

Thu. Nov 12, 2020

Room B

Polymer, oligomer

[1B08-10] Polymer, oligomer 1

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan University)

1:00 PM - 1:45 PM Room B (3F/Conf. Room B3)

[1B08] Hybrid catalyst developed by co-immobilizing Fe(III)-Ni(II) complexes into fluorotetrasilicic mica interlayer for one-pot synthesis of polyethylene blend having different properties.

○Yuki Narita¹, Kazuhiro Yamamoto², Miru Hirahara¹, Hitoshi Ogihara¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University, 2. Japan Polychem Corporation)

1:00 PM - 1:15 PM

[1B09] Ethylene oligomerization using iminopyridinenickel(II) complex immobilized into fluorotetrasilicic mica interlayer as a catalyst. - Substituent effects on formation of branched olefins-

○Shingo Haruta¹, Airi Tanaka¹, Kazahiro Yamamoto², Miru Hirahara¹, Hitoshi Ogihara¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University, 2. Japan Polychem corporation)

1:15 PM - 1:30 PM

[1B10] Formation of Ziegler-Natta catalyst investigated on the basis of quantitative structural determination via X-ray total scattering

○Toru Wada^{1,2}, Gentoku Takasao¹, Patchanee Chammingkwan^{1,2}, Ashutosh Thakur¹, Minoru Terano^{1,2}, Toshiaki Taniike^{1,2} (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. The Dutch Polymer Institute)

1:30 PM - 1:45 PM

Polymer, oligomer

[1B11-14] Polymer, oligomer 2

Chair: Takeshi Shiono (Hiroshima University)

2:00 PM - 3:00 PM Room B (3F/Conf. Room B3)

[1B11] Computational investigation into structural distribution of Cr species on SiO₂ surfaces

○Yuta Wada Yagi¹, Toru Wada¹, Toshiaki Taniike¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

2:00 PM - 2:15 PM

[1B12] Synthesis of cyclic olefin copolymers by half-titanocene catalysts

○Masaki Okabe¹, Hitoshi Harakawa¹, Kotohiro Nomura¹

(1. Tokyo Metropolitan University, Department of Chemistry)

2:15 PM - 2:30 PM

[1B13] Synthesis of (arylimido)niobium(V)-alkylidene complexes as olefin metathesis catalysts

○Kanchana Chatchaipaboon¹, Itsuki Izawa¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University, Department of Chemistry)

2:30 PM - 2:45 PM

[1B14] Ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins by (arylimido)vanadium(V)-alkylidene catalysts

○Sirilak Mekcham¹, Sapanna Chaimongkolunasin¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University, Department of Chemistry)

2:45 PM - 3:00 PM

Polymer, oligomer

[1B08-10] Polymer, oligomer 1

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan University)

Thu. Nov 12, 2020 1:00 PM - 1:45 PM Room B (3F/Conf. Room B3)

[1B08] Hybrid catalyst developed by co-immobilizing Fe(III)-Ni(II) complexes into fluorotetrasilicic mica interlayer for one-pot synthesis of polyethylene blend having different properties.

○Yuki Narita¹, Kazuhiro Yamamoto², Miru Hirahara¹, Hitoshi Ogihara¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University, 2. Japan Polychem Corporation)

1:00 PM - 1:15 PM

[1B09] Ethylene oligomerization using iminopyridinenickel(II) complex immobilized into fluorotetrasilicic mica interlayer as a catalyst. -Substituent effects on formation of branched olefins-

○Shingo Haruta¹, Airi Tanaka¹, Kazuhiro Yamamoto², Miru Hirahara¹, Hitoshi Ogihara¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University, 2. Japan Polychem corporation)

1:15 PM - 1:30 PM

[1B10] Formation of Ziegler-Natta catalyst investigated on the basis of quantitative structural determination via X-ray total scattering

○Toru Wada^{1,2}, Gentoku Takasao¹, Patchanee Chammingkwan^{1,2}, Ashutosh Thakur¹, Minoru Terano^{1,2}, Toshiaki Taniike^{1,2} (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. The Dutch Polymer Institute)

1:30 PM - 1:45 PM

異種ポリエチレンブレンドを one-pot 合成可能な フッ素四ケイ素雲母層間共固定化 Fe(III)-Ni(II)錯体系 hybrid 触媒の開発

なり た ゆ う き や ま も と か ず ひ ろ
(埼玉大*・日本ポリケム**) ○成田勇輝*, 山本和弘**,
ひ ら は ら み る お き は ら ひ と し く ろ か わ ひ で き
平原実留*, 荻原仁志*, 黒川秀樹*

1. 緒言

分子量分布の拡大はポリエチレン（以下 PE）の成型加工性を向上させるが、単独の重合錯体のみで合成できる PE の物性には限りがある。

当研究室では、フッ素四ケイ素雲母（Na⁺-mica）層間の Na⁺を Ni²⁺と Fe³⁺にイオン共交換した後に、 α -diimine（以下 DAB）配位子と bis(imino)pyridine（以下 PBI）配位子をインターカレートさせることで、単一の担体に複数の錯体を固定した層間共固定化 hybrid 触媒を開発したり。層間に生成し得る 4 種の錯体の内、エチレン重合に活性な高分子量 PE を生成する DAB/Ni 錯体と、低分子量 PE を生成する PBI/Fe 錯体により、1 種の錯体のみでは実現できないような、幅広い分子量分布を持つ PE ブレンドの合成を目指している。

