

2021年11月11日(木)

F会場

ポリマー・オリゴマー

[1F01-04] ポリマー・オリゴマー(1)

座長:中谷 直輝(東京都立大学)

09:00 ~ 10:00 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[1F01] イミド配位バナジウム錯体触媒による立体特異的開環メタセシス重合による高分子集積体の合成

○Mekcham Sirilak¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

09:00 ~ 09:15

[1F02] NHC配位子を有する芳香族イミド配位バナジウム-アルキリデン錯体触媒による環状オレフィンの立体特異的開環メタセシス重合

○Suthala Jirapa¹、川本 雄太¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

09:15 ~ 09:30

[1F03] ノルボルネン/ブタジエン共重合体とポリブタジエンのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価

○大塚 理輝¹、田中 亮¹、中山 祐正¹、塩野 毅¹ (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科)

09:30 ~ 09:45

[1F04] 非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベースポリマーの合成

○勇 かのこ¹、Abdellatif Mohamed Mehawed¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

09:45 ~ 10:00

ポリマー・オリゴマー

[1F05-07] ポリマー・オリゴマー(2)

座長:和田 透(北陸先端科学技術大学院大学)

10:15 ~ 11:30 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[1F05] *BEAゼオライトを触媒とするテトラヒドロフランとアルカンジオールの共重合

○古田 理紗¹、菅沼 学史¹、辻 悦司¹、片田 直伸¹ (1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サステナブル・ケミストリー研究センター)

10:15 ~ 10:30

[1F06] 【招待】遷移金属触媒によるエチレン・共役ジエンの選択的重合

○竹内 大介¹ (1. 弘前大学大学院理工学研究科)

10:30 ~ 11:15

[1F07] ハーフチタノセン触媒を用いるエチレンとミルセンとの共重合

○KITPHAITUN Suphitchaya¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大

学)

11:15 ~ 11:30

ポリマー・オリゴマー

[1F08-12] ポリマー・オリゴマー(3)

座長:野村 琴広(東京都立大学)

13:00 ~ 15:00 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[1F08] Cycloolefin copolymers bearing pendant fluorenyl groups with improved refractive index and low birefringence values

○Haobo Yuan¹、Ryo Tanaka¹、Yuushou Nakayama¹、Takeshi Shiono¹ (1. Hiroshima University)

13:00 ~ 13:15

[1F09] 希土類アミドとピリジン誘導体を組み合わせた触媒系による共役ジエン類の重合

○洪田 堅斗¹、竹内 大介¹、高野 重永² (1. 弘前大学、2. 株式会社ブリヂストン 先端技術)

13:15 ~ 13:30

[1F10] 【招待】遷移金属錯体の XANES スペクトルシミュレーションと触媒反応解析

○中谷 直輝¹ (1. 東京都立大学大学院理学研究科)

13:30 ~ 14:15

[1F11] Ziegler-Natta触媒の活性・選択的ナノ構造の起源について

○和田 透^{1,2}、ピオヴァノ アレッサンドロ^{2,3}、高埴 玄德¹、チャミンクワン パッチャニー^{1,2}、グロッポ エレナ^{3,2}、寺野 稔^{1,2}、谷池 俊明^{1,2} (1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. DPI、3. トリノ大学)

14:30 ~ 14:45

[1F12] 固体 MAO を助触媒とするシングルサイト触媒の性能評価と高性能化

○阿江 一樹¹、田中 亮¹、中山 祐正¹、塩野 毅¹ (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科先進理工系科学専攻)

14:45 ~ 15:00

ポリマー・オリゴマー

[1F13-16] ポリマー・オリゴマー(4)

座長:塩野 毅(広島大学)

15:00 ~ 16:00 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[1F13] 異種ポリエチレンブレンドを one-pot 合成可能な層状粘土鉱物担持 hybrid 触媒の開発

○成田 勇揮¹、田中 祐輔¹、平原 実留¹、荻原 仁志¹、黒川 秀樹¹ (1. 埼玉大学大学院理工学研究科)

15:00 ~ 15:15

[1F14] スプレードライ法を利用した MgO ナノ粒子由来 Ziegler-Natta 触媒のボトムアップ合成と超高分子量ポリエチレン合成への利用

○池田 智博¹、和田 透¹、チャミンクワン
パッチャニー¹、谷池 俊明¹（1. 北陸先端科学技術大学院大
学）

15:15 ～ 15:30

[1F15] Improving mechanical properties of graft-type
nanocomposites using silane modified SiO₂ and
reactive polypropylene prepared by a Ziegler-Natta
catalyst

○Dongzhi Zhu¹, Eiji Kurahashi², Toru Wada¹, Patchanee
Chammingkwan¹, Toshiaki Taniike¹（1. Japan Advanced
Institute of Science and Technology, 2. Kojima Industries
Corporation）

15:30 ～ 15:45

[1F16] ハーフチタノセン触媒によるエチレンと水酸基含有
 α -オレフィンとの共重合

○牧野 亮司¹、Kitphaitun Suphitchaya¹、野村 琴広¹（1.
東京都立大学）

15:45 ～ 16:00

ポリマー・オリゴマー

[1F01-04] ポリマー・オリゴマー(1)

座長:中谷 直輝(東京都立大学)

2021年11月11日(木) 09:00 ～ 10:00 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[1F01] イミド配位バナジウム錯体触媒による立体特異的開環メタセシス重合による高分子集積体の合成

○Mekcham Sirilak¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

09:00 ～ 09:15

[1F02] NHC配位子を有する芳香族イミド配位バナジウム-アルキリデン錯体触媒による環状オレフィンの立体特異的開環メタセシス重合

○Suthala Jirapa¹、川本 雄太¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

09:15 ～ 09:30

[1F03] ノルボルネン/ブタジエン共重合体とポリブタジエンのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価

○大塚 理輝¹、田中 亮¹、中山 祐正¹、塩野 毅¹ (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科)

09:30 ～ 09:45

[1F04] 非環式ジエンメタセシス重合によるバイオベースポリマーの合成

○勇 かのこ¹、Abdellatif Mohamed Mehawed¹、野村 琴広¹ (1. 東京都立大学)

09:45 ～ 10:00

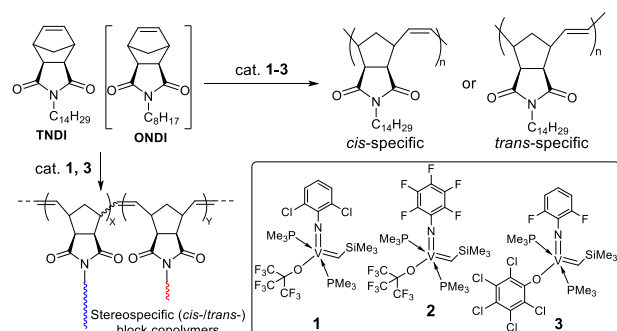
Synthesis of Bottle Brush Polymers by Stereospecific Ring Opening Metathesis Polymerization using (Arylimido)vanadium-Alkylidene Catalysts

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

1. Introduction

Living ring-opening metathesis polymerization (ROMP) has been known as an effective method for synthesis of advanced functional polymers.¹ The “grafting through” method by adopting the ROMP of norbornene macromonomers is one of the best approaches for synthesis of molecular brushes. However, there are several challenges such as difficulty in control of *cis*-/*trans*-olefinic double bonds, incomplete monomer conversion, and the catalyst decomposition (due to inferior thermal stability).

(Arylimido)vanadium-alkylidene catalysts² display their promising potentials in the ROMP of cyclic olefins, including the *cis*-specific (*Z* selective) ROMPs.^{2a-c,e} We herein present that these catalysts enable stereospecific (*Z*-/*E*-selective) synthesis of bottlebrush ROMP polymers (Scheme 1).



Scheme 1

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, whereas the microstructures were analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

Although there have been no reports for ROMPs of norbornenes containing imide functionalities by group 5 catalysts, ROMPs of *exo*-*N*-tetradecyl-norbornene-2,3-dicarboximide (TNDI) using vanadium catalysts (1-3) enabled stereoselective synthesis of bottlebrush polymers with high catalytic activities (Table 1). Note that poly(TNDI)s containing 97-99 % *cis* olefinic double bonds have been attained by the fluorinated

alkoxide analogues, V(CHSiMe₃)(NAr)[OC(CF₃)₃](PMe₃)₂ [Ar = 2,6-Cl₂C₆H₃ (1), C₆F₅ (2)], whereas synthesis of *trans*-rich polymers (*trans* 91 %) was demonstrated by the perchloro-phenoxy analogues, V(CHSiMe₃)(N-2,6-F₂C₆H₃)(OC₆Cl₅)(PMe₃)₂ (3).

Importantly, the highly *cis*-specific (*Z* selective) living ROMPs by 1 could be achieved even at 50 °C and 80 °C (Table 1); the catalyst provides an efficient thermally robust method for stereospecific synthesis of bottlebrush ROMP polymers for the first time.

By adopting the living ROMP technique, the successful synthesis of bottlebrush block copolymers, [poly(TNDI)_x-*bl*-(ONDI)_y], has been demonstrated with high *cis*-stereospecificity (97-98 % *cis*) by using complex 1; complex 3 afforded highly *trans*-specific (90 %) block copolymers. Details will be introduced in the symposium.

Table 1. ROMPs of TNDI by vanadium catalysts.^a

cat.	PMe ₃ / eq.	temp. / °C	time / min	TON ^b	M _n ^c ×10 ⁻⁴	M _w /M _n ^c	<i>cis</i> ^d %
1 ^e	-	25	5	220	12.3	1.41	>99
2 ^e	-	25	5	240	8.22	1.17	97
3	-	25	1	489	21.7	1.45	9
1 ^f	-	50	3	473	21.3	2.31	98
1 ^g	20	50	1	27.7	5.06	1.15	
1 ^g	20	50	3	93.3	11.8	1.25	>99
1 ^g	20	50	5	127	19.0	1.26	
1 ^g	20	50	10	231	29.5	1.38	>99
1 ^g	20	50	15	329	35.8	1.45	
1	30	80	1	298	20.9	1.33	97
1	30	80	3	436	31.1	1.73	97

^aConditions: V 2.0 μmol, TNDI 1.0 mmol, benzene 2.0 mL.

^bTON = TNDI reacted (mmol)/V (mmol). ^cGPC data in THF vs PS stds. ^dEstimated by ¹H NMR spectra. ^eV 4.0 μmol, benzene 1.0 mL. ^fbenzene 1.0 mL. ^gV 4.0 μmol, benzene 4.0 mL.

- (1) Y. Chen, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Tetrahedron* (report) **2018**, 74, 619.
 (2) a) X. Hou, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4662. b) X. Hou, K. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 138, 11840. c) K. Nomura, X. Hou, *Organometallics* **2017**, 36, 4103. d) S. Chaimongkolkunasin, K. Nomura, *Organometallics* **2018**, 37, 2064. e) K. Nomura, S. Chaimongkolkunasin, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 5840.

