

二核メタロセン錯体($\eta^5:\eta^5$ -Fulvalene)[η^5 - (C₅H₅)Zr(μ -Cl)]₂を用いたエチレン重合

羽村, 敏
東ソー株式会社四日市研究所

<https://doi.org/10.15017/7905>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 13 (1), pp.13-20, 1999-07-08. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン：

権利関係：



二核メタロセン錯体(η^5 : η^5 -Fulvalene)[η^5 -(C₅H₅)Zr(μ -Cl)]₂を用いたエチレン重合

羽村 敏*

Polymerization of Ethylene by a Dinuclear Metallocene Complex, (η^5 : η^5 -Fulvalene)[(η^5 -C₅H₅)Zr(μ -Cl)]₂

Satoshi Hamura*

A dinuclear zirconium complex, (η^5 : η^5 -Fulvalene)[(η^5 -C₅H₅)Zr(μ -Cl)]₂ (**2**), was synthesized from Cp₂ZrCl₂ (Cp= η^5 -C₅H₅) (**1**) by a reported procedure. An alternative route to synthesize **2** was achieved using BuLi as the reducing reagent of the zirconium atoms. Polymerization of ethylene and copolymerization of ethylene and 1-hexene were catalyzed by **2** in the presence of methylaluminoxane (MAO) as the cocatalyst. Catalytic activities dependent on the reaction temperatures and average molecular weight and dispersity of the polymers obtained were compared with those experimentally available with **1** under the same conditions. Polymerization of ethylene with several dinuclear zirconium complexes, of which metal centers were tetravalent zirconium, were reported in the literature; the results were different in average molecular weight and dispersity of the polymers from those catalyzed by **2**. Mechanistic consideration of these results focussed on the role of the dinuclear structure and the oxidation state [Zr(III)] was carried out.

1. 緒 言

メタロセン錯体による均一系オレフィン重合は、触媒となる錯体の設計をおこなうことにより高度に構造制御されたポリオレフィンを製造することを可能としたことから、高分子化学や有機金属化学の分野に大きなインパクトを与えたトピックスの1つであり、現在も活発に検討が行われている。⁽¹⁾⁽²⁾ 均一系重合触媒をオレフィン重合に用いた検討は古くから行われており、チタノセンジクロリドに有機アルミニウム化合物を助触媒として用いた均一系触媒がエチレンの重合活性を示すことは1950年代の後半には知られていた。⁽¹⁾ この触媒系ではオレフィン重合活性が低く、主に不均一系オレフィン重合触媒のモデル錯体として重合機構の解析に用いられていた。

ところが、1980年にKaminsky教授がメタロセン錯体にメチルアルミノキサン(MAO)を助触媒として用いたメタロセン触媒が、Ziegler-Natta不均一系触媒に比べ極めて高い活性を示すことを見出したのをきっかけとして、産業、学問の両分野で多くの検討が行われ、錯体構造とポリマー構造の相関や重合機構などが明らかとなった。⁽²⁾ 最近ではいくつかのプラントにおいてZiegler-Natta触媒に代わる触媒系としてメタロセン触媒を用いたオレフィン重合の工業化が行われている。⁽³⁾

代表的なメタロセン触媒は、Cp₂ZrCl₂のように金属としてIV価のジルコニウムを含む単核錯体である。同じ4族でありながら、対応するチタン、ハフニウム錯体の触媒活性は低い。また、IV価以外の金属種を含む錯体の研究例は単核のTi(III)錯体⁽⁴⁾以外にはほとんど知られていない。

我々は遷移金属間に働く協同効果が重合活性に大きな影響を与えるのではないかと考え、ジルコニウムを2つ含むメタロセン型錯体の重合触媒としての可能性に興味を持っている。Mülhauptらによる1993年のプロピレン重合に関する論文以来、^(5a) Zrの複核効果が及ぼす影響

受理日 1999年5月24日

*東ソー四日市研究所、〒510-8540 三重県四日市市霞1-8、機能物質科学研究所受託研究員(1997)、九州大学大学院総合理工学研究科博士後期課程(社会人)(1998-)

が複数の論文で議論されつつある。⁽⁴⁾エチレン重合に絞ってこれらのデータを比較すると、一般に、複数の Zr(IV) 中心が近傍に存在する錯体を用いた重合挙動は、(1)活性が単核よりも 1桁程度低くなる、(2)分子量は小さくなる、(3)分子量分布は広がる、という傾向がある。複核錯体の金属中心が低原子価ジルコニウムを含む錯体はほとんど検討されていない。

ところで、2つの Zr(III)を含む錯体 **2** は、ジルコノセン型の構造をしている低原子価ジルコニウム錯体の数少ない例であり、この重合挙動は、複核構造が与える効果とともに、原子価あるいは金属の電子状態が重合に与える影響を探る面からも注目に値する。⁽⁶⁾ また、この錯体の X線結晶構造解析の結果より、他の Zr(IV)を含む錯体よりも金属中心間距離が短く、金属間相互作用を受けやすい傾向にある。^(6b) いいかえれば、低原子価二核錯体は、1) 遷移金属-遷移金属間に強い相互作用(遷移金属-遷移金属間の結合)が可能、2) 遷移金属が低原子価なため、その電子密度は高い、3) 2つの重合可能な遷移金属を有している、といった特徴を有しており、これらの特徴がオレフィン重合に及ぼす影響について解明をおこなうことで、新しいメタロセン触媒の開発に示唆を与えることが期待される。

