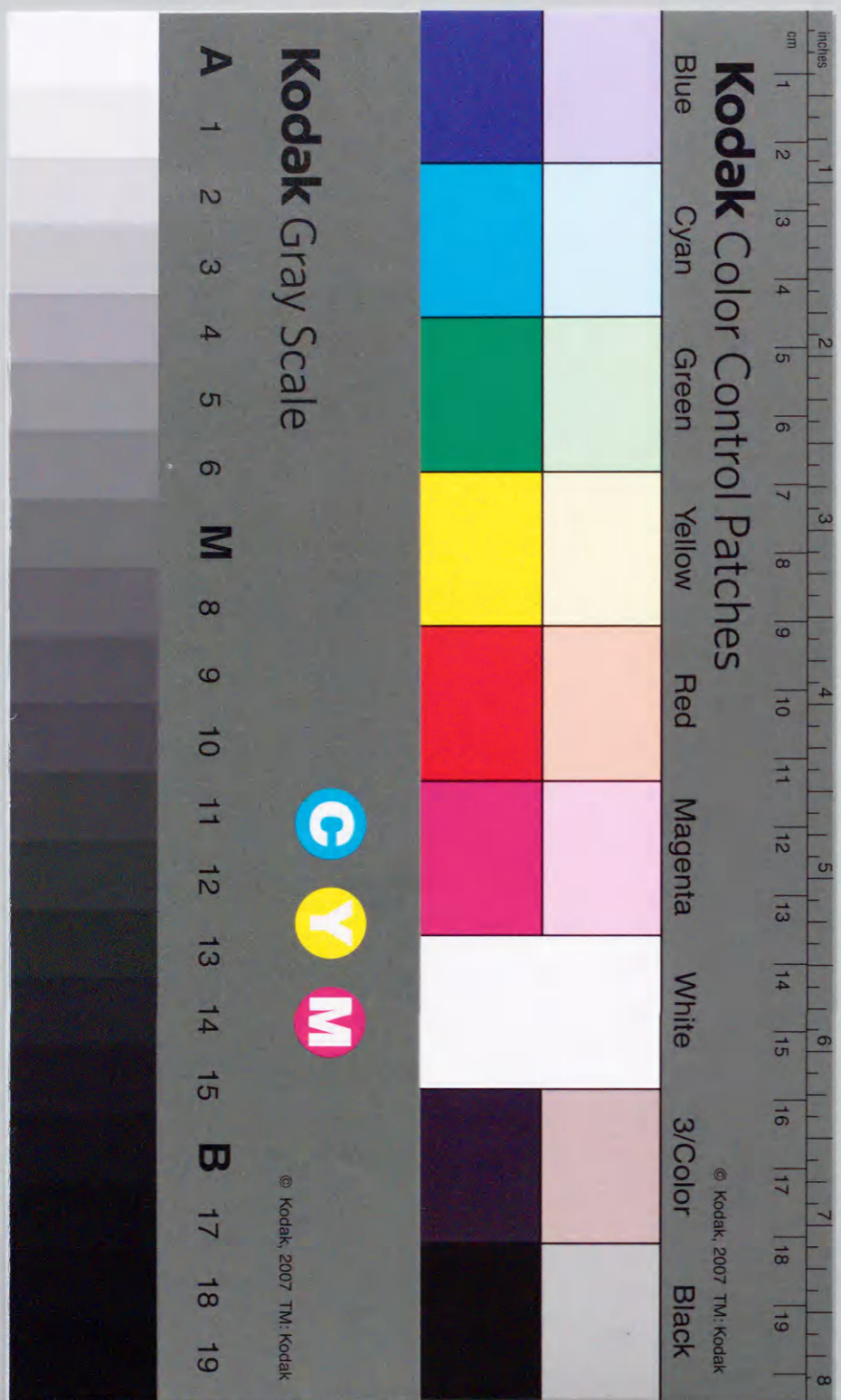


Title	高アイソ特異性塩化マグネシウム担持型トリス（アセチルアセトナト）クロム触媒の開発とオレフィン重合特性に関する研究
Author(s)	高脇, 浩一
Citation	
Issue Date	2000-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	author
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/2085">http://hdl.handle.net/10119/2085</a>
Rights	
Description	Supervisor:三谷 忠興, 材料科学研究科, 博士

高アイソ特異性塩化マグネシウム担持型トリス  
(アセチルアセトナト)クロム触媒の開発と  
オレフィン重合特性に関する研究

北陸先端科学技術大学院大学

高脇 浩一



①

高アイソ特異性塩化マグネシウム担持型トリス  
(アセチルアセトナト) クロム触媒の開発と  
オレフィン重合特性に関する研究

北陸先端科学技術大学院大学

高 脇 浩 一

## 目次

第1章 緒言	1
オレフィン重合触媒	
1-1. Ziegler-Natta 触媒	3
1-2. Phillips 触媒	16
1-3. 均一系触媒の開発	21
1-4. 本研究の目的と意義	28
参考文献	30
第2章 種々の塩化マグネシウム担持型 $\beta$ -ジケトン触媒による オレフィン重合	
2-1. 緒言	35
2-2. 実験	37
2-3. 結果と考察	44
2-4. 結論	54
参考文献	55
第3章 塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒による プロピレン重合	
3-1. 緒言	57
3-2. 実験	58
3-3. 結果と考察	61
3-4. 結論	81
参考文献	82
第4章 塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒による エチレン重合	

4-1. 緒言	85
4-2. 実験	86
4-3. 結果と考察	88
4-4. 結論	92
参考文献	93
第5章 塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒による オレフィン共重合	
5-1. 緒言	95
5-2. 実験	96
5-3. 結果と考察	98
5-4. 結論	117
参考文献	118
第6章 分光学的手法による塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒の構造解析	
6-1. 緒言	119
6-2. 実験	120
6-3. 結果と考察	121
6-4. 結論	133
参考文献	135
第7章 総括	137
発表論文	
謝辞	
副テーマ論文要旨	

## 第1章

### 緒言

ポリオレフィンの歴史は、1933年イギリスのICI社の高圧有機合成研究室で低密度ポリエチレン(LDPE)が偶然に発見されことに始まり、1939年に世界で最初の高圧ラジカル法によるポリエチレン(PE)の工業的製造技術が確立された<sup>1,2)</sup>。その後1950年代に入り、1951年にアメリカのPhillips社によるクロム系Phillips触媒<sup>3-5)</sup>、ドイツのZieglerらによるエチレンの低圧重合可能なチタン系Ziegler触媒<sup>6,7)</sup>、さらには、1954年にイタリアのNattaらによるプロピレンの立体規則性重合触媒<sup>8,9)</sup>など遷移金属化合物を用いたオレフィン重合触媒が相次いで発見された。これらの発見を機に、オレフィン重合触媒に関する研究が盛んに行われるようになり、特にZiegler-Natta触媒については、学問的および工業的な重要性から世界中で精力的に研究されるようになった。その結果、発見当初の重合活性は非常に低いものであったが、幾多の改良によりその触媒性能は飛躍的に向上した。また、それにともない製造プロセスも大幅に簡略化され、現在では大量のポリオレフィンが安価で製造されている。

ポリオレフィンは、工業用分野や包装材料分野など多岐にわたって使用されており、今後も廉価さ、安定性、成形加工の容易さから、その需要はさらに伸びていくと考えられている。また、アロイ化技術やシリカや炭酸カルシウムなどの無機フィラーとの複合化技術の進歩により多様な材料特性が得られることから、その利用範囲はさらに拡がりを見せている<sup>10-12)</sup>。

オレフィン重合では、様々な選択性を制御する必要がある。すなわち、アタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックなどの立体選択性、head-tail, head-head, tail-tail結合などの位置選択性、分子量、分子量分布、ポ

リマーの粒径、形状、密度などの制御である。現在、非常に高性能な触媒が開発されているが、一次構造や高次構造に関する選択性が必ずしも完全に制御されていない。

そこで、理想的な触媒系の開発を目指し、今日なお盛んに研究がなされている。

## オレフィン重合触媒の歴史

### 1-1. Ziegler-Natta 触媒

1949年 Ziegler らは、アルキルハイドライド ( $\text{AlH}_3$ ) へのエチレン付加反応 (Aufbau 反応) の研究中に偶然エチレンの 2 量体であるブテンが選択的に生成していることを発見し、この原因がオートクレーブに残存していたニッケル塩の作用であることを突き止めた。そこで、同反応における様々な遷移金属化合物の添加効果について検討した際、トリエチルアルミニウム ( $\text{AlEt}_3$ : TEA) と四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) を組み合わせることにより、高分子量の直鎖状 PE が生成することを見出した<sup>13)</sup>。その後、Natta らは、 $\text{TiCl}_4$  を還元して合成した結晶性三塩化チタン ( $\text{TiCl}_3$ ) とジエチルアルミニウムクロライド ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ : DEAC) から成る触媒系を用いてプロピレン重合を検討したところ、アイソタクチック PP が得られることを見出した<sup>14)</sup>。これらの触媒系をもとに 1955 年ヘキスト社により PE が、1957 年に Montedison 社により PP がそれぞれ産業生産された。特に、PP は繊維として優れた性質を有していたことから”夢の繊維”として注目された。しかし、初期の触媒活性は約 20kg-PP/g-cat. と低く、また、生成ポリマーの立体規則性 (Isotactic Index: I.I.) も約 90% と低いことから、製品物性への影響を避けるためポリマー中の触媒残渣を除去する脱灰工程および副生するアタクチック PP を除去する脱アタクチック PP 工程が必要であった。したがって、触媒研究は、

- 1) エチレン重合においては、重合活性の増大、
- 2) プロピレン重合においては、重合活性の増大とともに触媒のアイソ特異性の向上に重点が置かれた。

### エチレン重合用触媒:

初期の  $\text{TiCl}_4$ /DEAC 触媒の重合活性は、数 kg-PE/g-Ti 程度であった。活性

向上に関する最初の試みは、Phillips 触媒で利用されていたシリカやアルミナ担体に  $\text{TiCl}_4$  を担持した触媒の開発であったが、実用触媒としての性能は得られなかった。1963 年 Solvay 社は、ヒドロキシマグネシウムクロライド ( $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ) の表面水酸基を利用して  $\text{TiCl}_3$  を化学的に固定化担持することにより、重合活性を飛躍的に向上させた<sup>15)</sup>。次いで、1968-1969 年にかけて三井石油化学工業は、 $\text{MgCl}_2$  とアルコールの反応生成物に  $\text{TiCl}_4$  を反応させることにより<sup>16)</sup>、Montedison 社は、 $\text{MgCl}_2$  と  $\text{TiCl}_4$  を共粉碎することによりそれぞれ高活性な  $\text{MgCl}_2$  担持型触媒の調製に成功した<sup>17)</sup>。その後、Lewis 塩基で処理した  $\text{MgCl}_2$  を用いる調製法が開発され、2000-5000 kg-PE/g-Ti もの活性が得られている。

Table 1-1 に代表的なエチレン重合触媒について記す。

#### プロピレン用重合触媒：

プロピレン重合触媒の研究は、 $\text{TiCl}_3$  触媒系とエチレン重合用触媒で開発された  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  触媒系の改良に焦点が向けられた。その研究開発の歴史から、 $\text{TiCl}_3$  を用いた第 1 世代、第 2 世代触媒および  $\text{TiCl}_4$  と担体を用いた第 3 世代触媒に大きく分類されている<sup>18)</sup>。

第 1 世代触媒は、Natta らの開発した  $\text{TiCl}_3$  の合成法の改良に関するものである<sup>19-20)</sup>。1954 年 Natta らは、水素還元法により合成した  $\text{TiCl}_3$  を用いてアイソタクチック PP の合成に成功した。しかし、重合活性は数 kg-PP/g-Ti、I.I.  $\approx$  80% 程度であったことから、重合活性と立体特異性の両方を向上させるための研究が盛んに行われた。重合活性が低い理由としては、触媒中のチタン原子のうち重合に関与しているチタン原子数は 0.1% 以下にすぎず、結晶表面の一部のチタン原子のみが活性種を形成するためであると考えられた<sup>21)</sup>。そこで、 $\text{TiCl}_3$  微粉末の比表面積を増大させることによる活性点の形成効率の向上が試みられた。

Tornqvist らは、 $\text{TiCl}_4$  をアルミニウム化合物で還元した後、振動ミルなどで粉碎する AA 型  $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{AlCl}_3$  を開発した<sup>22,23)</sup>。1950 年後半から立体規則

Table 1-1 History of Development of Ziegler-Natta Catalyst Systems for Ethene Polymerization

Years	1953 -	- 1963 -	- 1968 -	- 1972 -
Catalyst	$\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$	$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$	$\text{Mg}(\text{OR})_2/\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{AlR}_2$ - $\text{AlR}_3$
System		$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$ $\text{MgCl}_2/\text{ROH}/\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$ $\text{MgCl}_2/\text{ROH}/\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$	$\text{MgCl}_2/\text{ROH}/\text{AlR}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$ Soluble Mg compounds/ $\text{TiCl}_4$ - $\text{AlR}_3$ Soluble Mg compounds/ $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{AlR}_2$ - $\text{AlR}_3$
Activity (kg-PE/g-Ti $\cdot$ kg/cm <sup>2</sup> $\cdot$ h)	0.2	1	20	300
Process		Need of polymer purification	No polymer purification	No polymer purification



性の向上を目指して、メタクリル酸エステルやエチルベンゾエートなどのエステル系化合物、トリエチルアミンなどのアミン系化合物といった電子供与性化合物の添加効果が検討され、 $TiCl_3$ にこれらの化合物を加えて振動ミルを施した $TiCl_3$ 触媒が開発された。これらの触媒は、ある程度の活性の向上は認められたものの脱灰工程を省略するのに十分な活性を得ることができなかった。

第2世代触媒になり、化学処理による多孔質化が検討された。Solvay社は、 $TiCl_4$ をDEACなどのアルキルアルミニウムで0℃付近の低温で還元した後、イソアミルエーテルで処理することで多孔質化させ(比表面積: 100-200m<sup>2</sup>/g)、さらに $TiCl_4$ 処理により $\delta$ 型 $TiCl_3$ を開発した<sup>24,25)</sup>。この触媒は、重合活性や立体規則性が大幅に向上するだけでなく、ポリマーの粒径まで改良された。その後、三菱化成工業は、ジ-*n*-ブチルエーテルやジ-*n*-オクチルエーテルなど比較的炭素数の長い直鎖状の炭化水素基を有するエーテルの存在下、 $TiCl_4$ をDEACなどのアルキルアルミニウムにより室温付近で還元し得た $TiCl_3$ を、さらに $TiCl_4$ とメチルメタクリル酸トリデシルなどの電子供与性化合物で高温にて反応させる方法を開発した<sup>26)</sup>。このように $TiCl_3$ 触媒においては、粉碎による比表面積の増加、化学処理による多孔質化、電子供与性化合物との共粉碎などにより、重合活性やI.I.などの触媒性能は大幅に改善された。

第3世代と呼ばれる触媒系では、 $TiCl_3$ の代わりに $TiCl_4$ が用いられ、高い比表面積を有する担体上への高分散担持触媒の開発が検討された。エチレン重合において高い活性を示す $Mg(OH)Cl$ 担持 $TiCl_3$ 触媒や $MgCl_2$ 担持 $TiCl_4$ 触媒は、プロピレン重合に対しても高い重合活性を示すが、副生成物であるアタクチックPPが多量に生成されるためにあまり注目されなかった。しかし、1975年三井石油化学工業とMontedison社は、 $MgCl_2$ 担持型触媒について共同研究を行い、 $MgCl_2$ とエチルベンゾエート(EB)の共粉碎物に $TiCl_4$ を担持した触媒にTEAと芳香族カルボン酸エステルを組み合わせた触媒系を開発した<sup>27,28)</sup>。その結果、触媒のアイソ特異性は大きく向上した(I.I. = 92-94%)。その後、様々な電子供与性

化合物の検討が行われ、1983年には、触媒調製時に用いる内部ドナーとしてフタル酸ジエステル化合物、重合時に添加する外部ドナーとして有機シラン化合物がそれぞれ有効であることが見い出され、I.I.は約98%まで向上した<sup>29,30)</sup>。代表的なプロピレン重合触媒についてTable 1-2に記す。

重合活性の増加をもたらした $MgCl_2$ に関する研究も多くなされ、以下の2つの効果が考えられている。

#### 1) 高い表面積担体に担持したことによる活性種濃度の増大

チタンのイオン半径( $Ti^{2+} = 0.68 \text{ \AA}$ )がマグネシウムのイオン半径( $Mg^{2+} = 0.65 \text{ \AA}$ )に近く、また $MgCl_2$ と $TiCl_3$ の結晶構造が類似していることより、 $TiCl_4$ が $MgCl_2$ 上にうまく取り込まれ、高分散担持が可能である(Fig.1-1)<sup>29)</sup>。このため、活性種濃度が大きく増大すると考えられている。

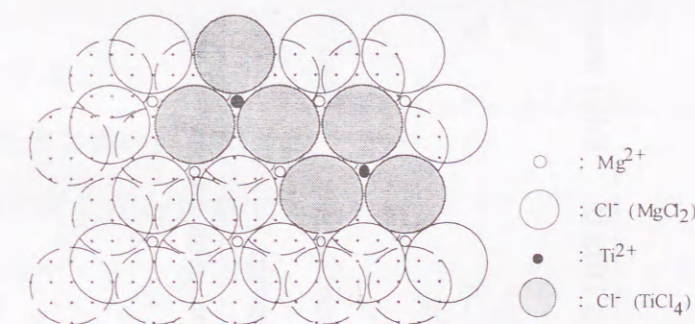


Figure 1-1. Plausible structure model of  $TiCl_4/MgCl_2$  catalyst.

#### 2) $MgCl_2$ から $TiCl_4$ への電子供与による重合速度定数の増大<sup>30,31)</sup>

曾我らは、 $Ti(OBu)_4/DEAC$ 触媒系に様々な金属塩化物の2-エチル-1-ヘキサノール溶液を加え、プロピレンに対する重合活性を比較し、重合活性と金属イオンとの間にFig. 1-2に示すような相関を得た<sup>32,33)</sup>。この結果は、以下のように解釈されている。まず、 $Ti(OBu)_4$ とDEACが反応し、チタン原子に塩素原子が結合したチタン化合物を生成する。次いでチタン化合物は、塩素ブリッジを介して種々の金属化合物と複核錯体を形成する。その際、 $Ti^{3+}$ よりも小さな電気陰性

Table 1-2 History of Development of Ziegler-Natta Catalyst Systems for Propene Polymerization<sup>a)</sup>

Catalyst System	Years		Activity (kg-PP/g-Ti·h)	Isotactic Index (wt.%)	Polymer shape size	Process
	1957 -	- 1977 -				
TiCl <sub>3</sub> · 0.33AlCl <sub>3</sub> - DEAC	1	- 1975 -	3 - 5	88 - 91	Irregular	Atactic PP removal
Ether treated TiCl <sub>3</sub> - AlCl <sub>3</sub> - DEAC	2	- 1975 -	5 - 13	95	Regular	Need of polymer purification
TiCl <sub>4</sub> /EB/MgCl <sub>2</sub> - AIR <sub>3</sub> /ED <sup>b)</sup>	3	- 1977 -	300 - 600	92 - 98	Regular	No polymer purification

a) Polymerization conditions : solvent = *n*-hexane, propene presser = 7 atm, polymn. time = 4 h.

b) ED : Electron donor

度を持つ金属塩化物からチタン化合物への電子供与が起こり、Ti<sup>3+</sup>の充填d軌道から配位プロピレンの反結合性パイ軌道への電子逆供与が生じ、配位プロピレンが活性化される (Fig. 1-3)。その結果、Ti<sup>3+</sup>-ポリマー結合へのプロピレンの挿入が容易になり、反応速度定数が増大するものと考えられている。

活性種構造モデル :

電子供与性化合物の添加効果について幅広く研究が行われている。生成ポリマーの立体規則性を向上させる上で活性種構造および規則性発現の機構を知ることが非常に重要である。しかし、触媒成分が多く、さらにそれらが様々な反応を起こすことから (Fig. 1-4)、活性種構造を正確に把握することは非常に困難である<sup>34-37)</sup>。これまでに報告されているいくつかの活性種構造モデルを以下に示す。

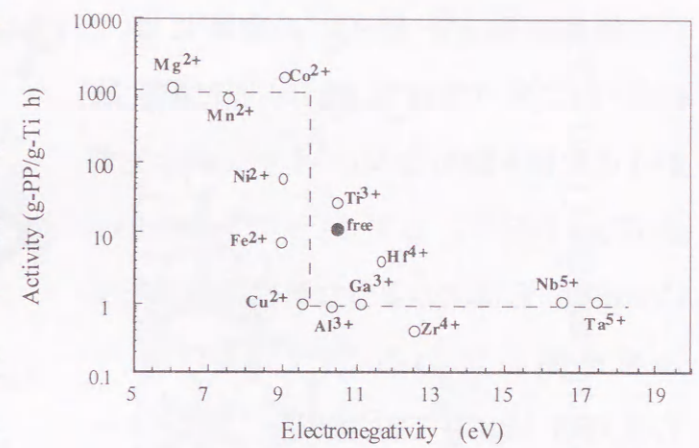


Figure 1-2. Relation of polymerization activity of propene and electronegativity of M<sup>n+</sup>.

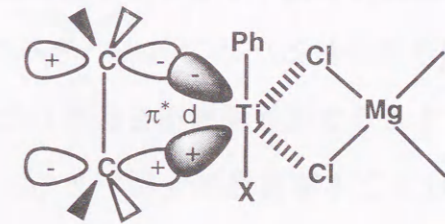


Figure 1-3. Plausible model of MCl<sub>n</sub> - promotion of Ti<sup>3+</sup>.

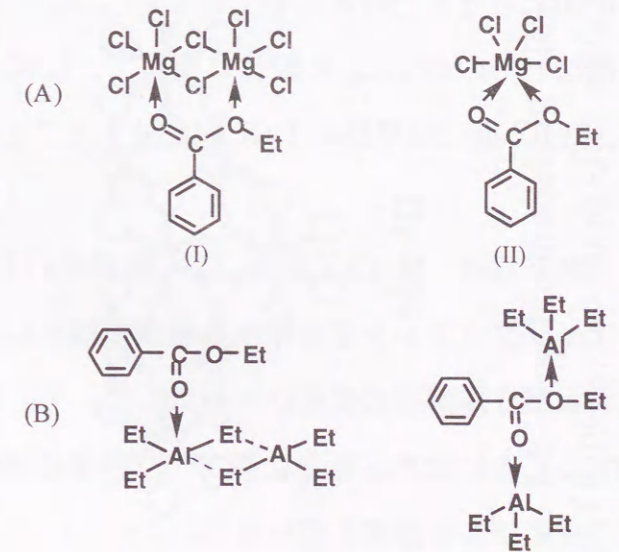


Figure 1-4. A) Possible models for EB coordination on the (100) (I) and (110) (II) faces of MgCl<sub>2</sub>. B) Possible structures of 1:2 EB/TEA complexes.

担体に用いる  $MgCl_2$  の側面には、(100)面に配位数が5、(110)面に配位数が4の配位不飽和な  $Mg^{2+}$  イオンが存在する (Fig. 1-5)<sup>38)</sup>。したがって、Busico, Corradini らは次のような活性種構造モデルを提唱している<sup>40,41)</sup>。彼らは、 $TiCl_4/EB/MgCl_2-TEA$  触媒系に外部ドナー

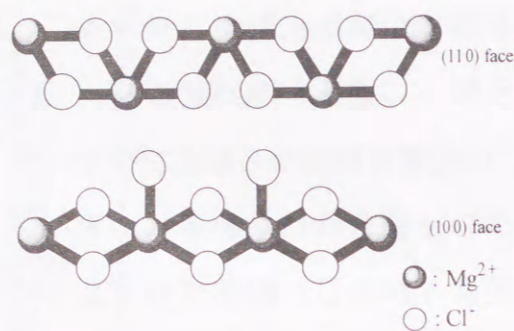


Figure 1-5. Mg coordination on the (100) and (110) faces of  $MgCl_2$ .

を添加せずにプロピレン重合を行ったところ、生成ポリマーの立体規則性が重合時間の経過に伴い低下することを見出した。この原因は、TEAによって内部ドナーが引き抜かれるためであり、そのため外部ドナーが必要であると考え、Fig. 1-6に示すような活性種構造を提案した。Site-IIはアイソ特異性活性種、Site-I, Site-IIIは非立体特異性活性種である。内部ドナーあるいは外部ドナー単独では立体規則性が効果的に向上しないことから、内部ドナーは  $MgCl_2$  の(110)面に選択的に配位し Site-IIIの生成を制御し、外部ドナーは、内部ドナーの溶出を制御すると同時に Site-Iに選択的に作用して失活させるため立体規則性 (I.I.) を効果的に向上させると考えられている。このモデルについては、スペクトル的な証拠はないものの  $TiCl_4$  の配位に関して、(100)面には2量体である  $Ti_2Cl_6$  が配位し、(110)面には単核の  $TiCl_4$  が配位することが、エネルギー計算から支持されている。

角五らは、 $MgCl_2/TiCl_4-TEA$  触媒系のドナーの効果について、得られたPPのアイソタクチック部を様々な温度で抽出し、分別されたポリマーの分子量、融点および立体構造の変化から考察した。その結果より、この触媒系にドナーを添加することにより、新たに高アイソ特異性活性種が生成すると結論し、Fig. 1-7に示すモデルを提案している<sup>42)</sup>。

曾我らは、 $TiCl_4/MgCl_2(Ester-Free)$ ,  $TiCl_4/EB/MgCl_2$ ,  $TiCl_4/フタル酸ジブチル(DNBP)/MgCl_2$  触媒を調製し、TEAを助触媒に用いてプロピレン重合を行

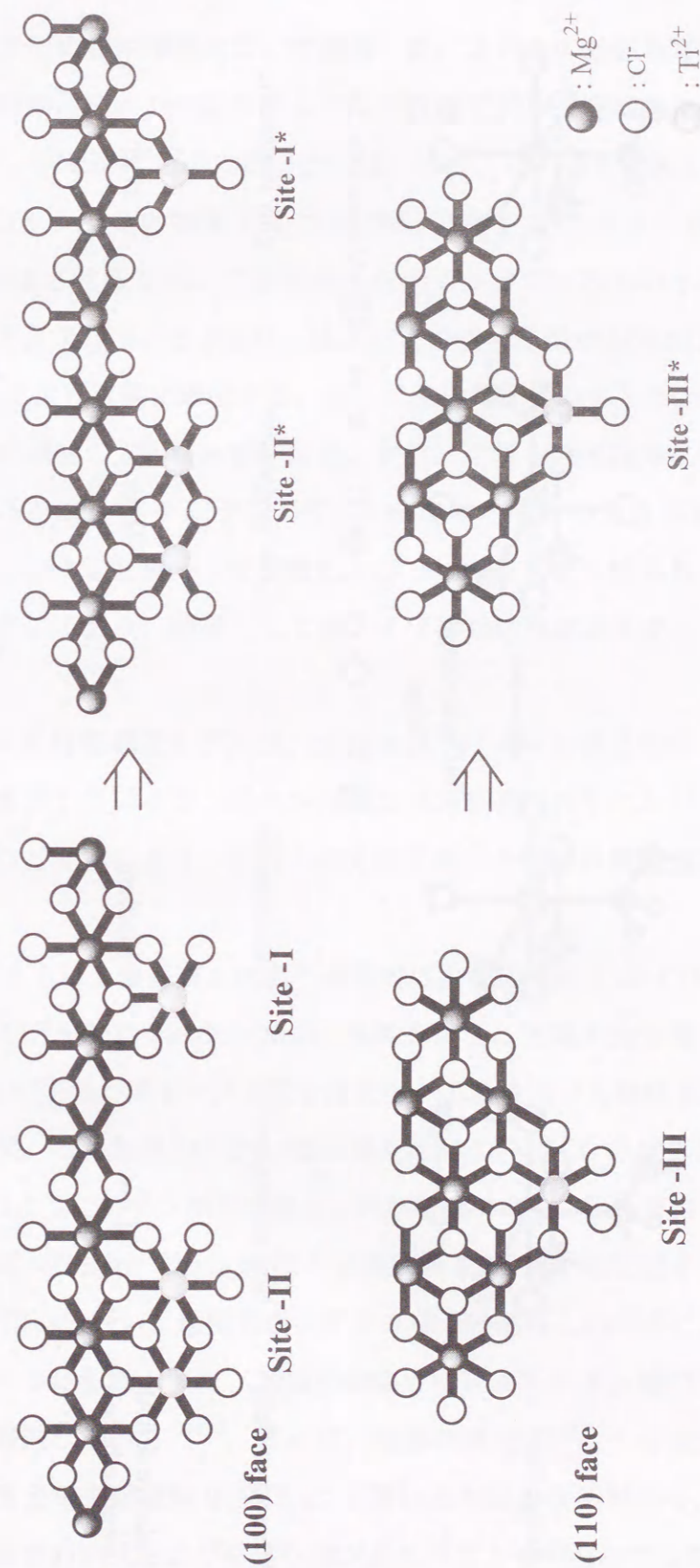


Figure 1-6. Possible models of  $TiCl_4$  complexes on the (100) cut (I and II) and the (110) cut (III) of  $MgCl_2$ ; the same after activation by the Al-alkyl (I\*, II\*, III\*).

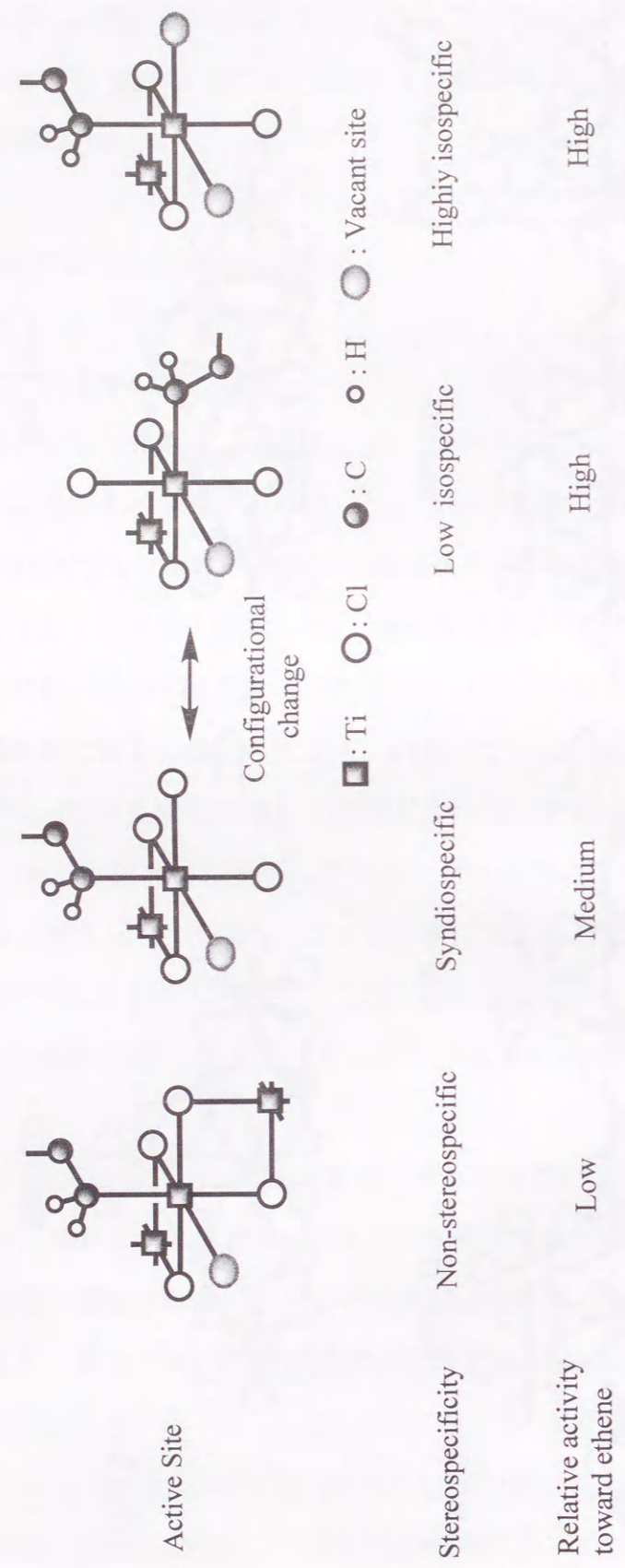


Figure 1-7. Model of the active sites on Ziegler-Natta catalyst.