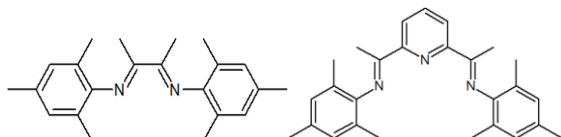


Fig. 1 DAB 配位子(左)、PBI 配位子(右)の構造

2. 実験

・層間共固定化 hybrid 触媒の調製

担体 Ni²⁺, Fe³⁺-mica (Ni²⁺:Fe³⁺=0.28:0.26 mmol g-mica⁻¹) に、DAB 配位子と PBI 配位子のアセトニトリル混合溶液を 70 °C で 120 h 接触させた。その後アセトニトリル、トルエン、*n*-ヘキサンによるデカンテーション洗浄（各残液率 1 %未満）、減圧乾燥（室温, 4 h）を経て触媒 DAB・PBI/ Ni²⁺, Fe³⁺-mica（以下 DP/Ni, Fe）を得た。

・エチレン単重合

窒素置換し攪拌子を入れた 120 mL オートクレーブに、*n*-ヘキサン 50 mL、助触媒として 0.2 M トリエチルアルミニウム（以下 TEA）/トルエン溶液 1 mL、触媒のトルエンスラリーを添加し、40 °C の恒温槽に設置した。系内をエチレンで置換後、エチレン圧 0.7 MPa で 1 h 重合を行った。生成 PE は、DSC、GPC 等により分析した。

3. 実験結果および考察

Table 1 エチレン単重合結果

Entry ^a	Cat.	Amount of ligand (DAB:PBI) / $\mu\text{mol g-mica}^{-1}$	Yield / g	T_m / °C	M_n / 10^4	Mw/Mn
1	DAB/Ni ²⁺ -mica	1000:0	0.25	125.8	11.1	2.7
2	PBI/Fe ³⁺ -mica	0:100	1.78	135.9	2.2	18.2
3	DP/Ni, Fe	1000:50	0.31	133.7	3.9	8.4

^aReaction conditions : Solvent 50 mL *n*-hexane, Ethylene pressure 0.7 MPa, Reaction time 1 h, Reaction temp. 40 °C, Activator TEA 0.2 mmol, Cat. loading 1 mg.

Table 1 に単独触媒（Entries 1,2）と hybrid 触媒（Entry 3）のエチレン単重合結果を示す。Entry 3 による生成 PE の融点、数平均分子量と PDI は、単独触媒である Entry 1 と Entry 2 の間の値を示した。したがって、hybrid 触媒から得られた PE では、DAB/Ni 錯体と PBI/Fe 錯体由来の PE が混合したブレンド体の生成を示唆していた。

Fig. 2 には、Entries 1~3 の GPC カーブの実測値と、Entry 3 との誤差が最小となるように、Entries 1,2 の実測値へ任意の値（2 種類の PE のブレンド比に相当する）を掛け、コンボリューションした計算値を示す。Entry 3 の実測値と計算値は概ね一致したことから、DAB/Ni 錯体と PBI/Fe 錯体以外の活性種は mica 層間に存在しないと考えられ、ブレンド比についても、DAB/Ni 錯体由来の PE 重量 : PBI/Fe 錯体由来の PE 重量 $\approx$ 37 : 66 であることが予想された。

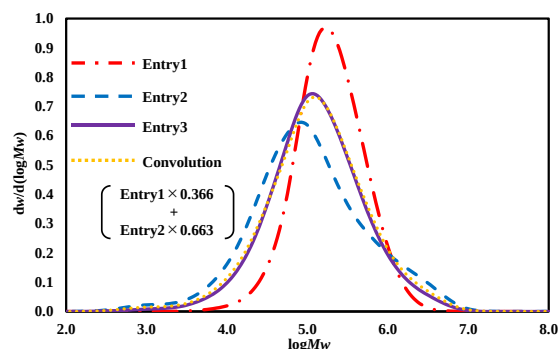


Fig. 2 GPC カーブの実測値と計算値

1) 工藤蒼佑, 成塚雅弘, 藤原史織, 平原実留,
荻原仁志, 黒川秀樹, 山本和弘, 櫻木努
第 47 回石油・石油化学討論会(1E15)

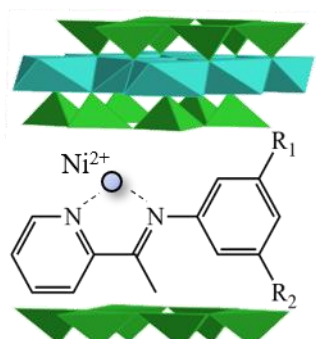
フッ素四ケイ素雲母層間固定化イミノピリジン Ni(II)錯体触媒による エチレンオリゴメリゼーション- 分岐オレフィン類生成に対する置換基効果 -

(*埼玉大・**日本ポリケム) ○^{はるたしんご}春田真吾*, ^{たなかあひり}田中愛理*, ^{やまもとかずひろ}山本和弘**,
^{ひらはらみづる}平原実留*, ^{おぎはらひとし}荻原仁志*, ^{くろかわひでき}黒川秀樹*