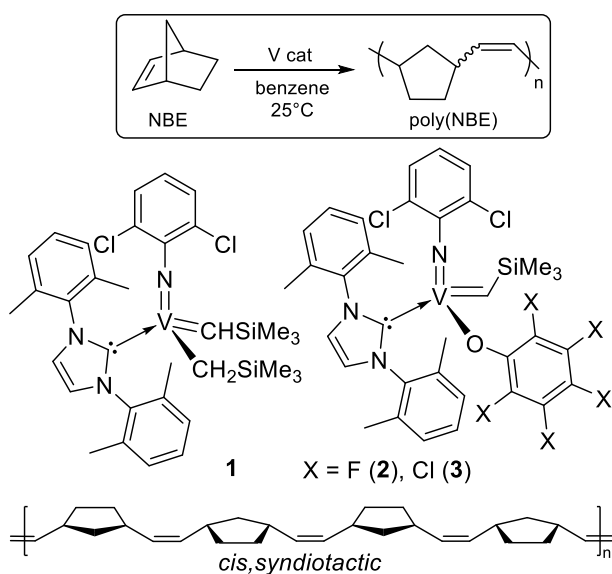
Stereospecific ring opening metathesis polymerization of cyclic olefins by (arylimido)vanadium alkylidene catalysts containing NHC ligands

(都立大院理) ○Jirapa Suthala, Yuta Kawamoto, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

(Arylimido)vanadium(V) alkylidene complexes containing anionic donor ligands are to exhibit from moderate to high catalytic activities in the ring opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins;¹⁻³ Z-specific ROMP was also demonstrated by the ligand modification.² N-heterocyclic carbene (NHC) ligands are known to stabilize high oxidation state organometallic complexes with early transition metals, as recently demonstrated by molybdenum- and tungsten-alkylidenes.⁴

Herein, we report on the synthesis of (arylimido)-vanadium(V) alkylidene NHC complexes containing fluorinated/chlorinated phenoxy ligand that exhibit high activity in the ROMP of norbornene (NBE) to afford *cis*-, syndiotactic polymers (**Scheme 1**).⁵



2. Experimental

All experiments were conducted under nitrogen atmosphere in the drybox. Molecular weights and molecular weight distributions of the resultant polymers were analyzed by GPC, and the microstructure was analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

The (arylimido)vanadium(V)-alkyl, alkylidene complex (**1**) were prepared from the trialkyl analogues,

V(NAr)(CH₂SiMe₃)₃, via addition of the corresponding NHC, and the phenoxy alkylidene complexes, V(CHSiMe₃)(N-2,6-Cl₂C₆H₃)(OC₆X₅)(NHC) [X = F (**2**), Cl (**3**)], were prepared from the corresponding dialkyl complexes by treating with the NHC through α -hydrogen elimination. These catalysts were identified by NMR spectra and elemental analysis.

The result in ROMP of NBE using complexes **1-3** are summarized in **Table 1**. Complexes **2** and **3** exhibited *cis*-specific (*Z* selective, 98 % by **3**) ROMP of norbornene at 25 °C with turnover frequencies (TOFs) of 750,000 h⁻¹, and the resultant polymer possessed *syndiotactic* stereoregularity (estimated by ¹H NMR spectra after partial bromination).

In this symposium, we wish to report the details including factors affecting the *cis*-syndiospecific ROMPs of NBE and the other monomers.

Table 1. ROMP of NBE by using **1-3**.^a

cat.	additive ^b	time	yield	TOF ^c	<i>M</i> _n ^d	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^d	<i>cis</i> ^e
(μmol)		/ min	/ %	/ h ⁻¹	×10 ⁻⁴	<i>M</i> _n ^d	/ %
1 (5.0)	C ₆ F ₅ OH	3	>99	8500	30.5	2.75	90
1 (5.0)	C ₆ Cl ₅ OH	20	>99	1270	27.1	2.51	93
2 (0.5)	-	1	>99	254000	27.3	2.16	93
2 (0.3)	-	1	97	412000	47.2	2.26	93
2 (0.1)	-	1	59	750000	77.8	2.65	94
3 (0.5)	-	1	92	235000	18.4	1.82	96
3 (0.3)	-	1	81	344000	50.1	1.91	97
3 (0.1)	-	1	42	530000	56.6	2.16	98

^aConditions: NBE 200 mg (2.12 mmol), benzene 4.8 mL (initial NBE conc. 0.44 M). ^b1.0 equiv of C₆X₅OH was premixed in benzene at 25 °C (1 min). ^cTOF = TON/time. ^dGPC data in THF vs polystyrene standards. ^eNBE 100 mg (0.22 M). ^e*Cis* percentage (%) estimated by ¹H NMR spectra.

References

- (1) Nomura, K.; Hou, X. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12.
- (2) Hou, X.; Nomura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4662; **2016**, 138, 11840.
- (3) Chaimongkolkunasin, S.; Nomura, K. *Organometallics* **2018**, 37, 2064.
- (4) Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 14295.
- (5) Kawamoto, Y.; Elser, I.; Buchmeiser, M. R.; Nomura, K. *Organometallics* **2021**, 40, 2017.

ノルボルネン/ブタジエン共重合体とポリブタジエンの

クロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価

(広島大) ○大塚理輝・田中亮・中山祐正・塩野毅

1. 緒言

エチレンとノルボルネンからなる共重合体は Cyclic Olefin Copolymer (COC) と呼ばれ、低吸湿、高耐熱、高透明性といった特徴を持つ樹脂であるが、脆性の改善が求められている。以前当研究室ではノルボルネンとブタジエンやイソプレンとのランダム共重合体の合成し、ジエンが 1,4-挿入した共重合体を与えることを報告している。¹⁾ 本研究では、低ブタジエン含有率のノルボルネン/ブタジエン共重合体(P(NB/BD))を合成し、ポリブタジエン(PBD)とクロスメタセシスすることで、ポリノルボルネン(PNB)連鎖と PBD 連鎖からなるマルチブロック共重合体の合成を試みた。

2. 実験

原料の P(NB/BD)(ブタジエン含率 5.8 mol%)および PBD は文献に従って合成した.^{1),2)}クロスメタセシスは, P(NB/BD)($M_n = 6200$, $M_w/M_n = 3.9$)と PBD($M_n = 150000$, $M_w/M_n = 2.6$)各 0.5 g をクロロホルムに溶解し, グラブス第二世代触媒(5.5 μmol)を加え行った. 反応時間 10 分, 30 分, 1 時間, 3 時間, 6 時間, 24 時間でサンプリングし, GPC, NMR にて分析した.

3. 実験結果および考察

原料および得られたポリマーの GPC 曲線を **Figure 1** に示す。P(NB/BD)は正に、PBD は負にピークが検出された。反応生成物の GPC 曲線はそれぞれの原料に対応して正と負に現れた。時間の経過に伴い P(NB/BD)に対応するピークの高さは減少するとともに、PBD に対応するピークは強度の減少に伴い P(NB/BD)側に移動しており、P(NB/BD)と PBD の間でメタセシス反応が進行していることが分かった。

¹H NMR 測定の結果を **Figure 2** に示す. PBD のスペクトルには, *cis*-1,4 に由来するビニレン基のプロトンが 5.38 ppm に観測される. このピーク強度は反応時間の経過とともに減少し, *trans*-1,4 構造に帰属される 5.41 ppm のピークが増加した. また PBD のアリル位に由来する 2.0~2.1 ppm のピーク

クにおいても同様の変化が観測され、メタセシス反応の進行とともにブタジエン単位の幾何構造が *cis*-1,4 から *trans*-1,4 へと異性化することが分かった。

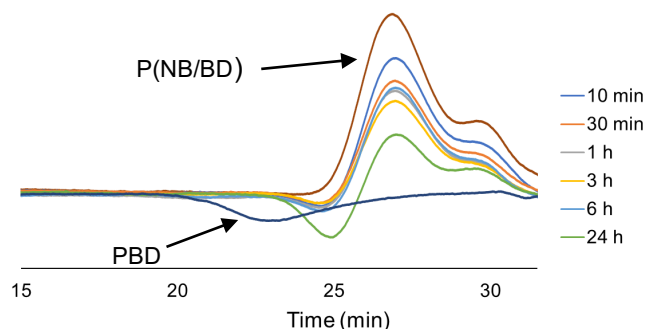


Figure 1. GPC curves of PBD and P(NB/BD) the reaction products (*o*-dichlorobenzene, 140 °C)

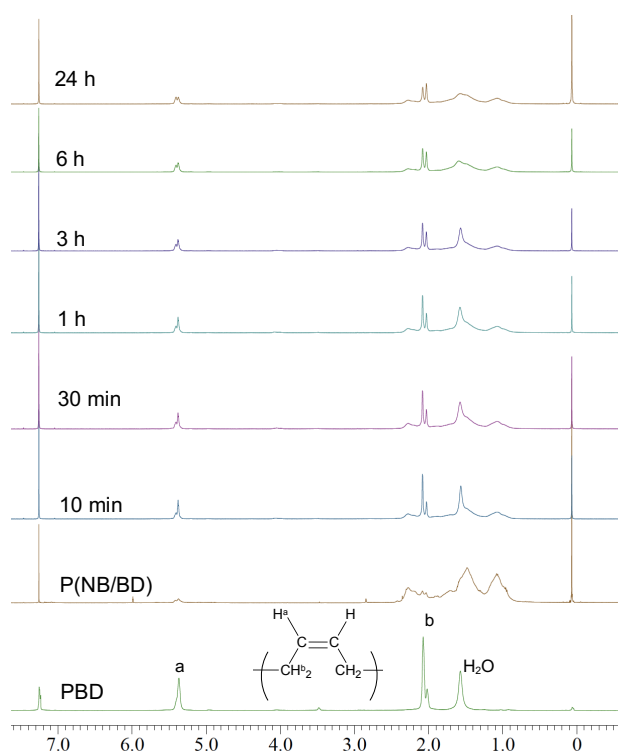


Figure 2. ^1H NMR spectra of PBD, P(NB/BD) and the reaction products (500 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$)

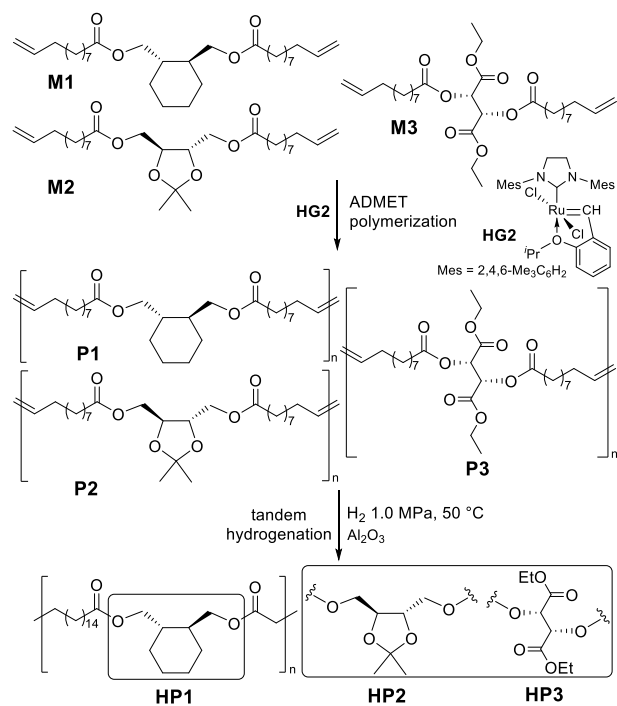
- 1) S. I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polymer*, **2020**, *187*, 122094.
- 2) Y. Hu, W. Dong, T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, 2172.