い、内部ドナーの作用機構について検討した。これらの触媒系の重合挙動を詳細に検討した結果、Fig. 1-8 に示すような活性種モデルを提案した<sup>43-45)</sup>。このモデルでは、EB、DNBP などの内部ドナーは、 $MgCl_2$  の(100)面および(110)面の空配位座に配位し、その結果、1つの空配位座を持つチタン活性種 Site-Im, Site-Id を形成させるため、立体規則性を向上させているものと考えている。しかし、モノエステルである EB は、 $MgCl_2$  との相互作用が DNBP に比べて弱いために、TEA により容易に溶出する。従って立体規則性の向上のために外部ドナーとして比較的過剰の EB が必要となる。また、これらの触媒系に外部ドナーとしてフェニルトリエトキシシラン (PTES) を用いた場合の重合挙動の変化から、PTES は非立体特異性 Site-I を被毒および Site-I をアイソ特異性活性種に変換する役割を果たしており、結果として高アイソ特異性触媒が形成するものと考えている。

これらの活性種構造モデルは、主に生成ポリマーの構造解析、重合挙動解析をもとに提案されているが、近年分光法などの表面分析やコンピューターシミュレーションなど発達により、それらの方法を用いた触媒の構造解析も試みられている。

Somorjai らは、金基質上に電子線照射によって  $MgCl_2$  および  $TiCl_4$  を蒸着することで、モデル的な Ziegler-Natta 触媒を作り、光電子分光法 (XPS)、イオン散乱分光法 (ISS) およびオージェ電子分光法 (AES) を用いて触媒表面の解析を行った。その結果、この触媒のチタン種は最表面層のみ  $TiCl_4$  の状態をとり、下層部では  $TiCl_2$  のようにチタン原子が還元された状態であることを報告している<sup>46-48)</sup>。

寺野らは、Ziegler-Natta 触媒の表面解析を XPS や走査型オージェ電子分光法 (SAM) を用いて行い、触媒表面のチタン種が助触媒との反応によって還元されることを明らかにした。また、触媒の調製方法によりチタン種の分散状態が変化することを報告している<sup>49-52)</sup>。さらに、触媒の構造解析に十分な原子分解能を持つ高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) を用いた触媒表面観察から、触媒の調製法により触媒表面の形状および結晶状態が異なることを明らかにした。

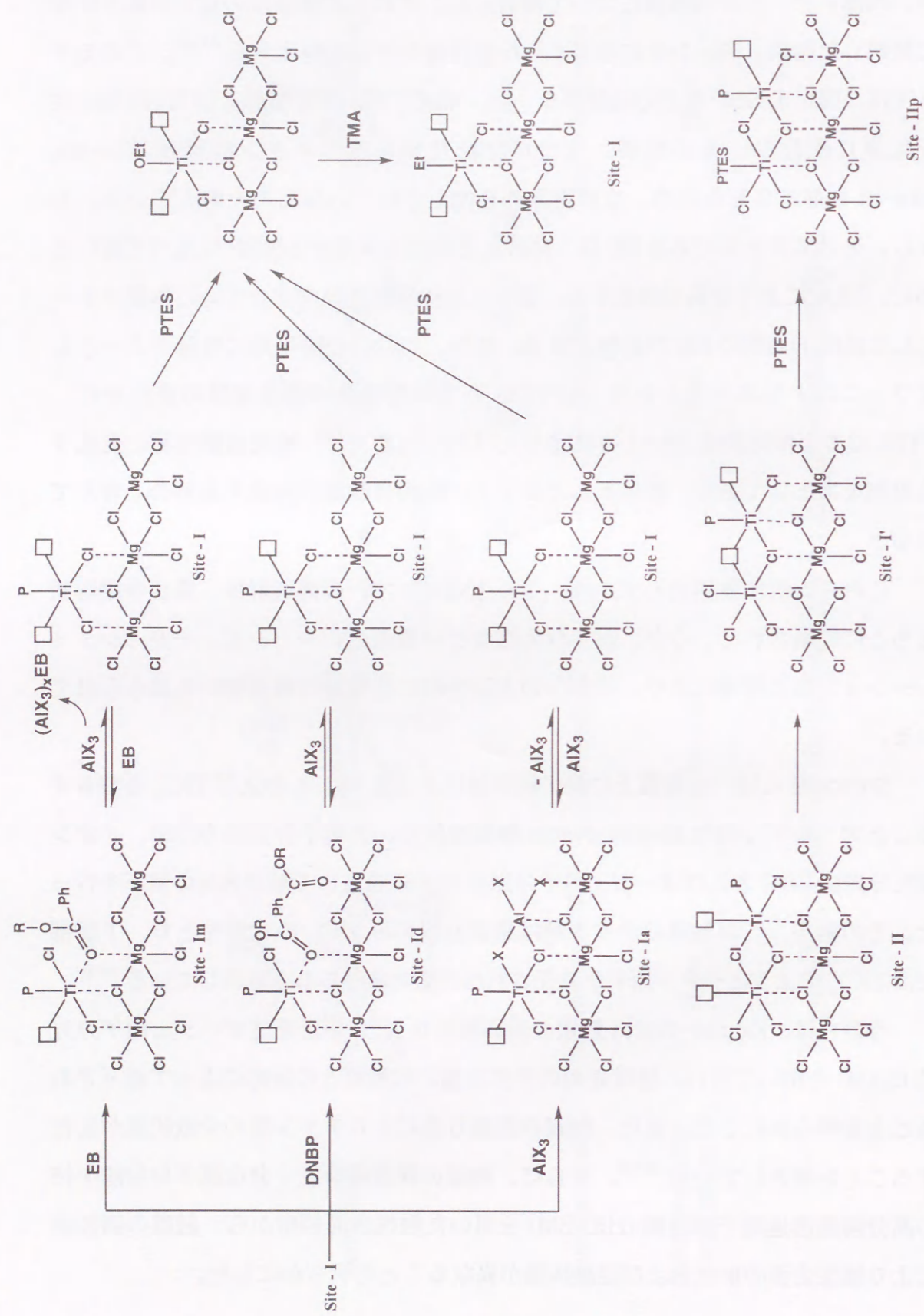


Figure 1-8. Plausible mechanism for the effect of internal and external donors on the  $MgCl_2$ -supported Ti catalyst.

理論計算による Ziegler-Natta 触媒の構造解析も行われており、寺倉らは、 $MgCl_2$  の (110) 面における活性種の配置を、ab initio 第一原理分子動力学により計算した<sup>53)</sup>。その結果、Corradini らが生成ポリマーの解析や重合挙動解析から提案した Fig. 1-6 のモデルに類似した構造が得られることを明らかにした。

以上のように Ziegler-Natta 触媒は発見以来、様々な研究開発が行われ、重合活性、立体特異性などの触媒性能は飛躍的に向上され、工業的にほぼ満足いく触媒が開発された。しかし、活性種構造や重合機構、立体特異性の発現機構などの基本的な知見について未だ不明な点が多い。

## 1-2. Phillips 触媒

Phillips 触媒は、Hogan らによって 1951 年に見い出された。彼らは、シリカ担体上に各種金属を担持した触媒を用い、エチレンから高級オレフィンを合成する研究中、ニッケルではブテンが主に生成し、クロムでは高分子量の PE が得られることを発見した<sup>3-5)</sup>。

Phillips 触媒は、酸化クロムをシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ジルコニアなどの担体に担持した後、空気または酸素雰囲気下で焼成することにより活性化され、Ziegler-Natta 触媒のようにアルキルアルミニウムなどの助触媒を必要としない特徴を有する。この触媒は、中密度ポリエチレン (MDPE) の合成に用いられ、短鎖分岐を有し分子量分布が広いポリマーを与える。現在では触媒の改良がなされ、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) の生産量の約 34% が、この触媒系で生産されている。

### Phillips 系触媒の活性点モデルおよび重合メカニズム：

Phillips 触媒は、シリカ担体上にクロム化合物を担持し、空気または酸素中で 500 - 900°C の温度で焼成することにより調製されている<sup>54)</sup>。そのときの調製法、特に活性化を行う焼成温度により重合挙動が大きく変化する。重合活性や分子量などの触媒性能は、焼成後の残存する表面水酸基の量に大きく依存するため、焼成温度の制御は非常に重要である (Fig. 1-9)<sup>55)</sup>。

Phillips 触媒の活性種構造や重合メカニズムについて、これまで多くの研究がなされているが未だに不明点も多い<sup>56-59)</sup>。これまでに提案されている活性種構造や重合メカニズム

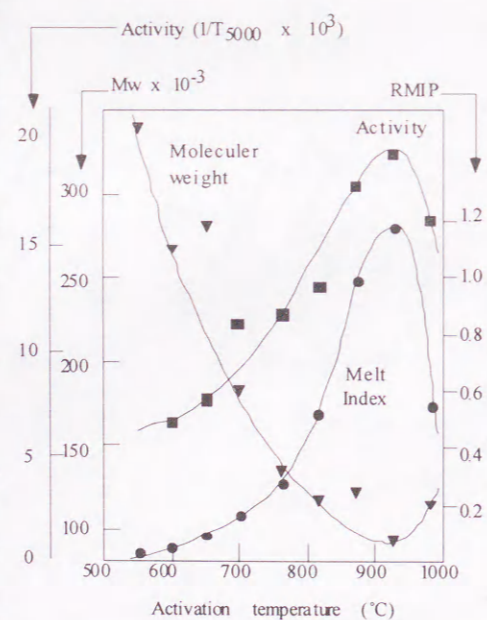


Figure 1-9. Properties of Phillips catalyst.

のモデルのいくつかを以下に記す。

### 活性種前駆体の構造：

McDaniel らは、XPS 測定や一酸化炭素を用いたクロム還元反応の解析結果から Fig. 1-10 に示す活性種前駆体を同定している<sup>60)</sup>。酸化クロムが、シリカ表面の水酸基との反応により、クロム (IV) のクロメートもしくはジクロメートを形成する。これがエチレンと反応することにより活性種前駆体クロム (II) を形成し、さらにエチレンによりアルキル化され活性種を形成する。したがって、このアルキル化された活性種が、エチレン重合を進行させていると考えられている。Phillips 触媒の重合時に誘導期が見られるが、これは、エチレンによる還元およびアルキル化に要する時間と考えられている。

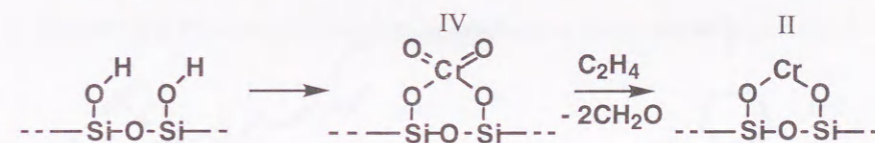


Figure 1-10. Synthetic scheme of a Phillips catalyst.

### 活性点構造および重合メカニズムモデル：

Blom らは、速度論解析からエチレンモノマーへの連鎖移動反応が選択的に起こることを明らかにした (Fig. 1-11)<sup>61)</sup>。このため、生成ポリマーの末端構造は、メチル基およびビニル基となる<sup>54)</sup>。活性種前駆体クロム (II) のエチレンによるアルキル化後の活性種構造および重合メカニズムについては、以下の 3 つのモデルが一般的に知られている。

Propagating reaction



Transfer with monomer

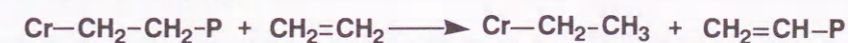


Figure 1-11. Propagating reaction and transfer with monomer.

### Cossee 型重合メカニズム-1 :

McDaniel らは Fig. 1-12 に示すような重合メカニズムを提案している<sup>60)</sup>。このメカニズムでは、前駆体クロム (II) にエチレン 2 分子が配位後、酸化付加したメタラサイクルを経由する。重合サイクル中のクロムは、IV 価と II 価を繰り返す。エチレン由来の水素原子が重合サイクル中で表面水酸基として関与すること、末端ビニル基が開始末端に存在することが特徴である。このモデルでは、配位している表面水酸基の水素原子が、成長末端炭素と反応して飽和末端ポリマーとして脱離し、それに伴いメタラサイクルが再結成されれば、重合挙動の速度論的解析で得られた結果に合致する。

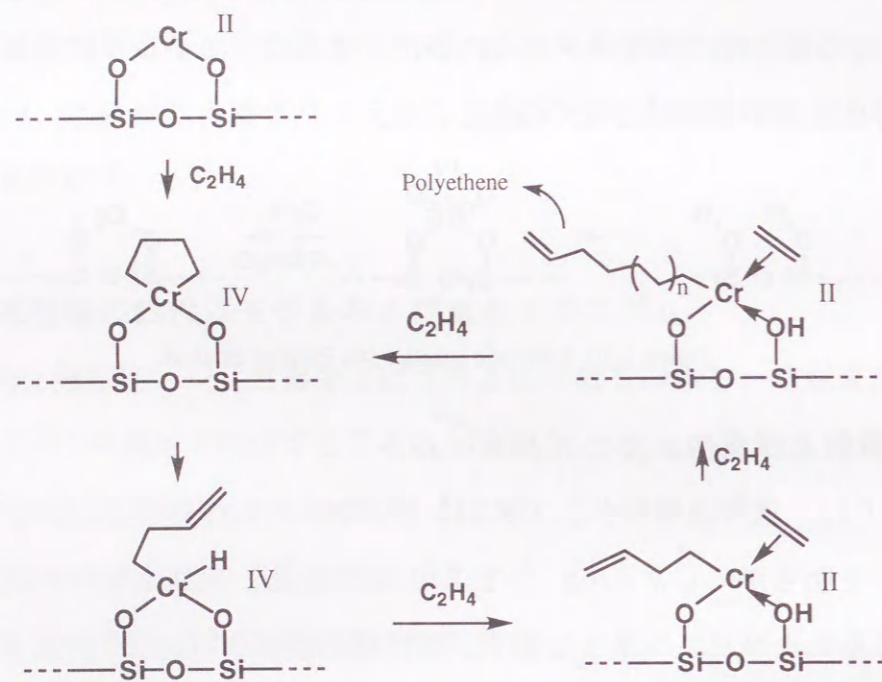


Figure 1-12. Plausible polymerization mechanism based on Cossee model -1.

### Cossee 型重合メカニズム-2 :

McDaniel らは、活性種前駆体クロム (II) とエチレンが反応してアルキル化が起き、以後クロムへのエチレンの配位、挿入が繰り返される重合メカニズムを提案している (Fig. 1-13)<sup>62,63)</sup>。このモデルでは、アルキル化反応の工程は不明であるが、重合サイクル中のクロムは III 価である。

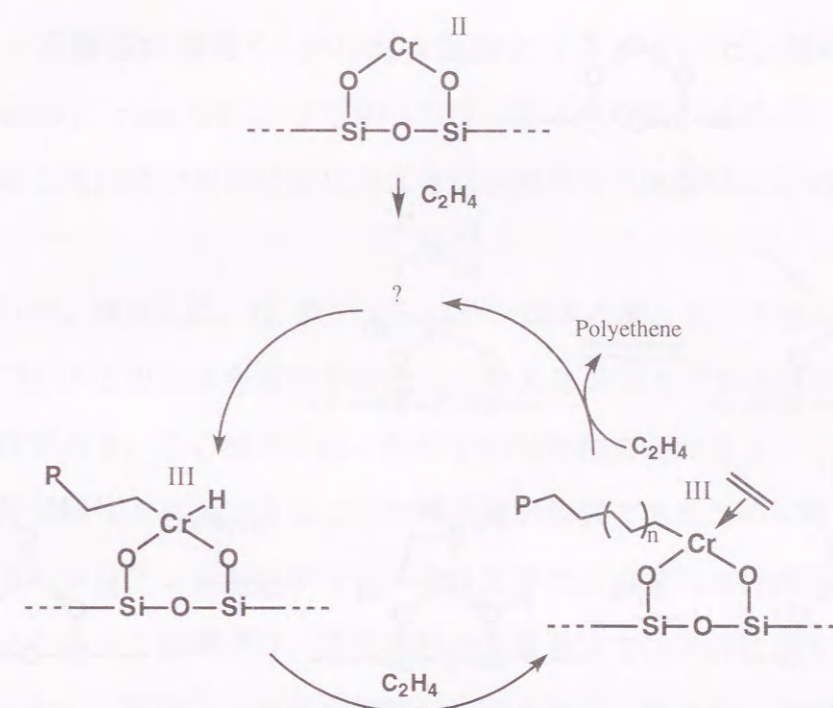


Figure 1-13. Plausible polymerization mechanism based on Cossee model -2.

### カルベン型重合メカニズム :

この重合メカニズムでは、活性種前駆体クロム (II) とエチレンが反応してアルキル化が起きた後、 $\alpha$  位の水素が引き抜かれカルベン種が成長し、カルベン-メタラサイクルを繰り返すことにより重合が進行する (Fig. 1-14)<sup>64)</sup>。重合中のクロムは III 価である。このモデルの特徴は、 $\alpha$  位の水素が表面水酸基として関与すること、引き抜かれた水素が再び元の炭素原子と結合して挿入が完結することである。エチレンへの連鎖移動反応はメタセシス的な開裂によって進むと考えられている。

以上のように、Phillips 触媒は、PE 製造において非常に重要な触媒にもかかわらず、活性種構造や重合メカニズムが未だ明らかではない。また、プロピレンの立体規則性重合が進行しないなどの問題点がある。

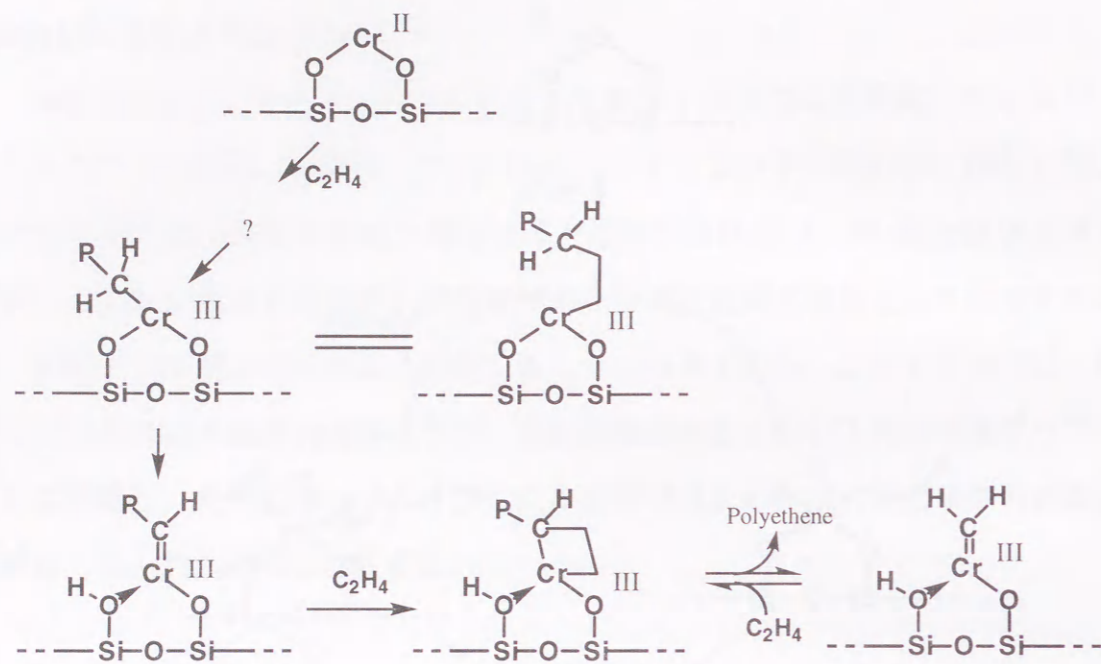


Figure 1-14. Plausible polymerization mechanism based on carbene model -1.

### 1-3. 均一系触媒の開発 (メタロセン触媒とノンメタロセン触媒)

Kamminsky、Sinn らによって見いだされたメタロセン触媒は、重合触媒のみならず有機金属錯体の研究分野にも大きな刺激を与え、活発な研究が行われている<sup>65)</sup>。

メタロセン触媒とは、IV 族のメタロセン錯体と水とトリメチルアルミニウム ( $\text{AlMe}_3$ : TMA) との反応生成物が縮合して与えるメチルアルモキサン (MAO) から成る触媒である。この触媒系は、配位子の対称性を変えることにより生成ポリマーの立体規則性を制御できることや活性種が均質であるためにオレフィン共重合において均質なランダムコポリマーを与えるなどの優れた特徴を有している。さらに、メタロセン触媒では、活性種構造や重合メカニズムに関する多くの知見が得られており、配位子の構造を精密に制御することにより、目的に応じた性能を有する触媒が合成されるようになった。例えば、Fig.1-15 に示すような触媒を用いたステレオブロックポリマーの合成<sup>66,67)</sup> や Fig. 1-16 に示す触媒による交互共重合体<sup>68-70)</sup> の合成などが挙げられる。このように触媒性能の飛躍的な向上を目指して、配位子の修飾による中心金属周りの立体的および電子的環境を変える努力がされてきた。しかし、シクロペンタジエニル基が作り出す配位子場や中心金属に与える電子的影響にも限界が見えてきたことからシクロペンタジエニル基を持たない有機金属錯体によ

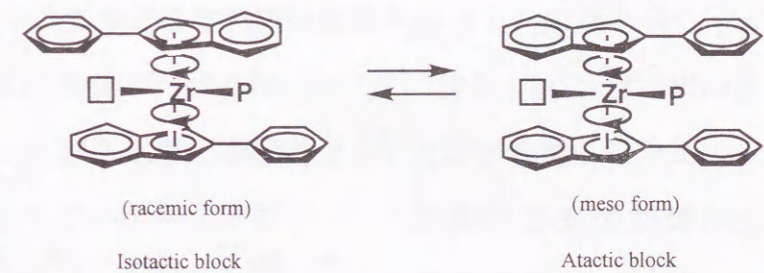


Figure 1-15. Synthesis of the stereoblock polymer with  $(2\text{-phenylindenyl})_2\text{ZrCl}_2$  catalyst.

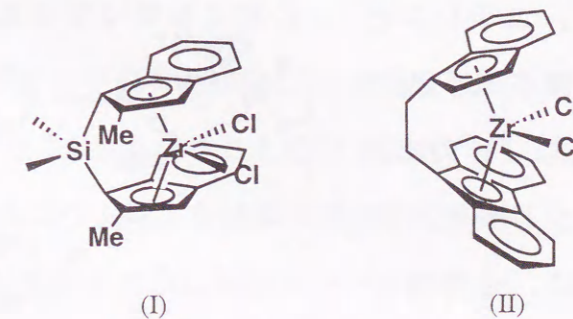


Figure 1-16. Structures of  $\text{meso-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-1-Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (I) and  $\text{Et}(1\text{-Ind})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$  (II) catalysts.



るオレフィン重合が検討され始め、現在ではノンメタロセン触媒によるオレフィン重合が盛んに報告されている。このタイプの触媒では、配位子だけでなく中心金属の選択も自由であり、これまでオレフィン重合触媒として注目されることの少なかったニッケルなどの後周期遷移金属を用いたオレフィン重合が報告されるなど、非常に幅広い展開がなされている。

以下に遷移金属ごとに分類したノンメタロセン錯体によるオレフィン重合例について述べる。

### パラジウム、ニッケル錯体によるオレフィン重合：

Brookhart や Johnson らは、嵩高いアリール基を有するジイミン配位子を持つパラジウム錯体と助触媒に  $B(Ar)_4$  型アニオンまたは MAO を用いると、オレフィンの単独重合およびエチレンとアクリル酸エステルとの共重合が進行することを見出した (Fig. 1-17)<sup>71,72)</sup>。

エチレン重合では、 $\beta$ -水素脱離と再挿入による異性化反応が頻発するために、鎖長の異なる分岐鎖を持つ PE が生成する。エチレンとアクリル酸エステルの共重合では、PE の成長末端にアクリレートが 2,1 挿入し、その後  $\beta$ -水素脱離と再挿入による異性化反応を 2 回繰

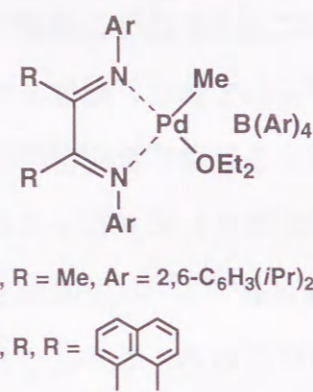


Figure 1-17. Homogeneous Pd catalyst.

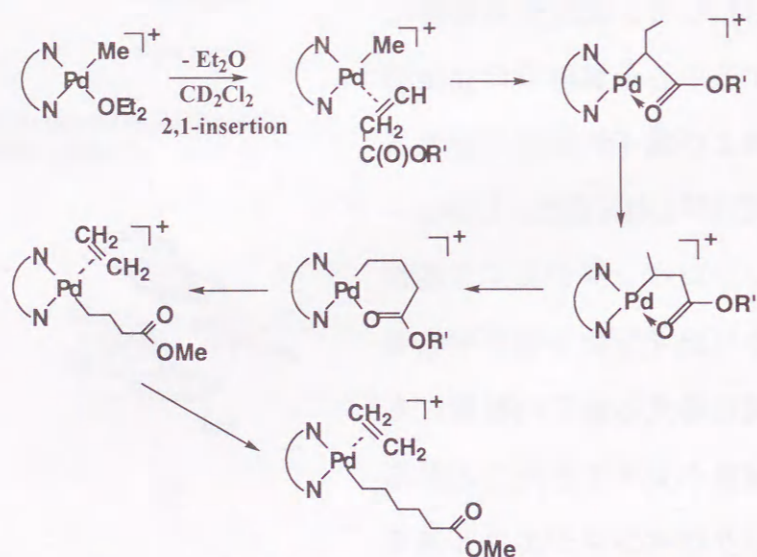


Figure 1-18. Copolymerization of ethene and acrylate with  $\alpha$ -diimine Pd catalyst.

り返して、カルボニル基が配位した 6 員環状のキレート錯体を生成する。そしてこの中間体の炭素-金属結合にエチレンが挿入し共重合が進行する (Fig. 1-18)。得られたコポリマーは、末端にアクリレートに由来するアルコキシカルボニル基を有する分岐を持っている。また、彼らは類似した構造を持つニッケルジイミン錯体を合成し、オレフィン重合を検討した (Fig. 1-19)<sup>73)</sup>。これら錯体と MAO を組み合わせた触媒系が低温かつモノマー濃度の低い条件下においてプロピレンなどの  $\alpha$ -オレフィンに対してリビング重合性 (分子量分布:  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.13 - 1.17$ ) を示すことを見出した。また、この性質を利用しプロピレン/1-ヘキセンの AB 型ジブロックコポリマー、1-オクタデセン/プロピレン/1-オクタデセンの ABA 型トリブロックコポリマーの合成に成功している。

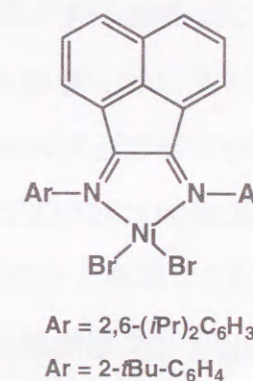


Figure 1-19. Homogeneous Ni catalyst.

Day らは、ニッケルサリシルアルジイミナート錯体 (Fig. 1-20) と  $Ni(COD)_2$  錯体から成る触媒を (1/2 比) エチレン重合に用いると高分子量 ( $\overline{M}_w = 2.42 - 3.60 \times 10^5$ ) のポリマーが生成することを見出した<sup>74)</sup>。

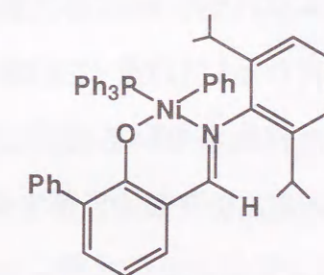


Figure 1-20. Homogeneous Ni catalyst.

### チタン、ジルコニウム錯体によるオレフィン重合：

McConville らは、チタンジアミド錯体と MAO から成る触媒系が、分子量分布が 1.73 程度のポリ (1-ヘキセン) を与えることを報告した<sup>75,76)</sup>。この触媒系から得られたポリマーは、アルミニウムによる連鎖移動反応に由来した末端構造を有している。また、Fig. 1-21 に示すように錯体をジメチル化し、ホウ素化合物を用いて重合を行うと、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンのリビング重合 ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.05 - 1.07$ ) が進行する。塩化メチレン溶媒を用いた場合に最も高活性

を示すが、この触媒系ではアタクチックポリマーのみが生成する。

曾我らは、同じ錯体にトリイソブチルアルミニウム (TIBA) とホウ素化合物を用いるとアイソタクチック PP とアタクチック PP の混合物が生成することを見出した<sup>77)</sup>。このことは、均一系ノンメタロセン触媒を用いた立体規則性重合が可能であることを示唆しているが、立体規則性発現の要因については現在明らかにされていない。

三井化学工業では、ジルコニウムのサリチルアミド錯体 (Fig. 1-22) と MAO からなる触媒系が、メタロセン触媒を上回る重合活性を示すことを明らかにした。この触媒では、助触媒にホウ素化合物を用いることにより分子量が 500 万以上の超高分子量 PE が生成する。

Schrock らは、Fig. 1-23 に示すようなジルコニウム錯体とホウ素化合物を用いて、1-ヘキセンやプロピレンの単独重合を行い、分子量分布の狭いポリマーが生成することを発見した<sup>78)</sup>。しかしながら、この錯体は 20°C で分解してしまい、触媒の安定性などに問題がある。また、ビスアミド配位子を持つチタン錯体と MAO を用いてエチレン重合を行うと、高活性で分子量分布の狭いポリマーが得られる。

角五らは、チオビスフェノキシ基を配位子

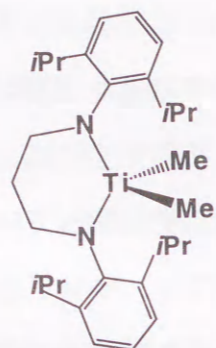


Figure 1-21. Homogeneous Ti catalyst.