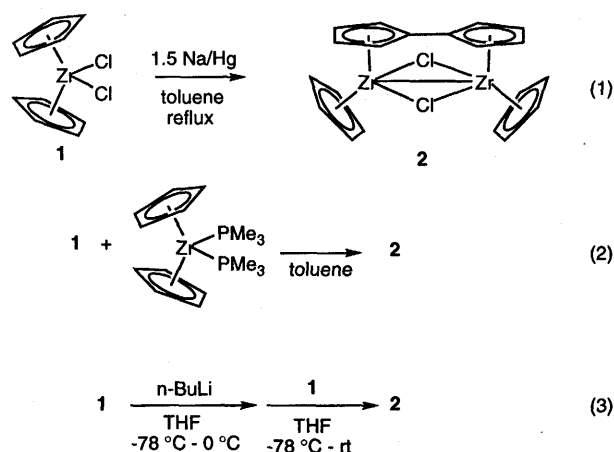
本稿では、**2** のエチレン重合挙動について、一般的なメタロセン触媒として知られている **1** と比較検討した結果を報告し、金属中心の電子状態、金属間の相互作用が重合に与える影響を考察する。エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体は、柔らかいポリマーあるいはエラストマーとしての用途があり、かつ、反応機構上も嵩高い 1-ヘキセンがどのように重合挙動に影響を与えるか興味をもたれるため、**2** を用いた 1-ヘキセンとの共重合の結果もあわせて報告する。⁽⁷⁾

2. 結果と考察

2.1 錯体の合成

錯体 **2** は、**1** に 1.5 当量の Na/Hg を作用させる(1式)、^(6a) または、**1** と $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{III}}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ を作用させる(2式)^(6b) ことで合成できると報告されている。 $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{III}}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ は、容易にホスフィンを解離して、不安定な配位不飽和種である“ $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{III}}$ ”を生成し、これが **1** と反応して、中心金属種が Zr(III)である **2** を生成すると考えられる。**1** の Na/Hg 還元は“ $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{III}}$ ”を与えると考えられるため、前者の反応機構も同様に“ $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{III}}$ ”と **1** との反応と考えられる。

われわれは、**2** の重合挙動を調べる目的で、Na/Hg を用いる還元法により合成を行った。錯体は ¹H NMR の化学シフトを文献値と比較することで同定をおこなった。**2** は水、酸素に極めて不安定な反磁性の性質を有する濃赤色固体である。Na/Hg 還元が水銀を大量に使用するため、我々は、他の簡便な合成ルートとして、-78°Cで**1**に



Scheme 1

2 当量の n-BuLi を作用させて、0 °Cまで昇温後、再度-78°Cにて **1** を作用させることで、**2** が生成することを見出している(3式)(粗収率 49%)。この方法は、中心金属が Zr(IV)と考えられる副生成物が生成するため、条件の最適化が必要であるが、水銀を使わない合成経路として注目される。

2.2 エチレンの重合

錯体 **2** に MAO を助触媒として用い、エチレンの重合を行った。重合は 2L のオートクレーブに、MAO および錯体からなる触媒溶液(錯体 0.5 μmol , トルエン溶媒 500 mL)を加え、エチレン圧を一定に保ちながら、所定の温度で 30 分間行った。結果を表 1 と表 2 にまとめる(重合活性は錯体 1 mmol あたりのポリマー生成量(Kg)で表している)。

まず、重合温度と重合活性の関係について整理するため、重合温度を 40°C、60°C、80°Cとしてエチレン重合を行った(表 1)。**1** は 60°Cで最も高い重合活性を示すことが確認できる(Entry 4-6)。ところが、**2** は、40°Cでは 12 Kg $\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$ と低い重合活性を示しているが(Entry 1)、重合温度を 60°C、80°Cと上げていくにつれて重合活性は増加する傾向を示す(Entry 2,3)。80°Cでの重合活性は 40°C重合のおよそ 10 倍の活性を示しており、**2** は **1** に比べて重合温度に敏感に影響を受けることがわかる。

一般にメタロセン触媒では、錯体構造により重合活性の温度依存性は異なっており、重合条件の違いにより、報告値に違いが見られるが、**1** では 60°Cから 80°Cを中心とした幅広い温度範囲で高い重合活性が見られる。^(2c) 一方、最近の曾我らの Zr(IV)複核錯体では、温度を上げると活性が高まる傾向を示し、他にもいくつかの複核錯体が重合温度を高くするに従って高い重合活性を示す傾向が知られている。^(5d) ジルコノセンジクロリドとフェロセンをジメチルシリレン架橋で結んだジルコニウム-鉄二核錯体 $\text{FeSiMe}_2\text{Cp}(\text{ZrCl}_2\text{Cp})(\text{Fe}:\text{Ferrocenyl})$ は、**1** に比べ、