1. 緒言

分岐鎖を有する炭素数 8 ~ 16 の低級炭化水素はジェット燃料の配合材に用いられる。分岐鎖を有するオレフィン類 (BO) は α -オレフィン単独重合やエチレン- α -オレフィン共重合で製造できる。一方で、BO をエチレン単独重合で高選択率に合成することは極めて難しい。

当研究室では、 Ni^{2+} でカチオン交換したフッ素四ケイ素雲母層間 (Ni^{2+} -mica) にイミノピリジン配位子 (PI) を接触させ、PI Ni^{2+} 錯体を層間に固定化した不均一系触媒 (PI / Ni^{2+} -mica) を開発した¹⁾。この PI / Ni^{2+} -mica はエチレン単重合において、反応条件によっては直鎖状 α -オレフィン (LAO) よりも内部二重結合を有するオレフィン (IO) に高い選択率を示す。つまり、不飽和結合の内部への異性化が高頻度で起きていることが示唆された。この不飽和結合の移動後にエチレンが配位・挿入する (Chain Walking) と分岐鎖が生成する。



PI - 1 : $\text{R}_1 = \text{CF}_3$, $\text{R}_2 = \text{CF}_3$
PI - 2 : $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CF}_3$
PI - 3 : $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$

Fig. 1 PI / Ni^{2+} -mica

2. 実験方法

PI - 1 ~ 3 は One pot 法により調製した。 Ni^{2+} -mica に 2-アセチルピリジンと Fig. 1 に対応する置換基を持つアニリンのアセトニトリル溶液を加え、70 °C で 72 h 静置した。アニリンは 2-アセチルピリジンの 1.2 倍当量加え、配位子接触量は $200 \mu\text{mol g-mica}^{-1}$ (Ni^{2+} に対して 0.38 当量) とした。

エチレン単独重合は、反応温度 40 ~ 70 °C、エチレン圧 0.4 MPa、活性化剤はトリエチルアルミニウム (TEA) を用いた。気相および液相成分は GC で分析した。

3. 結果と考察

Table 1 エチレン単独重合

Cat.	Activity ^a	S_{Solid} ^b / wt%	S_{Liquid} ^c / wt%	S_{LAO} ^d / wt%	S_{IO} ^e / wt%	S_{BO} ^f / wt%
PI - 1	527	34.2	41.8	56.0	42.8	1.2
PI - 2	553	1.8	62.6	43.9	54.4	1.8
PI - 3	840	4.0	75.8	39.6	58.3	2.2

Conditions : Solvent = *n*-heptane 50 mL, Ethylene pressure = 0.4 MPa, Reaction temperature = 70 °C, Reaction time = until the catalyst is deactivated, Catalyst = 5 mg, Activator = TEA 0.3 mmol, a = activity in kg ethylene reacted / (mol-complex · h), b = selectivity to solid, c = selectivity to liquid ($\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$), d = selectivity to LAO ($\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$), e = selectivity to IO ($\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$), f = selectivity to BO ($\text{C}_4 \sim \text{C}_{18}$).

Table 1 にエチレン単独重合結果を示す。Table 1 より、PI - 1 に比べて PI - 2, 3 の S_{Solid} は大きく低下し、 S_{Liquid} は大きく向上した。このことから、電子供与基である -OCH₃ は連鎖移動反応を促進させると考えられる。また、PI - 1 は S_{Solid} が S_{Liquid} に匹敵することが確認された。

PI - 1 から PI - 3 にかけて S_{LAO} は低下し、 S_{IO} は向上したが、 S_{BO} はほとんど変化が見られなかった。つまり、置換基の電子特性による Chain Walking の制御は難しいと結論付けられた。 S_{BO} の向上には、エチレンの配位・挿入を促進させる必要があると予想された。

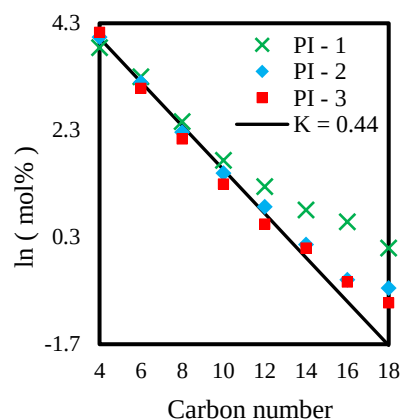


Fig. 2 Schulz - Flory 分布

Fig. 2 に Table 1 の Schulz - Flory 分布を示した。Fig. 2 から、PI - 1 ~ 3 のいずれもが統計分布からはずれており、マルチサイト触媒であることが示唆された。

PI - 1 は、固体成分の生成が多く、特に分布から大きくずれていることから、電子求引基である -CF₃ が増えるほど固体生成の活性種が増加することが示唆された。つまり、置換基の電子的特性は、固体成分と液体成分を生成する活性種の生成に影響を与えると予想された。

1) H. Kurokawa et al., *Catal. Commun.*, **47**, 13 (2014)

Formation of Ziegler-Natta Catalyst Investigated on the Basis of Quantitative Structural Determination via X-ray Total Scattering

(JAIST*・DPI**) ○Toru Wada^{*,**}, Gentoku Takasao^{*}, Patchanee Chammingkwan^{*,**},

Ashutosh Thakur^{*}, Minoru Terano^{*,**}, Toshiaki Taniike^{*,**}

1. Introduction

The performance of Ziegler-Natta catalysts (ZNC) highly depends on the preparation protocols, while the origin of the dependency has not yet been fully clarified. In ZNC, TiCl_4 (active site precursor) adsorbs on nano-sized MgCl_2 particles, and their hierarchical agglomeration constitutes a catalyst macro particle. Hence, the structure of the nano-sized MgCl_2 most probably correlates with active site natures and catalyst performance. Therefore, investigation on the formation of MgCl_2 during catalyst preparation is important to realize a rational design of ZNC. Here, we investigated the formation and growth of MgCl_2 in a typical catalytic preparation protocol using $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ by means of synchrotron X-ray total scattering technique.