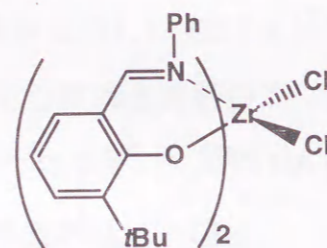


Figure 1-22. Homogeneous Zr catalyst.

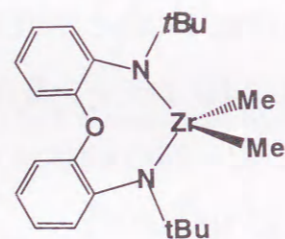


Fig. 1-23. Homogeneous Zr catalyst.

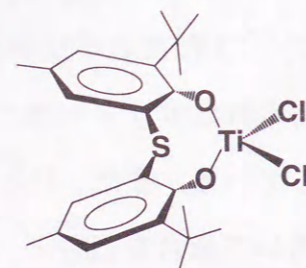


Figure 1-24. Homogeneous Ti catalyst.

に持つチタン錯体 (Fig. 1-24) が、メタロセン触媒に匹敵するオレフィン重合活性を示すことを報告した<sup>79)</sup>。この触媒は、プロピレン重合ではアタクチック PP、スチレン重合ではシンジオタクチックポリスチレンを与える。

### クロム錯体によるオレフィン重合:

Phillips 触媒以外にもオレフィン重合能を発現するクロム錯体が、いくつか報告されている。

Theopold らは、Fig. 1-25, a) に示すような III 価のアルキルクロムカチオン錯体によるエチレン重合を報告した<sup>80-85)</sup>。触媒の重合活性は低い、比較的分子量分布の狭い PE を与える。活性種としては、THF 配位子を解離した配位不飽和な 13 電子錯体が考えられている (Fig. 1-25, b))。この触媒は、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合および  $\alpha$ -オレフィンの単独重合は進行しない。一方、Fig. 1-25, c) に示すようなジエチルエーテルを配位子に有するアルキルクロム錯体は、プロピレンや 1-ヘキセンのオリゴマーを与える。エチレン重合において、前述の錯体に比べ高い活性を示し、分子量分布の広い PE が得られる ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 9.65$ )。また、ペンタメチルシクロペンタジエニル基とアミド基を架橋させた配位子を有する III 価のクロム錯体 (Fig. 1-25, d)) では、エチレン重合のみが進行する。

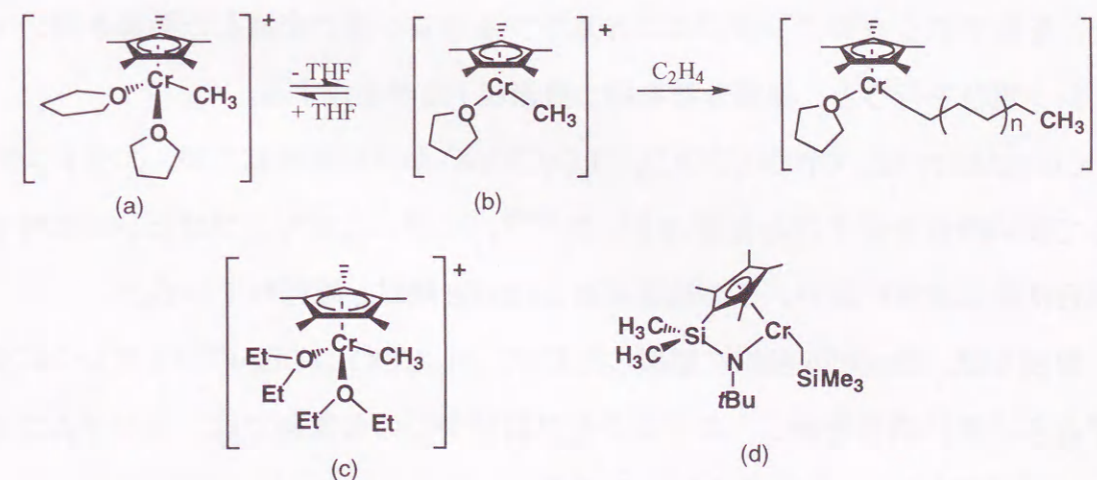


Figure 1-25. Homogeneous Chromium catalyst.

Gibson らは、ビスイミドクロム錯体 (Fig. 1-26) とボレート化合物から成る触媒系がエチレンに対して非常に高い活性を示すことを見出した。この錯体の特徴は、クロムが VI 価であることであり<sup>86,87)</sup>、前述した Phillips 触媒が IV 価以下の低原子価クロムであるのと比較し、この錯体は高原子価  $d^0$  錯体である。

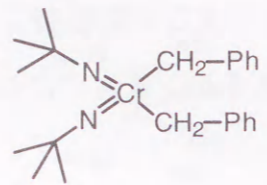


Figure 1-26. Homogeneous Cr catalyst.

Jolly らは、III 価のクロム錯体 (Fig. 1-27, a) が MAO を助触媒に用いることにより、エチレン重合においてメタロセン錯体に匹敵する高い活性を示すことを見出した<sup>88)</sup>。さらに、この触媒系では、均一系クロム触媒では重合しにくいプロピレンに対しても重合能を有し、エチレンとノルボルネンの共重合も可能である。

Heitz らは、III 価の 2 核クロム錯体と MAO から成る触媒系でノルボルネンの単独重合およびエチレンとノルボルネンの共重合が進行することを見出した (Fig. 1-27, b)<sup>89,90)</sup>。

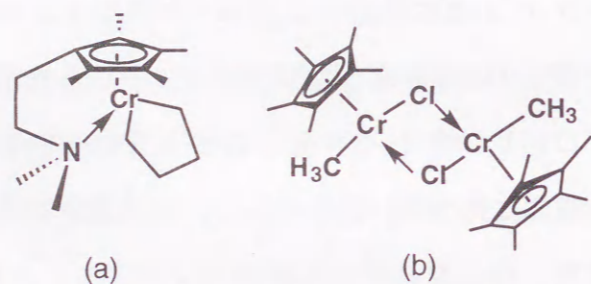


Figure 1-27. Homogeneous Cr catalyst.

また、配位子のシクロペンタジエニル基をフルオレン基に変換した触媒を用いてエチレン重合を行うと、短鎖分岐を持つ直鎖状 PE が生成する。

Columbery は、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{DEAC}$  から成る触媒系が、エチレンに対して高い活性を示すことを見出した<sup>91-93)</sup>。しかしながら、プロピレンに対する重合活性は非常に低い。この触媒系は Battelle 触媒と呼ばれている。

曾我らは、Battelle 触媒に類似した  $\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3 / \text{DEAC}$  がエチレンに対してさらに高い活性を示し、エチレンとプロピレンの共重合では、ランダムコポリマーが生成することを明らかにした<sup>94-96)</sup>。

これまでにメタロセン触媒の重合活性を上回るものやエチレンと極性モノマーのランダム共重合や  $\alpha$ -オレフィンのリビング重合が進行するノンメタロセン触媒も見い出されており、精力的にノンメタロセン触媒の研究がなされている。しかし、シクロペンタジエニル基の修飾のみに限られていたメタロセン触媒とは対照的に、ノンメタロセン触媒は、配位子だけでなく遷移金属まで自由に選択できるもののオレフィン重合能を有するノンメタロセン触媒の開発に方向性が未だ見い出されおらず、新規触媒系の開発は困難である。また、期待されているプロピレンなどの  $\alpha$ -オレフィンの高立体規則性重合が進行しないなどの克服すべき問題点も多い。

#### 1-4. 本研究の目的と意義

ノンメタロセン触媒の発見は、これまでオレフィン重合にはあまり適していないと考えられていたニッケルなどの高周期遷移金属においても配位子の設計を適切に行うことでオレフィン重合能を発現させることができることを明らかにした。このことにより、これまでのIV族遷移金属錯体を中心とした触媒開発でなく、配位子および中心金属の両方を併せた触媒設計が必要であることが示されたが、新規オレフィン重合触媒の開発について明確な方向性を示すのは非常に困難である。

一方、曾我らは、クラスター形成の制御可能な錯体を用いて外部ドナーフリーの高立体規則性Ziegler-Natta触媒の開発を検討した。その一例としてチタン $\beta$ -ジケトン錯体を $MgCl_2$ に担持した触媒を調製し、プロピレン重合を検討したところ、均一系チタン $\beta$ -ジケトン錯体では重合活性を示さないが、 $MgCl_2$ に担持することにより重合活性を示すことを見出した<sup>96)</sup>。この結果から、特別な配位子設計を行わなくても、固体表面を一つの配位子と考えることにより新たな重合触媒の設計が可能ではないかと考えることができる。

そこで本研究では、オレフィン重合能を有する新規担持型遷移金属触媒の探索、さらに、立体特異性の発現機構およびその制御について検討を行った。これまでに、IV族以外の遷移金属を用いたオレフィンのアイソ特異性触媒は、見い出されていない。

本研究で得られた結果は、オレフィンの立体規則性重合における新規触媒設計に新たな方向性を与えるとともに、様々な特徴ある遷移金属触媒を創製する上で重要な知見であると思われる。

以下に本論文の章立てとその概要について述べる。

第2章では、様々な遷移金属 $\beta$ -ジケトン錯体および種々の塩化マグネシウム担持型 $\beta$ -ジケトン触媒によるオレフィン重合への応用について述べる。

第3章に、塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒によるプロピレン重合について、本触媒系の特徴および立体特異性重合について述べる。

第4章に、塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒によるエチレン重合について述べる。

第5章に、塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒によるオレフィン共重合について述べる。

第6章に、分光学的手法による塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒の担持構造について述べる。

第7章に、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望について述べる。

## 第1章 参考文献

- 1) E.W.Fawcett, R.O.Gibson, *J. Chem. Soc.*, 386 (1934)
- 2) I.C.I., Brit. Pat., 471590 (1937)
- 3) A.Clark, J.P.Hogan, R.L.Banks, and W.C.Lanning, *Ind.Eng.Chem.*, **48**,1152 (1956)
- 4) A.Clark, *Catal. Rev.*, **3**,145 (1969)
- 5) J.P.Hogan, R.L.Banks, U.S. Pat. 2825721, (1958)
- 6) K.Zieger,H.Breil , E.Holzkampf, H.Maratin, German Patent 535715 (1953)
- 7) K.Zieger, E.Holzkampf, H.Breil, H.Maratin, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955)
- 8) Montecatini, Italian Patent 535 712 (1954)
- 9) G.Natta, P.Pino, P.Corradini, F.Danusso, E.Montica, G.Moraglio, *J. Chem. Soc.*, **77**,1708 (1955)
- 10) P.Galli, S.Danesi, T.Simonazzi, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 544 (1984)
- 11) R.Daechter, Ed.: *Plastic Additives Handbook*, Hanser Publishers (1987)
- 12) J.Steppk, *Additives for Plastic*, Spronger - Verlag (1987)
- 13) K. Ziegler, E. Holzkampf, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955)
- 14) G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956)
- 15) Solvay & Cie, U. S. Patent 3769233 (1973)
- 16) Mitui Petrochemical Ind., U.S.Patent, 3642746 (1971)
- 17) Montecatini Edison Co., Belgian Patent 758 332 (1972)
- 18) P. J. T. Tait, *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen, Ed., Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, 1(1989)
- 19) G. Natta, I. Pasquon, *Adv. Catal.*, **11**, 1 (1959)
- 20) G. Natta, P. Corradini, G. Allega, *J. Polym. Sci.*, **51**, 399 (1961)
- 21) G.Natta, *J. Polym. Sci.* **34**, 21 (1959)
- 22) E. G. M. Tornqvist, C. W. Seelback, A. W. Langer, U. S. Patent, 3128252.
- 23) E. G. M. Tornqvist, J. T. Richardson, R. W. Wilchinsky, J. Looney, *J. Catal.*, **8**, 189 (1967)
- 24) Solvay & Cie, U. S. Patent 3769233 (1973)
- 25) Solvay & Cie, U. S. Patent 4210738 (1980)
- 26) Mitubishui Chem. Ind., Jpn.54093691 (1974)
- 27) Montecatini Edison Co., Brit. Patent 1286807 (1968)
- 28) Mitsui Petrochemicals Ind., Ital. Patent 912345 (1968)
- 29) N. Kashiwa, *Polym. J.*, **12**, 603 (1980)
- 30) N. Kashiwa, J. Yoshitake, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 491 (1983)
- 31) E. Suzuki, M. Tamura, Y. Doi, T. Keii, *Makromol. Chem.*, **180**, 2235 (1979)
- 32) Y. Doi, K. Soga, M. Murata, E. Suzuki, Y. Ono, T. Keii, *Polym. Commun.*, **24**, 244 (1983)
- 33) K. Soga, S.I.Chen, Y. Doi, T.Shiono, *Macromolecules*, **19**, 1893 (1986)
- 34) J.C.W.Chien, C.L.Dickinson, J.Vizzini, *J. Polym. Soc., Part A : Polym. Chem.*, **28**, 2321 (1990)
- 35) P.C.Barbe, G.Cecchin, L.Noristi, *Adv. Polym. Soc.*, **81**, 1 (1986)
- 36) R.Spitz, L.Duranel, A.Guyot, *Makromol. Chem.*, **189**, 549 (1988)
- 37) Y.Jeong, D.Lee, K.Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 5 (1991)
- 38) U.Giannini, *Makromol. Chem.*, **189**, 549 (1988)
- 39) E.Albizzati, *Chem. Ind.*, **75**, 107 (1993)
- 40) V. Busico, P. Corradini, L. De. Martino, A. Proto, V. Savino, E. Albizzati, *Makromol. Chem.*, **186**, 1279 (1985)
- 41) V. Busico, P. Corradini, L. De. Martino, A. Proto, E. Albizzati, *Makromol. Chem.*, **187**, 1115 (1986)
- 42) M.Kakugo, T.Miyatake, Y. Naito, K.Mizumuna, *Macromolecules*, **21**, 314 (1986)
- 43) K. Soga, T. Shiono, *International Symposium on Transition Metal Catalyzed*

- Polymerization* (Akron), 266 (1988)
- 44) K. Soga, T. Shiono, H. Yanagihara, *Shokubai*, **30**(2), 172 (1988)
  - 45) K. Soga, T. Shiono, Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988)
  - 46) E.Magni, G.A.Somorjai, *Catal. Lett.*, **35**, 205 (1995)
  - 47) E.Magni, G.A.Somorjai, *Appl. Surf. Sci.*, **89**, 187 (1995)
  - 48) E.Magni, G.A.Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14786 (1996)
  - 49) K.Hasebe, H.Mori, M.Terano, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **124**, L1 (1997)
  - 50) H.Mori, K.Hasebe, M.Terano, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **140**, 165 (1999)
  - 51) H.Mori, K.Hasebe, M.Terano, *Polymer*, **40**, 1389 (1999)
  - 52) H.Mori, K.Hasebe, M.Terano, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2709 (1998)
  - 53) M.Boero, M.Parrinello, K.Terakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2746 (1998)
  - 54) J.P.Hogan, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 2637 (1970)
  - 55) M.P.McDaniel, *Adv. Catal.*, **33**, 47 (1985)
  - 56) B.Rebenstorf, *J.Catal.*, **117**, 71 (1989)
  - 57) P.Zielinski, L.G.Dalla Lana, *J.Catal.*, **137**, 368 (1992)
  - 58) P.J.Ellis, R.W.Joyner, T.Maschmeyer, A.F.Masters, D.A.Niles, A.K.Smith, *J. Mol. A*, **111**, 297 (1996)
  - 59) M.Schnellbach, F.H.Kohler, J.Blumel, *J.Organomet. Chem.*, **520**, 227 (1996)
  - 60) M.P.McDaniel, *J.Catal.*, **91**, 237 (1982)
  - 61) R.Blom, A.Follestad, O.Noel, *J.Mol. Catal.*, **91**, 237 (1994)
  - 62) M.P.McDaniel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1559 (1988)
  - 63) O.M.Bade, *J.Catal.*, **173**, 460 (1998)
  - 64) G.Ghiotti, *J.Mol. Catal.*, **46**, 61 (1988)
  - 65) H.Sinn, W.Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980)
  - 66) G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science*, **267**, 217 (1995)
  - 67) M.D.Bruce, G.W.Coates, H.Hauptman, R.M.Waymouth, J.W.Ziller, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **119**, 1491 (1997)
- 68) W.Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907 (1996)
- 69) T.Uozumi, K.Miyazawa, T.Sano, K.Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **18**, 883 (1997)
- 70) J.Jin, T.Uozumi, K.Miyazawa, T.Sano, T.Teranishi, K.Soga, T.Shiono, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **19**, 337 (1998)
- 71) L.K.Johnson, S.Mecking, M.Brookharet, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996)
- 72) S.Mecking, L.K.Johnson, L.Wang, M.Brookharet, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 888 (1998)
- 73) L.K.Johnson, C.M.Killian, M.Brookharet, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6414 (1996)
- 74) C.Wang, S.Friedrich, T.R.Youkin, R.T.Li, R.H.Grubbs, D.A.Bansleben, W.W.Day, *Organometallics*, **17**, 3149 (1998)
- 75) J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vitta, *Macromolecules*, **29**, 5241 (1996)
- 76) J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10008 (1996)
- 77) J.Jin, S.Tsubaki, T.Uozumi, K.Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **19**, 597 (1998)
- 78) R.Baumann, W.M.Davis, R.R.Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3830 (1997)
- 79) T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Seki, M. Kakugo, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 349 (1989)
- 80) D.S.Richeson, S.-W.Hsu, N.H.Fredd, G.Van Duyne, K.H.Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1491 (1986)
- 81) B.J.Thomas, K.H.Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5902 (1988)
- 82) B.J.Thomas, J.F.Mitchell, J.A.Leary, K.H.Theopold, *J. Organomet. Chem.*, **348**, 333 (1988)
- 83) P.A.White, J.Calabrese, K.H.Theopold, *Organometallics*, **15**, 5473 (1996)

- 84) Y.Liang, G.P.A.Yap, A.L.Rheingold, K.H.Theopold, *Organometallics*, **15**, 5284 (1996)
- 85) C.Janiak, J.Silvestre, K.H.Theopold, *Chem. Ber.*, **126**, 631 (1993)
- 86) M.P.Coles, V.C.Gibson, *Polymer Bulletin*, **33**, 529 (1994)
- 87) M.P.Coles, C.I.Dalby, V.C.Gibson, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, *J. Am. Chem. Soc.*, Chem. Commun., 1709 (1995)
- 88) R.Emrich, O.Heinemann, P.W.Jolly, C.Kruger, G.P.J.Verhovnik, *Organometallics*, **16**, 1511 (1997)
- 89) S.-K.Noh, R.A.Heintz, C.Janiak, S.C.Sendlinger, K.H.Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 775 (1990)
- 90) R.A.Heintz, R.L.Ostrander, A.L.Rheingold, K.H.Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11387 (1994)
- 91) A.Columbery, Ger.Offen. 2606243 (1976)
- 92) A.Columbery, Ger.Offen. 2722386(1978)
- 93) C.Alfer, German Patent 2606243 (1979)
- 94) K.Soga,S.-I.Chen, Y.Do, T.Shiono,*Polymer*, **26**, 1885 (1985)
- 95) S.-N.Gan, S.-I.Chen, R.Ohnishi, K.Soga, *Makromol.Chem. Rapid Commun.*, **5**, 535 (1984)
- K.Soga, E.Kaji, T.Uozumi, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **35**, 823 (1997)

## 第2章

### 種々の塩化マグネシウム担持型 $\beta$ -ジケトン触媒を用いたオレフィン重合

#### 2-1. 緒言

メタロセン触媒が見い出されて以来、均一系遷移金属触媒に関する研究が大変活発に行われ、最近ではシクロペンタジエニル基を持たないノンメタロセン触媒に関心が集まっている。ノンメタロセン触媒には、IV族の遷移金属錯体以外にもニッケルやパラジウム錯体などが報告され、Ziegler-Natta触媒やメタロセン触媒に見られないリビング重合性を示す触媒が見い出されている。ノンメタロセン触媒では、前章で述べたように様々な配位子および遷移金属が用いられており、その両者の選択が重要である。

新規ノンメタロセン触媒の開発の難しさの1つに、錯体合成が容易でない点が挙げられるが、Zengらは以下の方法で、その問題点を克服している。

彼らは、ニッケル $\beta$ -ジケトン錯体とジアゾジエンとMAOを組み合わせた触媒を用いてエチレン重合を検討した<sup>1)</sup>。この触媒系では前もって触媒の合成を行わず、錯体、配位子および助触媒を重合系内に同時に導入しているだけにもかかわらず、Brookhartらの錯体 (Fig. 1-19)<sup>2)</sup>と同様な触媒性能を有し、分岐を多く持つPEを生成する。この方法では新しい錯体の合成の必要性がなく、非常に容易に触媒の重合能を検討することができる。しかし、現在ノンメタロセン触媒の開発に方向性が見出されおらず、オレフィン重合能を有する新規触媒系の開発は非常に困難である。

曾我らは、クラスター形成の制御可能な錯体を用いた外部ドナーフリーの高



立体規則性 Ziegler-Natta 触媒の開発において、チタン $\beta$ -ジケトン錯体を  $MgCl_2$  に担持した触媒を調製し、プロピレン重合を検討した。その結果、均一系チタン $\beta$ -ジケトン錯体では重合活性を示さないものの、錯体を  $MgCl_2$  上に担持することにより重合活性が発現することを見出した<sup>3)</sup>。このことより、特別な配位子設計を行わなくても、固体表面を一つの配位子と考えることにより新たな重合触媒の設計が可能ではないかと考えた。

そこで、本研究では、まず種々の遷移金属 $\beta$ -ジケトン錯体に MAO を組み合わせた触媒系を用いてエチレンおよびプロピレン重合を試みた。さらに、含浸法により調製されたそれらの  $MgCl_2$  担持型触媒を用いて同様の検討を行った。有機金属錯体に遷移金属 $\beta$ -ジケトン錯体を選択した理由は、錯体の合成が比較的容易であること、錯体の安定性が高いこと、 $\beta$ -ジケトン配位子の置換基を変えることで中心金属周りの電子的および立体的影響を比較的容易に変えることができる点である。また、担体に  $MgCl_2$  を用いた理由は、ルイス酸点を持つ  $MgCl_2$  を用いることで、遷移金属 $\beta$ -ジケトン錯体が、配位子の脱離を起こさなくても配位子の酸素原子と  $MgCl_2$  の塩素原子を介して担体表面上に担持されることが予想される点からである。

## 2-2. 実験

### 2-2-1. 試薬

#### 試薬

##### 不活性ガス

- ・窒素 : 純度 99.99%、宇野酸素(株)製市販品(加熱、脱水処理したもの)をそのまま使用した。

##### 溶媒

- ・*n*-ヘプタン : 1級、ナカライテスク市販品をナトリウムとベンゾフェノン存在下、窒素雰囲気下でベンゾフェノンが青色に変色するまで還流後、蒸留して使用した。
- ・トルエン : 1級、関東化学市販品をナトリウムとベンゾフェノン存在下、窒素雰囲気下でベンゾフェノンが青色に変色するまで還流後、蒸留して使用した。

溶媒は、蒸留後ガラス容器中にモレキュラーシーブ 4A 共存下で保存した。

##### 触媒調製

- ・塩化マグネシウム : 東邦チタニウム(株)提供、比表面積  $80m^2/g$  をそのまま使用した。
- ・クロム(アセチルアセトナト)<sub>3</sub> ( $Cr(acac)_3$ ) : 同仁化学工業市販品をそのまま使用した。
- ・マンガン(アセチルアセトナト)<sub>3</sub> ( $Mn(acac)_3$ ) : 同仁化学工業市販品をそのまま使用した。
- ・鉄(アセチルアセトナト)<sub>3</sub> ( $Fe(acac)_3$ ) : 同仁化学工業市販品をそのまま使用した。
- ・コバルト(アセチルアセトナト)<sub>3</sub> ( $Co(acac)_3$ ) : 同仁化学工業市販品をそのまま使用した。

- ・ニッケル(アセチルアセトナト)<sub>2</sub> (Ni(acac)<sub>2</sub>) : 同仁化学工業市販品をそのまま使用した。

これらの試薬は、窒素雰囲気下シュレンク中で保存した。

#### 担持率測定

- ・硫酸 : 特級、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。
- ・クロム標準試薬 Cr1000 (1001mg/l) : 化学分析用試薬、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。
- ・マンガン標準試薬 Mn1000 (993mg/l) : 化学分析用試薬、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。
- ・鉄標準試薬 Fe100 (100.6mg/l) : 化学分析用試薬、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。
- ・コバルト標準試薬 Co1000 (998mg/l) : 化学分析用試薬、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。
- ・ニッケル標準試薬 Ni1000 (1003mg/l) : 化学分析用試薬、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。
- ・アルゴン : 純度 99.99%、宇野酸素(株)製市販品をそのまま使用した。

#### 助触媒

- ・トリメチルアルミニウム (TMA) : 東ソー・アクゾ(株)提供品をそのまま使用した。
- ・トリエチルアルミニウム (TEA) : 東ソー・アクゾ(株)提供品をそのまま使用した。
- ・トリイソブチルアルミニウム (TIBA) : 東ソー・アクゾ(株)提供品をそのまま使用した。

- ・ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) : 東ソー・アクゾ(株)提供品をそのまま使用した。
- ・エチルアルミニウムジクロライド (EADC) : 東ソー・アクゾ(株)提供品をそのまま使用した。
- ・メチルアルモキサシ (MAO) : 東ソー・アクゾ(株)提供品をそのまま使用した。

#### 重合用

- ・エチレン : 純度 99.5%(Air < 0.1%, メタン < 0.05%, エタン < 0.05%, プロパン < 0.05%)の高千穂化学工業製を使用した。
- ・プロピレン : 純度 99.8%(エタン < 0.1%, プロパン < 0.1%)の高千穂化学工業製を使用した。

両モノマーは、湿式ガスフローメーター(W-NK:品川計測器機製作所)を通した後、水酸化ナトリウムおよび五酸化二リンを充填した乾燥塔で乾燥し、重合に用いた。

#### GPC 測定用

- ・*o*-ジクロロベンゼン (ODCB) : 特級、和光純薬工業市販品に酸化防止剤として BHT(0.3g/l)を入れて使用した。

#### その他

- ・メタノール : 1級、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。
- ・エタノール : 1級、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。
- ・水素化カルシウム : アルドリッチ市販品をそのまま使用した。
- ・ナトリウム : 関東化学市販品をそのまま使用した。
- ・ベンゾフェノン : 1級、ナカライテスク市販品をそのまま使用した。
- ・2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) : 特級、和光純薬工業市販品をそのまま使用した。

## 2-2-2. 触媒調製

### MgCl<sub>2</sub> 担持型 Cr(acac)<sub>3</sub> 触媒の調製

以下に述べる触媒調製は、いずれも窒素雰囲気下、通常のシュレンク操作法を用いて行った (Fig. 2-1)。

マグネチック・スターラーチップを入れた 300cm<sup>3</sup> シュレンクに窒素置換後、16g の塩化マグネシウムと 200cm<sup>3</sup> のトルエンを入れ、スラリー溶液とした。この溶液に Cr(acac)<sub>3</sub> 錯体 0.30g のトルエン溶液を室温で滴下漏斗を用いて、攪拌しながらゆっくりと滴下した。混合溶液を室温にて一晩攪拌した後、担持されなかった錯体を除去するために、多量のトルエンで上澄み溶液が無色透明になるまで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥し、目的の触媒を得た。触媒は、シュレンク中に固体状態で保存した。重合で使用するときには、所定量をシュレンクに取り、*n*-ヘプタンを入れてスラリー溶液を調製した。

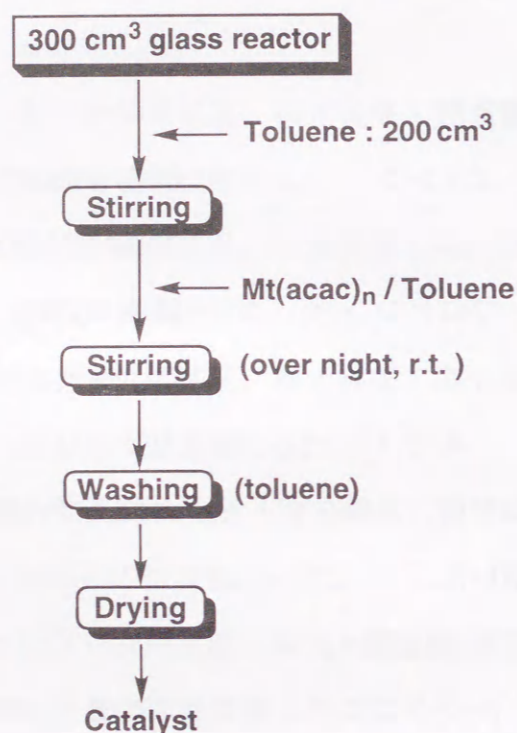


Figure 2-1. The preparation method of catalyst.

その他の遷移金属β-ジケトン錯体についても同様の方法で MgCl<sub>2</sub> に担持した。

### 遷移金属錯体の担持率測定 (ICP 測定)

触媒中の遷移金属担持率は、ICP 測定を用いて行った。

測定サンプルは、所定量の担持触媒をサンプル瓶に取り、1 N の硫酸水溶液で加水分解した。その後、100cm<sup>3</sup> メスフラスコに移し溶液を調製した。

遷移金属の担持率は下記の式より算出した。

遷移金属担持率 (mmol - metal / g - cat.)

$$= \{[(\text{測定値 (ppm)} \times 10^{-6}) \times 10^2] \times 10^3\} / \{(\text{金属の原子量}) \times (\text{測定触媒量 (g)})\}$$

測定装置：セイコー社製 SPS7700

## 2-2-3. 重合方法

### エチレンおよびプロピレン重合

100cm<sup>3</sup> のステンレス製オートクレーブにマグネチック・スターラーチップを入れ、窒素置換した後、窒素雰囲気下で *n*-ヘプタン、触媒、助触媒を順に導入し液体窒素で凍結した。その後、窒素を減圧除去し湿式ガスフローメーターを用いてモノマーを所定量導入した。導入後直ちに重合温度まで加熱し、重合を開始した。重合は所定時間行った後、酸性メタノールを加えて停止した。沈殿したポリマーはろ別し、残留した塩酸をメタノールで十分洗浄した後 60℃ で 6 時間減圧乾燥した (Fig. 2-2)。

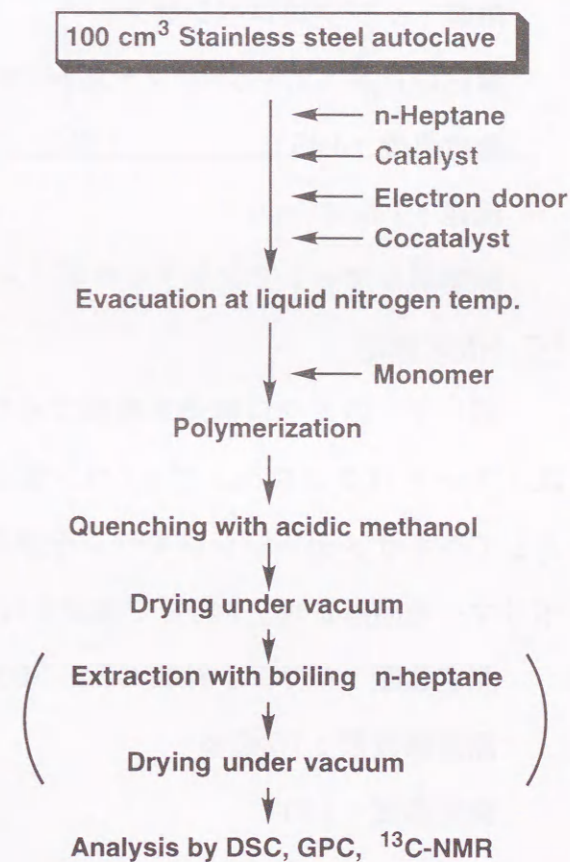


Figure 2-2. Polymerization method of olefin.