Table 1. Ethylene polymerization catalyzed by dinuclear zirconium complex and MAO system: Effect of polymerization temperature on activity

| Entry | Complex | Temperature | Yield | Activity |
|-------|---------|-------------|-------|---------------------------------------|
| | | /°C | /g | /Kg mol ⁻¹ h ⁻¹ |
| 1 | 2 | 40 | 2.9 | 12 |
| 2 | | 60 | 21.6 | 87 |
| 3 | | 80 | 37.0 | 148 |
| 4 | 1 | 40 | 63.0 | 252 |
| 5 | | 60 | 68.5 | 274 |
| 6 | | 80 | 54.8 | 219 |

Polymerization conditions: toluene 500 mL, time 30 min, ethylene pressure 0.4 MPa, catalyst 0.5 μmol, [MAO]/[Complex] = 5000

Table 2. Ethylene polymerization catalyzed by dinuclear zirconium complex and MAO system

| Entry | Complex | [MAO]/[Complex] | Ethylene pressure | Yield | Activity | Mw | Mw/Mn |
|-------|---------|-----------------|-------------------|-------|---------------------------------------|------------------|-------|
| | | | /MPa | /g | /Kg mol ⁻¹ h ⁻¹ | /10 ⁴ | |
| 1 | 2 | 1000 | 0.4 | 5.6 | 22 | 24 | 2.0 |
| 2 | | 5000 | 0.4 | 37.0 | 148 | 17 | 2.0 |
| 3 | | 10000 | 0.4 | 30.5 | 122 | 17 | 2.0 |
| 4 | 1 | 5000 | 0.2 | 19.0 | 76 | 18 | 1.9 |
| 5 | | 5000 | Flow | 11.5 | 23 | 13 | 1.9 |
| 6 | | 5000 | 0.4 | 54.8 | 219 | 12 | 1.9 |

Polymerization conditions: toluene 500 mL, time 30 min, temperature 80 °C, catalyst 0.5 μmol, 1.0 μmol, (Entry 5)

Table 3. Ethylene polymerization catalyzed by dinuclear zirconium complex 2 and cocatalysts: Effect of cocatalyst systems on activity and polymerization behavior

| Entry | Coctalyst | Yield | Activity | Mw | Mw/Mn |
|-------|--|-------|--------------------------------------|------------------|-------|
| | | /g | /Kgmol ⁻¹ h ⁻¹ | /10 ⁴ | |
| 1 | MAO | 37.0 | 148 | 17 | 2.0 |
| 2 | iBu ₃ Al / PhNHMe ₂ B(C ₆ F ₅) ₄ | 30.8 | 123 | 18 | 2.0 |

Polymerization conditions: toluene 500 mL, time 30 min, ethylene pressure 0.4 MPa, catalyst 0.5 μmol, cocatalyst MAO: [MAO]/[Complex] = 5000, iBu₃Al / PhNHMe₂B(C₆F₅)₄: [iBu₃Al]/[PhNHMe₂B(C₆F₅)₄]/[Complex] = 250 / 5 / 1

低い温度で最高活性を示すことが報告されており、これは分子内にある電子供与性のフェロセニル基が重合活性種カチオンと相互作用しているためだと考察されている。^(5c)これらの例においては、錯体を複核化することで、単核錯体とは異なる温度依存性を生じており、これは 2 の重合結果と共通する。2 は 1 に比べて高い重合温度で高い重合活性を示していることは、2 から生成した重合活

性種に同じ錯体内にあるもう一つのジルコニウムが何らかの相互作用しているため、重合活性点の性質に影響を与えている結果、重合挙動に変化が生じたと考えられる。

さらに詳しい重合挙動に関する考察を行うため、重合温度を 80°C に固定し、MAO と錯体の比、エチレン圧が、重合活性、分子量に及ぼす影響について検討を行った(表 2)。Entry 6 に示すように、1 を用いた重合では、[MAO]/[錯

体]比が 5000、エチレン圧 0.4MPa において、得られるポリマーの分子量 M_w は 120000、分子量分布 M_w/M_n は 1.9 を示すのに対して、同条件での **2** を用いた重合では、分子量分布は 2.0 と狭いまま、分子量は 170000 に増加する。また、Entry 2,3 に示すように[MAO]/[錯体]比が 5000、10000 では、ほぼ同じ重合活性、分子量を示しているが、Entry 1 に示すように[MAO]/[錯体]比を 1000 まで低下させた場合、重合活性は $22 \text{ Kg mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と[MAO]/[錯体]比が 5000 の場合の 1/6 に低下するものの、分子量は増加している。また、Entry 5 に示すように、エチレン圧を常圧にすると重合活性が低下すると共に分子量も低下する。**2** を用いた重合では、[MAO]/[錯体]比や、エチレン圧を変化させても分子量分布(M_w/M_n)に変化はなく、2 程度の狭い値のままである。

以上の結果から、**2** を用いたエチレン重合挙動について次のようにまとめることができる。1) **2** の重合活性は、重合温度に敏感に影響を受け、重合温度 80°C では、重合活性は **1** の半分程度を有する。2) **1** に比べ、高い分子量のポリマーを生成する。3) [MAO]/[錯体]比を低くすると重合活性は低下するが、得られるポリマーの分子量は増加する。4) [MAO]/[錯体]比、エチレン圧を変化させても分子量分布は狭いままである。