2. Experimental

The ZNC was prepared according to a patent [1]. Briefly, $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ powder was treated with TiCl_4 in the presence of di-*n*-butylphthalate (DBP, a typical donor compound), and after sufficient washing, the obtained powder was subjected to the second TiCl_4 treatment (Figure 1a). The intermediate samples A to F were separated from the reactor. X-ray total scattering measurement was performed at the beamline BL04B2 of SPring-8. Each sample powder was filled in a quartz glass tube with a diameter of 2 mm and irradiated by X-ray with a beam energy of 61.4 keV. The diffraction patterns were recorded with the horizontally placed six solid-state detectors. The available scattering vector range ($Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$) was 0.1–25 $\text{\AA}^{-1}$. The atomic pair distribution function (PDF) was derived from the diffraction data with software developed at the beamline.

3. Results and Discussion

Figure 1a shows diffraction patterns of $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ as well as samples A, C, and E. It can be seen that the structure of $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ was disappeared, and MgCl_2 seeds were formed immediately after the first TiCl_4 treatment, and further aging and treatment led to growth of the seeds. In the PDF of $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ (Figure 1c), the sharp closest peak at 0.20 nm, which corresponds Mg-O atomic pairs, immediately disappeared, and new atomic pairs emerged for example at 0.25 and 0.36 nm, which come from MgCl_2 . The positions of

the peaks were unchanged among A–E, which indicates that MgCl_2 seeds possessed a similar local structure including surfaces with the grown particles. Besides, fitting of the experimental data with simulation derived quantitative MgCl_2 nanoparticle models (Figure 1c) [2].

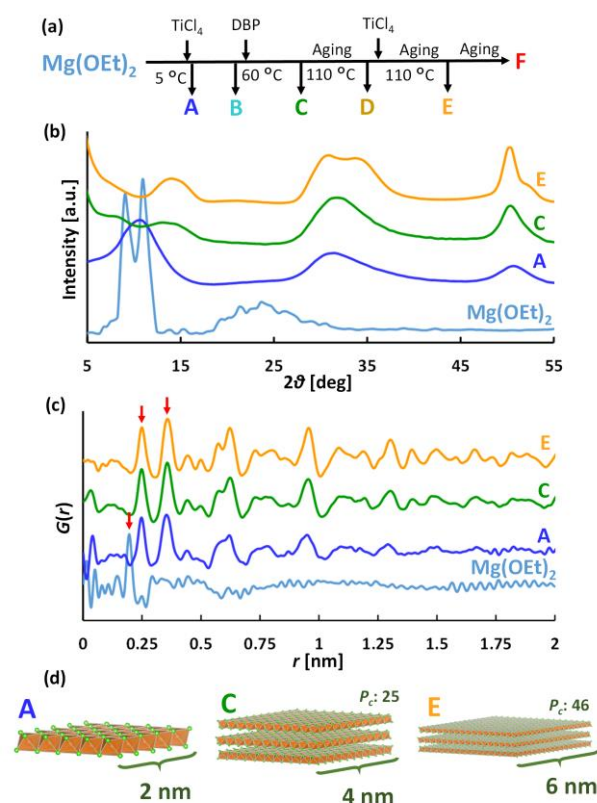


Figure 1. Analysis on the formation of MgCl_2 nanoparticles; a) catalyst preparation and sampling scheme; b) diffraction patterns. The diffraction angle is scaled to the wavelength of Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$); c) PDF; d) MgCl_2 nanoparticle models derived from PXRD and PDF.

Acknowledgments

The work of Toru Wada, Patchanee Chammingkwan, Minoru Terano, and Toshiaki Taniike forms part of the research programme of DPI (P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands), project #802.

[1] US 4829037 (1982), Toho Titanium Co. Ltd., invs.: M. Terano, H. Soga, K. Kimura; *Chem. Abstr.*, **108**, 113156x (1988).

[2] T. Wada et al., *J. Catal.*, **385**, 76–86 (2020).