## 2-2-4. 生成ポリマーの解析

### 分子量測定

ポリマーの分子量および分子量分布は、溶媒に酸化防止剤として BHT(0.3g/l) を添加した *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) を用い、その溶媒にポリ

マーを溶解させ0.01mg/mlのサンプルを調製した。その溶液を145°Cに加熱し、溶解させたものをろ過して測定に用いた。分子量は分子量の既知のアタクチックポリスチレン ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.0$ ) で作成した検量線を用いて評価した。以下に詳細を記す。

測定装置：センシュエ科学社製、SSC-7100

カラム：昭和電工社製、Shodex GPC UT-806M

溶媒： $\sigma$ -ジクロロベンゼン

酸化防止剤：2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT)

測定温度：145°C

流速：1.0ml/min

標準ポリマー：アタクチックポリスチレン

#### <sup>13</sup>C-NMR 測定

ポリマーのミクロ構造を解析するために<sup>13</sup>C-NMR測定を行った。測定溶媒は1,2,4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d<sub>6</sub> (vol. ratio = 9 : 1) を用い、内部標準としてヘキサメチルジシロキサンを加えた。この混合溶媒に100mg - 200mgのポリマーを溶解させ、140°Cで測定を行った。以下に詳細を記す。

測定装置：バリアン社製 GEM-300 スペクトロメーター

測定周波数：75MHz

測定温度：140°C

溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼン

ロック剤：ベンゼン-d<sub>6</sub>, 99.6%

内部標準剤：ヘキサメチルジシロキサン

#### 融点および融解熱量測定

生成ポリマーの融点および融解熱量は、アルミニウムパンに約10mgのポリマーを封入し、昇温測度10°C/minで測定した。また、基準物質としてスズとイ

ンジウムを用いて2点補正を行った。以下に詳細を記す。

測定装置：セイコー社製 SSC-5200 示差走査熱量装置

基準物質：スズ、インジウム

昇温は以下の条件で行った。

	測定温度 (°C)	昇温測度 (°C/min)	保温保持時間 (min)
Fast step :	20 - 200	10	5
Second step :	200 - -40	10	5
Third step :	-40 - 200	10	5
Fourth step :	200 - 20	20	---

## 2-3. 結果と考察

### 2-3-1. 種々のβ-ジケトン錯体によるオレフィン重合

種々の遷移金属β-ジケトン錯体に MAO を助触媒として加えた触媒系を用いてエチレンおよびプロピレン重合を行った。用いた遷移金属は、Cr(acac)<sub>3</sub>、Mn(acac)<sub>3</sub>、Fe(acac)<sub>3</sub>、Co(acac)<sub>3</sub> および Ni(acac)<sub>2</sub> である。重合溶媒には、トルエンを用いて行った。得られた結果を Table 2-1 に示す。

エチレン重合の場合、クロム触媒が最も高い活性を示すことがわかった。一方、ニッケル触媒では、重合後の未反応モノマーはほとんど認められないにもかかわらず、ポリマーは全く得られなかった。これは、Ni(acac)<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>AlOEt 触媒系<sup>4)</sup>や Ni(acac)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/PR<sub>3</sub><sup>5-7)</sup> 触媒系がエチレンのオリゴメリゼーション触媒として有効であることから本触媒系においてもオリゴメリゼーション反応が優先的に起こったものと思われる。それ以外の触媒から得られたポリマーの分子量は数十万であり、非常に高分子量の PE が生成していることがわかった。

クロム触媒から得られたポリマーの融点を DSC 測定から調べたところ、Fig. 2-3 に示すように複数の融点が観測された。このことから、複数の活性種が形成されていると推察される。同様の結果は、Coutinho らによっても報告されている<sup>8)</sup>。また、CFC 測定からも分子量の短いポリマーと長いポリマーの混合物が生成していることが示唆された。<sup>13</sup>C-NMR 測定より、低分子量の PE 末端はメチル基とビニル基を有していることがわかった (Fig. 2-4)。

同じ触媒系を用いてプロピレン重合を試みたが、いずれの触媒系においてもポリマーは生成しなかった。

### 2-3-2. MgCl<sub>2</sub> 担持型遷移金属β-ジケトン触媒によるオレフィン重合

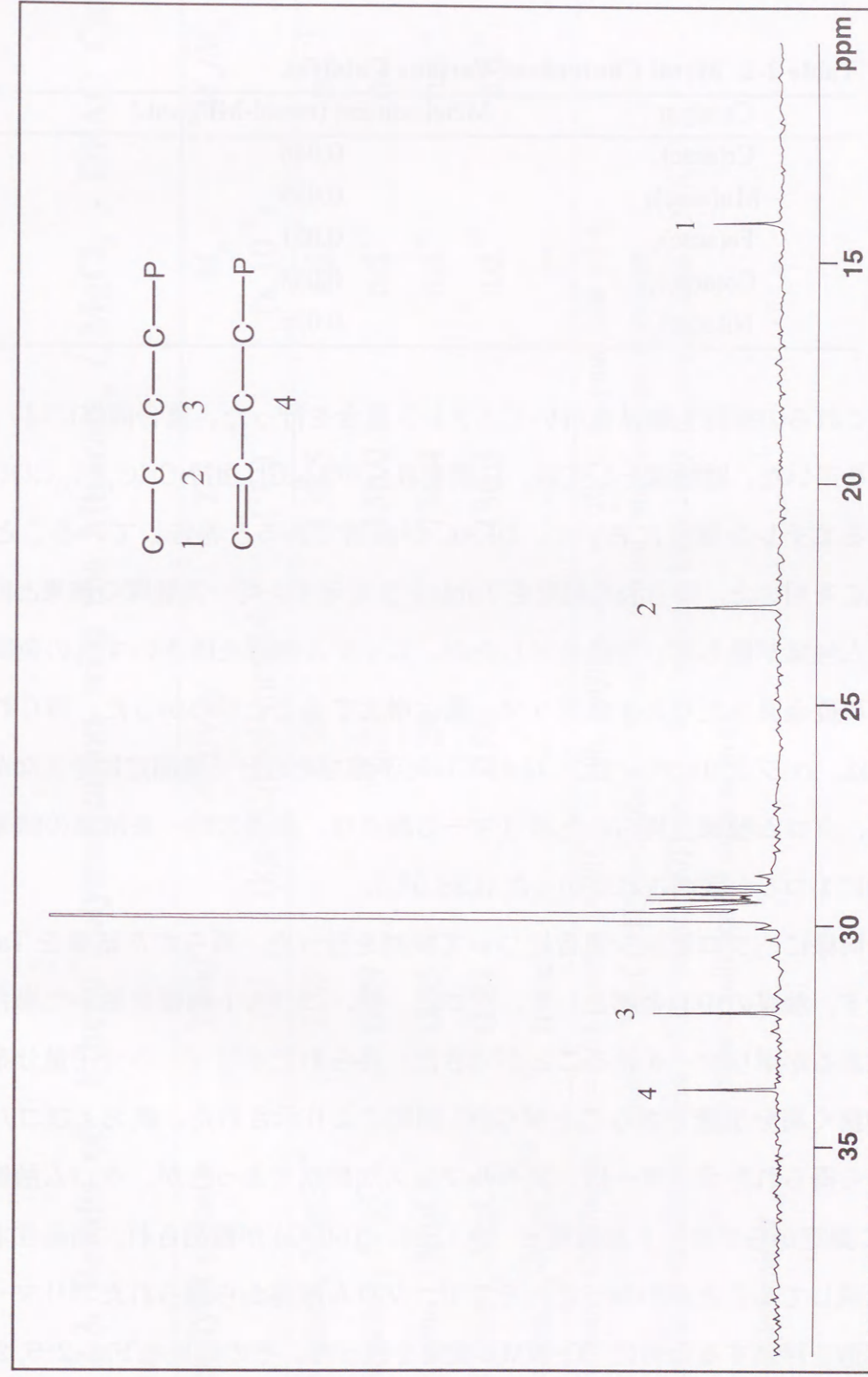
種々の遷移金属β-ジケトン錯体を含浸法を用いて MgCl<sub>2</sub> 上に担持することを試みた。錯体の担持率は、Table 2-2 に示すようにいずれの遷移金属において

Table 2-1. Results of Olefin Polymerization with β-diketonato Complexes<sup>a)</sup>

Catalyst system	Monomer	Yield (g)	Activity (kg-P/mol-metal·h)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>w</sub> (x 10 <sup>-4</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Cr(acac) <sub>3</sub> -MAO	Ethene	1.17	4.79	107.1, 127.2	n.d. <sup>b)</sup>	n.d. <sup>b)</sup>
Mn(acac) <sub>3</sub> -MAO		0.03	0.13	134.9	18.9	2.2
Fe(acac) <sub>3</sub> -MAO		0.03	0.13	135.3	30.5	3.3
Co(acac) <sub>3</sub> -MAO		0.06	0.25	136.0	24.1	2.7
Ni(acac) <sub>2</sub> -MAO		trace	---	---	---	---
Cr(acac) <sub>3</sub> -MAO	Propene	trace	---	---	---	---
Mn(acac) <sub>3</sub> -MAO	"	trace	---	---	---	---
Fe(acac) <sub>3</sub> -MAO	"	trace	---	---	---	---
Co(acac) <sub>3</sub> -MAO	"	trace	---	---	---	---
Ni(acac) <sub>2</sub> -MAO	"	trace	---	---	---	---

a) Polymerization Conditions : metal = 0.01 mmol, [Al]/[metal] = 1000, polymn.temp. = 40 °C, polymn.time = 24 h, monomer = 7dm<sup>3</sup> (STP), toluene = 30 cm<sup>3</sup> in 100 cm<sup>3</sup> stainless autoclave.

b) n.d. = not determined

Figure 2-3. The DSC chart of polyethene with Cr(acac)<sub>3</sub>/MAO.Figure 2-4. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of polyethene with Cr(acac)<sub>3</sub>/MAO.

もほぼ同程度の値が得られた。

Table 2-2. Metal Contents of Various Catalyst.

Catalyst	Metal content (mmol-Mt/g-cat.)
Cr(acac) <sub>3</sub>	0.046
Mn(acac) <sub>3</sub>	0.039
Fe(acac) <sub>3</sub>	0.051
Co(acac) <sub>3</sub>	0.038
Ni(acac) <sub>2</sub>	0.036

これらの担持型触媒を用いてエチレン重合を行った。重合溶媒には、*n*-ヘプタンを用いた。助触媒としては、以前曾我らが MgCl<sub>2</sub> 担持 Cr(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>3</sub> 触媒によるエチレン重合において、DEAC が有効であると報告していることから、DEAC を用いた。得られた結果を Table 2-3 に示す。均一系触媒の結果と同様に、クロム触媒が最も高い活性を示したが、ニッケル触媒を除きいずれの金属においても単位金属当たりの生成ポリマー量は増大することがわかった。得られたポリマーは、*o*-ジクロロベンゼン (145°C) に不溶なため分子量測定は行えなかった。一方、クロム触媒で得られたポリマーの融点は、前述の均一系触媒の結果とは対照的に 1 つしか観測されなかった (138.5°C)。

同様に、プロピレン重合について検討を行った。得られた結果を Table 2-4 に示す。触媒の中心金属として、クロム、鉄、コバルト触媒を用いた場合に少量ではあるがポリマーを得ることができた。得られたポリマーの分子量分布は、比較的狭く高分子量であることが GPC 測定により示された。鉄およびコバルト触媒から得られたポリマーは、アモルファスな形状であったが、クロム触媒では、DSC 測定からブロードな融解ピーク (117 - 150 °C) が観測され、結晶性ポリマーが生成していることがわかった。そこで、クロム触媒から得られたポリマーのミクロ構造を評価するために <sup>13</sup>C-NMR 測定を行った。その結果を Fig. 2-5, 2-6 に示す。これより、得られたポリマーのプロピレン連鎖は、アイソリッチな構造を有

Table 2-3. Results of Ethene Polymerization with the Mt(acac)<sub>n</sub> / MgCl<sub>2</sub> - DEAC Catalyst Systems<sup>a)</sup>

Catalyst system	Yield (g)	Activity (kg-PE/mol-metal·h)	T <sub>m</sub> (°C)	$\bar{M}_n$ (x 10 <sup>-4</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Cr(acac) <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	1.58	6.58	138.5	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>
Mn(acac) <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	0.29	1.21	136.0	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>
Fe(acac) <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	0.55	2.29	136.4	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>
Co(acac) <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	0.21	0.88	136.3	n.d. <sup>c)</sup>	n.d. <sup>c)</sup>
Ni(acac) <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	trace	---	---	---	---

a) Polymerization Conditions : Cr = 0.01 mmol, [Al]/[Cr] = 400, polymn. temp. = -20 °C, polymn. time = 1 h, ethene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup> in 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

b) Polymerization Conditions : metal = 0.01 mmol, [Al]/[metal] = 400, polymn. temp. = 40 °C, polymn. time = 24 h, the other conditions are same as in a).

c) n.d. : not determined

**Table 2-4. Results of Propene Polymerization with the Mt(acac)<sub>n</sub>/MgCl<sub>2</sub> - DEAC Catalyst Systems<sup>a)</sup>**

Catalyst system	Yield (g)	Activity (kg-PP/mol-metal·h)	T <sub>m</sub> (°C)	$\bar{M}_n$ (x 10 <sup>-4</sup> )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Cr(acac) <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub>	0.22	0.92	117.0 - 150.1	4.3	3.3
Mn(acac) <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub>	trace	---	---	---	---
Fe(acac) <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub>	0.07	0.29	n.d. <sup>b)</sup>	6.4	3.2
Co(acac) <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub>	0.15	0.63	n.d. <sup>b)</sup>	6.7	3.0
Ni(acac) <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub>	trace	---	---	---	---

a) Polymerization Conditions : metal = 0.01 mmol, [Al]/[metal] = 400, polymn. temp. = 40 °C, polymn. time = 24 h, propene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup> in 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

b) n.d. : not detected

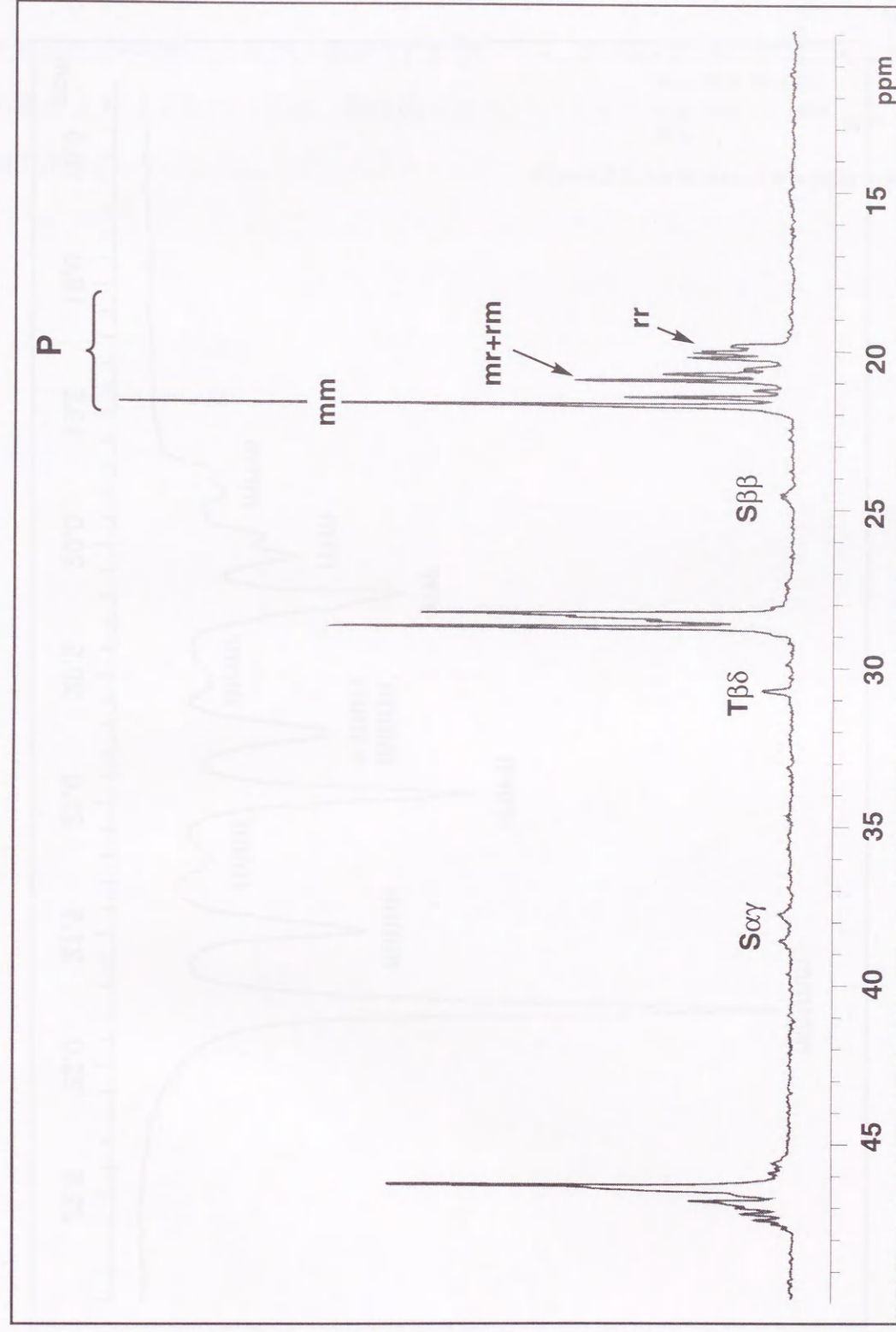


Figure 2-5. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of polypropene.



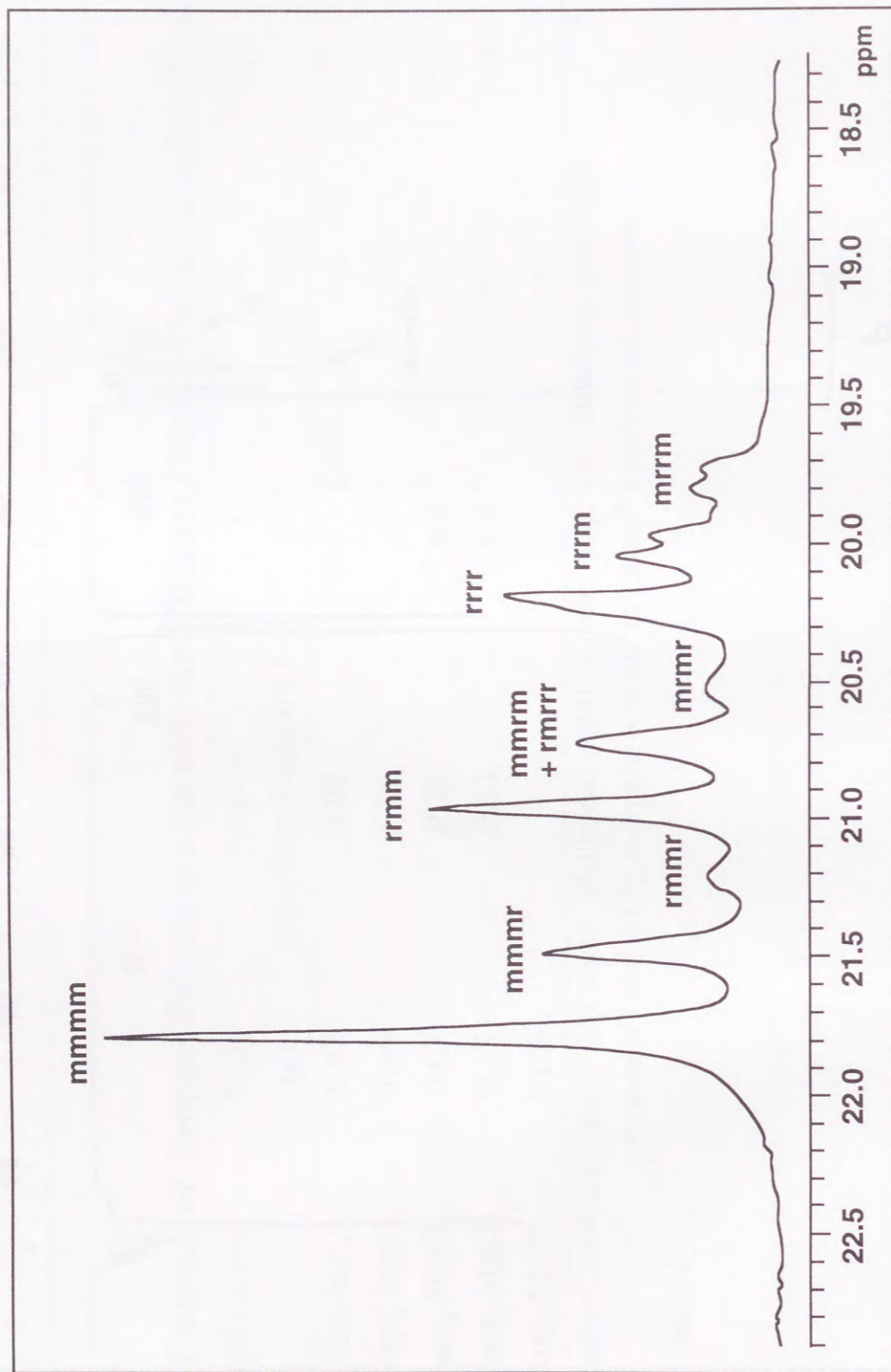


Figure 2-6. Expanded of polypropene methyl region of figure 2-5.

していることがわかった。また、Fig. 2-7 に示すような立体規則性の乱れが観測されたが、この重合メカニズムについては、現在のところ不明である。

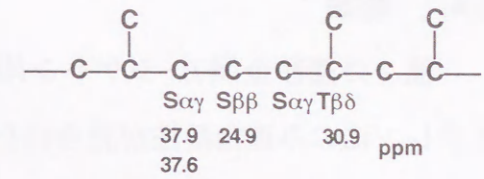


Figure 2-7. Structure of irregular bonding.

#### 2-4. 結論

種々の遷移金属 $\beta$ -ジケトン錯体に MAO を組み合わせた均一系触媒では、エチレンにのみ重合活性が見られた。また、これらの錯体を  $MgCl_2$  上に担持することによりエチレン重合では活性の向上が見られ、プロピレン重合でもポリマーを得ることができた。特に、クロム触媒では、融点を持つアイソタクチックリッチな PP が生成されることを見出した。

#### 第 2 章 参考文献

- 1) X.Zeng, K.Zetterberg, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2677 (1998)
- 2) L.K.Johnson, C.M.Killian, M.Brookharet, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6414 (1996)
- 3) K.Soga, E.Kaji, T.Uozumi, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **35**, 823 (1997)
- 4) J.R.Jone, T.J.Symes, *J.Chem.Soc. (c)*, 1124 (1971)
- 5) J.Ewers, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 584 (1966)
- 6) N.Uchino, K.Tanaka, M.Sakai, Y.Sakakibara, *Nippon Kagaku Kaishi*, 400 (1978)
- 7) J.Ewers, *Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst. Chem.*, **21**, 763 (1968)
- 8) F.M.B.Coutinho, R.K.Iwamoto, L.C.de Santa Maria, *Polym. Bull.*, **40**, 695 (1998)

1. The first part of the book discusses the history of the...  
2. The second part of the book discusses the history of the...  
3. The third part of the book discusses the history of the...  
4. The fourth part of the book discusses the history of the...  
5. The fifth part of the book discusses the history of the...  
6. The sixth part of the book discusses the history of the...  
7. The seventh part of the book discusses the history of the...  
8. The eighth part of the book discusses the history of the...  
9. The ninth part of the book discusses the history of the...  
10. The tenth part of the book discusses the history of the...

The first part of the book discusses the history of the...  
The second part of the book discusses the history of the...  
The third part of the book discusses the history of the...  
The fourth part of the book discusses the history of the...  
The fifth part of the book discusses the history of the...  
The sixth part of the book discusses the history of the...  
The seventh part of the book discusses the history of the...  
The eighth part of the book discusses the history of the...  
The ninth part of the book discusses the history of the...  
The tenth part of the book discusses the history of the...

## 第3章

### 塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒 によるプロピレン重合

#### 3-1. 緒言

前章で示したように、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$  錯体は  $\text{MgCl}_2$  上に担持されることにより、プロピレン重合においてアイソリッチな PP を与えることを見出した。

そこで、本章ではこの担持型触媒の立体特異性について詳細に検討するとともに、高立体特異性触媒の開発についても試みた。

## 3-2. 実験

### 3-2-1. 試薬

#### 試薬

#### 電子供与性化合物

- ・エチルベンゾエート (EB) : 1級、関東化学市販品を水素化カルシウム存在下で1日乾燥させ、窒素雰囲気下で蒸留して使用した。
- ・ジ-*n*-ブチルフタレート (DNBP) : 1級、関東化学市販品を水素化カルシウム存在下で1日乾燥させ、窒素雰囲気下で蒸留して使用した。
- ・ジイソプロピルジメトキシシラン (DIPDMS) : 信越化学市販品を水素化カルシウム存在下で1日乾燥させ、窒素雰囲気下で蒸留して使用した。

これらの試薬は、窒素雰囲気下シュレンク中で保存した。

#### 連鎖移動剤

- ・ジエチルジンク ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) : 東ソー・アクゾ (株) 提供品をそのまま使用した。

これ以外の化学薬品は、第2章に記述した方法で精製した。

### 3-2-2. 触媒調製

#### $\text{MgCl}_2$ 担持型 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 触媒の調製

本章で用いた  $\text{MgCl}_2$  担持型  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  触媒は、第2章に記述した方法で調製した。

クロム担持率の異なる触媒は  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  の仕込み量を変化させ、4種類の触媒を調製した。

#### クロム担持率測定 (ICP 測定)

触媒中のクロム担持率は、第2章に記述した方法と同様にセイコー社製 SPS7700 ICP 発光分光分析装置 (ICP) を用いて求めた。

### 3-2-3. 重合方法

#### プロピレン重合

100 $\text{cm}^3$  のステンレス製オートクレーブにマグネチック・スターラーチップを入れ、窒素置換した後、窒素雰囲気下で *n*-ヘプタン、触媒、電子供与性化合物の順に導入した。次に、助触媒を導入し液体窒素で凍結した。その後、窒素を減圧除去し湿式ガスフローメーターを用いてモノマーを所定量導入した。導入後直ちに重合温度まで加熱し、重合を開始した。重合は所定時間行った後、酸性メタノールを加えて停止した。沈殿したポリマーはろ別し、残留した塩酸をメタノールで十分洗浄した後 60 $^\circ\text{C}$  で6時間減圧乾燥した。

#### 低分子量ポリプロピレンの合成

100 $\text{cm}^3$  のステンレス製オートクレーブを用いて上記に記した順に触媒成分を導入した。液体窒素で凍結後、窒素気流下にてジエチルジンク ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) を添加した。その後、窒素を減圧除去し湿式ガスフローメーターを用いてプロピレンを所定量導入した。以下の重合操作およびポリマーの精製は、同様の方法で行った。

### 3-2-4. 生成ポリマーの解析

#### 分子量測定

ポリマーの分子量および分子量分布は、センシュー科学社製、SSC-7100 ゲルろ過分析装置を用い、第2章に記述した方法で行った。

#### 融点および融解熱量測定

生成ポリマーの融点および融解熱量は、セイコー社製 SSC-5200 示差走査熱

量装置を用いて、第2章に記述した方法で行った。

#### $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

生成ポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は、バリアン社製 GEM-300 スペクトロメーターを用いて、第2章に記述した方法で行った。

#### アイソタクチックインデックス (I.I.)

得られた PP を約 1g 程度秤量し、円筒ろ紙に入れ、*n*-ペンタンを溶媒としてソックスレー抽出を 12 時間行った。抽出後、*n*-ヘプタン不溶ポリマー(アイソタクチック部)の重量分率を PP の I.I. とした。

### 3-3. 結果と考察

#### 3-3-1 $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MgCl}_2$ -DEAC 触媒によるプロピレン重合

##### a) プロピレン重合活性に及ぼす助触媒の影響

$\text{MgCl}_2$  担持型  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  触媒に種々のアルキルアルミニウムを助触媒に用いてプロピレン重合を行った。触媒は、クロム担持率が  $0.044\text{mmol-Cr/g-cat.}$  のものを用いた。得られた結果を Table 3-1 に示す。用いた助触媒は、トリイソブチルアルミニウム (TIBA)、トリエチルアルミニウム (TEA)、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC)、エチルアルミニウムジクロライド (EADC)、メチルアルミノキサン (MAO) を用いた。比較として均一系  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  錯体や DEAC と  $\text{MgCl}_2$  から成る触媒系を用いたプロピレン重合の結果も記した。重合活性は、用いるアルキルアルミニウムの種類に依存し、次の順で重合活性が低下することがわかった。

Activity : MAO > DEAC > TIBA, TEA > EADC

以前に曾我らは、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})/\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$  触媒系の ESR 測定の結果から、活性種の  $\text{Cr}^{2+}$  から  $\text{Cr}^{1+}$  への過還元が DEAC に比べて TEA の方が起こり易いことを報告している<sup>1)</sup>。したがって、本触媒系で得られた重合活性の序列は、同様の理由によるものであると考えられる。得られたポリマーの分子量および分子量分布については、DEAC を用いた場合に比較的分子量分布の狭い高分子量のポリマーが生成することがわかった。それらの結果から、以後  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MgCl}_2$ -DEAC 触媒についてさらに詳細に検討した。