複核錯体を用いた重合では、類似構造を有する単核錯体に比べて重合活性が低下する傾向があり、^{(5a),(5d),(5e),(5f)} **2** も同様の傾向を示している。Belov らは、種々のメタロセン触媒に関して、EAO (エチルアルミノキサン) を助触媒として用いた時のエチレン重合の活性について簡単に報告している (重合温度 30°C 、[MAO]/[錯体]比 17.6 - 40.0)。⁽⁶⁾ この論文は、われわれ以外に **2** をオレフィン重合に用いた唯一の例である。われわれとは助触媒が異なり、また、分子量、分子量分布などの報告がないため、単純比較は難しいが、**2** の重合活性は、**1** のおよそ 1/10 であるとされている。この結果は、われわれの 40°C におけるデータと矛盾しない。

今回、助触媒に MAO を用いて検討を行ったが、[MAO]/[錯体]比が 1000 の場合に活性が極端に低下している。一般にメタロセン触媒では、高い重合活性を得るためには、高い Al/Zr 比が必要であることはよく知られているが (錯体に対して 5000 から 10000 倍)⁽²⁾、この傾向は **2** に関しても同じ傾向を示す。

錯体 **2** を用いた重合で得られるポリマーの特徴の 1 つとして、**1** を用いた場合と比較して分子量が大きいことがあげられる。ポリマーの分子量は、連鎖移動の起こりやすさで決まると考えられるが、エチレン重合の場合、 β 水素脱離反応と、MAO への連鎖移動が主な連鎖移動経路だと考えられる。**1** を用いたエチレン重合では、特に連鎖移動反応の多くは β 水素脱離反応であることが知られているが、^(2c) これは錯体の種類により異なる。また、MAO 濃度の低い重合条件では、**2** は MAO への連鎖

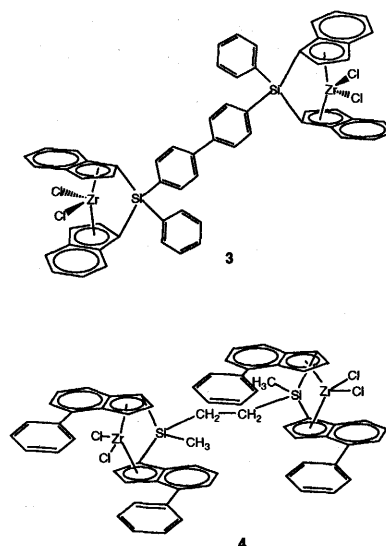


Figure 1

移動反応は無視できる程度となりうる。**2** を触媒として用いた場合、得られたポリマーの末端構造解析の結果、MAO への連鎖移動によって生じた飽和末端部位が、**1** を触媒として用いた時よりも多いため (末端メチル 表 2, Entry 2: 主鎖 1000 炭素あたり 1.47 個, Entry 6: 主鎖 1000 炭素あたり 0.51 個)、MAO への連鎖移動反応が起こりやすい錯体だと考えられる。表 2 Entry 1 で示した [MAO]/[錯体]比の低い重合において、高い分子量のポリマーを生成する傾向は、MAO 量が少ないために、MAO への連鎖移動が抑制されたためだと考えられる。

一般に重合活性点である遷移金属カチオンの電子密度を高くすると、高い分子量のポリマーが生成する傾向がある。例えば、 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{Ind} = \eta^5\text{-Indenyl}$) のインデンル基に電子供与性のメトキシ基を導入すると、分子量が高くなる傾向にある。⁽⁹⁾ **2** を用いてエチレンの重合を行うと、**1** よりも高い分子量のポリマーが生成する傾向を示すが、これは重合活性点になんらかの理由で電子が流れ込んでいることを示唆している。

錯体 **2** を用いた重合は、重合条件に関わらず、常に狭い分子量分布のポリマーを生成する。これは、重合がメタロセン触媒と同様に単一の活性点で進行していると考えられる。これまでに報告された、Zr(IV)を中心金属とするいくつかの複核錯体の重合では、2 つの Zr(IV)中心の距離を離してやると、分子量分布が広がる傾向にある。例えば、2 つのシリレン架橋ビス (インデンル) ジルコニウム錯体のシリレン架橋をビフェニレン架橋した二核錯体 **3** を用いてエチレン重合を行うと、分子量分布は最高 13.7 まで広がる。^(5d) また、エチレン架橋した錯体 **4** を用いてプロピレンの重合を行うと、分子量分布は 4.7 に広がる。^(5e) これは、複数の活性点が重合に働いている、いいかえれば、二つの金属中心がそれぞれ

Table 4. Ethylene/1-hexene copolymerization catalyzed by dinuclear zirconium complex and MAO system

| Entry | Complex | 1-hexene /mL | Yield /g | Activity /Kg mol ⁻¹ h ⁻¹ | Bu branches /1000C | Mp °C | Mw /10 ⁴ | Mw/Mn |
|-------|---------|-----------------|-------------|---|-----------------------|----------|------------------------|-------|
| 1 | 2 | 15 | 33.08 | 132 | 6.1 | 124 | 11 | 1.9 |
| 2 | | 50 | 28.58 | 114 | 14.6 | 116 | 7.2 | 1.8 |
| 3 | 1 | 15 | 69.89 | 280 | 11.6 | 119 | 5.7 | 1.9 |
| 4 | | 50 | 88.15 | 353 | 29.7 | 107 | 3.5 | 2.3 |