Polymer, oligomer

[1B11-14] Polymer, oligomer 2

Chair: Takeshi Shiono (Hiroshima University)

Thu. Nov 12, 2020 2:00 PM - 3:00 PM Room B (3F/Conf. Room B3)

[1B11] Computational investigation into structural distribution of Cr species on SiO₂ surfaces

○Yuta Wada Yagi¹, Toru Wada¹, Toshiaki Taniike¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

2:00 PM - 2:15 PM

[1B12] Synthesis of cyclic olefin copolymers by half-titanocene catalysts

○Masaki Okabe¹, Hitoshi Harakawa¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University, Department of Chemistry)

2:15 PM - 2:30 PM

[1B13] Synthesis of (arylimido)niobium(V)-alkylidene complexes as olefin metathesis catalysts

○Kanchana Chatchaipaboon¹, Itsuki Izawa¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University, Department of Chemistry)

2:30 PM - 2:45 PM

[1B14] Ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins by (arylimido)vanadium(V)-alkylidene catalysts

○Sirilak Mekcham¹, Sapanna Chaimongkolkunasin¹, Kotohiro Nomura¹ (1. Tokyo Metropolitan University, Department of Chemistry)

2:45 PM - 3:00 PM

Phillips 触媒における SiO₂ 表面上の Cr 種の構造分布に関する計算化学的検討

(JAIST*) ○八木 勇太*, 和田 透*, 谷池 俊明*

1. 背景

高密度ポリエチレン製造に用いられる Phillips 触媒は、アモルファス SiO₂ 表面上に Cr 活性種が担持された構造を持つ。Cr 種周囲の不均一な配位環境が、得られるポリエチレンの分子量分布に寄与していると考えられているが、異なる配位環境を実験的に単離する事は困難である。本研究では反応場分子動力学計算によって構築したアモルファス SiO₂ を用いて Phillips 触媒表面をモデリングし、Cr 種の構造の分布を計算化学的に明らかにすることを試みた。

2. モデル作成

反応場分子動力学計算を用いて担体であるアモルファス SiO₂ モデルを構築した。反応場分子動力学計算とは、従来の古典分子動力学計算では不可能だった結合の破壊や生成を可能とした計算手法である¹。ソフトウェアには LAMMPS を使い、石英からアモルファス SiO₂ の構造を得るために以下のような熱処理 (NVT, ステップ時間: 0.5 fs) を行った。まず加熱処理 (4000 K, 2 万ステップ) を行った後、アニールと冷却を繰り返し (4000 ⇄ 300 K, 昇温速度 ∞ K/ps, 降温速度 25 K/ps) 行った。この際、冷却終了時の構造を抽出することで構造の異なるアモルファス SiO₂ のバルクモデルを 5 つ生成した。これらのバルクモデルから厚さ約 7 Å の層を切り出し、OH ないしは H でキャッピング処理をすることで表面がヒドロキシ化されたアモルファス SiO₂ のスラブモデルを得た。その後、各スラブモデルのシラノールペアそれぞれに対して単核のクロメート種を担持させ、計 70 個の Cr 種のモデルを生成した。すべてのモデルは、DNP/ECP を基底セットとし、かつ GGA-PBE を交換相関汎関数とした DFT 計算により構造最適化した。

3. 結果と考察

アモルファス SiO₂ スラブモデルのシラノールペアの特徴分布を図 1 に示す。図 1a はクロメート種を担持させたシラノールペアの O 原子間距離の分布、図 1b はそのシラノールペアを最短経路で繋ぐ結合を構成している Si 原子数のヒストグラムである。図 2 にシラノールペアの O-O 距離、Si 原子数、形成エンタルピーの関係を示す。形成エンタルピー ΔH_f は以下の式から求めた。

$$\Delta H_f = E_{\text{CrO}_2/\text{SiO}_2} + E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{CrO}_3} - E_{\text{SiO}_2}$$

Si 原子数が多くなるにつれて形成エンタルピーは小さくなる傾向を示した。これは Si 原子数が多いほどクロメート種を担持させた際に生じる構造の歪

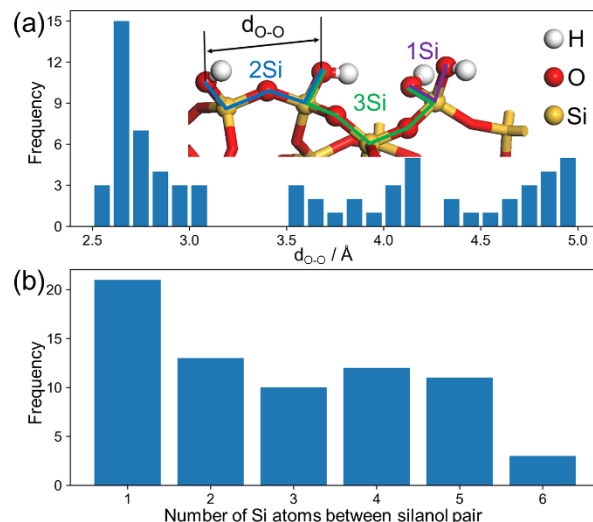


Figure 1. Structural feature distribution of silanol pair: (a) O-O distance and (b) Number of Si atoms between silanol pair

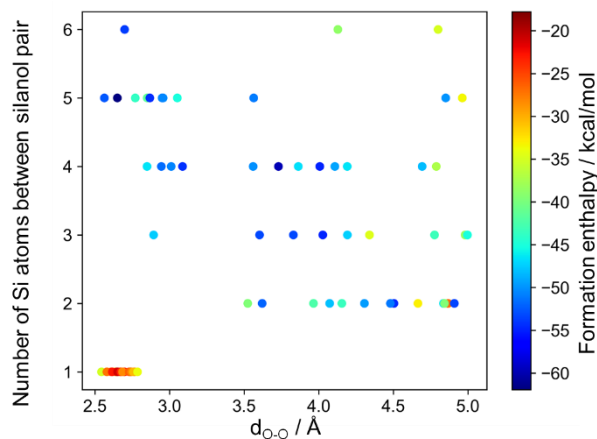


Figure 2. Relationship between structural features of silanol pair and formation enthalpy of surface chromate species