担持型触媒において、助触媒を加えることにより錯体が固体表面から遊離し、溶液部で重合が進行することが時々見られる<sup>2,3)</sup>。本触媒系においても活性種が  $\text{MgCl}_2$  上に固定されているかについて Scheme 3-1 に示す方法により確認を行った。その結果、*n*-ヘプタン可溶部からは、全くポリマーの生成が認められなかったことから、担体上で重合が進行していることが明らかになった。

Table 3-1. Results of Propene Polymerization with Cr(acac)<sub>3</sub> / MgCl<sub>2</sub> Catalyst Combined with Various Alkylaluminums as a Cocatalyst

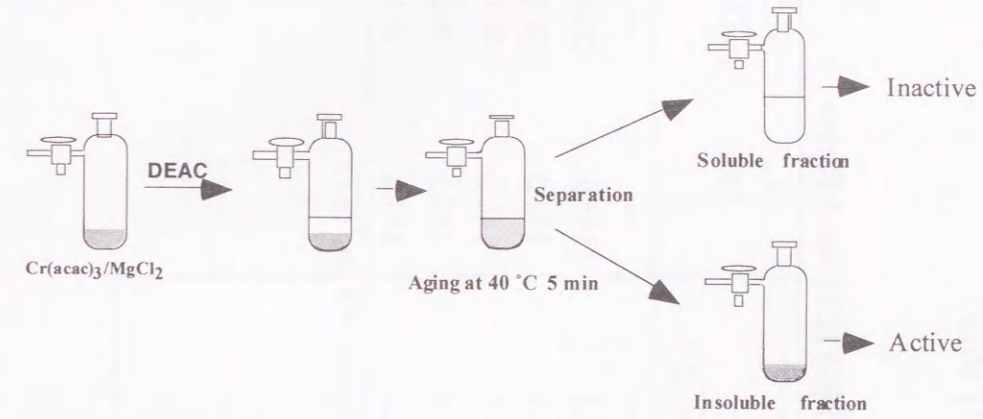
Run No.	Catalyst	Alkylaluminum	Activity (kg-PP/mol-Cr·h)	M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-4</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> (°C)
1	Cr(acac) <sub>3</sub> /MgCl <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	TIBA	0.18	0.6	31.6	156.8
2	"	TEA	0.18	0.5	15.9	152.0
3	"	DEAC	0.79	7.0	4.0	145.3
4	"	EADC	trace	---	---	---
5	"	MAO	1.65	0.9	20.8	158.6
6	Cr(acac) <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	DEAC	trace	---	---	---
7	"	MAO	trace	---	---	---
8	MgCl <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	DEAC	trace	---	---	---

a) Polymerization conditions: Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.02 mmol, [Al]/[Cr] = 400, *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup>, propene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), polymn. temp. = 40 °C, polymn. time = 24 h, in a 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

b) Polymerization conditions: Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.01 mmol, [Al]/[Cr] = 1000, the other conditions are same as in a).

c) Polymerization conditions: DEAC = 8.0 mmol, toluene = 30 cm<sup>3</sup>, propene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), polymn. temp. = 60 °C, polymn. time = 24 h, in a 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

Scheme 3-1



b) 重合活性および Isotactic Index (I.I.) に対する [Al]/[Cr] モル比の影響

アルキルアルミニウム濃度の影響について検討を行った。その結果を Table 3-2 に示す。重合活性は、クロムに対して 200 等量の DEAC を加えたときに最大活性が得られ、さらに加えるとやや低下する傾向が見られた。分子量については、通常の Ziegler-Natta 触媒では、加えるアルキルアルミニウム濃度が増加するにしたがって、アルキルアルミニウムへの連鎖移動反応が起き易くなるため分子量は著しく低下する。しかし、本触媒系ではあまり分子量の低下は見られず、アルミニウムへの連鎖移動反応が起こりにくいことが示唆された。連鎖移動反応については、生成ポリマーの分子量が高いためポリマーの末端構造が調べられず不明である。

また、Ziegler-Natta 触媒において触媒の立体特異性を評価するために、生成ポリマーからアタクチックポリマーを沸騰 *n*-ヘプタン抽出により分別し、その不溶部（アイソタクチックポリマー）の重量%を求め、その値を指標 (I.I.; Isotactic Index) に用いている。得られたポリマーを同様の方法で分別し、DEAC の濃度に対する I.I. の変化を求めたところ Fig. 3-1 に示す結果が得られた。その図より、DEAC の濃度は、触媒の立体特異性にほとんど影響を与えないことがわかった。

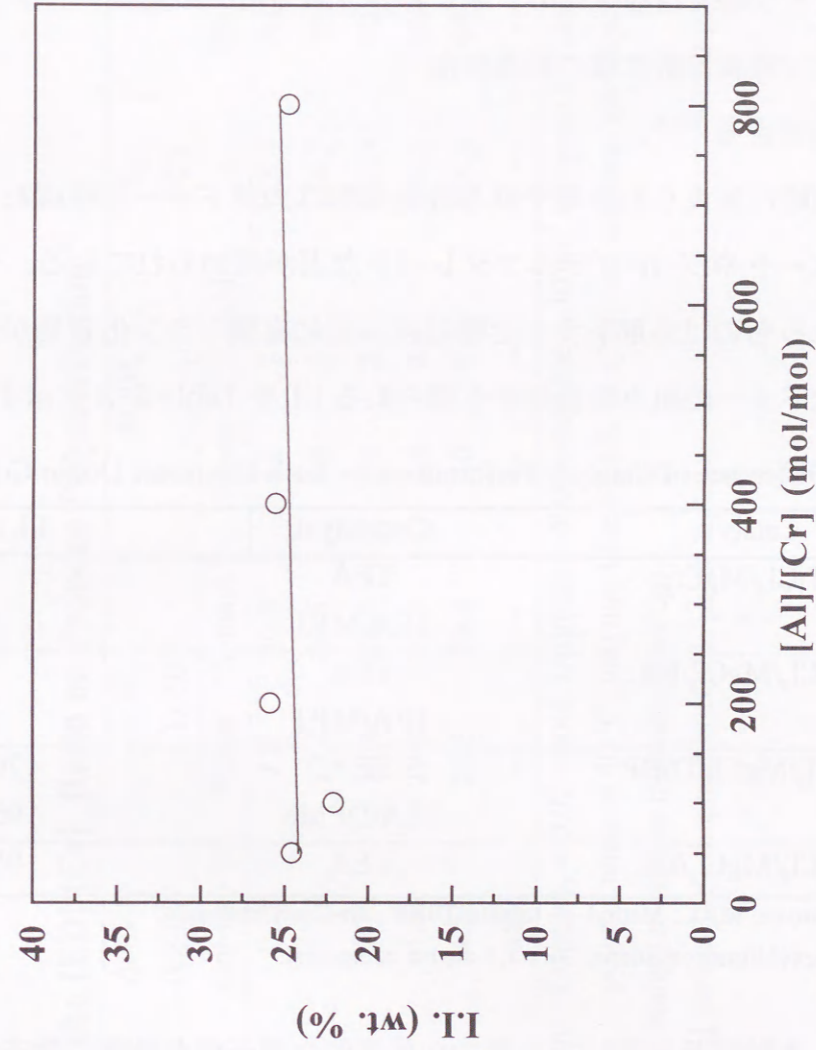
**Table 3-2. Influence of Propene Polymerization Activity by Difference of [Al]/[Cr] mol Ratio**

Run No.	[Al]/[Cr] (mol/mol)	Activity (kg-PP/mol-Cr·h)	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^{-4}$ )		$M_w/M_n$		$T_m$ (°C)	I.I. <sup>b)</sup> (wt.%)
			Whole	C7-insol. <sup>c)</sup>	Whole	C7-insol. <sup>c)</sup>		
11	10	trace	---	---	---	---	---	---
12	50	0.49	6.6	17.2	4.0	3.3	145.5	24.6
13	100	0.62	6.5	16.8	3.9	3.1	144.0	22.1
14	200	0.80	7.1	18.2	4.5	3.7	144.0	28.9
15	400	0.79	7.0	20.0	4.0	2.4	145.3	26.6
16	800	0.45	6.5	16.7	4.3	2.7	143.2	24.9

a) Polymerization conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.02 mmol, [Al]/[Cr] = 400, *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup>, propene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), polymn. time = 24 h, in a 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

b) Isotactic index (wt.% of boiling *n*-heptane insoluble fraction).

c)  $\bar{M}_n$ ,  $M_w/M_n$  and [mmmm] for boiling *n*-heptane insoluble part.



**Figure 3-1. Change of I.I. for the [Al]/[Cr] mol ratio.**



### 3-3-2. Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub>-DEAC/EB 触媒によるプロピレン重合

通常の Ziegler-Natta 触媒では、立体特異性を向上させるために種々の電子供与性化合物が触媒調製時および重合時に添加されている<sup>4-12)</sup>。この電子供与性化合物の役割は、

- 1) 非アイソ特異性活性種の形成阻害ならびに選択的被毒
- 2) 非アイソ特異性活性種のアイソ特異性活性種への変換
- 3) アイソ特異性活性種の高活性化

の3つに要約できる<sup>13,14)</sup>。

触媒調製時に加えられる電子供与性化合物は内部ドナーと呼ばれ、一般にエチルベンゾエートやジ-*n*-ブチルフタレートなどが用いられている。一方、重合時に添加されるものは外部ドナーと呼ばれ、主に有機シラン化合物が使われている。代表的なドナーの組み合わせから得られる I.I. を Table 3-3 に示す。

Table 3-3. Difference of Catalyst Performance by Each Electronic Donor Compound.

Catalyst	Cocatalyst	I.I. (wt.%)
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	TEA	50
"	TEA/MPT	90
-----		
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /EB	TEA	60
"	TEA/MPT	95
-----		
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /DIBP	TEA	70 - 80
"	TEA/DPMS	95 - 99
-----		
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /DE	TEA	95 - 99

EB : Ethylbenzoate, MPT : Methyl -*p*-toluate, DIBP : Di-*i*-butylphthalate,

DPMS : Diphenyldimethoxysilane, DE : 1,3-diether compound.

そこで、本触媒系においても幾つか代表的な電子供与性化合物を添加し、立体特異性への影響について検討を行った。電子供与性化合物としてエチルベンゾエート (EB)、ジ-*n*-ブチルフタレート (DNBP) およびジイソプロピルジメトキシシラン (DIPDMS) をそれぞれ用いた。得られた結果を Table 3-4, 3-5 および Fig. 3-2 に示す。DNBP を加えた場合、立体特異性の向上は見られたが、添加量

Table 3-4. Effect of the [ED]/[Cr] Ratio on Propene Polymerization<sup>a)</sup>

Run No.	Electron Donor (mol/mol)	[ED]/[Cr]	Activity (kg-PP/mol-Cr·h)	M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-4</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		T <sub>m</sub> (°C)	[mmmm] (%)	I.I. <sup>b)</sup> (wt.%)	
					Whole	C7-insol. <sup>c)</sup>				
17	EB	0	0.78	7.0	20.0	4.0	2.4	145.3	60.6	26.6
18	"	5	1.13	13.4	20.5	3.3	2.8	154.7	73.0	43.5
19	"	50	4.78	18.4	28.9	3.1	2.5	163.9	92.3	94.8
20	"	100	4.44	29.6	39.3	2.4	2.4	163.5	96.0	98.8
21	"	200	4.50	24.6	39.4	3.0	1.6	165.3	95.5	98.0
22	"	500	trace	---	---	---	---	---	---	---

a) Polymerization conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.02 mmol, [Al]/[Cr] = 400, *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup>, propene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), polymn. temp. = 40 °C, polymn. time = 24 h, in a 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

b) Isotactic index (wt.% of boiling *n*-heptane insoluble fraction).

c) M<sub>n</sub>, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> and [mmmm] for boiling *n*-heptane insoluble part.

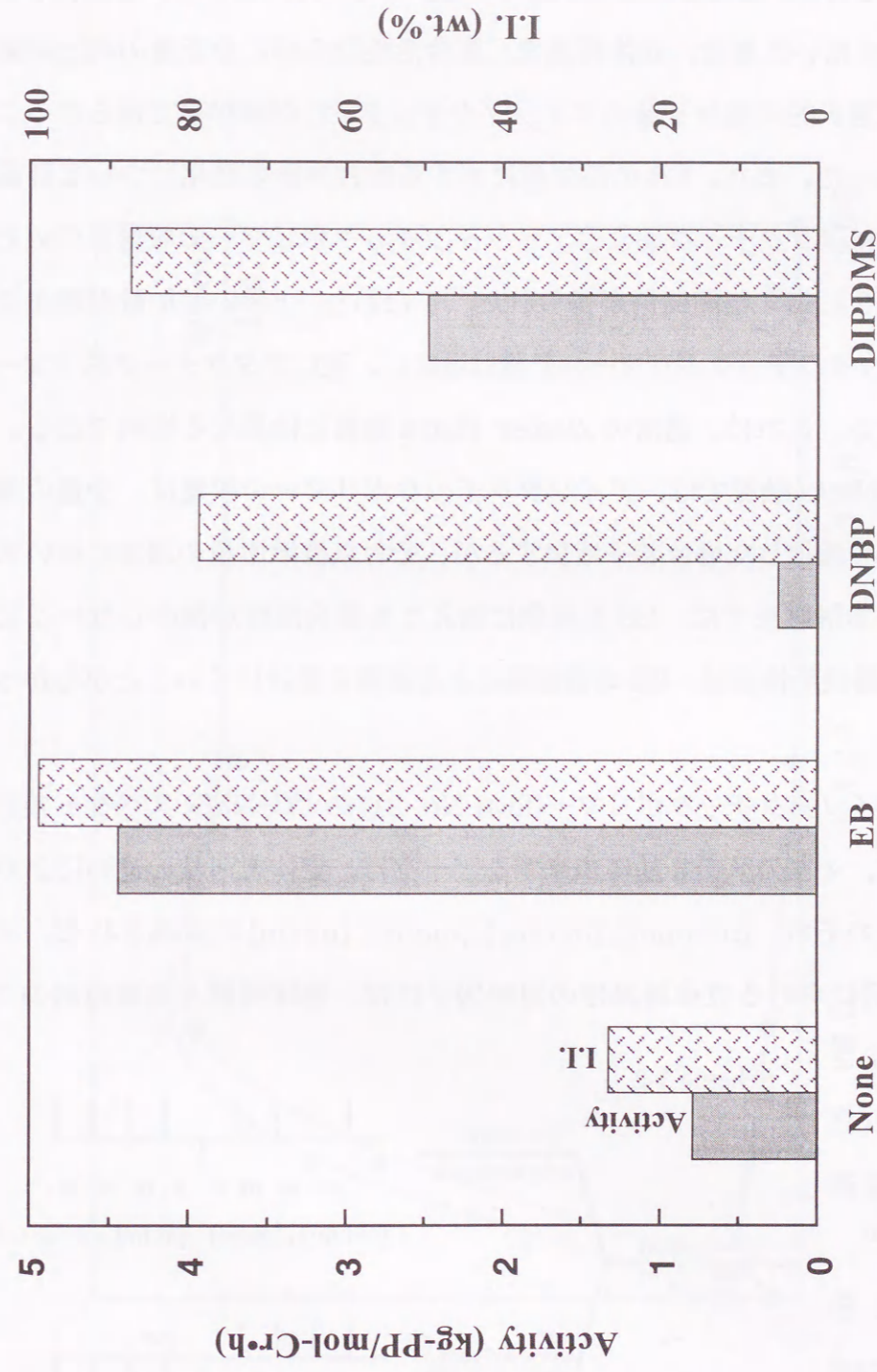
**Table 3-5. Effect of the [ED]/[Cr] Ratio on Propene Polymerization<sup>a)</sup>**

Run No.	Electron Donor	[ED]/[Cr] (mol/mol)	Activity (kg-PP/mol-Cr·h)	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$T_m$ (°C)	[mmmm] (%)	I.I. <sup>b)</sup> (wt.%)
17	EB	0	0.78	7.0	4.0	145.3	60.6	26.6
23	DNBP	5	0.73	8.4	4.5	160.0	---	81.2
24	"	50	0.31	3.0	8.3	163.0	---	80.1
25	"	100	0.25	4.0	4.5	161.9	---	78.7
26	DIPDMS	5	1.13	7.5	4.6	154.7	---	56.5
27	"	50	2.19	11.5	3.8	160.7	---	80.1
28	"	100	2.48	16.5	3.4	162.1	91.3 <sup>c)</sup>	87.3
29	"	200	2.50	17.0	3.3	162.0	---	88.0

a) Polymerization conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.02 mmol, [Al]/[Cr] = 400, *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup>, propene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), polymn. time = 24 h, in a 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

b) Isotactic index (wt. % of boiling *n*-heptane insoluble fraction).

c) [mmmm] for boiling *n*-heptane insoluble part.



**Figure 3-2. The polymerization activity and isotactic index (I.I.) of the Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub> DEAC catalyst system in the presence of different external donor.**

EB: ethylbenzoate, DNBP: di-*n*-butylphthalate, DIPDMS: di-*i*-propyldimethoxysilane

の増加に伴ない重合活性の低下が見られた。一方、DIPDMS では、添加量が増えるにつれて立体特異性、重合活性ならびに分子量がそれぞれ向上することがわかった。さらに EB を用いた場合、立体特異性、重合活性ならびに分子量の向上が顕著に現れ、ほぼ選択的に高分子量のアイソタクチック PP が高収率で得られることが明らかになった。また、EB の添加量に対する重合挙動の変化について詳細に検討するためにアタクチックおよびアイソタクチックポリマーの収量を求めたところ、Fig. 3-3 に示す相関関係が得られた。すなわち、EB の添加量が増えるにしたがいアイソタクチックポリマーの収量は増加し、逆にアタクチックポリマーの収量が激減する。これは、通常の Ziegler-Natta 触媒とは異なる傾向である。一般に Ziegler-Natta 触媒では、アイソタクチックポリマーの収量は、少量の電子供与性化合物を添加した場合若干増加するが、それ以後添加量の増加に伴い大きく減少する。本触媒系では、EB を過剰に加えても重合活性が減少しないことより、アイソ特異性活性点は、EB の官能基による被毒を受けにくいことがわかった。

得られたアイソタクチックポリマー(Run No. 21) の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを Fig. 3-4 に示す。4 本のメチル基に由来するピークは、立体規則性の違いにより低磁場側からそれぞれ、[mmmm], [mmmr], [mmrr], [mrrm] に帰属される。 $\alpha$ -オレフィン重合における立体特異性の規制因子には、触媒規制と末端規制の 2 つがあり、生成されるポリマーの立体欠陥に大きな違いができる<sup>15-18)</sup>。

Scheme 3-2 に示すように  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定から観測されるペンタッド分率

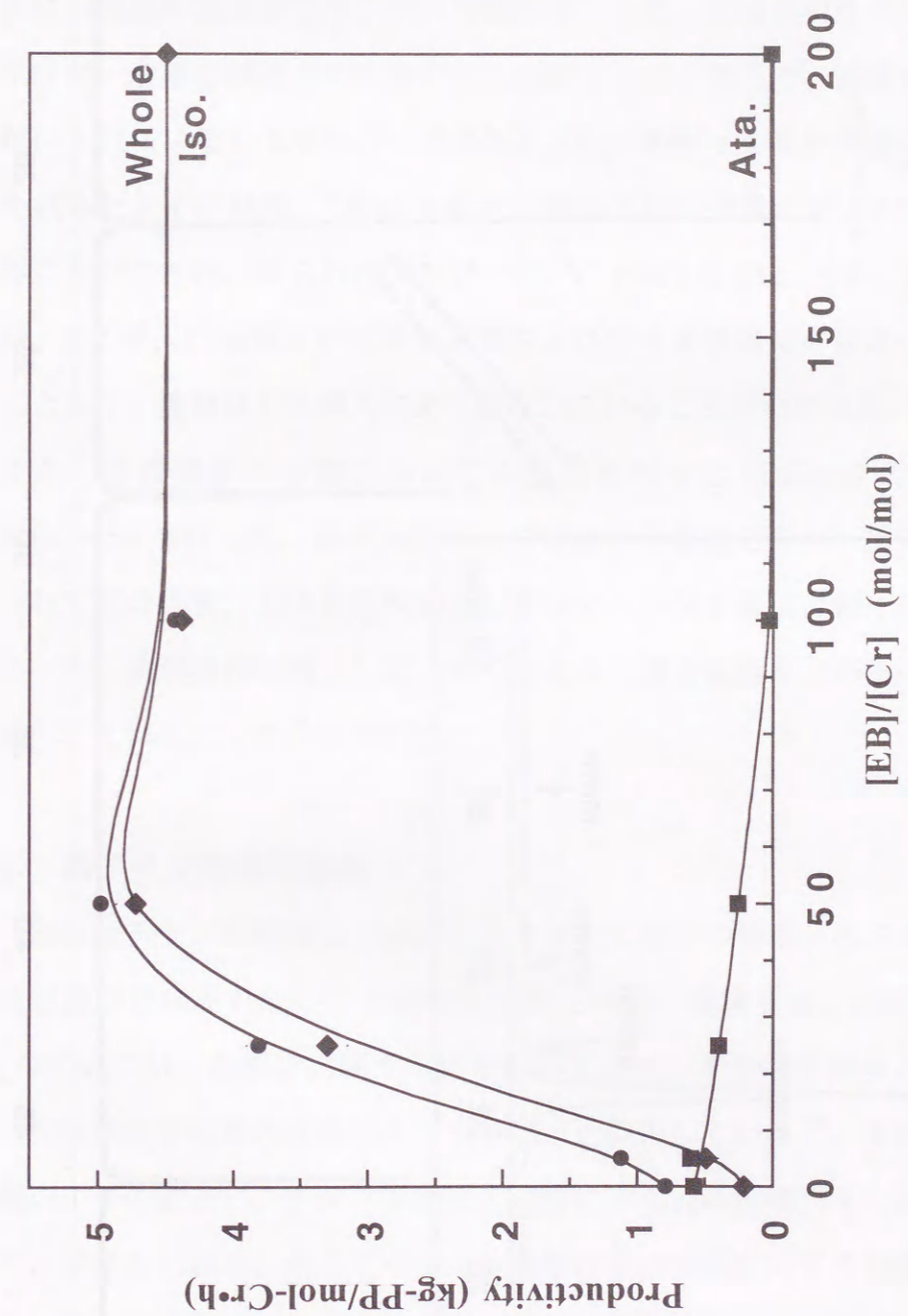
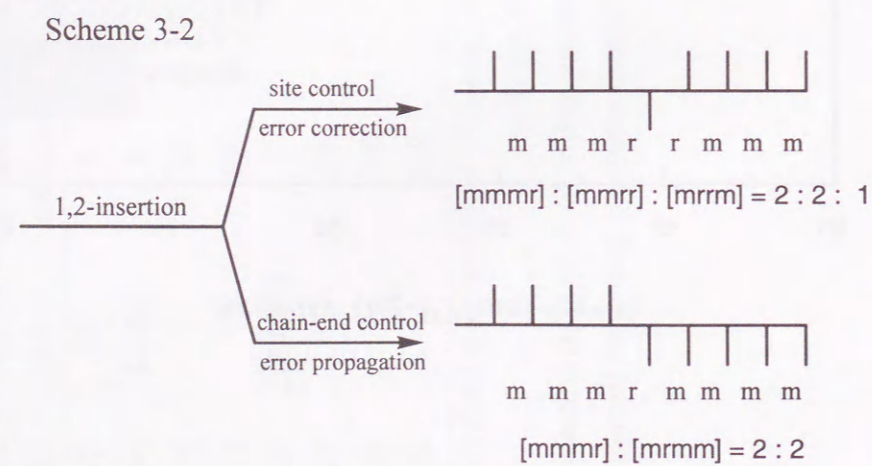


Figure 3-3. Effect of the [EB]/[Cr] ratio on the productivity of the whole (●), isotactic(◆) and atactic (■) polymers.

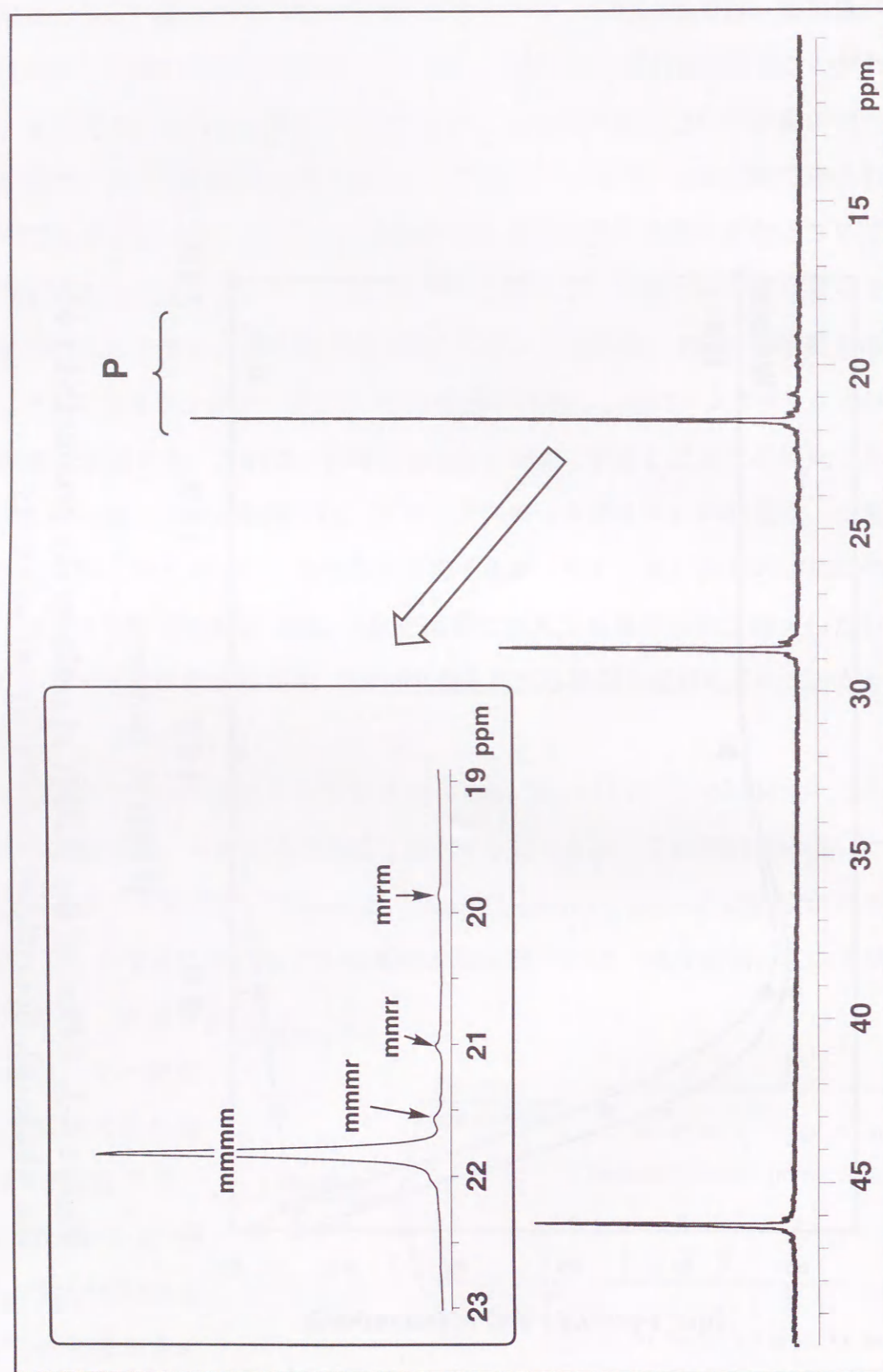


Figure 3-4.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of isotactic polypropene.

が  $[\text{mmmr}] : [\text{mmrr}] : [\text{mrrm}] = 2 : 2 : 1$  である場合、触媒規制であり、 $[\text{mmmr}] : [\text{mrrm}] = 2 : 2$  である場合、末端規制である。観測されるポリマーの立体欠陥は、 $[\text{mmmr}] : [\text{mmrr}] : [\text{mrrm}] = 2 : 2 : 1$  であることから、本触媒系における立体特異性の規制因子は、触媒規制であることがわかった。

次に、触媒の位置選択性について検討を行った。位置選択性を調べるためには、ポリマー末端の構造を明らかにする必要がある。そこで、連鎖移動剤としてよく用いられているジエチルジンク ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) を使って低分子量のポリマーの合成を試みた。その結果、Table 3-6 に示すように分子量が約 2400 のポリマーを得ることができた。得られたポリマーの  $^{13}\text{C}$ -NMR を Fig. 3-5 に示す。その結果より、1,2 挿入に帰属される開始末端および停止末端構造の炭素のみが観測されることから、重合は 1,2 挿入により進行していることがわかった。

また、重合温度の影響についても検討を行った (Table 3-7)。重合は、 $[\text{EB}]/[\text{Cr}] = 50$  で行った。重合温度としては  $0^\circ\text{C}$  が最適であり、重合温度が上がるにつれて重合活性、立体特異性およびポリマーの分子量は大幅に低下することがわかった。重合活性が低下していることより、重合温度を上げるにつれて過還元が進行していることが示唆された。

### 3-3-3. 高アイソ特異性触媒

一般的なチタン系触媒は、 $\text{MgCl}_2$  上でチタン原子の凝集が起こるために効果的に活性種が形成されないことが考えられている。曾我らは、以前  $\text{MgCl}_2$  担持  $\text{TiCl}_4\text{-(RCp)}_2\text{TiMe}_2$  触媒系に関する研究の中でチタン担持率を減少させることによりチタン当たりの重合活性が向上することを報告している<sup>19)</sup>。本触媒の重合活性が低い 1 つの要因に、チタン系触媒と同様にクロム活性種同士の凝集が起きていることが考えられる。そこでクロム担持率の重合挙動に対する影響について検討を行った。触媒には、クロム担持率が異なる 4 種類の触媒 (0.046, 0.016, 0.006, 0.004 mmol-Cr/g-cat.) を用いた。重合は、EB を加えた系および加えな

**Table 3-6. Synthesis of a Low Molecular Weight Polypropene by  $Zn(C_2H_5)_2$** <sup>a)</sup>

Run No.	[EB]/[Cr] (mol/mol)	$Zn(C_2H_5)_2$ (mmol)	Activity (kg-PP/mol-Cr·h)	$M_n$ ( $\times 10^{-4}$ )	$M_w/M_n$	$T_m$ ( $^{\circ}C$ )	[mmmm] (%)	I.I. <sup>b)</sup> (wt.%)
21	200	0	4.50	24.6	3.0	165.3	95.5	98.0
30 <sup>c)</sup>	200	8.0	9.83	0.26	4.2	160.3	---	42.3

a) Polymerization conditions:  $Cr(acac)_3 = 0.02$  mmol,  $[Al]/[Cr] = 400$ , *n*-heptane =  $30\text{ cm}^3$ , propene =  $7\text{ dm}^3$  (STP), polymn. time = 24 h, in a  $100\text{ cm}^3$  stainless steel autoclave.

b) Isotactic index (wt.% of boiling *n*-heptane insoluble fraction).

c) Polymerization conditions:  $Zn(C_2H_5)_2 = 8.0$  mmol, the other conditions are same as in a).