Polymerization conditions: (toluene and 1-hexene) 500 mL, time 30 min, temperature 80 °C, ethylene pressure 0.4 MPa, catalyst 0.5 μmol, [MAO]/[Complex] = 5000

Table 5. Ethylene/1-hexene copolymerization catalyzed by dinuclear zirconium complex 2 and i-Bu₃Al / PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ system

| Entry | 1-hexene /mL | Yield /g | Activity /Kg mol ⁻¹ h ⁻¹ | Bu branches /1000C | Mp °C | Mw /10 ⁴ | Mw/Mn |
|-------|-----------------|-------------|---|-----------------------|----------|------------------------|-------|
| 1 | 15 | 26.7 | 107 | 4.8 | 122 | 16 | 2.0 |
| 2 | 50 | 39.8 | 159 | 15.2 | 109 | 11 | 2.3 |

Polymerization conditions: (toluene and 1-hexene) 500 mL, time 30 min, temperature 80 °C, ethylene pressure 0.4 MPa, catalyst 0.5 μmol, [iBu₃Al]/[PhNHMe₂B(C₆F₅)₄]/[Complex] = 250 / 5 / 1

重合活性点となっている可能性が示唆される。2 の重合で狭い分子量分布のポリマーが生成することは、複核錯体にもかかわらず単一の活性点で重合が進行している可能性が高い。

メタロセン触媒は IV 価のカチオン錯体が活性種だと考えられており、⁽¹⁰⁾ MAO 以外の助触媒を用いて、カチオン錯体を調製し、オレフィン重合に用いた検討が活発に行われている。⁽¹¹⁾ 特にその代表的な例として、PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ などの非配位性のアニオンを有するホウ素化合物などが知られている。^(11d) 助触媒として MAO、iBu₃Al / PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ を用いたエチレン重合の結果を表 3 にまとめる。先に述べた FeSiMe₂Cp(ZrCl₂Cp) の場合、助触媒に非配位性のアニオン B(C₆F₅)₄ を持つ化合物を用いると活性が上がる傾向にあるが、^(5c) 2 の場合、助触媒に MAO を用いた時と比べ、iBu₃Al / PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ を用いるとわずかながら活性が低下する傾向が確認できる。

得られたポリマーが高い分子量、狭い分子量分布を示す傾向は、この錯体の触媒の性質に大きな示唆を与えている。これらの点については、後の反応機構の考察において再度触れる。

2.3 エチレンと 1-ヘキセンの共重合

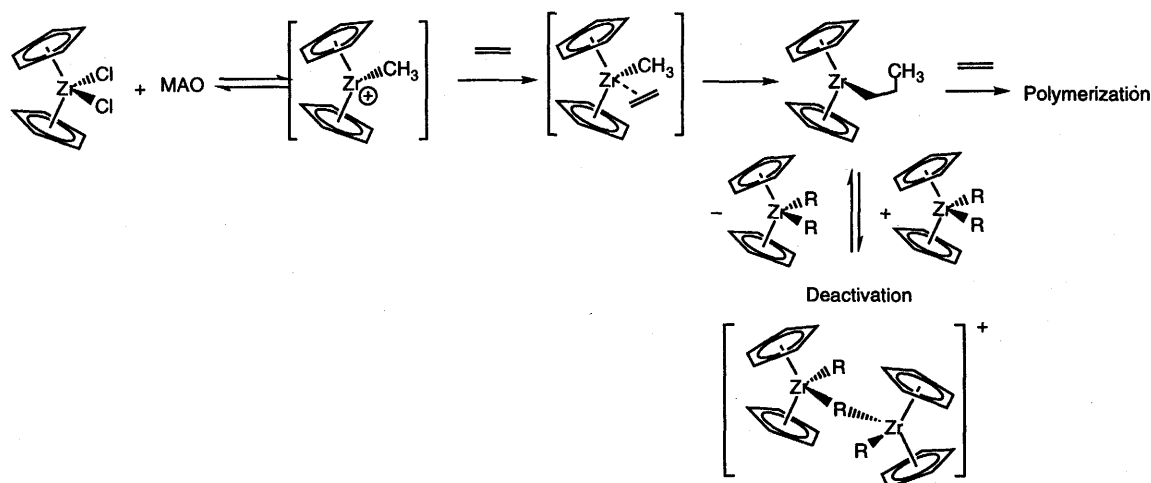
緒言でも述べたように、エチレンと 1-ヘキセンの共重合体は有用な樹脂であり、効率よく製造できる触媒を開発する検討が現在も活発に行われている。特にメタロセ

ン触媒を用いてエチレンと 1-ヘキセンの共重合を行うと、現行の Ziegler-Natta 触媒では得ることが難しい、ポリマー中に 1-ヘキセンがランダムに挿入した、均一で分子量分布の狭いポリマーが生成する。⁽²⁾

今回、複核錯体の共重合挙動について検討を行うため、2 を用いてエチレンと 1-ヘキセンの共重合を行った。重合は前述のエチレン重合と同じ装置を用い、トルエン溶媒中に 1-ヘキセンを混入する方法で行った。得られた共重合体中に含まれる 1-ヘキセンの量は、¹³C NMR を用いて Randall らの方法⁽¹²⁾ に従って算出し、ポリマー主鎖 1000 個中のブチル分岐の数として表した。