非環式ジエンメタセシス重合による バイオベースポリマーの合成

(都立大院理) ○ いさみ か の こ ・ Abdellatif Mohamed Mehawed ・ 野村琴広

1. 緒言

豊富な非可食の植物資源から分解・再利用可能な高分子機能材料の創製は、従来の化石燃料から得られる高分子材料における懸案事項を払拭する重要課題と認識されている¹⁾。本発表では植物油由来の長鎖不飽和脂肪酸と光学活性ジオールから対称型の各種 α,ω -ジエンモノマー (**M1-M3**) を合成し、ADMET 重合²⁻⁴⁾による高分子量ポリマーの合成とつづく tandem 水素化を検討したので、その結果を紹介する (Scheme 1)。



Scheme 1

2. 実験

実験操作は、窒素雰囲気下グローブボックス中あるいは真空ガス置換設備を用いて行った。得られたポリマーは NMR による同定及び GPC による分子量・分子量分布測定を行った。

3. 結果および考察

3 種類の植物由来の光学活性ジオールと長鎖不飽和脂肪酸クロリドから 3 種類のモノマー (**M1-3**) を合成・同定した。Ru 触媒 (HG2) 存在下、モノマー **M1-3** の ADMET 重合により、比較的高分子量

で単峰性の分子量分布を有するポリマーが得られた (Table 1)。ポリマーの ¹H-NMR スペクトルより、反応前後で末端オレフィンに相当するシグナルが内部オレフィンに変化したこと、他のシグナルには大きな変化がみられないことから、ADMET 重合のみが進行したことを確認した。得られるポリマーの分子量は、重合時間や触媒量の影響を受けた。

さらに、得られたポリマーはいったん単離することなく、少量の Al₂O₃ を添加して 50 °C で水素化することで、飽和ポリマーを与えた。発表ではその詳細を報告する。

Table 1. ADMET Polymerization of **M1-3**.^a

monomer	cat / mol%	time / h	M_n^b	M_w/M_n^b
M1	2.0	3	15400	1.68
M1	2.0	6	16800	1.91
M1	2.0	24	18600	1.58
M1	1.0	24	18700	1.81
M1	0.5	24	19400	1.81
M2	2.0	3	14800	1.68
M2	2.0	6	15700	1.85
M2	2.0	24	21400	1.73
M2	1.0	24	23900	1.71
M2	0.5	24	25700	1.78
M3	2.0	3	12400	1.57
M3	2.0	6	22800	1.83
M3	1.0	24	11400	1.61
M3	0.5	24	9400	1.43

^aConditions: Ru cat. 2.0-0.5 mol%, monomer 0.65 mol in CHCl₃ 0.18 mL, 50 °C, H₂ 1.0 MPa, 24 h after addition of Al₂O₃. ^bGPC data in THF vs polystyrene standards.

References

- 1) K. Nomura, N. W. B. Awang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 5486–5505 (2021).
- 2) D. Le, C. Samart, S. Kongparakul, K. Nomura, *RSC Adv.*, **9**, 10245-10252 (2019).
- 3) K. Nomura, P. Chaijaroen, M. M. Abdellatif, *ACS Omega*, **5**, 18301-18312 (2020).
- 4) M. Kojima, M. M. Abdellatif, K. Nomura, *Catalysts*, **11**, 1098-1106 (2021).

ポリマー・オリゴマー

[1F05-07] ポリマー・オリゴマー(2)

座長:和田 透(北陸先端科学技術大学院大学)

2021年11月11日(木) 10:15 ~ 11:30 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[1F05] *BEAゼオライトを触媒とするテトラヒドロフランとアルカンジオールの共重合

○古田 理紗¹、菅沼 学史¹、辻 悦司¹、片田 直伸¹（1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サステイナブル・ケミストリー研究センター）

10:15 ~ 10:30

[1F06] 【招待】遷移金属触媒によるエチレン・共役ジエンの選択的重合

○竹内 大介¹（1. 弘前大学大学院理工学研究科）

10:30 ~ 11:15

[1F07] ハーフチタノセン触媒を用いるエチレンとミルセンとの共重合

○KITPHAITUN Suphitchaya¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）

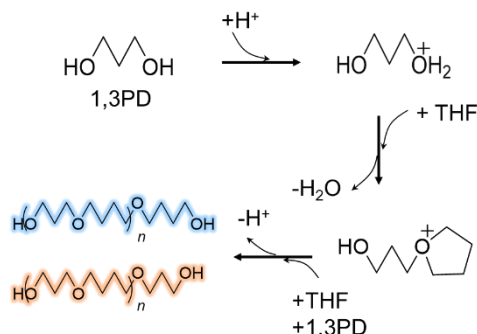
11:15 ~ 11:30

*BEAゼオライトを触媒とするテトラヒドロフランとアルカンジオールの共重合

ふるた り さ すがぬまさとし つじえつし かただなおのぶ
(鳥取大) ○古田理紗, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸

1. 緒言

ウレタン樹脂のポリオール部分には、テトラヒドロフラン(THF)の開環重合生成物であるポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)が用いられる。ポリエーテルポリオールは熱可塑性エラストマーや弾性繊維原料として使用されており、その構造によって種々の機能発現が期待される。そこでTHFと小分子アルカンジオールの共重合に関する基礎研究を開始した。今回は分子量から共重合の有無を識別するためTHFとはC原子数の異なる1,3-プロパンジオール(1,3PD)とTHFの共重合を行った(Scheme 1)。耐久性の高いアルミノシリケート固体酸に絞って触媒性能を比較した。



Scheme 1. THFと1,3PDの共重合の反応経路

2. 実験

NH₄-MWW (Si/Al₂=21), NH₄-ultrastableY (以後USY, Si/Al₂=11, Zeolyst), NH₄-MFI (Si/Al₂=22, 東ソー), NH₄-*BEA (Si/Al₂=28, 東ソー)ゼオライトは空气中550 °Cで4 h焼成しH型とした。アモルファスシリカアルミナ(以後ASA, Si/Al₂=11, 日揮触媒化成N631-L)はそのまま使用した。酸性質はアンモニアIRMS-TPD法¹⁾によって解析した。反応容器(70 mL)に触媒0.5 gを入れ、0.1 MPa N₂流中200 °Cで1 h前処理後、THF 9.2 g, 1,3PD 2.4 g, N₂ 0.25 MPaを加え、密封して120 °C, 800 rpmで40 h攪拌した。THF転化率, 1,3PD転化率は水素炎イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフで求めた。オリゴマーの分子量はゲル浸透クロマトグラフ(GPC)で求めた。

3. 結果および考察

図1に種々の固体酸触媒を用いた反応でのTHF転化率, 1,3PD転化率, THFと1,3PDの反応比率を示す。反応比率とは反応により減少したTHFと1,3PDのモル比で、量論的な共重合では1:1となるはずである。無触媒のブランク反応ではほぼTHFのみが反応

し、THF:1,3PD反応比率は40:1で、そのTHF転化率も高くはなかった。MWWではブランクとほぼ同様で、ASAとUSYでもTHFと1,3PDの転化率は低かった。また、ここまでの反応では生成物の数平均分子量(*M_n*)は125以下であった(表1)ことも、共重合が進行しなかったことを示す。MFIと*BEAではTHFと1,3PDの転化率が高く、反応比率は2:1だった。MFIでは生成物の*M_n*は249で、2分子のTHFと1分子の1,3PDの脱水縮合で停まったと考えられ(生成物の分子量は220となるはず)、重合が進行したとは言えない。一方、*BEAでの*M_n*は340であったことから、THF, 1,3PDの5分子以上の共重合が起きたと推測される。

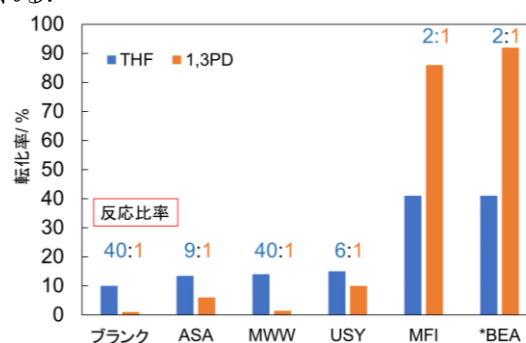


図1. 各触媒上でのTHF転化率, 1,3PD転化率, 反応比率(THF:1,3PD)

表1. 細孔径, Brønsted酸点の量とその強度の指標(平均NH₃脱離エンタルピー: ΔH), 反応による生成物の数平均分子量(*M_n*)

触媒	細孔径/ nm	酸量/ mol kg ⁻¹		<i>M_n</i>
		Brønsted	酸強度(ΔH)/ kJ mol ⁻¹	
ブランク	-	-	-	92
ASA	3.7	0.17	119	106
MWW	10-ring	0.37	141	119
USY	12-ring	0.42	122	125
MFI	10-ring	0.68	139	249
*BEA	12-ring	0.83	127	340

表1には細孔径並びにBrønsted酸点の量とその強度の指標(平均NH₃脱離エンタルピー ΔH)を示す。MFI, *BEAにはあるレベル以上の強度を持つBrønsted酸点が多いため、1,3PDがプロトン化され、THFとの脱水縮合が進行しやすく、さらに、*BEAでは細孔径がMFIより大きいこと共重合がよく進行したと考えられる。これらのことから、分子量が大きいコポリマーを生成するためには、コポリマーが拡散できる大きな細孔が必要と推測される。

1) Katada, N., *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018)

遷移金属触媒によるエチレン・共役ジエンの 選択的重合

(弘前大院理工) ^{たけうち だいすけ} 竹内 大介

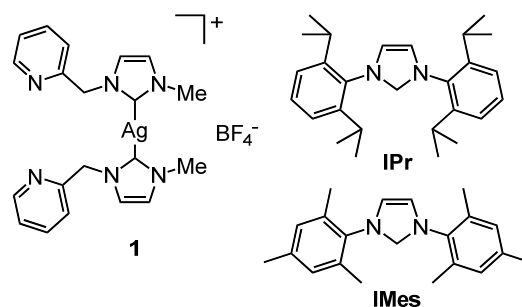
これまでに、エチレンや共役ジエンの重合に有効な様々な金属錯体触媒が見出されてきた。それにより、立体規則性の制御やリビング重合、各種モノマーとの共重合などが達成されている。我々はポリオレフィンを始めとする新しい高分子材料の開発を目指し、(1)パラジウム触媒によるオレフィンの異性化重合に有効な新しいモノマーの設計、(2)複数の金属同士の共同効果を利用する重合触媒の設計について検討を行ってきた。本講演では、特にエチレンおよび共役ジエンの重合に有効な新しい触媒に焦点を絞り、最近の研究成果を紹介する。

(1) NHC 銀錯体によるエチレン重合

エチレン重合には、様々な遷移金属が触媒として用いられてきた。特に、後周期遷移金属は酸素親和性が低く、Pd 触媒をはじめ、エチレンと様々な極性モノマーとの共重合に有効な触媒も知られている。第 11 族金属も低酸素親和性であり重合触媒として興味をもたれるが、従来エチレン重合触媒として用いられた例は限られていた。NHC 配位子を有する三核 Ag 錯体はその数少ない例であり、エチレン重合に中程度の活性を示すことが報告されている¹⁾。その重合機構は明らかにされていないが、Ag は一般的に一価・直線形の構造をとりやすいことから、複数の Ag 中心同士が共同的に働いている可能性も考えられる。そこで、様々な NHC 配位子を持つ Ag 錯体を用い、エチレン重合について検討を行った²⁾。

(NHC)Ag 錯体 (1) と修飾メチルアルミノキサラン (MMAO-3A) を組み合わせた触媒を用い ([1] = 20 mmol, [Al]/[Ag] = 150)、エチレン加圧下 (1 MPa)、トルエン中 (20 mL) 30 °C で 20 時間反応させたところ、活性は低いもののポリエチレンが得られた (activity: 0.103 g mmol Ag⁻¹ h⁻¹)。DSC 測定の結果、得られたポリエチレンの融点が 139 °C に観測され、超高分子量ポリエチレンであることが示唆された。IPr や IMes 配位子をもつ Ag 錯体もエチレン重合に有効であり、140 °C を超える融点をもつポリエチレンを与えた。(IMes)AgCl と Me₃Al との反応では、IMes 配位子が Ag から Al に移り、(IMes)AlMe₂Cl が生成していることが明らかとなった。さらに、(IMes)AlMe₃ 錯体と [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] との反応では、カチオン性 Al 錯体([(IMes)AlMe₂][B(C₆F₅)₄])が生成