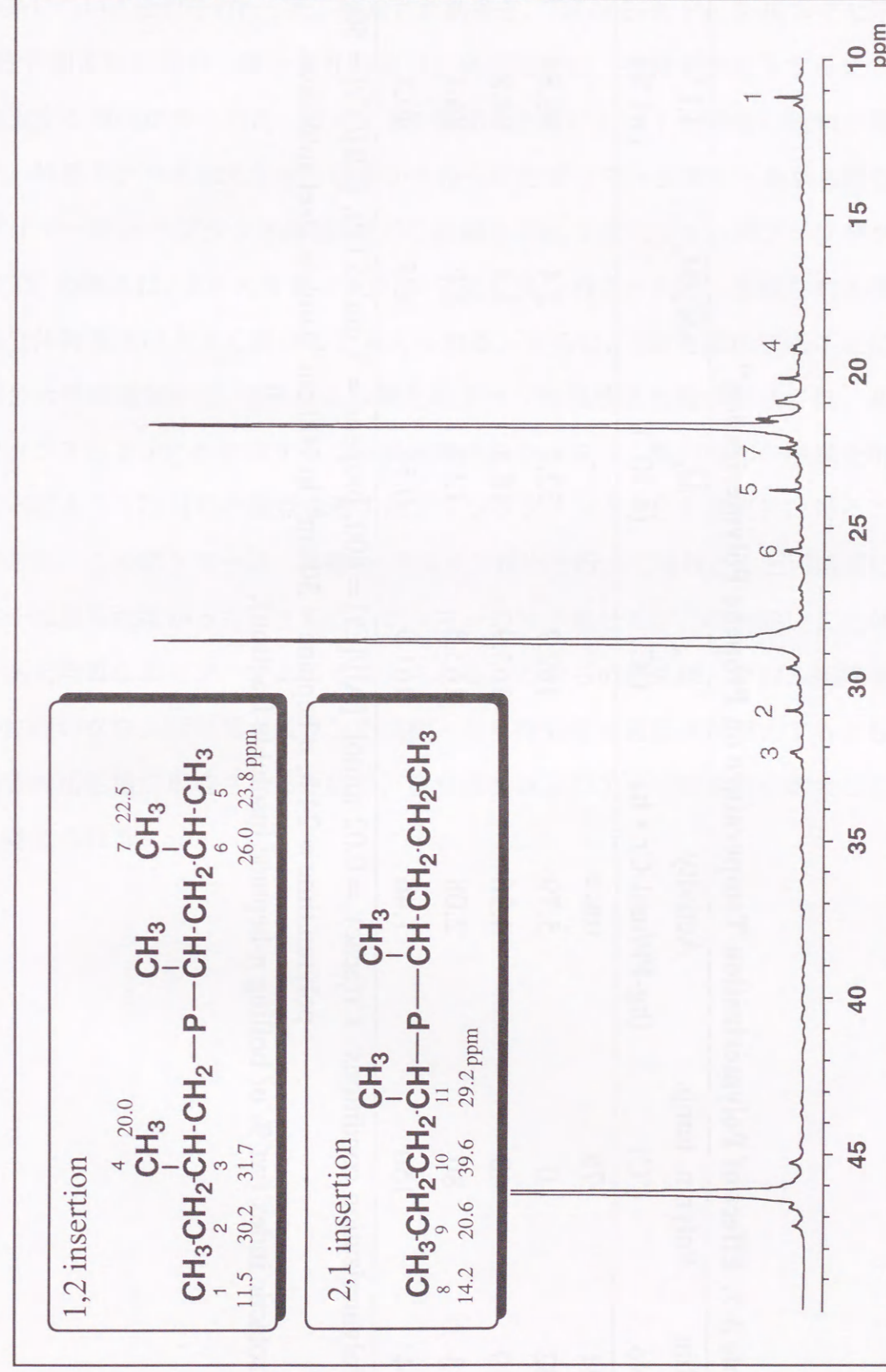


Figure 3-5.  $^{13}C$ -NMR spectrum of polypropene.

Table 3-7. Effect of Polymerization Temperature on Propene Polymerization<sup>a)</sup>

Run No.	Polymn. temp. (°C)	Activity (kg-PP/mol-Cr · h)	$T_m$ (°C)	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	I.I. <sup>b)</sup> (wt.%)
31	-78	trace	---	---	---	---
32	0	5.79	162.7	32.7	2.4	98.8
19	40	4.96	163.9	18.4	3.1	94.8
33	80	2.08	163.3	12.2	3.0	86.1
34	150	1.46	161.9	0.56	16.5	40.2

a) Polymerization conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.02 mmol, [Al]/[Cr] = 400, propene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), [EB]/[Cr] = 50, polymn.time = 24 h, *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup>, in 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

b) Isotactic index (wt.% of boiling *n*-heptane insoluble fraction).

い系についてそれぞれ行った。得られた結果を、Table 3-8, Fig. 3-6, 3-7 に示す。EB を加えない場合、重合活性および立体規則性は、担持率が低下するにつれて向上する傾向が得られた。また、EB を加えた系においても同様の傾向が見られた。外部ドナーを加えなかった系から得られたポリマーと加えた系から得られたポリマーの *n*-ヘプタン不溶部の DSC 曲線を Fig. 3-8 に示す。両アイソタクチック PP の融点は、EB の有無により 20°C 近く異なることから、生成される活性種の立体特異性は大きく異なると考えられる。さらに、EB を添加することによる重合活性の増加から、EB により新たなアイソ特異性活性種が形成され、高アイソタクチック PP を生成することが示唆された。また、低担持率の触媒を用いることにより 171.4°C の融点を示す高アイソタクチック PP を選択的に得ることができた。このポリマーは、沸騰 *n*-オクタン抽出を行ってもほとんど可溶部にポリマーは見られなかった。さらに、ポリマーの分子量分布が比較的狭いことからほとんど均質なポリマーであると考えられる。これらの結果は、クロム担持率の減少に伴いクロム活性種が孤立した状態となり有効活性種濃度が増大するとともに、均質な活性種が形成されるために、重合活性およびアイソ特異性が増大していると考えられる。

Table 3-8. Effect of the Cr Content on Propene Polymerization <sup>a)</sup>

Run No.	Cr content (mmol/g)	[EB]/[Cr] (mol/mol)	Activity (kg-PP/mol-Cr · h)	$T_m$ (°C)	$M_n$ ( $\times 10^{-4}$ )	$M_w/M_n$	I.I. <sup>b)</sup> (wt.%)
17	0.046	0	0.78	145.3	7.0	4.0	26.6
19	0.016	"	1.67	145.2	7.4	3.8	41.0
20	0.006	"	5.42	144.0	7.1	4.0	61.9
21	0.004	"	10.1	146.0	6.9	4.1	69.2
<hr/>							
21	0.046	200	4.50	165.3	24.6	3.0	98.0
22	0.016	"	8.79	168.0	26.8	2.5	> 99.9
23	0.006	"	12.4	169.2	20.0	2.9	> 99.9
24	0.004	"	25.1	171.4	24.8	2.9	> 99.9

a) Polymerization conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.02 mmol, [Al]/[Cr] = 400, propene = 7 dm<sup>3</sup> (STP), polymn. temp. = 40 °C, polymn. time = 24 h, *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup>, in a 100 cm<sup>3</sup> stainless steel autoclave.

b) Isotactic index (wt.% of boiling *n*-heptane insoluble fraction).

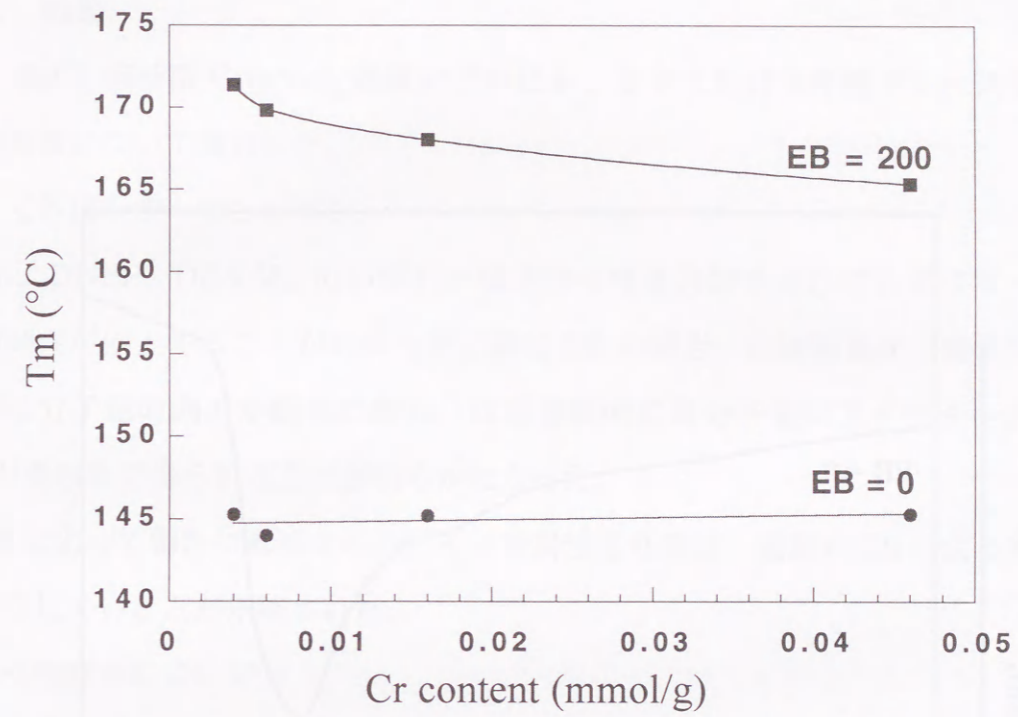


Figure 3-6. Plots of  $T_m$  against the Cr content.

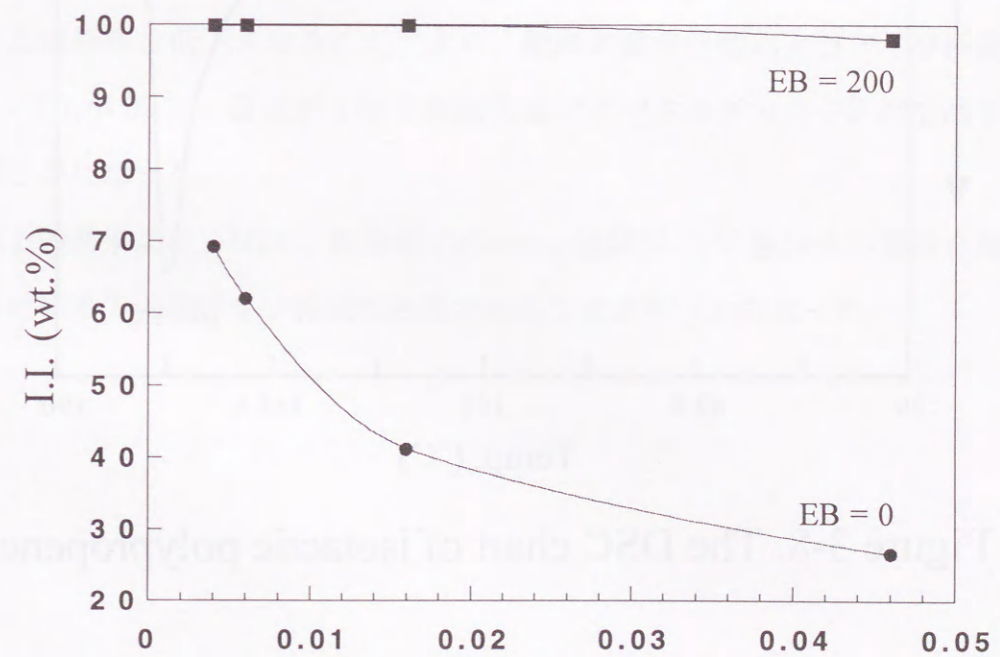


Figure 3-7. Plots of I.I. against the Cr content.

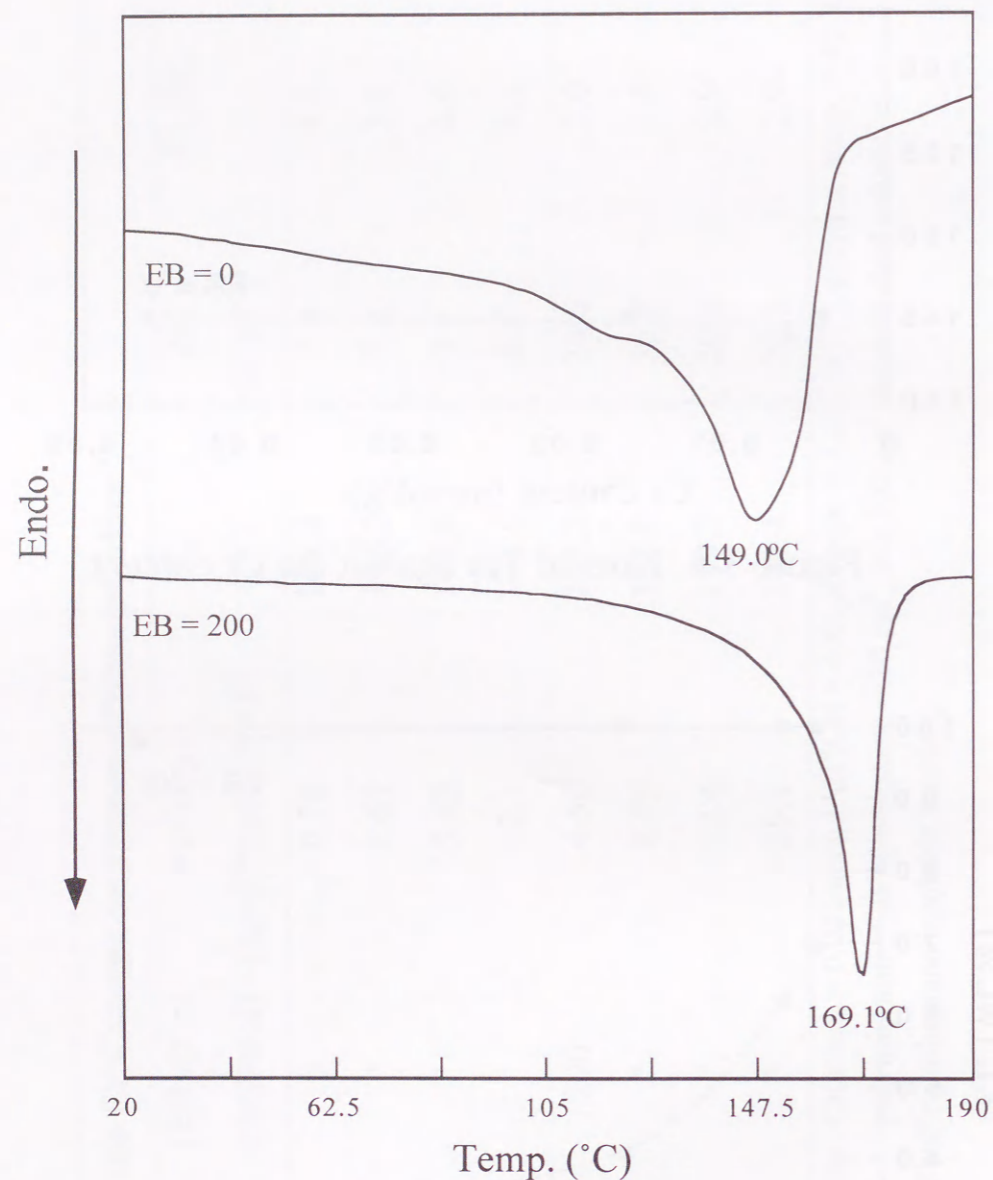


Figure 3-8. The DSC chart of isotactic polypropene.

### 3-4. 結論

MgCl<sub>2</sub> 担持型 Cr(acac)<sub>3</sub> 触媒のプロピレン重合における外部ドナー効果や触媒の特徴について検討した。

<外部ドナーについて>

- ・EB、DNBP、DIPDMS のいずれの電子供与性化合物を用いてもポリマーの立体規則性が向上することがわかった。特に EB の場合、立体特異性、重合活性ならびに分子量の向上が顕著に現れ、ほぼ選択的に高分子量のアイソタクチック PP が高収率で得られることが明らかになった。

- ・EB によって新たに形成されたアイソ特異性活性種は、過剰の EB による失活が起りにくいことが示唆された。

<触媒系について>

- ・ポリマーのマイクロ構造を <sup>13</sup>C-NMR 測定から詳細に検討したところ、重合は 1, 2 挿入により進行し、ポリマーの立体規則性は、触媒規制により発現していることがわかった。

- ・クロム担持率を低下させることにより、触媒の重合活性およびアイソ特異性が向上し、I.I. が 99%、融点が 170°C を越えるアイソタクチック PP が生成することが明らかになった。

以上の結果より、MgCl<sub>2</sub> 担持型 Cr(acac)<sub>3</sub> 触媒は、IV 族以外の遷移金属錯体を用いた初めての高アイソ特異性触媒であることが明らかになった。



### 第3章 参考文献

- 1) K.Soga, S.-I.Chen, Y.Do, T.Shiono, *Polymer*, **26**, 1885 (1985)
- 2) K.Soga, M.Kaminaka, *Makromol. Chem.*, **194**, 1745 (1993)
- 3) K.Soga, T.Arai, T.Uozumi, *Polymer*, **38**, 4993 (1997)
- 4) N. Kashiwa, J. Yoshitake, *Polym. Bull.*, **12**, 99 (1984)
- 5) N. Kashiwa, J. Yoshitake, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 211 (1982)
- 6) P.C.Barbe, G.Cecchin, L.Noristi, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 1 (1986)
- 7) M.C.Sacchi, I.Tritto, C.Shan, R.Mendichi, L.Noristi, *Macromolecules*, **24**, 6823 (1991)
- 8) M.C.Sacchi, F.Forlini, I.Tritto, R.Mendichi, G.Zannoni, L.Noristi, *Macromolecules*, **25**, 6823 (1992)
- 9) R.Spitz, C.Bobichon, A.Guyot, *Makromol. Chem.*, **190**, 707 (1989)
- 10) A.Proto, L.Oliva, C.Pellecchia, A.J.Sivak, L.A.Cullo, *Macromolecules*, **23**, 2904 (1990)
- 11) V.Busico, P.Corradini, L.DeMartino, F.Graziano, A.Iadicicco, *Makromol. Chem.*, **192**, 49 (1991)
- 12) K.Soga, T.Shiono, Y.Do, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988)
- 13) B. C. Barbe, L. Noristi, M. A. Schexnayder, *ACS Polym. Preprints*, **26**, 368 (1985)
- 14) P. Galli, *Angew. Makromol. Chem.*, **94**, 63 (1981)
- 15) C.Wolfsgruber, G.Zannoni, E.Rigamonti, A.Zambelli, *Makromol. Chem.*, **176**, 2765 (1975)
- 16) K.Soga, T.Shiono, S.Takemura, W.Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 305 (1987)
- 17) Y.Do, T.Asakura, *Makromol. Chem.*, **176**, 507 (1975)
- 18) H.N.Cheng, J.A.Ewen, *Makromol. Chem.*, **190**, 1931 (1989)
- 19) K. Soga, T. Uozumi, T. Shiono, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 293 (1989)

1880-1881

1882-1883

1884-1885

1886-1887

1888-1889

1890-1891

1892-1893

1894-1895

1896-1897

1898-1899

1900-1901

1902-1903

1904-1905

1906-1907

1908-1909

1910-1911

1912-1913

1914-1915

1916-1917

1918-1919

1920-1921

1922-1923

1924-1925

1926-1927

1928-1929

1930-1931

1932-1933

1880-1881

1882-1883

1884-1885

1886-1887

1888-1889

1890-1891

1892-1893

1894-1895

1896-1897

1898-1899

1900-1901

1902-1903

1904-1905

1906-1907

1908-1909

1910-1911

1912-1913

1914-1915

1916-1917

1918-1919

1920-1921

1922-1923

1924-1925

## 第4章

### 塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒 によるエチレンの重合

#### 4-1. 緒言

第2章では、 $\text{MgCl}_2$  担持型  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  触媒が DEAC で容易に活性化され、エチレン重合に対して高い活性を示すことがわかった。また、得られた PE は、分子量分布が狭く高分子量であった。一方、同触媒系は、プロピレン重合において EB を外部ドナーとして加えることにより立体特異性が大幅に向上することも見出した。

そこで本章では、さらにエチレン重合について詳細に検討するとともに外部ドナーの添加効果についても調べた。

## 4-2. 実験

### 4-2-1. 試薬

#### 試薬

化学薬品は、第2章に記述した方法で精製した。

### 4-2-2. 触媒調製

#### MgCl<sub>2</sub>担持型 Cr(acac)<sub>3</sub>触媒の調製

本章で用いた MgCl<sub>2</sub>担持型 Cr(acac)<sub>3</sub>触媒は、第2章に記述した方法で調製した。

#### クロム担持率測定 (ICP 測定)

触媒中のクロム担持率は、第2章に記述した方法と同様にセイコー社製 SPS7700 ICP 発光分光分析装置 (ICP) を用いて求めた。

### 4-2-3. 重合方法

#### エチレン重合

重合は、マグネチック・スターラーチップを入れた 300cm<sup>3</sup> の二口フラスコに三方コックをつけ窒素置換した後、窒素雰囲気下で所定量の *n*-ヘプタン、触媒を導入した。系内を重合温度に保ち窒素を脱気し、溶媒をエチレンで飽和させた。重合は、助触媒である DEAC を加えることにより開始した。重合速度は、湿式ガスフローメーターを用いてエチレンの吸収量を測定することにより求めた。反応溶液を酸性メタノール中に注いで重合を停止した。得られたポリマーは十分に再沈させてからろ別し、さらにメタノールで洗浄した後、60°Cで6時間減圧乾燥した。

### 4-2-4. 生成ポリマーの解析

#### 分子量測定

ポリマーの分子量および分子量分布は、センシユー科学社製、SSC-7100 ゲルろ過分析装置を用い、第2章に記述した方法で行った。

#### 融点および融解熱量測定

生成ポリマーの融点および融解熱量は、セイコー社製 SSC-5200 示差走査熱量装置を用いて、第2章に記述した方法で行った。

### 4-3. 結果と考察

Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub>-DEAC 触媒系を用いたエチレン重合について、種々の重合条件下で検討を行った。得られた結果を Table 4-1 に示す。重合温度を 0℃ および 40℃ で重合を行ったところ、プロピレン重合の結果とは異なり 40℃ において高い活性が得られた。さらに、得られたポリマーの分子量を比較したところ、40℃ で得られたポリマーの方がより高分子量であることがわかった。しかしながら、0℃ では十分に触媒が活性化されていない可能性があるため、触媒と助触媒をあらかじめ接触させた後にエチレン重合を行った。しかし、重合活性および生成ポリマーの構造に大きな変化は見られなかった。したがって、同触媒は 0℃ においても十分に活性化されていると考えられる。一方、前章で示したように本触媒系は、EB を重合時に加えることによりアイソタクチック PP を選択的に与える。そこで、EB 存在下でエチレン重合を試みた。その結果、プロピレン重合で見られたような重合活性の増大は見られず、生成ポリマーの構造においても違いは認められなかった。このことから、触媒の立体特異性は、エチレン重合に対してほとんど影響を与えないものと思われる。また、生成ポリマーの分子量分布が重合条件によらず  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$  と狭いことから、エチレンに対して重合活性を示す活性種は、ほぼ均質であると考えられる。

次に、重合時間に対するエチレンの吸収量の変化を Fig. 4-1 に示す。いずれの重合条件においてもエチレンの吸収量は、重合時間の経過とともにほぼ直線的に増加することがわかった。したがって、本触媒系は長い誘導期を持つ Phillips 触媒とは異なり、活性種が速やかに形成されるものと考えられる<sup>1-5)</sup>。また、Fig. 4-2 に示すように 12 時間重合を行っても失活がほとんど見られないことから、重合活性種は非常に安定であることが推察される。

Table 4-1. Results of ethene polymerization with the Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub>-DEAC catalyst system<sup>a)</sup>

Run No.	Polymn. temp (°C)	Aging <sup>b)</sup>	[EB]/[Cr]	Activity (Kg-PE/mol·h)	$\overline{M}_n$ (x 10 <sup>-4</sup> )	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	T <sub>m</sub> (°C)
1	40	×	0	162.2	39.0	1.6	138.9
2	0	×	0	25.4	26.7	1.9	139.2
3	0	○	0	30.6	27.8	2.0	139.6
4	0	○	200	24.3	22.1	2.2	141.1

a) Polymerization conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.02 mmol, [Al]/[Cr] = 400, ethene = 1 atm, polymn. time = 3 h,

n-heptane = 100 cm<sup>3</sup>, in 300 cm<sup>3</sup> glass reactor, Cr content in the catalyst used = 0.046 mmol/g.

b) Aging : Catalyst, EB and cocatalyst were aged for 5 min. at r.t. before contacting ethene monomer.

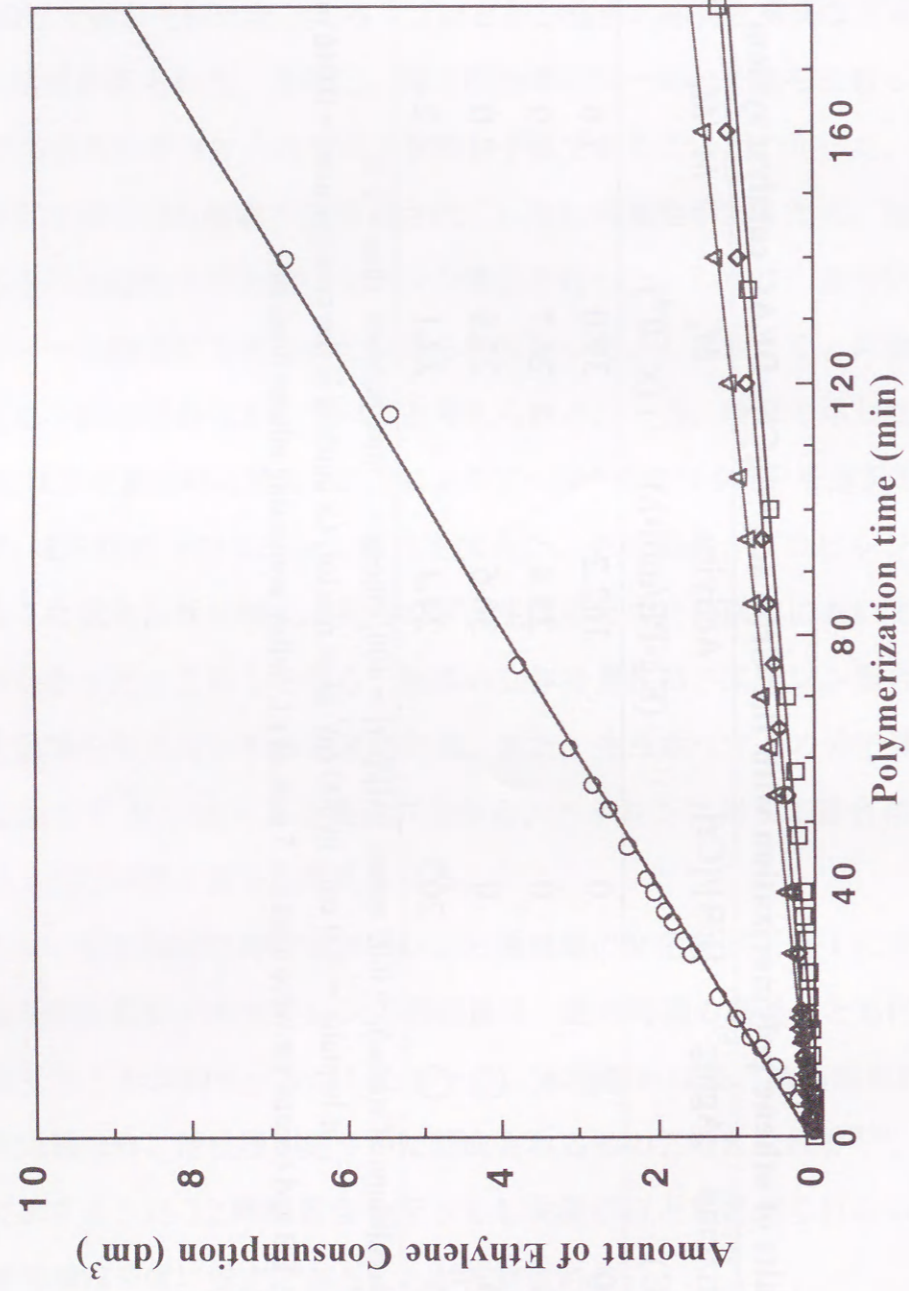


Figure 4-1. Plots of amount of ethene consumption against polymn. time.  
(Run No.1:○; 2:◇; 3:△; 4:□)

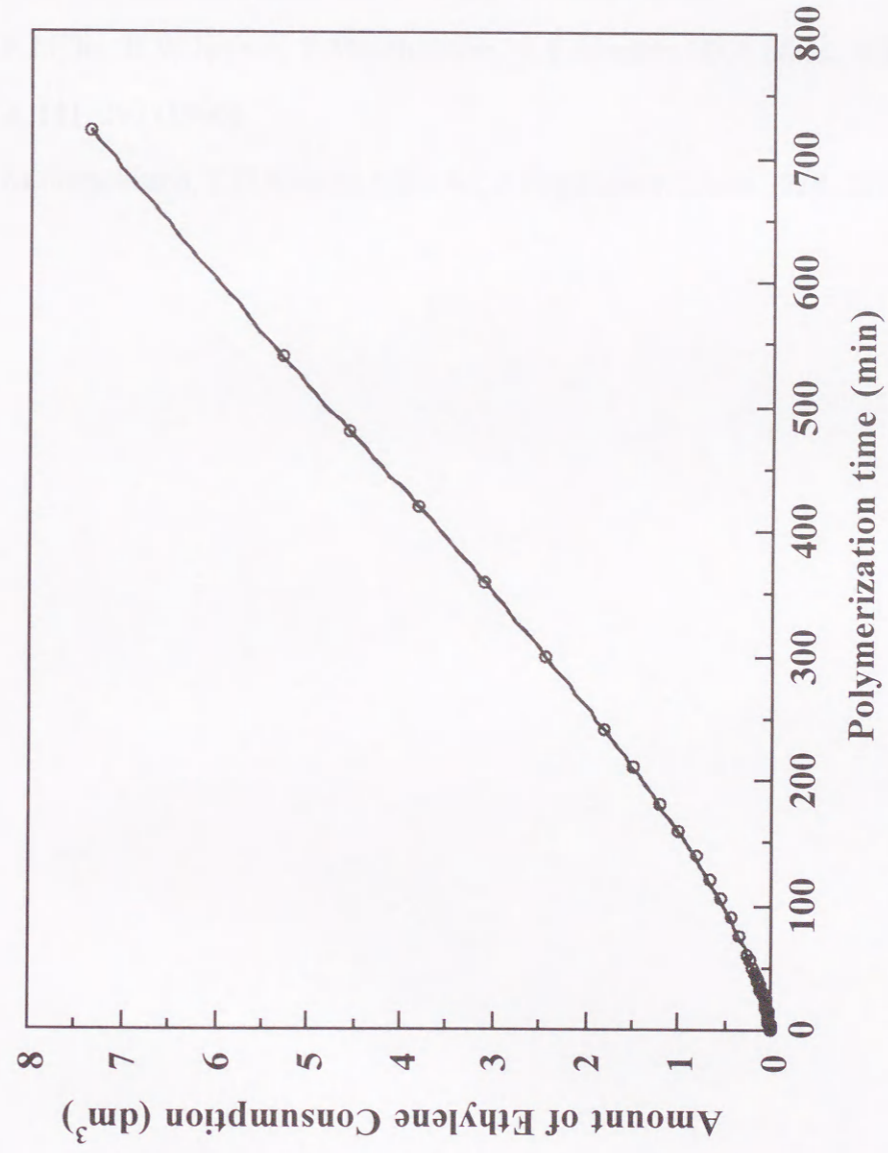


Figure 4-2. Plots of amount of ethene consumption against polymn. time.