MAO を助触媒として用い、1 の重合挙動と比較した結果を表 4 にまとめる。また、助触媒に PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ を用いた結果を表 5 にまとめる。

助触媒に MAO を用いた重合では (表 4)、1 を用いた場合 (Entry 3,4)、同条件のエチレン重合 (表 2, Entry 6) と比較して活性が上がっていることがわかる。一方、2 を用いた重合では (Entry 1,2)、エチレン重合 (表 2, Entry 2) と比較して活性の向上は見られない。同条件でのポリマー中の 1-ヘキセン含量は、2 を用いた方が少なく (Entry 1 vs. Entry 3, Entry 2 vs. Entry 4)、前述のエチレン重合と同様に 2 の方が高分子量のポリマーを生成する傾向がある。PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ を助触媒とした重合では (表 5)、MAO を助触媒に用いた重合に比べ高分子量の共重合体が得られる傾向にある。



Scheme 2

以上の結果から、2 は 1 に比べ共重合性は劣っているが、分子量の高い共重合体を生成する傾向にある。また、MAO を助触媒に用いた場合に比べ、 $\text{PhNHMe}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_3)_4$ を助触媒に用いた方が高い分子量のポリマーを生成する。

一般に、共重合性を決める因子の一つとして金属周りの立体的な嵩高さが考えられ、金属周りが混んでいると、比較的嵩高い α -オレフィンが接近しにくく共重合性が低下する。⁽²⁰⁾ 2 は、近傍に Zr が存在するため、1 に比べて共重合性が悪くなっていると考えられる。

2 から得られる共重合体は、エチレン重合と同様に分子量分布は小さく、さらに、抽出される温度の違いによるポリマーの分取を行い共重合体の均一性について試験したところ、80℃付近にのみ均一の溶出点を有する、均一な組成であることがわかった。このことは、2 から生成した共重合体は、メタロセン触媒と同様に均一で単分散な共重合体であることを示す。すなわちエチレン重合の時と同様に 2 は均一の活性点で重合が進行していることを指示できる結果と考えられる。

エチレン重合、エチレンと 1-ヘキセンの共重合共に、分子量分布が狭いことは、単一の活性点で重合が進行していることを示唆している。また、重合活性、共重合性は、助触媒の違いにより大きな変化は見られない。このことは同じ活性種が重合に関与していることが予想されるが、得られる共重合体の分子量が助触媒の違いにより異なっていることから、助触媒の何らかの効果が分子量に影響を及ぼしていると考えられるが詳細は不明である。

2.4 反応機構に関する考察

錯体 2 は、エチレン重合、エチレンと 1-ヘキセンの共重合ともに、単核錯体 1 に比べ、高い分子量のポリマーを生成する錯体であることがわかった。一般に、メタロセン触媒はスキーム 2 に示す機構で IV 価のカチオン錯体を生成し、エチレン重合が進行していると考えられる。⁽¹⁰⁾ すなわち、ジクロロ錯体に MAO もしくは $i\text{Bu}_3\text{Al}$ のような有機アルミニウム化合物が反応することでアルキル錯

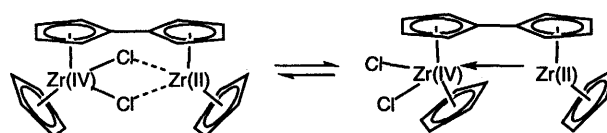


Figure 2

体が生成し、このアルキル錯体に、MAO や $\text{PhNHMe}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_3)_4$ のようなカチオン化剤が反応してカチオン錯体が形成され、重合が進行する機構が考えられている。

この反応を、2 に当てはめると、2 に 2 当量の MeLi を作用させると、III 価ジルコニウムジメチル錯体が生成することが知られていることから、⁽¹³⁾ MAO や有機アルミニウム化合物を用いてもアルキル化は進行すると考えられる。これまでに、メタロセン型の III 価ジルコニウム錯体をカチオン化した報告例はないが、アルキル体にカチオン化剤を加えるとカチオン錯体は生成するというのが一般的である。⁽¹¹⁾ しかしながら、Zr(III)がはたして重合活性種であるかどうかについては、従来のメタロセン触媒の反応機構がスキーム 2 に示すように、ジルコニウム上にメチル基ないしはポリマー鎖とカチオン種が同時に存在する、と考えられていることと比較すると、疑問が多い。

先にも述べたように、1 に比べ、2 は高い分子量のポリマーを生成する傾向にあり、得られるポリマーの分子量は狭い。この特徴を説明する反応機構の解明は、今後の詳細な検討に待たねばならないが、われわれの現在の仮説は、以下のようなものである。重合活性種が、III 価ではなく、IV 価カチオンであるすれば、2 の場合、2 つの III 価ジルコニウムが、II 価ジルコニウムと IV 価ジルコニウムに不均化する可能性が考えられる。いいかえれば、2 の部分構造は、図 2 のように表記可能である。II 価ジルコニウムが重合活性点でないとするれば、単分散ポリマーが得ら