していることも分かった。このことから、本重合では Al 錯体が真の活性種となっている可能性が示唆された。実際に、IMes と MMAO-3A ([IMes]:[Al] = 1:150) を組み合わせた触媒を用いてエチレン重合を検討したところ、Ag 錯体を用いた時と同様に、高い融点を示すポリエチレンが得られた。



(2) 多孔質ガラス担持触媒によるエチレン重合

超高分子量ポリエチレンの分子鎖を高配向させることで、高強度・高耐衝撃性を示すポリエチレン繊維となることが知られている。従来、超高分子量ポリエチレンの高配向化にはゲル紡糸が用いられてきたが、その際に大量の有機溶媒を必要とする点が問題であった。一方で、エチレン重合において、分子鎖が高配向化されたポリエチレン繊維を直接的に合成する検討も行われている。例えば、メソ多孔体に担持した触媒を用いたエチレン重合では、伸び切り鎖結晶に富んだ繊維状超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) が得られることが報告されている³⁾。我々は、多孔質ガラスに担持したチタノセン (Cp₂TiCl₂) を触媒に用い、トルエン中でエチレン重合を行うことで、ガラス表面で繊維状の UHMW-PE が生成することを見出した。

Cp₂TiCl₂ を担持した孔径 50 nm の多孔質ガラス (PG50) に対してトルエンおよび MAO を加え、エチレン加圧下 (1 MPa) で 1 時間反応させたところ、ガラス表面にポリエチレンの生成が確認された。ポリエチレンの融点は 141 °C であり、UHMW-PE であることが示唆された。重合後のガラス断面の SEM 像では、ガラス内部から繊維状ポリエチレンがガラス外に直線的に伸びている様子が確認された (Fig. 1.)。しかし、この場合にはガラスから遊離したポリエチレンがトルエン中で生成しており、重合活性種が一部多孔質ガラス外に浸出していると考えられる。一

方で、助触媒として $\text{tBu}_3\text{Al}/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を用いた場合には、ガラスから遊離したポリエチレンはほとんど生成せず、ガラス表面に融点を 142°C にもつポリエチレンが生成した。重合後のガラス断面の SEM 像では、UHMW-PE に特徴的な繊維状 PE (繊維径 $36\text{--}77\text{ nm}$) が観察された (Fig. 1)。孔径 4 nm の多孔質ガラス (PG4) を用いて同様にエチレン重合を行った場合にもガラス表面にポリエチレンが生成したが、その融点は PG50 を用いた場合に比べて低かった (138°C)。また、ガラス断面の SEM 像では、節を多く含む繊維状 PE が観察され (繊維径 $32\text{--}50\text{ nm}$)、折り畳み結晶と非晶とが繊維状構造を形成していることが示唆された。

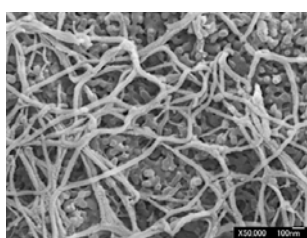


Fig. 1. SEM image of PE formed by Cp_2TiCl_2 supported on PG50.

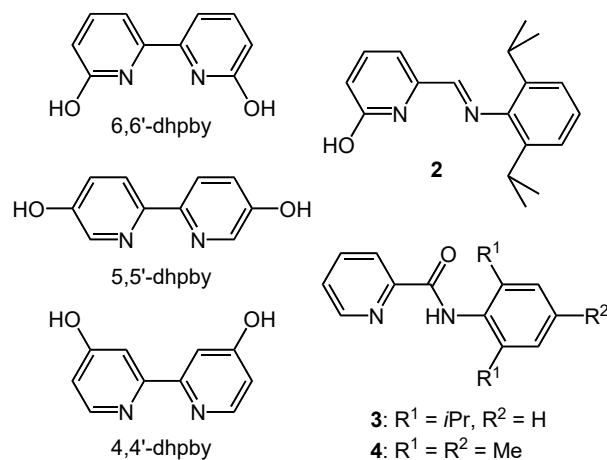
(3) ヒドロキシピリジン-希土類触媒によるイソブレン重合

我々はイソブレンや 1,3-ブタジエンの立体選択的重合に有効な金属触媒についても検討を行ってきた。これまでに、6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン (6,6'-dhbpy) Ni 錯体や Co 錯体と MAO を組み合わせた触媒系が、1,3-ブタジエンの *cis*-1,4-選択的重合を引き起こすことや、(6,6'-dhbpy)Ni 錯体と MAO、5-ノルボルネン-2-メチルアミンを組み合わせた触媒系が、従来例の非常に少ない 1,3-ブタジエンのイソタクチック-1,2-重合を起こすことを見出している。これらの場合には、反応中に配位子のヒドロキシ基上に Al 中心が導入され、これが活性や選択性に重要な役割を果たしていると考えられる。我々は、さらに類似の希土類触媒による重合へと展開をはかり、6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン (6,6'-dhbpy) やヒドロキシピリジルイミン、ピリジカルボキサミドを希土類アミドと組み合わせた触媒系が、イソブレンの 1,4 選択的重合に有効であることを見出した⁴⁾。

$\text{Nd}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3/6,6'\text{-dhbpy}/\text{tBu}_3\text{Al}/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 系触媒はイソブレンの重合に高い活性を示し、1,4-選択性の高いポリマーを与えた (*cis*-1,4 = 91.5%)。6,6'-dhbpy を加えずに検討を行った場合にも重合は進行したが *cis*-1,4-選択性は低下した (*cis*-1,4 = 87.3%)。一方で、5,5'-dhbpy や 4,4'-dhbpy を用い

た触媒系も高い活性・*cis*-1,4-選択性を示した (*cis*-1,4 = 96.6% (5,5'-dhbpy), 92.6% (4,4'-dhbpy))。従って、ジヒドロキシビピリジンにおいてヒドロキシ基が窒素の近くに位置にすることは高活性・高選択性には必須ではない。ジヒドロキシビピリジンは、アニオン性配位子として Nd に配位していると考えられ、アルミニウムが酸素に配位することで Nd の求電子性を高めていることが、高い活性・選択性の鍵になっていると考えられる。

dhbpy の代わりにヒドロキシピリジルイミン(2)を用いた場合にも同程度の収率でポリマーが得られ、その 1,4-選択性は $\text{Nd}[\text{N}(\text{TMS})_2]_3$ のみを用いた場合に比べて高かった (1,4- = 91.4%,)。



N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2-ピリジカルボキサミド(3)を用いた場合には、*cis*-1,4-選択性が 72.5 - 93.7% のポリマーが得られた。一方、*N*-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-ピリジカルボキサミド(4)を用いた場合は *cis*-1,4-選択性がより高いポリイソブレンが得られた (91.5 - 95.7%)、特に Y, Gd については La, Nd に比べて活性、*cis*-1,4-選択性が高く (Y: quant. yield (15 min) *cis*-1,4 = 95.7%, Gd: quant. yield (5 min) *cis*-1,4 = 94.3%)、金属のイオン半径が小さいほど、*cis*-1,4-選択性は高い値となった (La < Nd < Gd < Y)。これらの結果から、配位子と金属のイオン半径との適切なバランスが、高い *cis*-1,4-選択性に重要であると考えられる。

1) Jin, G.-X. et al. *Organometallics* **2006**, 25, 3565

2) 木村なな子・竹内大介・小倉沙代子・高澤彩香・攪上将規・山延健・上原宏樹、第 51 回石油・石油化学討論会 P29.

3) T. Aida, et al. *Science* **1999**, 285, 2113.

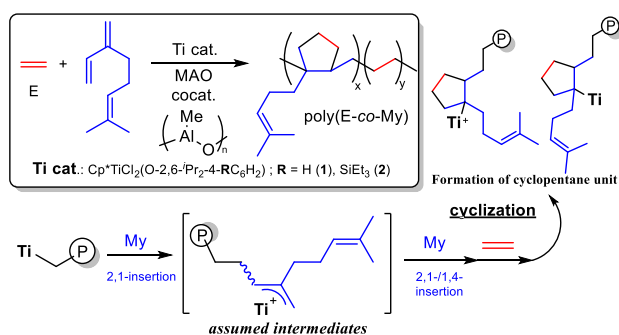
4) 渋谷堅斗・竹内大介・高野重永、第 51 回石油・石油化学討論会 1F09.

Copolymerization of Ethylene with Myrcene by Half-Titanocene Catalysts

(都立大院理) ○Suphitchaya Kitphaitun, and Kotohiro Nomura*

1. Introduction

Development of sustainable polymers from bio-renewable feedstocks has been considered as an important subject, and β -myrcene is a promising renewable monomer due to their natural abundance and their reactive conjugated 1,3-diene framework (like isoprene).¹ Half-titanocenes containing anionic donor ligands, $\text{Cp}^*\text{TiX}_2(\text{Y})$, are known to be the efficient catalysts for synthesis of new polymers by ethylene copolymerization, and the ligand modification plays an important role.² We thus herein present our results for synthesis of the random ethylene (E)/myrcene (My) copolymers by phenoxide-modified half-titanocenes $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-4-R-C}_6\text{H}_2)$ [$\text{R} = \text{H}$ (**1**), SiEt_3 (**2**)], in the presence of MAO cocatalyst (**Scheme 1**).⁴



2. Experimental

Ethylene copolymerizations were conducted in toluene in the presence of MAO white solid, prepared from commercially available sample [TMAO, Tosoh Finechem Co.]. Molecular weights and the distributions of the copolymers were analyzed by GPC and the microstructures were analyzed by NMR spectra.

3. Results and discussion

Table 1 summarizes the selected results in ethylene/My copolymerization by **1,2**-MAO catalyst systems under various conditions. The phenoxide-modified catalysts (**1, 2**) showed remarkable catalytic activities, notably at high temperature (50 and 80 °C), and exhibited rather efficient My incorporation. The resultant polymers were high molecular weight poly(E-co-My)s which possess unimodal molecular weight distributions as well as composition. On the basis of

microstructural analysis, the resultant copolymer possessed cyclopentane units with My pendant arm ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$), formed by 2,1 or 1,4-My insertion and subsequent cyclization after ethylene insertion (**Scheme 1**). Importantly, the resultant poly(E-co-My)s exhibited promising tensile and elastic properties depending upon the My content (**Figure 1**). More details will be introduced in the symposium.

Table 1. Ethylene copolymerization with myrcene (My) by **1,2** – MAO catalysts.

cat.	My ^c (μmol)	temp / °C	activity ^d	M_n^e $\times 10^{-4}$	T_m (T_g) ^f / °C	My ^g / mol%
1 (0.5)	0.97	25	1690	7.17	59.5, (-8.4)	7.9
1 (0.5)	0.58	50	4160	8.33	82.3	2.6
1 (0.5) ^b	0.97	50	6100	16.8	75.5	3.5
1 (0.5)	0.97	50	3320	5.63	60.2, (-15.6)	7.1
1 (0.5)	1.46	50	3100	4.75	(-16.4)	9.9
2 (0.5)	0.97	25	1440	6.58	60.3, (-9.0)	7.7
2 (0.5)	0.97	50	4500	4.32	62.5, (-18.6)	6.7
2 (0.1)	0.97	80	6600	3.03	63.2, (-18.2)	5.3
2 (0.5)	1.46	50	2200	2.54	(-20.9)	10.9

^aConditions: total 30 mL, ethylene 4 atm, MAO 3.0 mmol, 10 min, ^bethylene 6 atm, ^cInitial monomer concentration. ^dActivity in kg polymer/mol-Ti·h. ^eGPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS stds. ^fBy DSC thermograms. ^gMyrcene content (mol%) estimated by ¹H NMR spectra.