Polymn. conditions:  $\text{Cr}(\text{acac})_3 = 0.02 \text{ mmol}$ ,  $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 400$ , heptane =  $30 \text{ cm}^3$ ,  
ethene = 1 atm, polymn. time = 12 h, in a  $300 \text{ cm}^3$  gals reactor

#### 4-4. 結論

以上の結果より、本触媒系を用いたエチレン重合では、均質で安定な重合活性種が速やかに形成されることが示された。



#### 第4章 参考文献

- 1) M.P.McDaniel, *Adv. Catal.*, **33**, 47 (1985)
- 2) B.Rebenstorf, *J.Catal.*, **117**, 71 (1989)
- 3) P.Zielinski, L.G.Dalla Lana, *J.Catal.*, **137**, 368 (1992)
- 4) P.J.Ellis, R.W.Joyner, T.Maschmeyer, A.F.Masters, D.A.Niles, A.K.Smith, *J. Mol. A*, **111**, 297 (1996)
- 5) M.Schnellbach, F.H.Kohler, J.Blumel, *J.Organomet. Chem.*, **520**, 227 (1996)





## 第5章

### 塩化マグネシウム担持型クロム $\beta$ -ジケトン触媒 によるオレフィン共重合

#### 5-1. 緒言

一般に Ziegler-Natta 触媒を用いたオレフィン共重合では、組成や連鎖分布が異なるコポリマーが複数生成されるため、得られるコポリマーは不均質になる。これは、立体特異性や酸化状態の異なる活性種が混在していることに起因している<sup>1-6)</sup>。これとは対照的に、均一系バナジウム触媒やメタロセン触媒では、活性種が均質であることから組成分布および分子量分布が狭いコポリマーが生成される<sup>6-10)</sup>。代表的なオレフィン重合触媒のモノマー反応性比を Table 5-1 に示す。

Table 5-1. Reactivity Ratios for Olefins Copolymerization

Catalyst	Ethene	Propene	
	$r_E$	$r_P$	$r_E \times r_P$
TiCl <sub>3</sub> /DEAC	25	0.1	2.5
Solvay - TiCl <sub>3</sub> /Cp <sub>2</sub> TiMe <sub>2</sub>	10	0.22	2.2
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /EB	0.7 - 0.4	7.4 - 13.4	5
VOCl <sub>3</sub> /DEAC	10.1	0.025	0.25
VCl <sub>4</sub> /DEAC	5.9	0.029	0.17
VO(acac) <sub>2</sub> Cl/DEAC	16.4	0.018	0.30
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	48	0.015	0.72
<i>rac</i> -Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	2.57	0.39	1.0

前章までの研究から MgCl<sub>2</sub> 担持型 Cr(acac)<sub>3</sub> 触媒が、エチレンならびにプロピレン重合において分子量分布の狭いポリマーを与えることを見出した。そこで本章では、MgCl<sub>2</sub> 担持型 Cr(acac)<sub>3</sub> 触媒のオレフィン共重合における性能を評価するために、エチレン-プロピレン、エチレン-1-ヘキセンおよびプロピレン-1-ヘキセン共重合についてそれぞれ検討を行った。

## 5-2. 実験

### 5-2-1. 試薬

#### 試薬

化学薬品は、第2章に記述した方法で精製した。

### 5-2-2. 触媒調製

#### MgCl<sub>2</sub>担持型 Cr(acac)<sub>3</sub>触媒の調製

本章で用いた MgCl<sub>2</sub>担持型 Cr(acac)<sub>3</sub>触媒は、第2章に記述した方法で調製した。

#### クロム担持率測定 (ICP 測定)

触媒中のクロム担持率は、第2章に記述した方法と同様にセイコー社製 SPS7700 ICP 発光分光分析装置 (ICP) を用いて求めた。

### 5-2-3. 重合方法

#### エチレンとプロピレンの共重合

共重合は、100cm<sup>3</sup> のステンレス製オートクレーブにマグネチック・スターラーチップを入れ窒素置換した後、窒素雰囲気下で *n*-ヘプタン、触媒、助触媒を順に導入し液体窒素で凍結した。その後、窒素を減圧除去し湿式ガスフローメーターを用いて両モノマーを所定量導入し、直ちに重合温度まで加熱し重合を開始した。重合は所定時間行った後、酸性メタノールを加え停止した。沈殿したポリマーはろ別し、残留した塩酸をメタノールで十分洗浄したのち 60℃で6時間減圧乾燥した。

#### エチレンと1-ヘキセンの共重合および1-ヘキセンの単独重合

重合は、マグネチック・スターラーチップを入れた 300cm<sup>3</sup> の二口フラスコに三方コックをつけ窒素置換した後、窒素雰囲気下で所定量の *n*-ヘプタン、触媒、1-ヘキセンを導入した。単独重合は系内を所定の温度に保ち、助触媒である

DEAC を加えて重合を開始した。共重合は系内を重合温度に保ち窒素を脱気し、溶媒をエチレンで飽和させ、DEAC を加えることにより開始した。反応溶液を酸性メタノール中に注いで重合を停止した。得られたポリマーは十分に再沈させてからろ別し、さらにメタノールで洗浄した後、60℃で6時間減圧乾燥した。

#### プロピレンと1-ヘキセンの共重合

共重合は、100cm<sup>3</sup> のステンレス製オートクレーブにマグネチック・スターラーチップを入れ、窒素置換した後、窒素雰囲気下で *n*-ヘプタン、触媒、助触媒を順に導入し液体窒素で凍結した。その後、窒素雰囲気下で1-ヘキセンを入れ、窒素を減圧除去し、湿式ガスフローメーターを用いてプロピレンを所定量導入した。導入後直ちに重合温度まで加熱し、重合を開始した。重合は所定時間行った後、酸性メタノールを加え停止した。沈殿したポリマーはろ別し、残留した塩酸をメタノールで十分洗浄した後、60℃で6時間減圧乾燥した。

### 5-2-4. 生成ポリマーの解析

#### 分子量測定

ポリマーの分子量および分子量分布は、センシユウ科学社製、SSC-7100 ゲルろ過分析装置を用い、第2章に記述した方法で行った。

#### 融点および融解熱量測定

生成ポリマーの融点および融解熱量は、セイコー社製 SSC-5200 示差走査熱量装置を用いて、第2章に記述した方法で行った。

#### <sup>13</sup>C-NMR 測定

生成ポリマーの <sup>13</sup>C-NMR 測定は、バリアン社製 GEM-300 スペクトロメーターを用いて、第2章に記述した方法で行った。

#### CFC 測定

測定には、Mitsubishi Petrochemical CFC T-150A を用いた。溶媒には、ODCB を用い、溶出温度は、0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 90, 95, 100, 105, 110, 120, 140℃で行った。

### 5-3. 結果と考察

#### 5-3-1. エチレンとプロピレンの共重合

エチレンとプロピレンの共重合は、前章で用いた担持率の異なる2種類(0.0046, 0.004 mmol-Cr/g-cat.)を用いて重合温度40℃で行った。また、外部ドナーの効果についても検討した。外部ドナーを加えない触媒系から得られたポリマーの代表的な<sup>13</sup>C-NMRスペクトルをFig. 5-1に示す。それぞれのピークの帰属はRayやRandallらの方法に従って行った。外部ドナーを加えなかった触媒系からはSαβ(34.9 ppm), Sβγ(27.9 ppm), Tγγ(33.6 ppm)の位置選択性の乱れに関するピークが観測された。このピークについて帰属すると、Fig. 5-2に示すような構造の乱れが存在することがわかった。外部ドナーを加えた触媒系から得られたコポリマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルをFig. 5-3に示す。外部ドナーを添加することにより、それらのピークが消失し、位置選択性が制御されることがわかった。また、プロピレン連鎖に基づく吸収は、[mm]>[mr],[rr]となっており、触媒のアイソ特異性が高いことを示している。これらの結果より、位置選択性および立体規則性は外部ドナーにより制御されることが明らかになった。一方、コポリマーのダイアッドおよびトリアドシーケンスは、<sup>13</sup>C-NMR測定により以下の式を用いて求めた。

$$[PP] = I(S \alpha \alpha)$$

$$[PE] = I(S \alpha \gamma) + I(S \alpha \delta)$$

$$[EE] = (1/2)[I(S \beta \delta) + I(S \delta \delta)] + (1/4)I(S \gamma \delta)$$

$$[PPP] = I(T \beta \beta)$$

$$[PPE] = I(T \beta \delta)$$

$$[EPE] = I(T \delta \delta)$$

$$[PEP] = I(S \beta \beta) = (1/2)I(S \alpha \gamma)$$

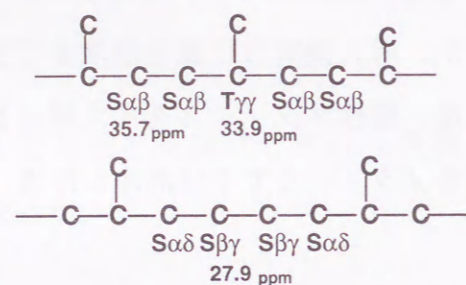


Figure 5-2. Irregular bonding.

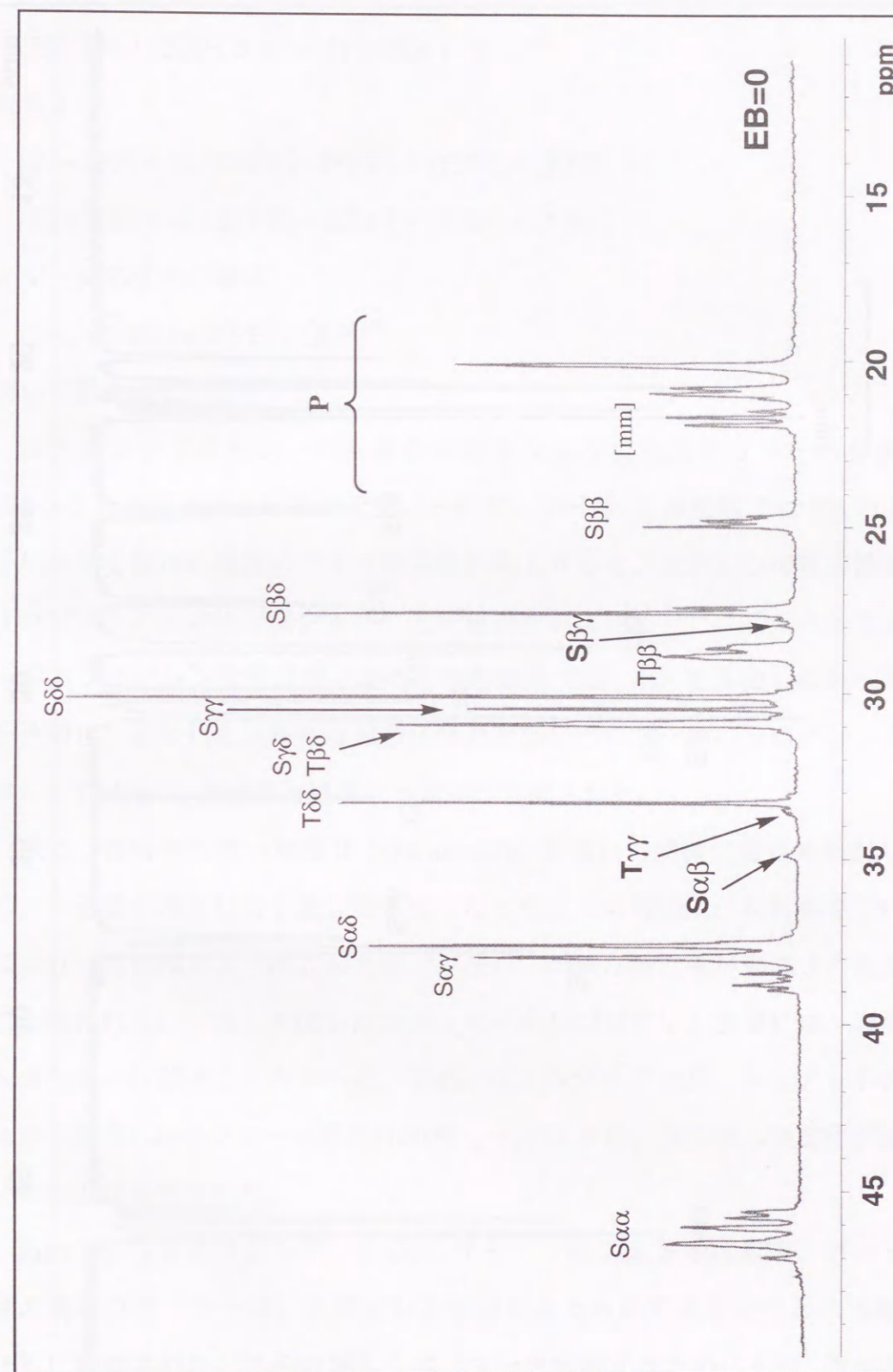


Figure 5-1. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of poly(ethene-co-propene).

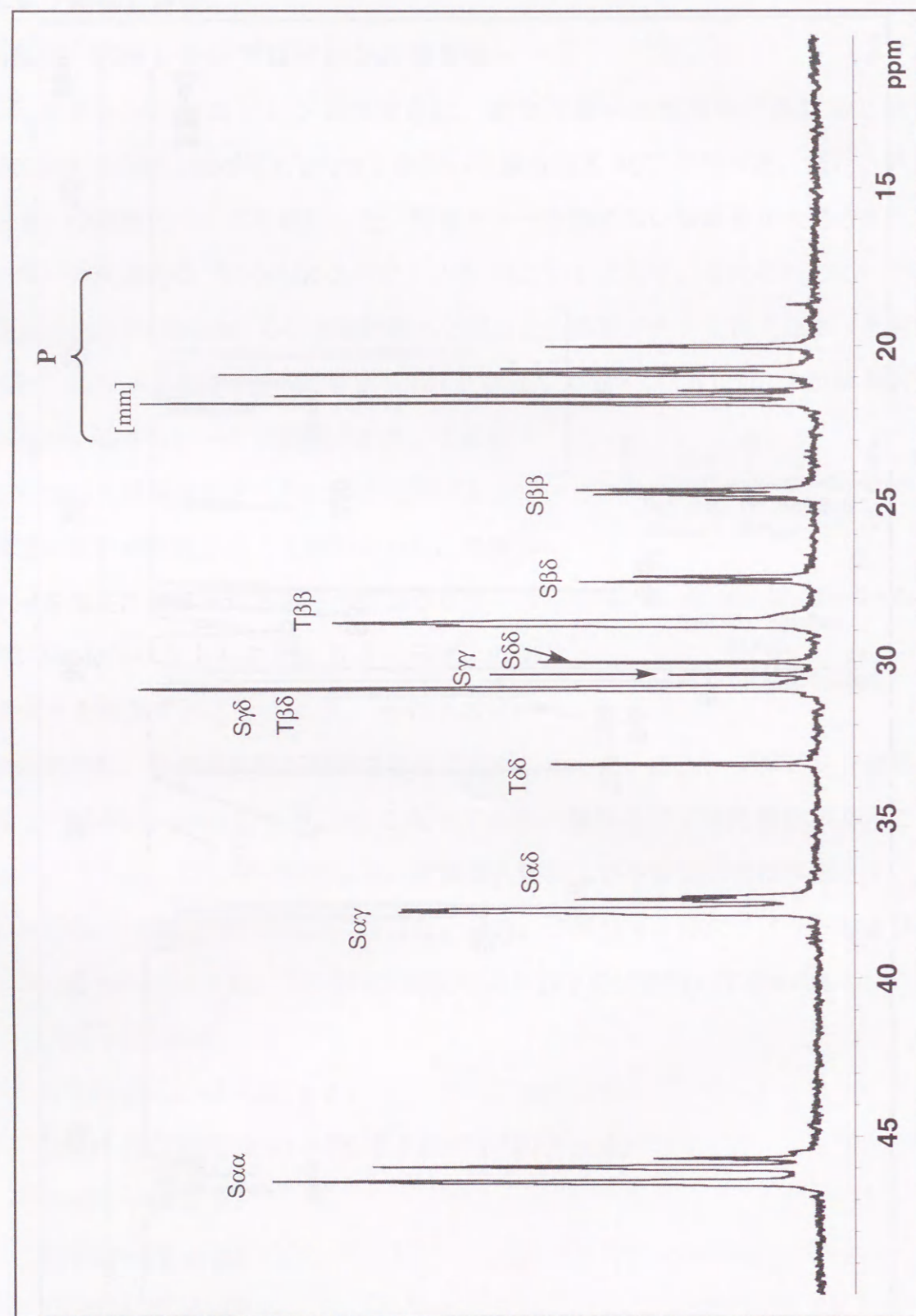


Figure 5-3.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of poly(ethene-co-propene).

$$[\text{PEE}] = I(\text{S } \alpha \delta) = I(\text{S } \beta \delta)$$

$$[\text{EEE}] = (1/2)I(\text{S } \delta \delta) + (1/4)I(\text{S } \gamma \delta)$$

これらより、

$$[\text{P}] = [\text{PP}] + (1/2)[\text{PE}] = [\text{PPP}] + [\text{PPE}] + [\text{EPE}]$$

$$[\text{E}] = [\text{EE}] + (1/2)[\text{PE}] = [\text{EEE}] + [\text{EEP}] + [\text{PEP}]$$

モノマー反応性比の積は

$$r_E \cdot r_P = 2[\text{EE}] \times 2[\text{PP}] / [\text{EP}]^2$$

を用いて算出した。

エチレンとプロピレンの共重合の結果ならびに生成ポリマーの分析値を Table 5-2 および Table 5-3 に示す。一般に、Ti-MgCl<sub>2</sub> 系触媒では EB のような電子供与体を添加し触媒のアイソ特異性が向上すると、エチレンの反応性が増加しプロピレンの反応性が減少することが報告されている<sup>11,12</sup>。このため生成ポリマー中のプロピレン含量は減少する。本触媒系では、EB を添加しなかった触媒系と比較し、添加した触媒系は重合活性およびコポリマー中のプロピレン含量が増加し、Ti-MgCl<sub>2</sub> 系触媒とは異なる傾向が観測された。

次に、担持率の低い触媒 (0.004mmol/g) を用いて同様に重合を検討したところ、分子量が増加し分子量分布が狭くなった。この理由は、担持率を下げることで、活性種がより孤立した形で存在し、均質な活性種が形成されたためであると思われる。一方、生成したコポリマー中のプロピレン含量には、両触媒系に大きな違いは認められなかった。Table 5-3 のダイアッド、トリアッドシーケンスから算出したモノマー反応性比の積  $r_E \cdot r_P = 1$  から、ランダム共重合が進行していることが示唆された。

Run No. 6-8 のコポリマーの DSC チャートを Fig. 5-4 に示す。プロピレン含量の高いコポリマーは、プロピレン連鎖によるものであると思われる融点が 89.6°C に観測された。さらに詳しくポリマーを分析するために CFC 測定を行った。抽出温度によるポリマーの溶出量の変化を Fig. 5-5, 5-6 に示す。これらの結

**Table 5-2. Results of Ethene / Propene Copolymerization with the Cr(acac)<sub>3</sub> / MgCl<sub>2</sub> Catalyst**

Run No.	Cr content (mmol/g)	External donor ([EB]/[Cr])	Monomer (mol)		Activity (kg-P/mol-Cr · h)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-4</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Propene-Cont. (mol%)
			E	P					
1 <sup>a)</sup>	0.046	0	0.156	0.156	7.92	94.6	11.3	3.4	18.5
2 <sup>a)</sup>	"	0	0.045	0.268	3.04	n.d. <sup>c)</sup>	5.1	4.1	50.8
3 <sup>a)</sup>	"	200	0.156	0.156	11.7	n.d. <sup>c)</sup>	10.7	2.6	38.6
4 <sup>a)</sup>	"	"	0.045	0.268	6.50	n.d. <sup>c)</sup>	5.7	3.0	69.2
5 <sup>b)</sup>	"	"	0.004	0.446	40.5	148.6	8.3	3.5	95.6
6 <sup>b)</sup>	0.004	"	0.156	0.156	304.9	n.d. <sup>c)</sup>	18.8	2.4	36.9
7 <sup>b)</sup>	"	"	0.067	0.246	241.0	n.d. <sup>c)</sup>	19.6	2.1	65.4
8 <sup>b)</sup>	"	"	0.022	0.290	149.6	89.6	11.6	2.5	83.6

a) Polymerization Conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.02 mmol, [Al]/[Cr] = 400, polymn. temp. = 40°C, polymn. time = 24 h, *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup>, in 100 cm<sup>3</sup> stainless autoclave.

b) Polymerization Conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.01 mmol, polymn. time = 1 h, the other conditions are same as in a)

c) n.d. = not detected

**Table 5-3. Monomer Sequence Distributions in Ethene-co-propene Copolymers**

Run No.	[PP]	[PE]	[EE]	[PPP]	[PPE]	[PEP]	[EPE]	[PEE]	[EEE]	Γ <sub>E</sub> · Γ <sub>P</sub>
3	15.7	42.9	41.4	6.7	18.2	10.2	13.8	21.6	29.6	1.4
4	48.6	41.2	10.2	34.3	27.3	15.4	7.6	11.0	4.5	1.2
6	8.8	41.3	49.9	4.4	16.8	8.6	15.7	24.8	29.7	1.0
7	34.6	49.0	16.4	23.2	30.9	14.7	11.3	14.4	5.5	1.0
8	67.9	27.1	3.0	56.0	23.8	11.5	3.8	4.0	0.9	1.1

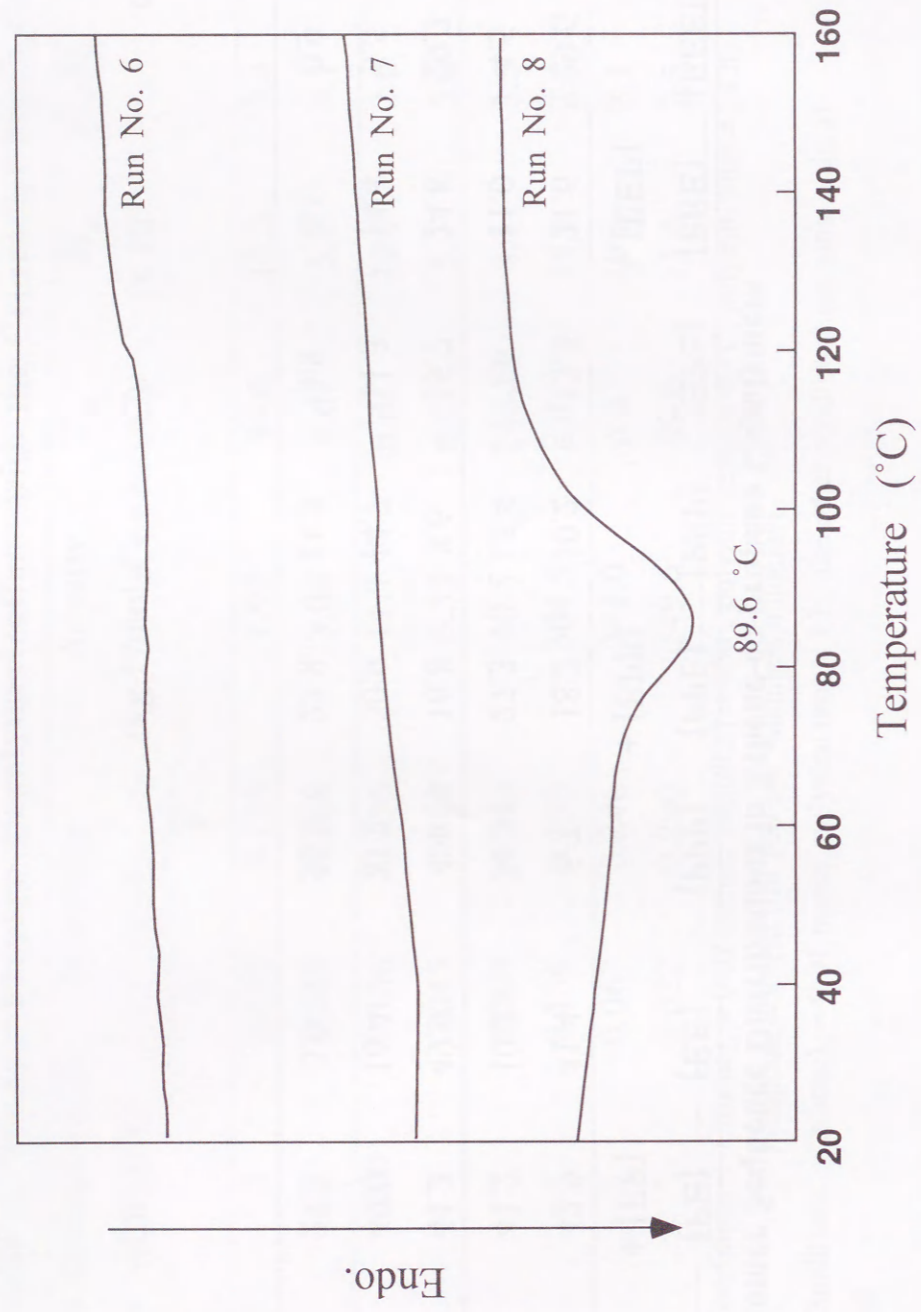


Figure 5-4. DSC curves of poly(ethene-co-propene).

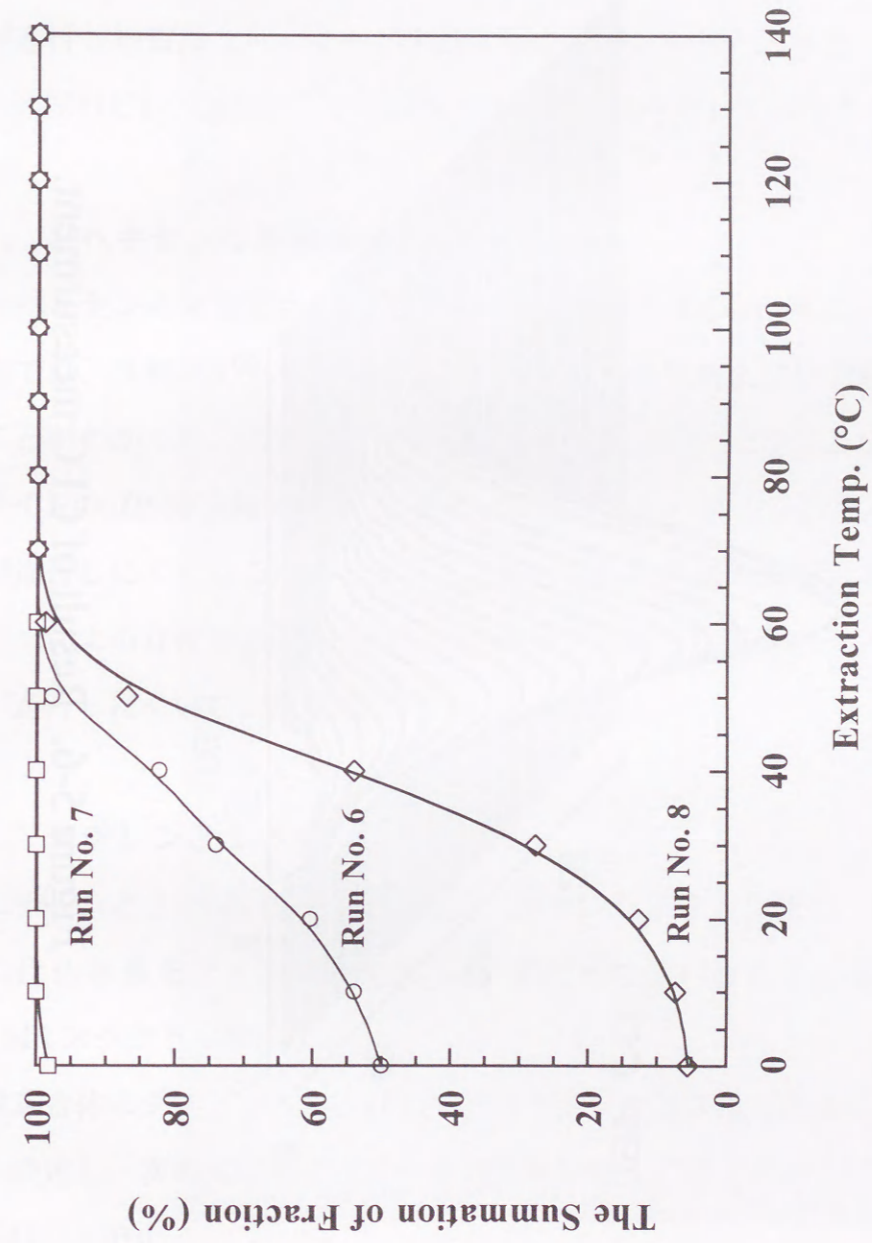


Figure 5-5. Result of CFC measurement.