れることは容易に説明できる。また、活性種である IV 価ジルコニウムの近傍に、立体的に嵩高く、かつ、電子過剰な II 価ジルコニウムが存在することで、立体的に 1-ヘキセンが近づきにくくなることによる 1-ヘキセンとの共重合能力の低下、2つの金属間で相互作用し、IV 価ジルコニウムカチオンの電子密度が上がることによる、高い分子量のポリマーが生成する傾向を示したのではないかと考えている。

3. 結 言

錯体 2 を用いたエチレン重合、エチレンと 1-ヘキセンの共重合に関して検討をおこなった。III 価錯体 2 の重合活性は重合温度に依存し、高い重合温度で高い活性を示す。重合挙動は IV 価錯体と似た挙動を示し、狭い分子量分布のポリマーを生成する。分子量 M_w は 1 から生成するポリマーよりも高い傾向があるが、共重合性は劣る。これは活性種の構造は、IV 価カチオン錯体の近傍に II 価錯体が存在していると考えているが、今後、カチオン錯体の単離、構造解析をおこなうことではっきりとした説明が行えると期待している。本錯体によるオレフィン重合は、金属間の相互作用を利用して特異なオレフィン重合挙動を示す初めての例であり、今後、オレフィン重合触媒の設計指針の一つとなるものと考えている。

最後に、本稿をまとめるにあたり、有益な助言をいただきました本研究所永島英夫教授に感謝します。

4. 実 験

4.1 一般操作

全ての操作は窒素雰囲気下、シュレンク管を用いて行い、溶媒はすべて、既知の方法で脱水、脱酸素したものをを用いた。錯体の生成確認は ^1H NMR スペクトル (日本電子製 GX-400) を用い、既知の文献と化学シフトが一致する事により行った。重合触媒溶液の調製、取り扱いはすべて窒素雰囲気下で行い、エチレンガスは重合グレードを用いた。重合はエチレン配管、圧入管、およびベント配管を有するステンレス製 2L オートクレーブを用いて行った。ブチル分岐度は ^{13}C NMR (o -ジクロロベンゼン/ベンゼン- d_6 , 10:1, 130°C) を用いて測定を行った。ポリマーの融点は、DSC (SEIKO 社製 DSC200) を用い結晶溶解ピークを測定することで算出した。ポリマーの分子量は GPC (o -ジクロロベンゼン) を用いて測定を行い、直鎖のエチレン換算で表記した。

4.2 錯体 2 の合成

Na/Hg 法: 既知の方法に改良を加えて合成を行った。窒素気流下、100 mL のシュレンクフラスコ中、水銀 (17.2 g) にナトリウム小片 (0.17 g, 7.5 mmol) を少しずつ加え (ナトリウムを加えるごとに激しく反応)、そのまま室温で 1

時間攪拌することでナトリウムアマルガムを調製した。このナトリウムアマルガムにトルエン (50 mL) を加えた後、ジルコノセンジクロリド (1.46 g, 5.00 mmol) のトルエン溶液 (50 mL) をゆっくり加え、そのまま室温で終夜攪拌した後、さらに 7 時間加熱還流を行った。セライトを用いて不溶物を濾過した後、わずかに固体が析出するまで減圧下で濃縮した。この溶液にヘキサンを加えて固体を析出させた後、-30°C で終夜静置することで濃紫色の固体として錯体 2 を得た (0.50 g, 0.98 mmol, 39%)。

BuLi 法: 窒素気流下、100 mL のシュレンクフラスコ中、-78°C に冷却したジルコノセンジクロリド (2.14 g, 7.32 mmol) の THF 溶液 (50 mL) に、 n -BuLi の 1.60 mol/L ヘキサン溶液 (9.1 mL, 14.6 mmol) をゆっくり加えた。-78°C で 2 時間攪拌した後、ゆっくりと 0°C まで昇温した後、再度 -78°C に冷却して、ジルコノセンジクロリド (2.14 g, 7.32 mmol) の THF 溶液 (50 mL) をゆっくりと加えた。そのまま室温まで昇温した後、さらに室温で終夜攪拌を行った。反応終了後、減圧下で溶媒を留去した後、残さをトルエンで抽出した。わずかに固体が析出するまで減圧下で濃縮した後、ヘキサンを加えて固体を析出させ、-30°C で終夜放置した。上澄み液を除去後、得られた暗赤色の固体を減圧下で乾燥することで錯体 2 (1.83 g, 3.58 mmol, 49%) を得た (若干の不純物を含む)。

4.3 エチレン重合 (MAO 法)

触媒溶液の調製: 500 mL のシュレンク管にトルエン (500 mL) および MAO を加え室温で 10 分間攪拌した後、錯体 2 のトルエン溶液 (1 μ mol/mL) を加えて、さらに 10 分間攪拌を行うことで触媒溶液の調製を行った。

エチレン重合: 2L のオートクレーブに前述の方法で調製した触媒溶液を加え、所定の温度まで昇温した後、エチレン圧が一定になるようにエチレンを連続的に加えながら 30 分間重合を行った。重合終了後、エタノールを圧入することで重合を停止させた後、大量のエタノールに加えてポリマーを析出させた後、濾過、減圧乾燥することでポリマーを得た。

4.4 エチレン重合 (PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ 法)