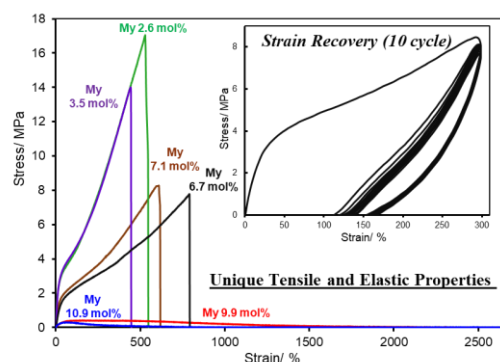


Figure 1. Stress–strain curves and plots of hysteresis experiments of 10 cycles at a strain of 300% for poly(ethylene-co-My)s.

References

- (1) D. E. Fagnani, J. L. Tami, G. Copley, M. N. Clemons, Y. D. Y. L. Getzler, A. J. McNeil, *ACS Macro Lett.*, **10**, 41 (2021)
- (2) K. Nomura, J. Liu, *Dalton Trans.*, **40**, 7666 (2011).
- (3) S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 23072 (2020).
- (4) Submitted for publication.

ポリマー・オリゴマー

[1F08-12] ポリマー・オリゴマー(3)

座長:野村 琴広(東京都立大学)

2021年11月11日(木) 13:00 ~ 15:00 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[1F08] Cycloolefin copolymers bearing pendant fluorenyl groups with improved refractive index and low birefringence values

○Haobo Yuan¹, Ryo Tanaka¹, Yuushou Nakayama¹, Takeshi Shiono¹ (1. Hiroshima University)

13:00 ~ 13:15

[1F09] 希土類アミドとピリジン誘導体を組み合わせた触媒系による共役ジエン類の重合

○渋谷 堅斗¹、竹内 大介¹、高野 重永² (1. 弘前大学、2. 株式会社ブリヂストン 先端技術)

13:15 ~ 13:30

[1F10] 【招待】遷移金属錯体の XANESスペクトルシミュレーションと触媒反応解析

○中谷 直輝¹ (1. 東京都立大学大学院理学研究科)

13:30 ~ 14:15

[1F11] Ziegler-Natta触媒の活性・選択的ナノ構造の起源について

○和田 透^{1,2}、ピオヴァノ アレッサンドロ^{2,3}、高棹 玄徳¹、チャミンクワン パッチャニー^{1,2}、グロッポ エレナ^{3,2}、寺野 稔^{1,2}、谷池 俊明^{1,2} (1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. DPI、3. トリノ大学)

14:30 ~ 14:45

[1F12] 固体 MAOを助触媒とするシングルサイト触媒の性能評価と高性能化

○阿江 一樹¹、田中 亮¹、中山 祐正¹、塩野 毅¹ (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科先進理工系科学専攻)

14:45 ~ 15:00

Cycloolefin copolymers bearing pendant fluorenyl groups with improved refractive index and low birefringence values

(Hiroshima University) ○Haobo Yuan, Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono

1. Introduction

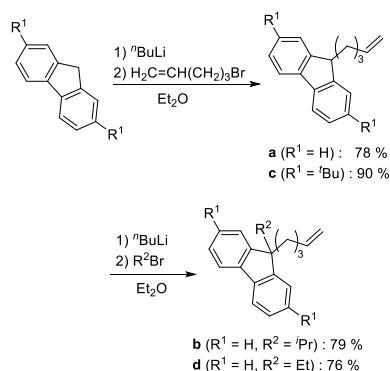
Cycloolefin copolymers (COCs), including norbornene (NB) based copolymers, have great potential for the application of optical lenses and films due to their high transparency, low moisture absorption, high heat resistance and low density. However, they usually have lower refractive index compared with other optical plastics containing heavy heteroatoms, which reduces their competitiveness.

Recent computational research predicted that the copolymers with fluorenyl functional groups would show both low birefringence and high refractive index.¹

In this report, we conducted copolymerization of NB with new alkenyl monomers bearing fluorenyl groups by using the (ⁱBuNSiMe₂Flu)TiMe₂ (**1**)-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] catalytic system with 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol -treated tri-*n*-octylaluminum (Oct₃Al/BHT) as a scavenger, which catalyst system has been discovered to show a living manner for NB/ α -olefin copolymerization.²

2. Experimental

All operations were performed using the same techniques reported in the previous work.² The alkenyl monomers **a**, **b**, **c** and **d** were synthesized by



Scheme 1 Synthesis of alkenyl monomers bearing fluorenyl groups **a** to **d**.

the procedure shown in **Scheme 1**. The polymer films were made using a solvent cast procedure with CHCl₃ as a solvent.

3. Results and Discussion

Copolymerizations of NB with **a**, **b**, **c**, or **d** were conducted at 0 °C in toluene with a monomer feed ratio of 3.6/1.4 to 4.6/0.4. Copolymers with M_n values over 50000 and controllable fluorenyl group contents were obtained with total conversions of 88 to 100 %. The GPC curves of the obtained copolymers were shown in **Figure 1**. The comonomers with an alkyl substituent on the 9-position of fluorenyl groups (**b** and **d**) gave copolymers with narrower molecular weight distributions than unsubstituted comonomers (**a** and **c**).

The copolymers films were transparent and showed refractive index (up to 1.66) higher than the conventional COCs (about 1.54). Meanwhile, their birefringence values were low (down to $3 \times 10^{-12}/\text{Pa}$). Other thermal and optical properties of the copolymers will be discussed in the presentation.

- (1) T. Badur, C. Dams, N. Hampp, *Macromolecules*, **2018**, 51 (11), 4220-4228.
- (2) H. Yuan, T. Kida, H. Kim, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules*, **2020**, 53 (11), 4323-4329.

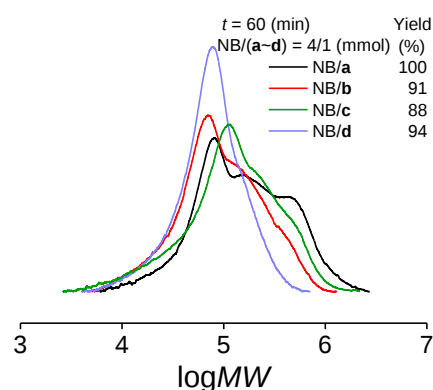


Figure 1 GPC curves of NB/(**a** ~ **d**) copolymers obtained by **1**-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/(Oct₃Al/BHT).

希土類アミドとピリジン誘導体を組み合わせた触媒系による共役ジエン類の重合

(弘前大院理工*・株式会社ブリヂストン先端技術**)

○^{しぶた} 堅斗*・^{けんとう} 竹内 大介*・^{たけうち} 高野 重永**

1. 緒言

イソプレンや 1,3-ブタジエンの立体選択的重合に有効な様々な金属触媒が報告されてきている。特に、希土類錯体触媒は活性が高く、高 *cis*-1,4-選択性を示す例も多い。我々はこれまでに、ジヒドロキシピリジン (I) やヒドロキシピリジリイミン (II) と希土類アミド、^tBu₃Al 及び [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] を組み合わせた触媒系が、イソプレン、1,3-ブタジエンの *cis*-1,4-選択的な重合に有効であることを見出している¹。この場合、I や II は配位子として金属に配位しており、^tBu₃Al がアルキル化剤として働くと共に、I や II の酸素と相互作用することで、重合を促進していると考えている (図 1)。本研究では、同様のアルミニウムの配位効果の期待

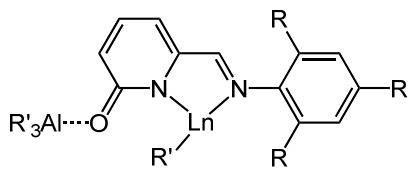
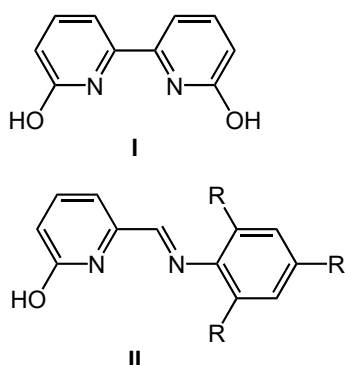
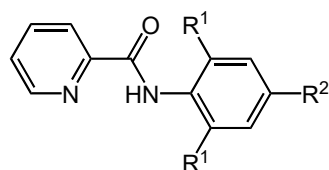


図 1 予想重合活性種

できる、カルボキサミド類 (L1-L5) と希土類アミドを組み合わせた触媒系を用い、共役ジエンの重合について検討を行った。

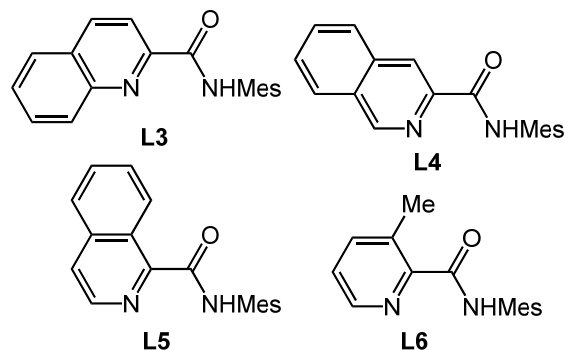
2. 結果と考察

Ln[N(TMS)₂]₃ (Ln=Y, La, Nd, Gd; 0.01 mmol) および L1-L5 (0.01 mmol) を含むトルエン溶液 (2 mL) に対して、^tBu₃Al (0.10 mmol) および [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (0.01 mmol) を順次加えることで触媒系を調製し、それに対してイソプレン (4.00 mmol) を加えて 40 °C で反応させることで、重合を検討した。N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2-ピリジニカルボキサミド (L1) を用いた場合には、反応時間 1-3 時間で収率 63.5-100% でポリマ



L1: R¹ = *i*Pr, R² = H
L2: R¹ = R² = Me

ーが得られた。得られたポリマーの *cis*-1,4-選択性は 72.5 - 93.7% であった (La: 93.7%, Nd: 72.5%)。Ln[N(TMS)₂]₃ のみを用いた場合にも重合は進行し、その場合の方が全体的に活性は高かったが (反応時間 1-60 分で収率 84.0-100%)、*cis*-1,4-選択性は 71.6 - 91.0% であり、金属の種類によっては配位子の添加効果が確認された (La: 91.0%, Nd: 87.3%)。一方、N-(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-ピリジニカルボキサミド (L2) を用いた場合は L1 を用いた場合に比べて *cis*-1,4-選択性は高く (91.5 - 95.7%)、特に Y, Gd については La, Nd に比べて活性、*cis*-1,4-選択性が高い値を示し (Y: quant. yield (15 min) *cis*-1,4 = 95.7%, Gd: quant. yield (5 min) *cis*-1,4 = 94.3%)、また *cis*-1,4-選択性は、金属のイオン半径が小さいほど、高い値となった (La < Nd < Gd < Y)。これらの結果から、配位子と金属のイオン半径との適切なバランスが高い *cis*-1,4-選択性に重要であると考えられる。