みを緩和する余地が大きいためだと考えられる。また、O-O 距離が長いペアの方が、形成エンタルピーが高くなる傾向がみられた。これらのことから、多数あるシラノールペアの内、Si 原子数が多く、O-O 距離が短いようなペアがクロメート種を担持するにあたってエネルギー的に有利だと考えられる。

発表では反応性を含めた Cr 種の構造や特性の分布についても述べる予定である。

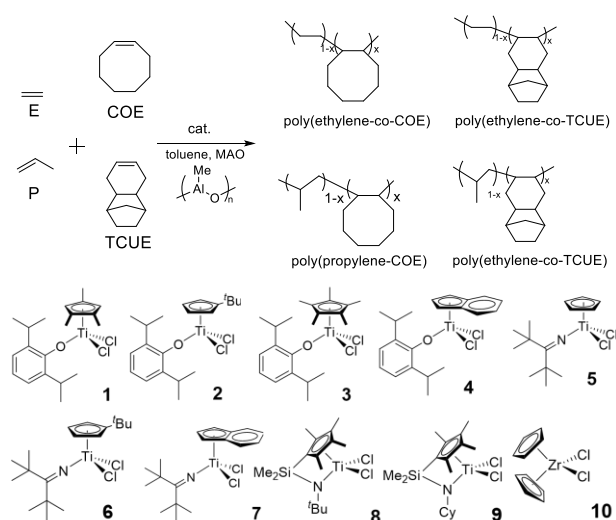
- (1) Van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (41), 9396–9409.

ハーフチタノセン錯体触媒による 環状オレフィン共重合体の合成と特性解析

(都立大院理) ○岡部 まさき はらかわ ひとし のむら ことひろ

1. 緒言

環状オレフィン系共重合体 (Cyclic Olefin Copolymer, COC) は、高透明性や耐熱性、低吸湿性などに優れる非晶性の高分子機能材料として注目を集めているが、使用できるモノマーは高歪みのノルボルネンなどに限定される¹⁾。当研究室で開発した非架橋型のハーフチタノセン触媒を用いると、エチレンと低歪みのシクロペンテン²⁾やシクロヘキセン^{3,4)}などとの共重合が進行することから、本発表では今迄報告例の希少なエチレンおよびプロピレンとシクロオクテン (COE) やトリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカ-4-エン (TCUE) などとの共重合を検討し、得られるポリマーの熱物性やマイクロ構造解析を検討した (Scheme 1)⁵⁾。



Scheme 1

2. 実験

実験操作は窒素雰囲気下、グローブボックス内で行った。ハーフチタノセン錯体は既報により合成した。共重合は、触媒（トルエン溶液）、溶媒、及びメチルアルミノキサン（d-MAO, 東ソー・ファインケム TMAO より別途調製）存在下で行った。得られたポリマーは GPC、DSC 等各種測定を行った。また、¹³C NMR スペクトルによりポリマーのマイクロ構造を明らかにした。

3. 結果および考察

結果の一部を Tables 1, 2 にまとめた。エチレンと COE との共重合では、触媒 **3** が高 COE 含量の共重合体を与えた。触媒 **3** によるプロピレンと COE との共重合では COE は主鎖にほとんど挿入

しないものの、触媒 **1, 2** では COE を含有する共重合体を与えた。エチレンやプロピレンと TCUE との共重合では、触媒 **1** でガラス転移温度 (T_g) が 100 °C を超える非晶性ポリマーを、触媒 **5** では高 TCUE 含量で高分子量の共重合体を与えた。DSC よりその組成は均一で、環状オレフィン含量の上昇に伴いガラス転移温度の上昇が観測された。共重合におけるモノマーの相対反応性には、錯体触媒の置換基効果が顕著に現れた。発表では結果の詳細を報告予定である。

Table 1. Copolymerization of ethylene (E) with COE, TCUE.^a

Ti cat (μmol)	comonomer (mol/L)	E / atm	activity ^b	M_n^c $\times 10^{-4}$	M_w/M_n^c	cont. ^d / mol%	T_g^e / °C
3 (0.5)	COE (5.0)	2	1660	23.9	1.57	28.0	32
3 (0.5)	COE (7.5)	2	1360	14.1	1.57	28.1	36
1 (0.5)	TCUE (2.5)	2	1860	2.34	1.68	35.1	116
1 (0.5)	TCUE (5.0)	2	1640	1.59	2.02	40.0	137
5 (0.1)	TCUE (5.0)	2	6670	70.0	1.56	31.7	101
5 (0.2)	TCUE (7.5)	2	4170	33.9	1.62	40.4	139

Table 2. Copolymerization of propylene (P) with COE, TCUE.^a

Ti cat (μmol)	comonomer (mol/L)	P / atm	activity ^b	M_n^c $\times 10^{-4}$	M_w/M_n^c	cont. ^d / mol%	T_g^e / °C
1 (2.5)	COE (1.0)	3	370	6.13	1.60	4.74	20
2 (2.5)	COE (1.0)	3	259	2.64	1.62	6.09	24
2 (2.5)	COE (3.0)	3	128	0.684	1.96	11.1	48
2 (1.0)	TCUE (1.0)	3	473	7.83	1.34	-	47
1 (0.1)	TCUE (1.0)	3	3680	11.3	1.95	-	47
1 (2.0)	TCUE (5.0)	3	333	1.31	1.72	-	120

^aConditions: Toluene + comonomer total 10 mL, MAO 3.0 mmol, 25 °C, 10 min. ^bActivity in kg-polymer/mol-Ti·h. ^cGPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS standards. ^dComonomer content (mol%) estimated by ¹H or ¹³C NMR spectra. ^eBy DSC thermogram.