触媒溶液の調製: 500 mL のシュレンク管にトルエン (500 mL) および $i\text{Bu}_3\text{Al}$ (125 μ mol) を加え室温で 10 分間攪拌した後、錯体 2 のトルエン溶液 (1 μ mol/mL, 0.5 mL) を加えて、10 分間攪拌を行った。PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ のトルエン溶液 (1 μ mol/mL, 2.5 mL) を加えた後、さらに室温で 10 分間攪拌を行うことで触媒溶液の調製を行った。

エチレン重合: 2L のオートクレーブに上述の方法で調製した触媒溶液を加え、所定の温度まで昇温した後、エチレン圧が一定になるようにエチレンを連続的に加えながら 30 分間重合を行った。重合終了後、エタノールを圧入することで重合を停止させた後、大量のエタノールに加えてポリマーを析出させた後、濾過、減圧乾燥することでポリマーを得た。

4.5 エチレン/1-ヘキセン共重合 (MAO 法)

触媒溶液の調製: 500mL のシュレンク管にトルエンと 1-ヘキセン(トルエンと 1-ヘキセンの総量が 500mL)、および MAO を加え室温で 10 分間攪拌した後、錯体 2 のトルエン溶液(1 μ mol/mL)を加えて、さらに 10 分間攪拌を行うことで触媒溶液の調製を行った。

共重合: 2L のオートクレーブに前述の方法で調製した触媒溶液を加え、所定の温度まで昇温した後、エチレン圧が一定になるようにエチレンを連続的に加えながら 30 分間重合を行った。重合終了後、エタノールを圧入することで重合を停止させた後、大量のエタノールに加えてポリマーを析出させた後、濾過、減圧乾燥することでポリマーを得た。

4.6 エチレン/1-ヘキセン共重合 (PhNHMe₂B(C₆F₅)₄法)

触媒溶液の調製: 500mL のシュレンク管にトルエンと 1-ヘキセン(あわせて 500mL) および iBu₃Al(125 μ mol)を加え室温で 10 分間攪拌した後、錯体 2 のトルエン溶液(1 μ mol/mL, 0.5 mL)を加えて、10 分間攪拌を行った。PhNHMe₂B(C₆F₅)₄ のトルエン溶液 (1 μ mol/mL, 2.5 mL)を加えた後さらに室温で 10 分間攪拌を行うことで触媒溶液の調製を行った。

エチレン重合: 2L のオートクレーブに上述の方法で調製した触媒溶液を加え、所定の温度まで昇温した後、エチレン圧が一定になるようにエチレンを連続的に加えながら 30 分間重合を行った。重合終了後、エタノールを圧入することで重合を停止させた後、大量のエタノールに加えてポリマーを析出させた後、濾過、減圧乾燥することでポリマーを得た。

文 献

- (1) (a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957), 2975. (b) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957), 5072.
- (2) (a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980), 99. (b) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92** (1980), 396. (c) J. C. W. Chien, B. Wang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28** (1990), 15. 最近の総説: (d) G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.*, **181** (1999), 243. (e) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1413. (f) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. W. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995), 1143. (g) 杉本隆一, 触媒, **41** (1999), 183. 代表的な成書: (h) G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, *Ziegler Catalysts*, Springer (1995).
- (3) Catalyst Consultants Inc., Worldwide Metallocene Conference MetCon '98.
- (4) J. A. M. Van Beek, G. H. J. Van Doremaele, G. J. M. Gruter, H. J. Arts, G. H. M. R. Eggels, WO 96/13529 (1996).
- (5) (a) S. Jüngling, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **460** (1993), 191. (b) M. Bochmann, T. Cuenca, D. T. Hardy, *J. Organomet. Chem.*, **484** (1994), C10. (c) M. Mitani, M. Hayakawa, T. Yamada, T. Mulaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69** (1996), 2967. (d) K. Soga, H. T. Ban, T. Uozumi, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **128** (1998), 273. (e) W. Spaleck, F. Küber, B. Bachmann, C. Fritze, A. Winter, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **128** (1998), 279. (f) X. Yan, Chernega, M. L. H. Green, J. Sanders, J. Souter, T. Ushioda, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **128** (1998), 119.
- (6) (a) T. V. Ashworth, T. C. Agreda, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25** (1986), 289. (b) S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *Organometallics*, **6** (1987), 897.
- (7) 羽村 敏, 吉田 統, 佐藤 守彦, 特開平 9-286814 (1997), EP-0791608 (1997), USP-5753577 (1998).
- (8) G. P. Belov, H. R. Gyulumyan, I. M. Khrapova, V. P. Maryin, N. N. Korneev, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **115** (1997), 155.
- (9) I. Lee, W. J. Gauthier, J. M. Ball, B. Iyengar, S. Collins, *Organometallics*, **11** (1992), 2115.
- (10) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, **32** (1991), 325.
- (11) (a) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49** (1991), 253. (b) J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Raush, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 8570. (c) J. C. W. Chien, W. Song, M. D. Raush, *Macromolecules*, **26** (1993), 3239. (d) G. G. Hlatky, H. W. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989), 2728.
- (12) E. T. Hsieh, J. C. Randall, *Macromolecules*, **15** (1982), 1402.
- (13) W. A. Herrmann, T. Cuenca, B. Menjon, E. Herdtweck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987), 697.