

[PN]配位子を有するジルコニウム錯体の合成と構造解析およびエチレン重合活性評価

(長岡技大¹・新潟大²・小山高専³・弘前大⁴) ○岩崎迅¹・戸田智之¹・竹中克彦¹・若月彩奈²・俣野善博²・西井圭³・太田俊⁴

Synthesis and Structure of a Zirconium Complex with [PN] Ligand and Its Ethylene Polymerization Activity (¹Nagaoka University of Technology, ²Niigata University, ³National Institute of Technology, Oyama College, ⁴Hirosaki University) ○Jin Iwasaki,¹ Tomoyuki Toda,¹ Katsuhiko Takenaka,¹ Ayana Wakatsuki,² Yoshihiro Matano,² Kei Nishii,³ Shun Ohta⁴

Various catalysts, one of which is the post-metallocene catalyst, have been developed for production of polyolefins. Usually, the hard bases such as phenoxides and amides are used as ligands for group 4 post-metallocene catalysts. In addition to this, it has been reported that group 4 complexes with hard-soft mixed donor ligands containing sulfur acting as weak donor and a soft base can significantly improve the ethylene polymerization activity compared to those without sulfur¹⁾. Although the complexes incorporating neutral phosphorus instead of sulfur, which also serve as a soft base, have been synthesized to date, there are few examples of application for olefin polymerization²⁾.

In this study, we report the synthesis, structural characterization, and application as ethylene polymerization catalysts of non-metallocene Zr complex **1** with [PN] ligand composed of a pyrrolide moiety as a hard base and a dibenzophosphole moiety as a soft base. Complex **1** was synthesized through eight steps and the structure was confirmed by single crystal X-ray diffraction. The **1**-dMMAO catalytic system (dMMAO = trialkylaluminum-depleted modified methylaluminoxane) produced polyethylene.

Keywords : Coordination Polymerization; Zirconium Complex; Ethylene; Phosphorus

ポリオレフィン合成のために様々な触媒が開発されており、その一つにポストメタロセン触媒がある。通常、4族金属のポストメタロセン触媒の補助配位子には硬い酸である4族金属と相性の良いフェノキシドやアミドといった硬い塩基が利用される。また、硬い塩基を基盤とする配位子に柔らかい塩基である中性の硫黄を導入することにより、エチレン重合活性が大幅に向上することが報告されている¹⁾。硫黄の代わりに柔らかい塩基である中性のリンが導入された配位子を有する錯体も合成されているが、それらを用いた重合例は非常に少ない²⁾。

本研究では硬い塩基であるピロリドと柔らかい塩基であるジベンゾホスホールを組み合わせた[PN]配位子を有する錯体**1**の合成、構造解析およびエチレン重合の活性評価を行った。錯体**1**を8段階の反応を経て合成し、単結晶X線構造解析により構造を確認した。また、錯体**1**を乾燥修飾メチルアルミノキサン(dMMAO)で活性化したところ、重合が進行しポリエチレンが得られた。
1) A. van der Linden, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008. 2) S. H. Jun, *et al.*, *Organometallics* **2013**, *32*, 7357.