N-アリール基として 2,4,6-トリメチルフェニル基をもち、ピリジン部分の構造の異なるカルボキサミド (L3-L6) と Y[N(TMS)₂]₃ を組み合わせた触媒系についても重合を検討した。これらは L2 に比べて高い活性を示した (反応時間 20 秒-2 分で収率 28.9-52.6%)。また、いずれの場合も高い *cis*-1,4-選択性が確認された (L3: *cis*-1,4 = 94.6%, L4: *cis*-1,4 > 97.0%, L5: *cis*-1,4 > 92.2%)。

(1) 渋田堅斗・竹内大介・高野重永、第 70 回高分子討論会 2C12。

遷移金属錯体の XANES スペクトルシミュレーションと触媒反応解析

(都立大) ^{なかたに}○中谷 ^{なおき}直輝

1. 緒言

X 線吸収分光法(XAS)は、その高い元素分解能とターゲット原子周辺の局所的な構造情報が得られるという特徴があり、X 線回折(XRD)や核磁気共鳴分光法(NMR)と相補的な構造解析ツールとして利用されるようになってきた。特に、検出器や溶液セルの開発に伴って、最近では溶液中での *in situ* 測定なども報告されており、分子触媒の溶液中構造や反応中間体の解析への応用が進められている。^{1,2)}

特に、ターゲット原子の価電子状態に由来して現れる XAS の微細構造は XANES と呼ばれ、原子の酸化数や対称性、周辺原子との相互作用など、分子の特性を知る上で有益な情報を含んでいる。しかしながら、XANES の解析は、内殻励起状態の取り扱いが難しいことからスペクトルシミュレーションの研究が遅れており、現状では、研究者の経験に依るところが大きい。本講演では、励起状態計算手法として広く利用されている時間依存密度汎関数法(TDDFT)を遷移金属元素の XANES スペクトルの解析へ展開し、重合触媒として利用される Ti 錯体や V 錯体を例に、溶液内 XANES スペクトルの計算解析と、量子化学計算による反応解析から中間体の構造同定を行う、最先端の計算解析研究について紹介する。³⁾

2. 理論

エネルギー領域を限定した TDDFT 法(汎関数: ω B97XD)を用いて 5000 eV 以上の 1s 励起状態を 100 状態計算し、pseudo-Voigt 関数を使ったブロードニング処理を行うと、Fig. 1 に示すように実験スペクトルの形状を良く再現することが分かる。同様の計算条件を用いて、種々の Ti 錯体や V 錯体、および Al 助触媒存在下における反応活性種の XANES スペクトルを解析した。

3. 結果と考察

種々の V 錯体について XANES スペクトルを計算し、そのピーク位置を実験と比較すると、非常に良い

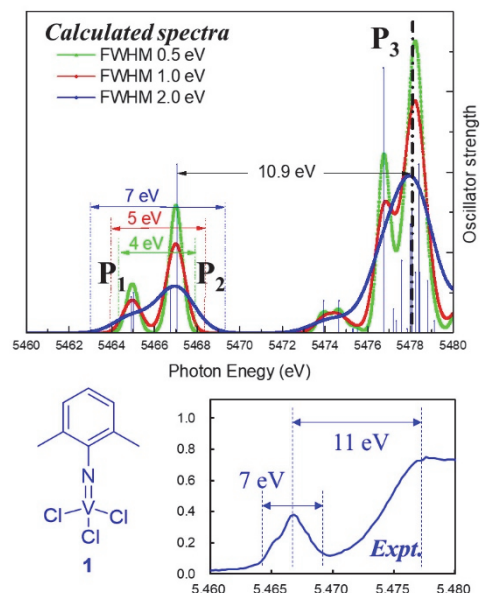


Fig. 1 Calculated and experimental XANES spectra of vanadium complex 1.

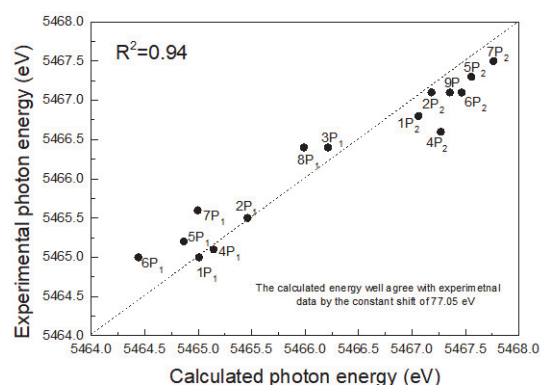


Fig. 2 Correlation between experimental and calculated peak energies.

相関関係が得られる(Fig. 2)。したがって、内殻軌道に由来する計算誤差はエネルギーに対する定数シフトによってほぼ排除することができる。また、V 錯体と Al 助触媒との反応によって生成し得る反応活性種を計算で予測し、XANES スペクトルを実験の *in situ* 測定と比較することで、反応活性種が V 錯体と Al 助触媒の複合錯体であることが示唆された。

- 1) H. Takaya, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 410 (2015).
- 2) K. Nomura, et al., *Organometallics*, **36**, 530 (2017).
- 3) J. Yi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 674 (2020).

On the origin of active and selective nanostructures of Ziegler-Natta catalysts

(JAIST*・DPI**・UNITO***) ○Toru Wada*, **, Alessandro Piovano*, **, Gentoku Takasao*, Patchanee Chammingkwan*, **, Elena Groppo*, **, Minoru Terano*, **, Toshiaki Taniike*, **

1. Introduction

Ziegler-Natta catalysts (ZNC) exhibit high activity and stereoselectivity in the polymerization of α -olefins despite their relatively simple components (TiCl_4 , coordinating Lewis base organic compounds (donor), MgCl_2 support). It has been considered that the interactions among TiCl_4 , donor, and MgCl_2 surfaces account for the active and selective nanostructures. However, their details have been unclear due to the heterogeneity and complexity. This study attempts to understand the origin of the active and selective nanostructures during preparation of a typical high-performance ZNC using $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ as a starting material by means of multifaceted analysis techniques.

2. Experimental

The catalyst preparation [1] and sample (A–F) extraction protocols are shown in Figure 1. $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ powder was treated with TiCl_4 in the presence of di-*n*-butylphthalate (DBP, a typical donor), and after sufficient washing, the obtained powder was treated with TiCl_4 again. The extracted samples A–F were subjected to chemical composition analysis, ethylene/propylene polymerization tests, synchrotron X-ray total scattering, and various spectroscopies.

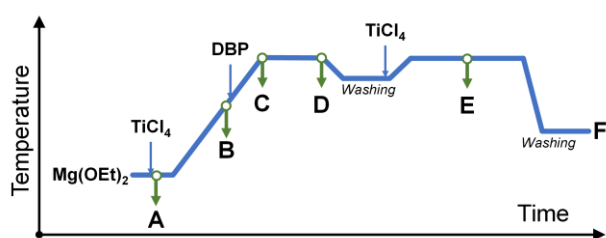


Figure 1. Catalyst preparation and sample extraction protocols.

3. Results and Discussion

Based on the multifaceted analyses, we visualize the evolution of catalysts (Figure 2 top). The polymerization activities of the extracted samples are also shown (Figure 2 bottom). (A,B) $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ quickly converts to MgCl_2 seeds upon contact with TiCl_4 , yielding $\text{TiCl}_x(\text{OEt})_{4-x}$ by-products, which efficiently polymerize ethylene but not propylene. (C)

The addition of DBP grows the MgCl_2 seeds with the preferential exposure of lateral surfaces, including those relevant for the catalysis; consequently, the catalyst becomes capable of isospecific polymerization for propylene. (D) The aging step completes the growth of MgCl_2 seeds and partially removes the by-products. (E) The secondly added TiCl_4 mostly chemisorbs on MgCl_2 surfaces while largely replacing the $\text{TiCl}_x(\text{OEt})_{4-x}$. Thus, the sample gains remarkable activity for propylene polymerization. (F) The aging allows a rearrangement of the species (MgCl_2 morphology, DBP dispersion, and the local structure of the Ti sites), thus further increasing the activity towards propylene polymerization.

The results of each analysis and how they are assembled to illustrate the evolution of catalysts will be presented.

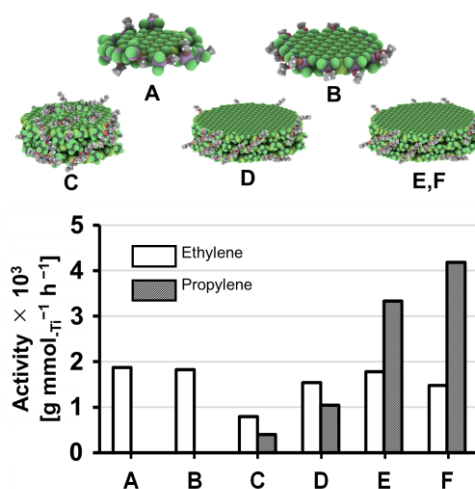


Figure 2. Top: Image for the evolution of catalysts. Bottom: The polymerization activities of the extracted samples for ethylene and propylene (monomer = 0.4 MPa, *n*-heptane = 300 mL, catalyst = ca. 10 mg, triethylaluminium = 10 mmol/L, Al/cyclohexylmethyldimethoxysilane (only for propylene polymerization) = 10 mol/mol).

Acknowledgments

The work of T. W., A. P., P. C., E. G., M. T., and T. T. 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).

固体 MAO を助触媒とする シングルサイト触媒の性能評価と高性能化

(広島大院先進理工) ○ 阿江一樹・田中 亮・中山祐 正・塩野 毅

1. 緒言

メチルアルミキサン (MAO) はオレフィン重合におけるメタロセン錯体の助触媒として広く利用されている。MAO を加熱処理することで得られる固体 MAO (sMAO) は、活性化剤と担体の 2 つの機能を有した固体助触媒であり、工業的に有用な気相重合プロセスへの展開を可能にする。これらの助触媒は遷移金属錯体の配位子の 1 つをアニオンとして引き抜くことで活性種を形成させるため、助触媒のルイス酸性度は活性種の性質に影響を与えられていると考えられている。本研究では、オレフィン重合時における sMAO の助触媒能と sMAO 酸点の量並びにルイス酸性度との相関関係について調査した。

2. 試料

遷移金属錯体には、配位子を介して双性イオン型の活性種を形成し sMAO に直接担持される Ni 錯体 ($[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{2,6-}i\text{Pr}_2)(\text{Ph})(\text{Ph}_3)]$) とイオン対型の活性種を形成し担持される Ti 錯体 ($((t\text{-BuNSiMe}_2\text{Flu})\text{TiMe}_2)$ (**I**)) の 2 種類を使用した。また、sMAO は東ソーファインケム株式会社提供品を使用した。

3. 実験結果及び考察

一定量の sMAO に対して錯体量を変えて、エチレン重合を行った。重合結果を **Table 1** に示す。いずれの錯体においても、錯体量の増加に伴って、錯体あたりの活性は低下し、得られたポリエチレンの GPC 曲線は、低分子量側に移動するとともに、分子量分布は広がった。このように錯体量によって活性種の性質に違いが生まれることから、sMAO 表面にはルイス酸性度の異なる酸点が

存在していると考察した。

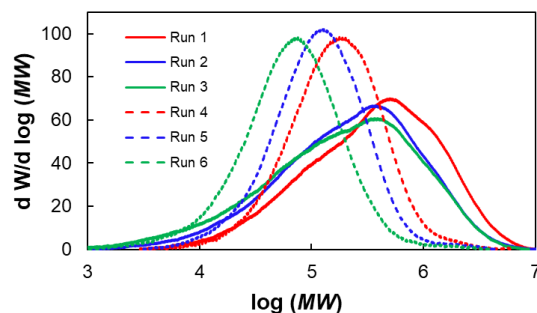


Fig 1. GPC elution

そこでアミン滴定によって sMAO 表面の酸強度分布を評価した。その結果、 H_0 (ハメットの酸度関数) が 4.8 以下の弱い酸点は 1.8 mmol/g, H_0 が -3.0 以下の強い酸点は 29 $\mu\text{mol/g}$ 存在することがわかった。

ここで、**I**/sMAO 系においては、 M_n が重合時間に比例し、エチレン重合がリビング的に進行していることを確認した。すなわち、**Run 4-6** における錯体量の増加に伴う M_n の低下は、成長反応速度の低下に起因している。また、ポリマー鎖数から、全ての錯体が sMAO によって活性化されていることがわかる。

以上のことから、錯体量の少ない時には、sMAO 表面の高ルイス酸性の酸点が優先的に活性種の形成に使われ高活性で高分子量体を与えるが、錯体量の増大に伴い、低ルイス酸性の酸点によっても活性種が形成され始め、低活性で低分子量体を与えるようになることを明らかにした。

Table 1. Polymerization of ethylene with Metal (Ni or Ti) complex activated by sMAO.