References

- 1) K. Nomura, J. Liu, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7666.
- 2) J. Liu, K. Nomura, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, 2235.
- 3) W. Wang, M. Fujiki, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 128, 4582.
- 4) H. Harakawa, S. Patamma, A. Boccia, L. Boggioni, D. Ferro, S. Losio, K. Nomura, I. Tritto, *Macromolecules*, **2018**, 51, 853.
- 5) H. Harakawa, M. Okabe, K. Nomura, *Polym. Chem.*, **2020**, 11, 5590.

Synthesis of (Arylimido)niobium(V)-Alkylidene Complexes as Olefin Metathesis Catalysts

(都立大院理) ○Kanchana Chatchaipaboon, Itsuki Izawa, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

High oxidation state early transition metal alkylidene complexes play essential roles as catalysts in olefin metathesis. Successful examples have been demonstrated not only with molybdenum, tungsten catalysts, but also recently with the vanadium catalysts. However, examples in synthesis of the niobium alkylidene complex catalysts have been limited,^{1,2} although these complexes should have certain promising potentials to display unique characteristics.

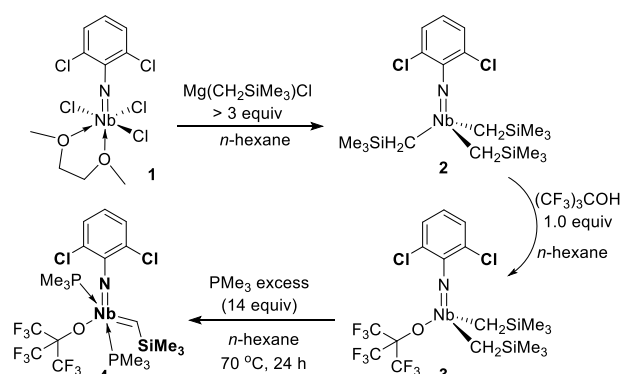
We herein report our explored results for synthesis of (arylimido)niobium(V) alkylidene complexes and their application as catalysts for olefin metathesis polymerization of internal alkynes² and cyclic olefins.

2. Experimental

All experiments were carried out under nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques or using a Vacuum Atmosphere drybox. Chemicals of reagent grades were used for all experiments. Toluene for polymerization was stored in a bottle in the presence of molecular sieves and NaK. Molecular weights and the molecular weight distributions in the resulting polymers were measured by GPC.

3. Results and discussion

Nb(CH₂SiMe₃)(N-2,6-Cl₂C₆H₃)[OC(CF₃)₃](PMe₃)₂ (**4**) could be isolated by treating the dialkyl complex, Nb(N-2,6-Cl₂C₆H₃)(CH₂SiMe₃)₂[OC(CF₃)₃] (**3**) with excess of PMe₃ upon heating at 70 °C in *n*-hexane (**Scheme 1**),² and **4** was identified by NMR spectra and elemental analysis.



Scheme 1. Synthesis of Nb alkylidene complex (**4**).

It turned out that the alkylidene complex (**4**) enabled to proceed 2-hexyne living polymerization even at 50 °C without catalyst decomposition in the presence of PMe₃, and the PDI (*M_w/M_n*) value became low upon increasing the amount of PMe₃ (**Figure 1**).

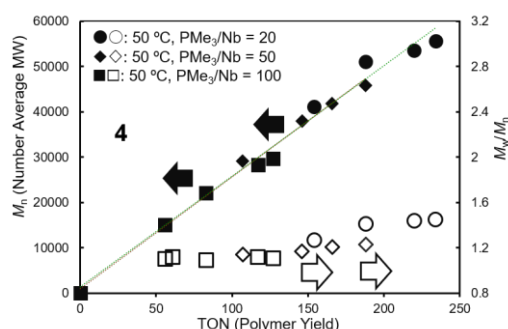


Figure 1. Plots of *M_n* value vs polymer yield in 2-hexyne polymerization by **4** in toluene.

It also turned out that complex **4** exhibited remarkable catalytic activity for ROMP of norbornene (NBE) and tetracyclododecene (TCD) at 25, 50 °C (**Table 1**). In this symposium, we thus wish to demonstrate the living polymerization of internal alkynes, and ROMP of cyclic olefins by our niobium(V) alkylidene complex catalysts.

Table 1. ROMP of norbornene and norbornene derivatives ^a

cat.	monomer	temp	time	yield	TOF ^b	<i>M_n</i> ^c	<i>M_w/M_n</i> ^c
/ μmol		/ °C	/ min	/ %	/ h ⁻¹	× 10 ⁻⁵	
0.3	NBE	25	5	83	70500	9.32	2.62
0.3	NBE	25	10	90	38000	11.2	2.45
0.3 ^d	NBE	25	10	>99	21000	5.74	1.65
0.3	NBE	50	2	77	163000	14.9	2.04
0.1	TCD	25	7	95	172000	0.73	1.33

^a Conditions: toluene 4.8 mL, NBE 200 mg or TCD 340 mg (2.12 mmol, initial monomer conc. 0.44 mmol/mL). ^b TOF = TON/time. ^c GPC data in THF vs polystyrene standards. ^d NBE 100 mg (0.22 mmol/mL).

