988年 Ph.D. (フランス国家博士)。1997年より現職。〔専門〕触媒化学, 有機合成化学(触媒を用いる有用有機化合物の効率合成)

会費ご送金のお願

本年度も会務が円滑に行えますように会費を早期にご納入下さいますようお願い申し上げます。会則で「会員は会費を前納すること」となっております。

2001年度(1月~12月)会費

普通会員(個人)	11,000 円/年
学 生 会 員	5,000 円/年

◎ご送金は●現金書留

- 郵便振替 (00100-1-157690 番。用紙は昨年 11 または 12 月号綴込をご利用いただくか, 郵便局の窓口でご請求下さい)
- 銀行振込 (第一勧業銀行神田支店普通預金・社団法人有機合成化学協会・No. 1620638)
銀行振込みをご利用の方は事前に会員番号, 氏名, 所属等をお知らせ下さい。