Run		Amount (μmol)	sMAO (g)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Yield (g)	M_n^a $\times 10^5$ (g/mol)	M_w/M_n	A^b (Metal) $\times 10^2$	N^c (μmol)	Acid Point (μmol) ($H_0 = -3.0$)
1	Ni	1.0	0.34	40	0.60	1.2	5.9	24	5.0	9.9
2		5.0	0.34		0.94	0.67	7.5	7.5	14	9.9
3		10	0.37		0.59	0.43	11	2.4	14	11
4	Ti	1.0	0.13	r.t.	0.12	0.99	2.5	4.8	1.2	3.8
5		5.0	0.12		0.37	0.70	2.6	3.0	5.3	3.5
6		10	0.12		0.31	0.35	3.2	1.2	8.9	3.5

Polymerization conditions: toluene = 30 mL, ethylene = 1 atm, time = 15 min

^{a)} Determined by high temperature GPC and converted in terms of polyethylene using the calibration coefficient obtained from polyethylene standards. ^{b)} Activity(A) = kg-polymer/mol-Metal /h ^{c)} Numbers of polymer chains (N) were calculated from yields and M_n .

ポリマー・オリゴマー

[1F13-16] ポリマー・オリゴマー(4)

座長:塩野 毅(広島大学)

2021年11月11日(木) 15:00 ～ 16:00 F会場 (函館アリーナ スタジオB)

[1F13] 異種ポリエチレンブレンドを one-pot合成可能な層状粘土鉱物担持 hybrid触媒の開発

○成田 勇揮¹、田中 祐輔¹、平原 実留¹、荻原 仁志¹、黒川 秀樹¹（1. 埼玉大学大学院理工学研究科）
15:00 ～ 15:15

[1F14] スプレードライ法を利用した MgOナノ粒子由来 Ziegler-Natta触媒のボトムアップ合成と超高分子量ポリエチレン合成への利用

○池田 智博¹、和田 透¹、チャミンクワン パッチャニー¹、谷池 俊明¹（1. 北陸先端科学技術大学院大学）
15:15 ～ 15:30

[1F15] Improving mechanical properties of graft-type nanocomposites using silane modified SiO₂ and reactive polypropylene prepared by a Ziegler-Natta catalyst

○Dongzhi Zhu¹, Eiji Kurahashi², Toru Wada¹, Patchanee Chammingkwan¹, Toshiaki Taniike¹（1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. Kojima Industries Corporation）
15:30 ～ 15:45

[1F16] ハーフチタノセン触媒によるエチレンと水酸基含有 α -オレフィンとの共重合

○牧野 亮司¹、Kitphaitun Suphitchaya¹、野村 琴広¹（1. 東京都立大学）
15:45 ～ 16:00

異種ポリエチレンブレンドを one-pot 合成可能な 層状粘土鉱物担持 hybrid 触媒の開発

なりたゆうき たなかゆうすけ ひらはら み る おぎはらひとし くろかわひでき
(埼玉大) ○成田勇輝, 田中祐輔, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹

1. 緒言

一般にポリエチレン（以下 PE）の分子量分布の拡大やポリマー鎖への分岐の導入は、成型加工性を向上させる。しかし、単一の錯体触媒で制御可能な PE の物性には制限がある。

当研究室では、助触媒機能を持つモンモリロナイト（以下 mont）を担体とした不均一系触媒の開発を行ってき

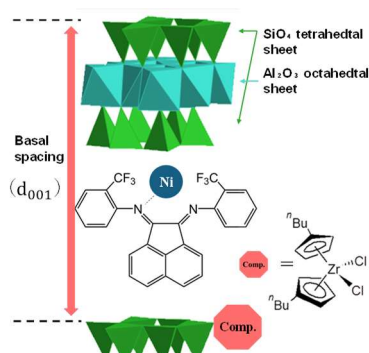


Fig. 1 hybrid 触媒の模式図

た¹⁾。本研究では、酸処理した mont の層間カチオンを Ni^{2+} に交換した後、層間に α -diimine 骨格を持つ（以下 DAAN）配位子をインターカレートし、担体表面に $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ （以下 BCZ）錯体を担持させた hybrid 触媒を調製した。低分子量 PE を生成する DAAN/Ni 錯体と、高分子量 PE を生成する BCZ 錯体によって、幅広い分子量分布を有する PE ブレンド（以下 PEB）の合成を試みた。

2. 実験

・ hybrid 触媒の調製

Ni^{2+} -酸処理 mont ($\text{Ni}^{2+}=214 \mu\text{mol g-mont}^{-1}$) に、DAAN 配位子の原料であるアセナフテンキノンと 2- CF_3 アニリンの CH_3CN 溶液を 90°C で 24 h 接触させた。その後 CH_3CN 、トルエン、 n -ヘキサンによる洗浄、減圧乾燥（室温、4 h）を経て層間固定化 DAAN/ Ni^{2+} -酸処理 mont（以下 DAAN/Sup.）触媒を得た。続いて、調製した層間固定化触媒を TIBA ($14 \text{ mmol g-mont}^{-1}$) で処理し、トルエンで洗浄後、BCZ/トルエン溶液を接触させ、再度トルエンで洗浄することで hybrid 触媒のトルエンスラリーを得た。

3. 結果および考察

単独触媒（Entries 1~3）と hybrid 触媒（Entries 4, 5）のエチレン単重合結果を Table 1 に、生成 PE の DSC 測定

Table 1 エチレン単重合結果

Entry ^a	Catalyst	Amount of BCZ / $\mu\text{mol g-mont}^{-1}$	Amount of DAAN Ligand / $\mu\text{mol g-mont}^{-1}$	Activity cat-base ^b	T_m / $^\circ\text{C}$
1	BCZ/Sup.	100	0	357	135.5
2	DAAN/Sup.	0	300	75	130.9
3	DAAN/Sup.	0	400	170	130.7
4	BCZ + DAAN/Sup.	100	300	114	133.3
5	BCZ + DAAN/Sup.	100	400	261	132.0

^aReaction conditions : Solvent 50 mL n -hexane, Ethylene pressure 0.7 MPa, Reaction time 1 h, Reaction temp. 50°C , Activator and Scavenger TIBA 1.0 mmol, Cat. loading 4 mg. ^bActivity : g-PE g-cat⁻¹ h⁻¹.

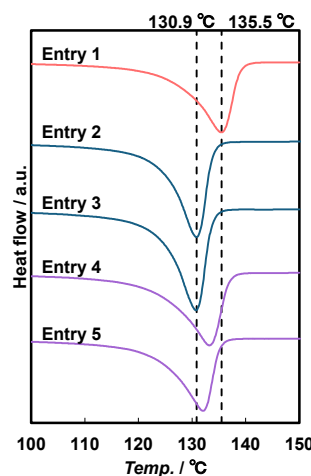


Fig. 2 DSC カード

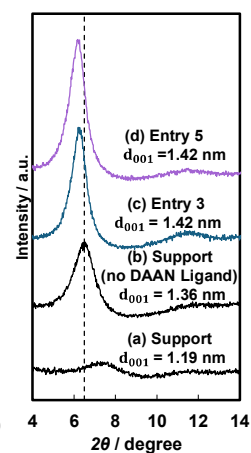


Fig. 3 XRD 測定結果

結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に着目すると、単独触媒の T_m はそれぞれ 135.5°C （Entry 1）、 130.9°C （Entry 2）であった。対して、hybrid 触媒による PE の T_m はこれらの間の値を取ったことから、2 種類の PE に由来する PEB の生成が予測された。また、Entry 4 → 5 へ DAAN 配位子の接触量を増加させることで、DSC ピークが低融点側にシフトしたことから、配位子接触量の変更による PEB の組成の制御も可能と考えられる。

また、Fig. 3 は担体および触媒の (001) 面を観測した粉末 X 線回折の結果である。担体 Ni^{2+} -酸処理 mont (a) は、 CH_3CN 溶媒により膨潤し (b)、担体層間に DAAN 配位子がインターカレートすることで層間距離が 0.23 nm 拡大した (c)。その後、BCZ 錯体を担持した hybrid 触媒では底面間隔の拡大が見られないため (d)、BCZ 錯体は担体表面に担持されたと判断した。

1) 長谷川直紀, 渡辺健太, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹, 第 49 回石油・石油化学討論会(1F03)。

スプレードライ法を利用した MgO ナノ粒子由来 Ziegler-Natta 触媒のボトムアップ合成と超高分子量ポリエチレン合成への利用

(JAIST*) ^{いけだ ともしひろ}池田 智博*, ^{わだ とおる}和田 透*, ^{たにいけ としあき}チャミンクワン パッチャニー*, ^{たにいけ としあき}谷池 俊明*

1. 緒言

ポリオレフィン合成に広く用いられる不均一系 Ziegler-Natta 触媒 (ZNC) は、ナノメートルオーダーの基本構成単位 (触媒一次粒子) の凝集からなるマルチグレイン構造と呼ばれる粒子形態をとる。この多孔質な構造はモノマーや助触媒の拡散を通じて触媒性能と密接に関わっていると考えられている。しかし、現在主流である溶解析出法のような担体形成と触媒化が同時に進行するトップダウン的な調製法では、一次粒子の大きさや細孔容積等の複数の構造パラメーターを独立に制御することは困難であった。以前我々は、MgO ナノ粒子を TiCl_4 で処理することにより、内部構造を持たない $\text{MgO}/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ コアシェル型の一次粒子 ZNC を報告した¹。本研究ではこれを拡張し、MgO ナノ粒子をスプレードライ法によって球状の凝集体に成形し、その後 TiCl_4 で処理する触媒調製法を提案する。MgO ナノ粒子を触媒一次粒子とすることで、マクロ粒子の形態をボトムアップ的に作り上げることができる。本触媒は超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の合成においてコアシェル型一次粒子 ZNC よりも高い活性を示し、また、球状のポリマー粒子を生成した。

2. 実験

MgO ナノ粒子 (MgO NP, $d = 50 \text{ nm}$) のメタノールスラリーからスプレードライ装置 (東京理科学器械、SD-1010) を用いて球状の凝集体 (S-MgO) を得た。S-MgO 0.5 g を 30 mL の TiCl_4 で 2 時間、136 °C で還流することで触媒を得た。対照試料であるコアシェル型一次粒子 ZNC (PA-Cat50)¹ は、凝集防止の目的で MgO NP を界面活性剤 (polyoxyethylene

alkylamine) で修飾した後、同様の条件で触媒化することで得た。調製した触媒を用いて UHMWPE を合成した ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 5 \text{ mmol}$, heptane = 500 mL, 0.7 MPa, 70 °C, 2 h)。

3. 結果と考察

スプレードライ法を利用することにより、球状のマクロ粒子を得ることができた。供給する MgO スラリーの濃度を濃く ($4\text{--}160 \text{ g L}^{-1}$) するにつれ、マクロ粒子の直径は一様に増大した ($d = 3.7 \text{ to } 4.7 \mu\text{m}$)。UHMWPE 合成では、触媒化した S-MgO は PA-Cat50 に比べて約 1.6~2.2 倍の活性を示した。スプレードライによって分散性が改善されたため、触媒活性点を被毒する界面活性剤を利用する必要がなくなったためである。また、PA-Cat50 で得られたポリマー粒子は不定形な凝集体となったのに対し、S-MgO では球状のマクロ粒子 ($d = \text{ca. } 50\text{--}60 \mu\text{m}$) を得ることができた (Figure 1)。発表では得られた UHMWPE の性質の違いや、マルチグレイン構造が触媒性能に与えた影響も含めて議論する。

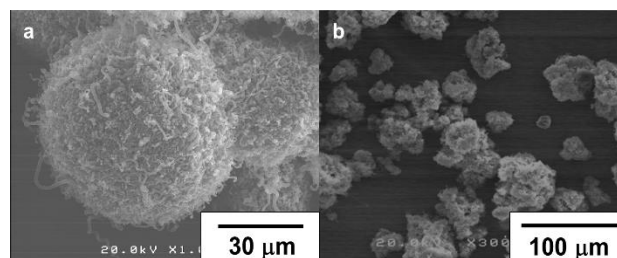


Figure 1. SEM image of UHMWPE obtained by a) catalyzed S-MgO-160, b) PA-Cat50.