References

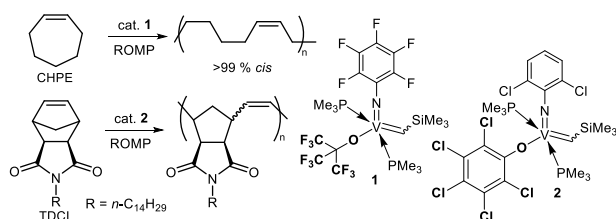
- (1) K. Wised, K. Nomura, *Organometallics* **2016**, *35*, 2773-2777.
- (2) I. Izawa, K. Nomura, *Macromolecules* **2020**, *53*, 5266-5279.

Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cyclic Olefins by (Arylimido)vanadium(V)-Alkylidene Catalysts

(都立大院理) ○Sirilak Mekcham, Sapanna Chaimongkolkunasin, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Living ring-opening metathesis polymerization (ROMP) has been known as an effective method for preparing advanced functional polymers, especially the bottlebrush polymers and the star shaped polymers in a precise manner.¹ We previously reported that (arylimido)vanadium(V)-alkylidene catalysts exhibit moderate to high catalytic activities in the ROMP of cyclic olefins such as norbornene (NBE),² low strained cycloheptene (CHPE) and *cis*-cyclooctene (COE).³ The *cis*-specific ROMPs of NBE could also be demonstrated by the ligand modification.^{2,4} We herein introduce potential of the alkylidene complex catalysts for ROMP of cyclic olefins (Scheme 1).



Scheme 1. ROMP of cyclic olefins.

2. Experimental

All experiments were carried out under a nitrogen atmosphere in a drybox. Molecular weights and molecular weight distributions of the resultant polymers were analyzed by GPC in THF vs polystyrene standards, and the microstructure was analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

It should be noted that, as shown in Table 1, highly *cis*-specific (*Z* selective) ROMP of CHPE has been attained by using $V(\text{CHSiMe}_3)(\text{NC}_6\text{F}_5)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3](\text{PMe}_3)$ (**1**),⁵ although the ROMP using the 2,6-dichlorophenylimido analogue^{2b} did not proceed under the same conditions. The M_n value in the resultant poly(CHPE) increased with increase in the polymer yield. The activity increased by addition of $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ or PMe_3 without diminishing the high selectivity.⁵

Although reports for ROMP of norbornenes containing ester functionalities have not yet been reported by group 5 alkylidene catalysts, it turned out

that the ROMP of *N*-tetradecyl-norbornene-2,3-dicarboximide (TDCI) using $V(\text{N-2,6-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{OC}_6\text{Cl}_5)(\text{PMe}_3)_2$ (**2**) afforded the corresponding bottlebrush polymers in high conversions (Table 1). The resultant polymers possessed high molecular weights with unimodal and narrow molecular distributions; a linear relationship between the M_n value and TON values (polymer yields) were demonstrated in most cases. In this symposium, we wish to present our explored details in the (quasi) living polymerization and the *cis*-specific ROMP of cyclic olefins.

Table 1. ROMP of cycloheptene (CHPE) and norbornene derivatives (TDCI) using **1,2**^a

cat. (μmol)	cyclic olefin	additive	time / min	TON ^b	TOF ^c / h ⁻¹	M_n^d × 10 ⁻⁴	M_w/M_n^d	<i>cis</i> ^e / %
1 (4.0)	CHPE	-	10	18	109	5.87	1.19	
1 (4.0)	CHPE	-	30	70	140	6.40	1.42	>99
1 (2.0)	CHPE	PMe_3	10	192	1150	12.1	1.30	>99
1 (2.0)	CHPE	PMe_3	30	769	1540	15.8	1.82	>99
1 (2.0)	CHPE	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	10	104	624	2.86	1.10	>99
1 (2.0)	CHPE	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	30	270	541	28.1	1.60	>99
2 (4.0)	TDCI	-	10	243	1450	14.6	1.17	
2 (4.0)	TDCI	-	15	248	993	15.5	1.16	
2 (3.0)	TDCI	-	10	333	2020	18.3	1.23	
2 (3.0)	TDCI	-	15	333	1390	18.3	1.24	

^aConditions: CHPE 10 mmol and CHPE+benzene 4.8 mL, TDCI 1.0 mmol and benzene 2.0 mL, additive 1.0 equiv to V. ^bTON (turnover number) = monomer reacted (mmol)/vanadium (mmol). ^cTOF = TON/time. ^dGPC data in THF vs polystyrene standards (g/mol). ^e*Cis* percentage (%) estimated by ¹H NMR spectra.

References

- (1) Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Tetrahedron* (report) **2018**, 74, 619.
- (2) X. Hou, K. Nomura, (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4662; (b) *ibid.* **2016**, 138, 11840.
- (3) S. Chaimongkolkunasin, K. Nomura, *Organometallics*, **2018**, 37, 2064.
- (4) K. Nomura, X. Hou, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12.
- (5) K. Nomura, S. Chaimongkolkunasin *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 5840.