- 1) Chamminkwan, P.; Bando, Y.; Terano, M.; Taniike, T., *Front. Chem.* **2018**, 6, 524, 1-11.

Table 1. Characteristics of catalyst samples and polymerization results

Sample name	Slurry conc. ^a (g L ⁻¹)	Support particle size (μm)	Support pore volume ^b (mL g ⁻¹)	Catalyst particle size (μm)	Activity (t-PE mol-Ti ⁻¹ h ⁻¹)	Polymer particle size (μm)
S-MgO-4	4	3.7	0.51	4.5	39 ± 1	51 ± 2
S-MgO-40	40	4.1	0.69	4.4	32 ± 3	53 ± 3
S-MgO-80	80	4.3	0.70	4.8	45 ± 1	59 ± 2
S-MgO-160	160	4.7	0.69	4.8	40 ± 3	52 ± 2
MgO NP	-	0.05	-	0.07	20	-

a) S-Cat-XX; XX indicates the slurry concentration fed to the spray dryer.

b) Determined by mercury intrusion porosimetry.

Improving mechanical properties of graft-type nanocomposites using silane modified SiO₂ and reactive polypropylene prepared by a Ziegler-Natta catalyst

(JAIST*, Kojima Ind. Corp.***) ○Dongzhi Zhu*, Eiji Kurahashi**, Toru Wada*, Patchanee Chammingkwan*, Toshiaki Taniike*

1. Introduction

Polypropylene (PP), one of the most representable commodity plastics, has been widely employed with a range of nanofillers to endow various functionalities. The main challenge in creating PP-based nanocomposites is to overcome the chemical inertness of PP, which leads to poor compatibility and weak interfacial bonding. In a previous study, we copolymerized propylene with octenyltrimethoxysilane (OTMS) to afford PP-OTMS having less than one methoxy group (-OMe) per polymer chain [1]. By melt mixing, PP-OTMS *in-situ* grafts onto silica nanoparticles (SiO₂) through reaction between -OMe and Si-OH, leading to improved dispersion and reinforcement. It is generally known that neat nanoparticles cannot avoid agglomeration during melt mixing. As the reaction between -OMe and Si-OH competes with the reaction with -OMe, the graft reaction becomes inefficient. In this study, SiO₂ was modified with silane coupling agents for better dispersion in order to achieve PP-OTMS/SiO₂ nanocomposites with further improved mechanical properties.

2. Experimental section

Trichlorohexylsilane, trichlorododecylsilane, and trichlorohexadecylsilane (donated as C6, C12, and C16) were used to modify SiO₂ as coupling agents. The amount of coupling agents was optimized not to consume all the Si-OH. PP-OTMS was synthesized by copolymerization of propylene with OTMS using a Ziegler-Natta catalyst having a diether as internal donor [1]. PP nanocomposites were prepared by melt mixing 3.6 g PP-OTMS with 5 wt% SiO₂ in Micro Compounder MC5 (Xplore).

3. Results and discussion

The tensile test results are shown in Table 1. Compared to HomoPP, the presence of -OMe (PP-OTMS) enhanced the mechanical properties due to the formation of cross-linkage through the reaction among -OMe groups. The SiO₂ addition slightly deteriorated the yield strength of HomoPP, but PP-OTMS/SiO₂ exhibited better Young's modulus and yield strength, which can be associated to better dispersion of SiO₂ and stronger interfacial connection due to *in-situ* grafting. The surface modification of SiO₂ further enhanced both the yield strength and Young's modulus. It was considered that the surface modification improved the initial dispersion of SiO₂, facilitating the grafting reaction between -OMe and remaining Si-OH, especially for longer alkyl groups.

Table 1. Tensile properties.

Sample	Yield strength (MPa)	Young's modulus (MPa)
HomoPP	32.0 ± 3.6	585 ± 18
HomoPP/SiO ₂	29.7 ± 0.4	617 ± 46
PP-OTMS	34.5 ± 1.0	616 ± 40
PP-OTMS/SiO ₂	36.0 ± 1.0	641 ± 40
PP-OTMS/C6-SiO ₂	36.8 ± 0.6	646 ± 85
PP-OTMS/C12-SiO ₂	37.6 ± 1.0	652 ± 41
PP-OTMS/C16-SiO ₂	37.9 ± 1.1	666 ± 82

Reference

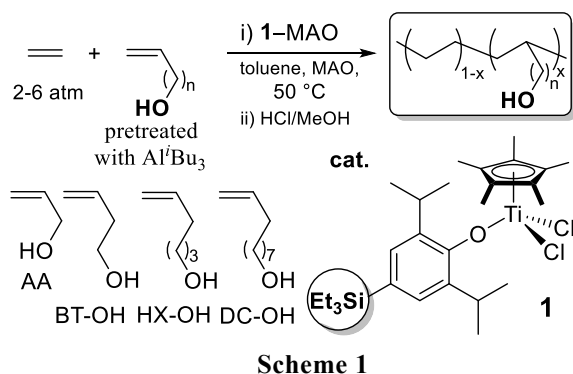
[1] E. Kurahashi, T. Wada, T. Nagai, P. Chammingkwan, M. Terano, T. Taniike, *Polymer*, 2018, 158, 46–52.

ハーフチタノセン触媒を用いるエチレンと 水酸基含有 α オレフィンとの共重合

(都立大院理) ○牧野 亮司・Suphitchaya Kitphaitun・野村 琴広

1. 緒言

極性官能基を有するポリオレフィン、表面特性や粘着性などに優れた高機能材料として注目を集めているが、前周期遷移金属の報告例は希少である¹⁻⁵。これらの重合は酸素と中心金属との強い相互作用により一般に低活性を示し、低分子量ポリマーを与える。当研究室で設計・創製した非架橋型のハーフチタノセン触媒⁶、特に錯体 **1** が 9-デセン-1-オール(DC-OH)や 5-ヘキセン-1-オール(HX-OH)とのエチレン共重合に高活性を示し、高分子量ポリマーを与えることを報告した⁷。本発表ではエチレンとメチレン鎖長の異なるアルケン-1-オールとの共重合を検討し、活性やモノマー挿入率へのモノマーの影響を検討した(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、NMR 等各種測定を行った。

3. 結果および考察

共重合の結果の一部を Table 1 にまとめた。エチレンと DC-OH や HX-OH との共重合では、高含量ポリマーの合成可能で、含量の増加に伴いポリマーの融点 (T_m) が低下した。一方、6 気圧下での BT-OH との共重合では、活性、 M_n が低下するものの T_m 値の変化はほぼ見られなかったものの、低エチレン圧下では含量が向上した。これは酸素と中心金属との強い相互作用の存在を示唆する。

AA との共重合では、エチレン圧を下げても含量の変化はほぼ見られなかった。発表では結果の詳細を報告予定である。

Table 1. Ethylene (E) copolymerization with 9-decen-1-ol (DC-OH), 5-hexen-1-ol (HX-OH), 3-buten-1-ol (BT-OH), allyl alcohol (AA) by $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2-4\text{-SiEt}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{-MAO}$ catalyst.^a

cat.	comonomer	E	activity ^c	M_n^d	M_w	OH ^e	T_m^f
(μmol)	(M) ^b	/ atm		$\times 10^{-4}$	$/ M_n^d$	/ mol%	/ °C
1 (0.01)	DC-OH (0.19)	6	320000	18.5	2.20	2.6	93.5
1 (0.01)	DC-OH (0.38)	6	96000	12.7	2.15	3.8	80.2
1 (0.05)	DC-OH (0.47)	6	64600	insoluble		5.9	68.0
1 (0.05)	DC-OH (0.76)	6	60000	insoluble		9.5	--
1 (0.01)	HX-OH (0.19)	6	133000	21.8	2.85	1.1	110
1 (0.01)	HX-OH (0.28)	6	68500	17.9	2.62	2.2	107
1 (0.05)	HX-OH (0.57)	6	39300	10.9	2.70	5.9	88.1
1 (0.05)	BT-OH (0.19)	6	26200	insoluble		0.4	125
1 (0.05)	BT-OH (0.47)	6	25400	54.3	3.2	0.6	120
1 (0.05)	BT-OH (0.57)	6	24300	31.3	4.9	0.6	120
1 (0.05)	BT-OH (0.66)	6	15000	23.1	4.7	0.7	119
1 (0.1)	BT-OH (0.76)	2	9120	3.2	2.20	3.7	93.7
1 (0.1)	AA (0.19)	6	10100	insoluble		0.3	134
1 (0.3)	AA (0.47)	6	3510	63.7	2.64	--	131
1 (0.3)	AA (0.57)	6	3440	58.0	3.9	--	131
1 (2.0)	AA (0.76)	2	390	5.93	1.67	0.6	127
1 (0.5)	AA (0.76)	6	1800	18.8	7.6	--	130

^aConditions: α -olefin-OH and toluene total 30 mL, MAO 3.0 mmol, 50 °C, 10 min, Al^iBu_3 (1 equiv of OH). ^bInitial concentration in mmol/mL. ^cActivity in kg-polymer/mol-Ti·h. ^dGPC data in *o*-dichlorobenzene vs PS stds. ^eEstimated by ¹H NMR spectra. ^fBy DSC thermograms.

References

- 1 J. Imuta, N. Kashiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1176.
- 2 a) H. Hagihara, M. Murata, T. Uozumi, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 353. b) H. Hagihara, K. Tsuchihara, J. Sugiyama, K. Takeuchi, T. Shiono, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5145.
- 3 H. Terao, S. Ishii, M. Mitani, H. Tanaka, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17636.
- 4 X. H. Yang, C. R. Liu, C. Wang, X. L. Sun, Y. H. Guo, X. K. Wang, Z. Wang, Z. Xie, Y. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8099.
- 5 J. Chen, A. Motta, B. Wang, Y. Gao, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7030.
- 6 a) K. Nomura, *Dalton Trans.* **2009**, 8811 (2009). b) K. Nomura, J. Liu, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7666.
- 7 S. Kitphaitun, Q. Yan, K. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23072.