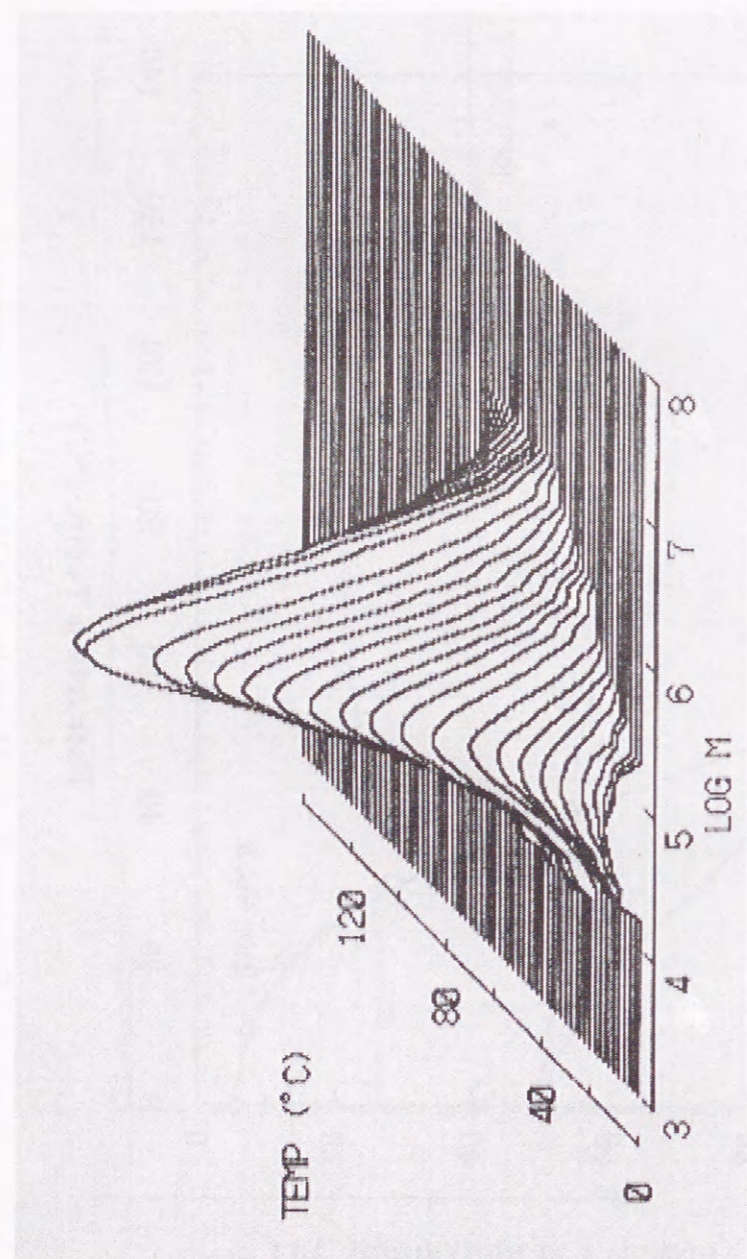


Figure 5-6. Result of CFC measurement.

果より、コポリマーには高融点で溶出するポリマーが観測されず、PE や PP が生成していないことがわかった。また、Fig. 5-6 より、コポリマーが比較的均質であることも示唆された。以上のように外部ドナーを加えた触媒系のエチレンとプロピレンの共重合では、触媒のアイソ特異性が高いにもかかわらず、ランダム共重合が進行し均質なコポリマーが生成することがわかった。また、得られたコポリマーのプロピレン連鎖は、アイソタクチック構造を有していることがわかった。

### 5-3-2. 1-ヘキセンの単独重合

1-ヘキセンの単独重合を検討した。その結果を Table 5-4 に示す。1-ヘキセン重合では、外部ドナーを加えることにより重合活性および分子量が大きく減少することがわかった。これは、外部ドナーとして用いた EB により、モノマーの配位サイトの立体障害が大きくなるために、嵩高い1-ヘキセンの挿入が妨げられ、重合が進行しにくくなるためであると思われる。この結果より、本触媒系では外部ドナーによる立体障害が大きく、1-ヘキセンのような嵩高いモノマーに対して重合が進行しにくいことが示唆された。

### 5-3-3. エチレンと1-ヘキセンの共重合

エチレンと1-ヘキセンの共重合は、エチレン圧を1気圧に一定にし1-ヘキセンの仕込み量を変え、重合温度40°Cで行った。Fig. 5-7 に Run No. 13 の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。

共重合体のダイアッドおよびトリアッドシーケンスは Table 5-5 に示す同定に従い決定し、次の式に示す各ピークの帰属に従って以下のように求めた<sup>13,14)</sup>。

$$[\text{EHE}] = \text{I(B)}$$

$$[\text{EHH}] = 2[\text{I(G)} - \text{I(B)} - \text{I(A)}]$$

$$[\text{HHH}] = 2\text{I(A)} + \text{I(B)} - \text{I(G)}$$

$$[\text{HEH}] = \text{I(F)}$$

**Table 5-4. Results of 1-Hexene Polymerization with the Cr(acac)<sub>3</sub> / MgCl<sub>2</sub> Catalyst<sup>a)</sup>**

Run No.	External donor ([EB]/[Cr])	Activity (kg-P/mol-Cr · h)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-4</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
9	0	7.11	n.d.	30.1	3.7
10	200	0.56	n.d.	1.4	4.1

a) Polymerization Conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.015 mmol, [Al]/[Cr] = 400, polymn. temp. = 40°C, polymn. time = 24 h, 1-hexene = 0.40 mol, *n*-heptane = 100 cm<sup>3</sup>, in 300 cm<sup>3</sup> glass reactor.

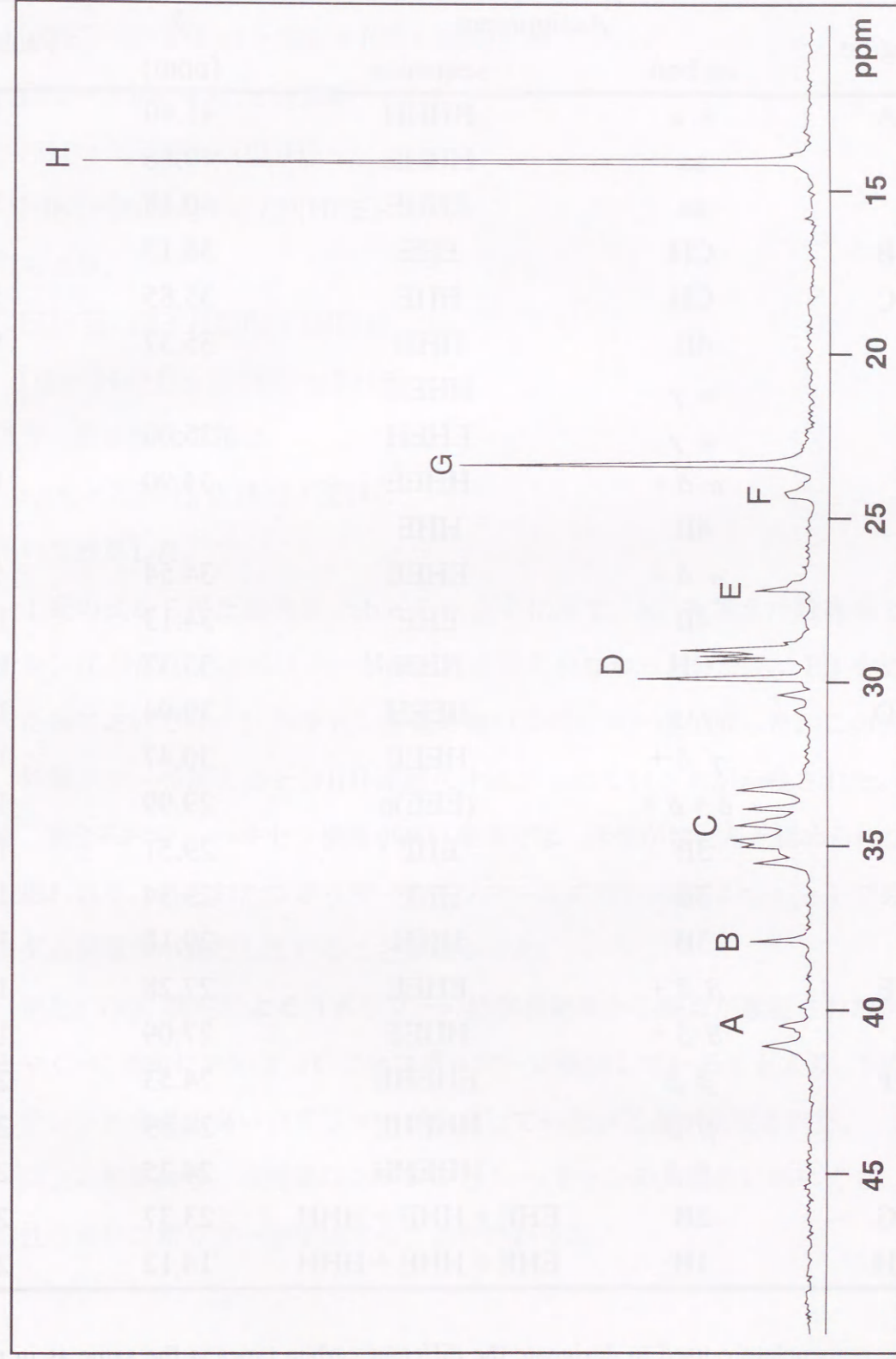


Figure 5-7. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of poly(ethene-co-1-hexene).



Table 5-5. Chemical Shift Assignments in the  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra of Poly (ethene-co-1-hexene) <sup>a)</sup>

Region	Assignment		$\delta$ (ppm)	Peak No.
	carbon	sequence		
A	$\alpha$ $\alpha$	HHHH	41.40	1
	aa	HHHE	40.86	2
	aa	EHHE	40.18	3
B	CH	EHE	38.13	4
C	CH	HHE	35.85	5
	4B	HHH	35.37	6
	$\alpha$ $\gamma$	HHEH		
	$\alpha$ $\gamma$	EHEH	35.00	7
	$\alpha$ $\delta$ +	HHEE	34.90	8
	4B	HHE		
	$\alpha$ $\delta$ +	EHEE	34.54	9
	4B	EHE	34.13	10
	CH	HHH	33.37	11
	D	$\gamma$ $\gamma$	HEEH	30.94
$\gamma$ $\delta$ +		HEEE	30.47	13
$\delta$ + $\delta$ +		(EEE)n	29.99	14
3B		EHE	29.51	15
3B		HHE	29.34	16
E	3B	HHH	29.18	17
	$\beta$ $\delta$ +	EHEE	27.28	18
	$\beta$ $\delta$ +	HHEE	27.09	19
F	$\beta$ $\beta$	EHEHE	24.53	20
	$\beta$ $\beta$	HHEHE	24.39	21
	$\beta$ $\beta$	HHEHH	24.25	22
G	2B	EHE + HHE + HHH	23.37	23
H	1B	EHE + HHE + HHH	14.12	24

a) The nomenclature used to designate the different carbon types is the same as in ref. 11. E denotes ethene, H, 1-hexene.

$$[\text{HEE}] = 2[\text{I}(\text{G}) - \text{I}(\text{A}) - \text{I}(\text{F})]$$

$$[\text{EEE}] = (1/2)[\text{I}(\text{A}) + \text{I}(\text{D}) + \text{I}(\text{F}) - 2\text{I}(\text{G})]$$

$$[\text{EE}] = [\text{EEE}] + (1/2)[\text{HEE}]$$

$$[\text{EH}] = 2[\text{EHE}] + [\text{EHH}]$$

$$[\text{HH}] = [\text{HHH}] + (1/2)[\text{HHE}]$$

これらより、

$$[\text{E}] = [\text{EEE}] + [\text{HEE}] + [\text{HEH}]$$

$$[\text{H}] = [\text{HHH}] + [\text{HHE}] + [\text{EHE}]$$

モノマー反応性比の積は

$$r_E \cdot r_H = 2[\text{EE}] \times 2[\text{HH}] / [\text{EH}]^2$$

を用いて計算した。

上記の式から得た結果を Table 5-6, 5-7 に示す。EB を加えた触媒系では、エチレン圧が常圧ではポリマーがほとんど得られなかった。一方、EB を加えなかった系においては、1-ヘキセン含量の高いコポリマーが生成した。この結果より、外部ドナーを加えると [HH] 連鎖の生成がしにくいことが示唆された。そのため、重合系内の 1-ヘキセン濃度が高い条件では、活性がほとんど認められなかったと思われる。得られたコポリマーのモノマー反応性比の積は  $r_E \cdot r_H = 1$  であり、ランダム共重合が進行していることがわかった。

また、DSC 測定によるコポリマーの熱解析結果から融点が観測されなかったことや CFC 測定において 0°C で全コポリマーが溶出していることより、PE およびエチレンの含量の高いコポリマーが生成していないことが示唆された。

以上の結果より、本触媒はエチレンと 1-ヘキセンの共重合においても、ランダム性の高いコポリマーが生成することがわかった。

Table 5-6. Results of Ethene / 1-Hexene Copolymerization with the Cr(acac)<sub>3</sub> / MgCl<sub>2</sub> Catalyst<sup>a)</sup>

Run No.	[EB]/[Cr] (mol/mol)	Polymn. time (h)	1-Hexene (mol)	Activity (kg-P/mol-Cr·h)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-4</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1-Hexene Cont. (mol%)
11	200	4	0.080	trace	---	---	---	---
12	0	4	0.080	9.18	n.d. <sup>b)</sup>	3.1	4.5	42.1
13	"	6	0.160	9.92	n.d. <sup>b)</sup>	5.8	3.6	52.3
14	"	24	0.240	5.20	n.d. <sup>b)</sup>	3.8	4.3	56.4

a) Polymerization Conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.01 mmol, [Al]/[Cr] = 400, polymn. temp. = 40°C, ethene = 1 atm, *n*-heptane = 20 cm<sup>3</sup>, in 300 cm<sup>3</sup> glass reactor.

b) n.d. = not detected

Table 5-7. Monomer Sequence Distributions in Ethene-co-1-Hexene Copolymers

Run No.	[EE]	[EH]	[HH]	[EEE]	[EEH]	[EHE]	[HEH]	[EHH]	[HHH]	r <sub>E</sub> ·r <sub>H</sub>
12	33.4	49.0	17.6	19.3	28.2	10.4	10.6	27.7	3.7	0.98
13	22.3	50.8	26.9	7.5	29.5	8.5	10.6	33.7	10.0	0.93
14	18.6	50.0	31.4	4.8	27.7	8.8	11.2	32.5	15.1	0.93

#### 5-3-4. プロピレンと1-ヘキセンの共重合

プロピレンと1-ヘキセンの共重合を1-ヘキセン濃度を一定に保ち、プロピレン仕込み量を変化させて行った。Fig. 5-8に Run No. 17の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを示す。共重合体のダイアッドはTable 5-8に示す同定に従って行い、以下のように求めた<sup>15)</sup>。

Table 5-8 Chemical Shift Assignments in the <sup>13</sup>C-NMR Spectra of Poly(propene-co-1-hexene)

Region	Assignment		δ (ppm)
	carbon <sup>a)</sup>	sequence	
A	CH <sub>2</sub>	PP	
B	CH <sub>2</sub>	PHPP	
		HHPP	44.40
		PHPH	43.91
C	CH <sub>2</sub>	HH	41.40
		H	
D	4B	H	
E	CH	H	33.58
F	3B	H	29.20
		P	28.85
G	2B	H	23.37
H	M	P	
I	1B	H	14.12

a) CH<sub>2</sub> and CH denote backbone methylene and methine carbon, respectively.

1B, 2B, 3B, 4B denote branch carbons of 1-hexene unit starting with the methyl carbon as 1B  
M denotes methyl carbon of propylene unit.

$$[PP] = I(A)$$

$$[PH] = I(B)$$

$$[HH] = I(C)$$

$$[P] = [PP] + (1/2)[PH]$$

$$[H] = [HH] + (1/2)[PH]$$

モノマー反応性比の積は

$$r_P \cdot r_H = 2[PP] \times 2[HH] / [PH]^2$$

を用いて計算した。

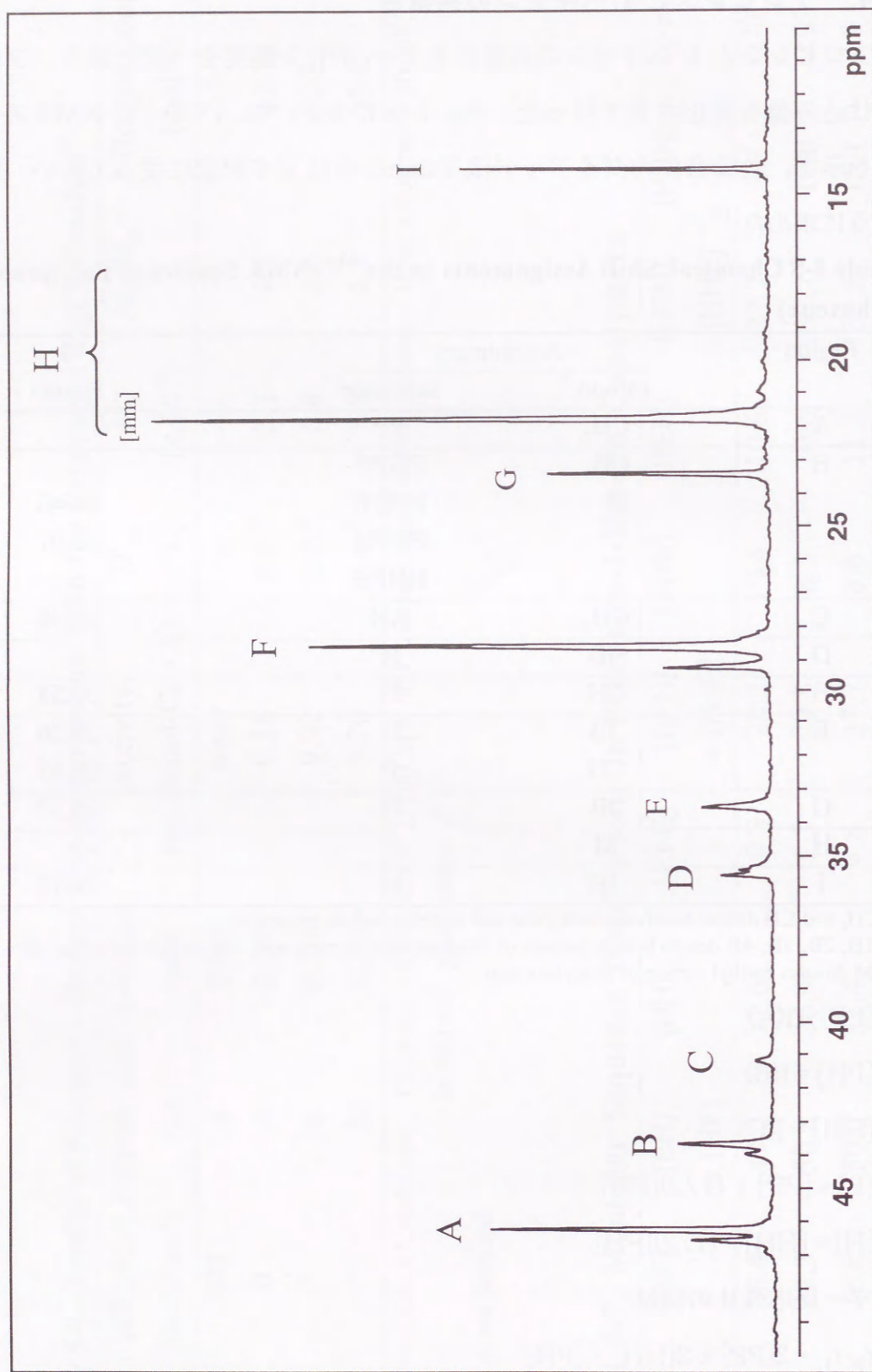


Figure 5-8.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of poly(propene-co-1-hexene).

その結果を Table 5-9, 5-10 に示す。EB を加えた系では、加えなかった系と比較し、1-ヘキセン含量はこれまでの結果と同様に低い値が得られた。また、コポリマーの融点は、外部ドナーを加えなかった系では、観測されなかった。一方、添加した系では、プロピレン連鎖に参与すると思われる融点が  $137.9^\circ\text{C}$  に観測された。また、1-ヘキセン/プロピレン仕込み比を増加させるに従って、コポリマー中の1-ヘキセン含量が増加し融点が観測されなくなった。EB を加えた系のコポリマー中のプロピレン連鎖は、ほぼ選択的にアイソタクチック構造を有していることがわかった。

Table 5-9. Results of Propene / 1-Hexene Copolymerization with the Cr(acac)<sub>3</sub> / MgCl<sub>2</sub> Catalyst<sup>a)</sup>

Run No.	External donor ([EB]/[Cr])	Monomer (mol)		Activity (kg-P/mol-Cr · h)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-4</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1-Hexene Cont. (mol%)
		P	1-H					
15	0	0.313	0.080	3.40	n.d. <sup>b)</sup>	11.2	3.0	6.8
16	200	0.313	0.080	3.98	137.9	3.0	5.4	3.7
17	200	0.156	0.080	1.25	n.d. <sup>b)</sup>	12.3	3.1	6.9
18	200	0.067	0.080	0.83	n.d. <sup>b)</sup>	5.4	4.6	18.1

a) Polymerization Conditions : Cr(acac)<sub>3</sub> = 0.015 mmol, [Al]/[Cr] = 400, polymn. temp. = 40°C, polymn. time = 24 h, *n*-heptane = 30 cm<sup>3</sup>, in 100 cm<sup>3</sup> stainless autoclave.

b) n.d. = not detected

Table 5-10. Monomer Sequence Distributions in Propene-co-1-hexene Copolymers

Run No.	[PP]	[PH] + [HP]	[HH]	r <sub>P</sub> · r <sub>H</sub>
15	86.5	13.5	0	--
16	96.3	3.7	0	--
17	86.2	13.8	0	--
18	67.9	28.1	4.1	1.41

Figure 5-13. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of polypropene-co-1-hexene

#### 5-4. 結論

エチレンとプロピレンの共重合において、本触媒は、不均一系触媒にもかかわらずランダム共重合が進行し、外部ドナーを添加すると分子量分布がさらに狭いコポリマーが生成することがわかった。また、プロピレン含量の高いコポリマー中のプロピレン連鎖はアイソタクチック構造を有することが明らかになった。一方、1-ヘキセンとの共重合では、外部ドナーを添加すると、1-ヘキセン含量の低いコポリマーが生成することがわかった。

以上の結果より、MgCl<sub>2</sub> 担持型 Cr(acac)<sub>3</sub> 触媒は、均質なランダムコポリマーを生成する初めてのアイソ特異性不均一系触媒であることが明らかになった。

## 第5章 参考文献

- 1) S.Hosoda, *Polym. J.*, **22**, 383 (1988)
- 2) K.Soga, S.I.Chen, R.Ohnishi, *Polym. Bull.*, **8**, 473 (1982)
- 3) K.Soga, H.Yanagihara, *Makromol. Chem.*, **189**, 2839 (1988)
- 4) K.Soga, T.Shiono, Y.Doim, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988)
- 5) J.F.Ross, *J.Macromol. Sci., Chem.*, **A21**, 453 (1984)
- 6) H.N.Cheng, M.Kakugo, *Macromolecules*, **24**, 1724 (1991)
- 7) W.Kaminsky, K.Heiland, *Makromol. Chem.*, **193**, 601 (1992)
- 8) Y.Do, S.Ueki, T.Keii, *Macromolecules*, **12**, 814 (1979)
- 9) C.Cozewoth, *Macromolecules*, **4**, 814 (1971)
- 10) W.Kaminsky, M.Miri, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **29**, 1585 (1991)
- 11) K. Soga, T. Shiono, Y. Doi, *Polym. Bull.*, **10**, 168 (1983)
- 12) K. Soga, T.Uozumi, J.R.Park, *Makromol. Chem.*, **191**, 2853 (1990)
- 13) J. C. Randall, E. T. Hsieh, *NMR and Macromolecules*, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 131(1984)
- 14) J. C. Randall, E. T. Hsieh, *Macromolecules*, **15**, 1402 (1982)
- 15) L.P.Lindeman, J.Q.Adams, *Anal. Chem.*, **43** 1245 (1971)

## 第6章

### 分光学的手法による塩化マグネシウム担持型 クロム $\beta$ -ジケトン触媒の構造解析

#### 6-1. 緒言

現在、ポリオレフィンの製造には、主に Ziegler-Natta 触媒と Phillips 触媒が用いられている。これらの触媒の活性種構造や重合機構、立体特異性の発現機構などの解明を目的とし、多くの研究が行われている。これまでに Ziegler-Natta 触媒では、生成ポリマーの分析や重合反応の速度論的な解析から、活性点数や各活性点の成長速度定数、立体選択性の違いなどの間接的な情報をもとにいくつかのモデルが提案されている。近年、表面解析技術やコンピュータシミュレーションの著し進歩により、そのモデルの正当性などが議論されているが、これらのモデルが触媒中のすべての活性種を説明できておらず、未だに不明な点も多い。しかし、活性種構造および立体規則性発現機構などの知見を得ることは、触媒設計において非常に重要である。

そこで、本章では  $\text{MgCl}_2$  担持型  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  触媒について種々の分光学的手法を用い構造解析を試みた。得られた結果および前章までの重合結果をもとに活性種構造についても考察を行った。

## 6-2. 実験

### 6-2-1. 試薬

化学薬品は、第2章に記述した方法で精製した。

### 6-2-2. 触媒解析

#### FT-IR 測定

拡散反射型 FT-IR 測定 (DRIFTS : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transfers Spectroscopy) は、日本電子製、JIR-7000 を用いて行った、40°C、窒素雰囲気下で分解能  $4\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 500 回の条件で行った。

一酸化炭素の吸着は 1h、40°C、1 気圧で行い、その後 1h 脱気した。

#### XPS 測定

XPS 測定 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) は、光電子分光法装置アルバックファイ 5600 型 ESCA を使用した。

測定には、pass energy を  $23.5\text{eV}$ 、X線源に  $\text{Al K } \alpha$  単一線、 $1486.6\text{eV}$  を用い室温で行った。測定方法は、 $\text{Au}4f^{7/2}$  結合エネルギーを基準として各元素の結合エネルギーを求めた。

サンプル調製は、窒素雰囲気下のグローブボックス中で行い、触媒粉末を銅テープに付着させ試料台に固定した。

## 6-3. 結果と考察

固体酸点のキャラクタリゼーションは、一酸化炭素、ピリジンおよびアンモニアの吸着を利用して行われている<sup>1)</sup>。

$\text{MgCl}_2$  上への一酸化炭素の吸着実験は、すでに Zakharov らにより行われており、IR 測定により  $2210\text{cm}^{-1}$ ,  $2190\text{cm}^{-1}$ ,  $2170\text{cm}^{-1}$  および  $2100-2130\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ赤外吸収が観測される<sup>2)</sup>。  $2100-2130\text{cm}^{-1}$  のピークは、物理的に吸着された一酸化炭素に由来し、 $2210\text{cm}^{-1}$ ,  $2190\text{cm}^{-1}$ ,  $2170\text{cm}^{-1}$  の三つピークは、異なる配位状態にあるマグネシウムカチオン上に化学吸着された一酸化炭素に由来する。それらは、エッジ部分にある 3 配位のマグネシウム、(110) 面にある 4 配位のマグネシウムおよび (100) 面にある 5 配位のマグネシウムにそれぞれ帰属されている (Fig. 6-1)<sup>3)</sup>。

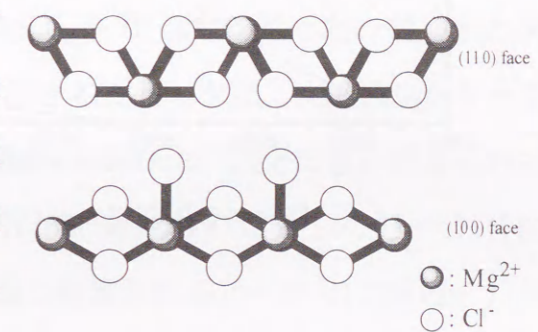


Figure 6-1. Mg coordination on the (100) and (100) faces of  $\text{MgCl}_2$ .

Fig. 6-2 に一酸化炭素を吸着させた  $\text{MgCl}_2$  の IR スペクトルを示す。Zakharov らの報告に基づき、吸着状態の異なる 4 つの一酸化炭素のピークは、それぞれ  $2120\text{cm}^{-1}$ ,  $2170\text{cm}^{-1}$ ,  $2190\text{cm}^{-1}$ ,  $2210\text{cm}^{-1}$  でカーブフィットを行った。 $2210\text{cm}^{-1}$ ,  $2190\text{cm}^{-1}$ ,  $2170\text{cm}^{-1}$  のピーク強度比は、 $9.0 : 1.0 : 1.5$  であった。

一方、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$  を担持した  $\text{MgCl}_2$  を測定した場合、それぞれのピーク強度のトータルは、約 55% 減少していることから一酸化炭素の吸着は、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$  により妨げられていることがわかった (Fig. 6-3)。測定結果を Table 6-1 に記す。

Table 6-1. Relative Intensities of  $\gamma$  (CO) Bonds for Different Supported Systems

$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2210	2190	2170
Position	Edges	(110) face	(100) face
$\text{MgCl}_2$	9.0	1.0	2.0
$\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MgCl}_2$	2.0	1.0	0.0

Paukshtis らは、 $\text{MgCl}_2$  担持型メタロセン触媒において、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  や

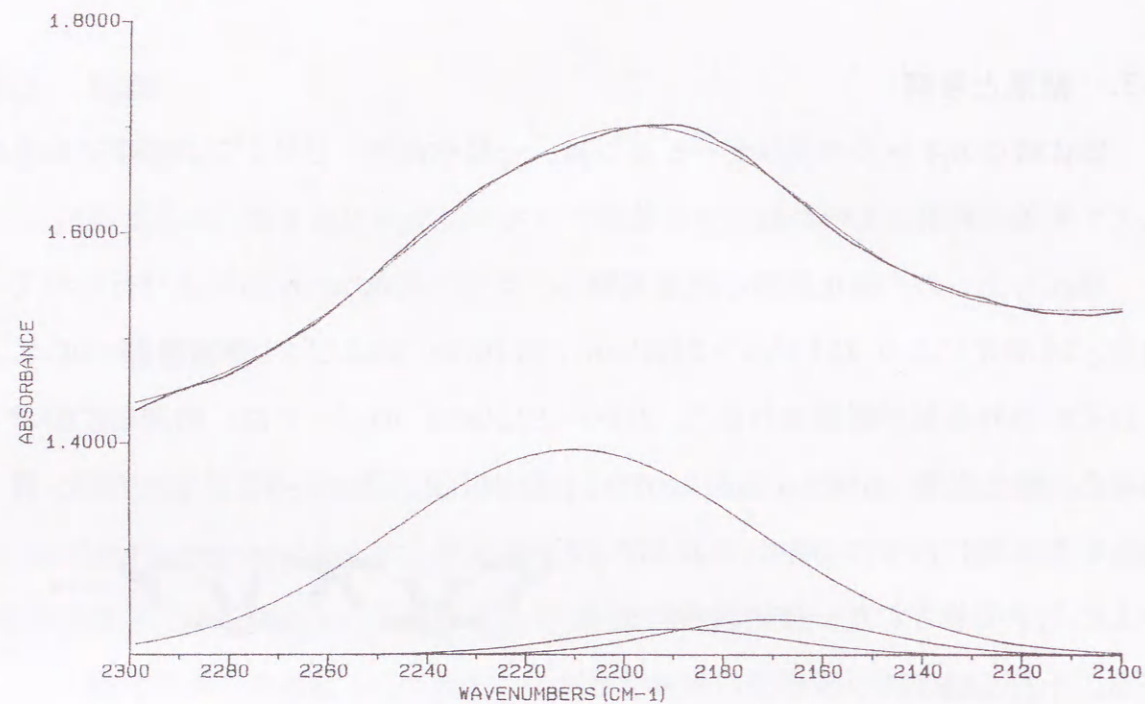


Figure 6-2. DRIFTS from CO adsorption on  $MgCl_2$  (Gaussian fitting).

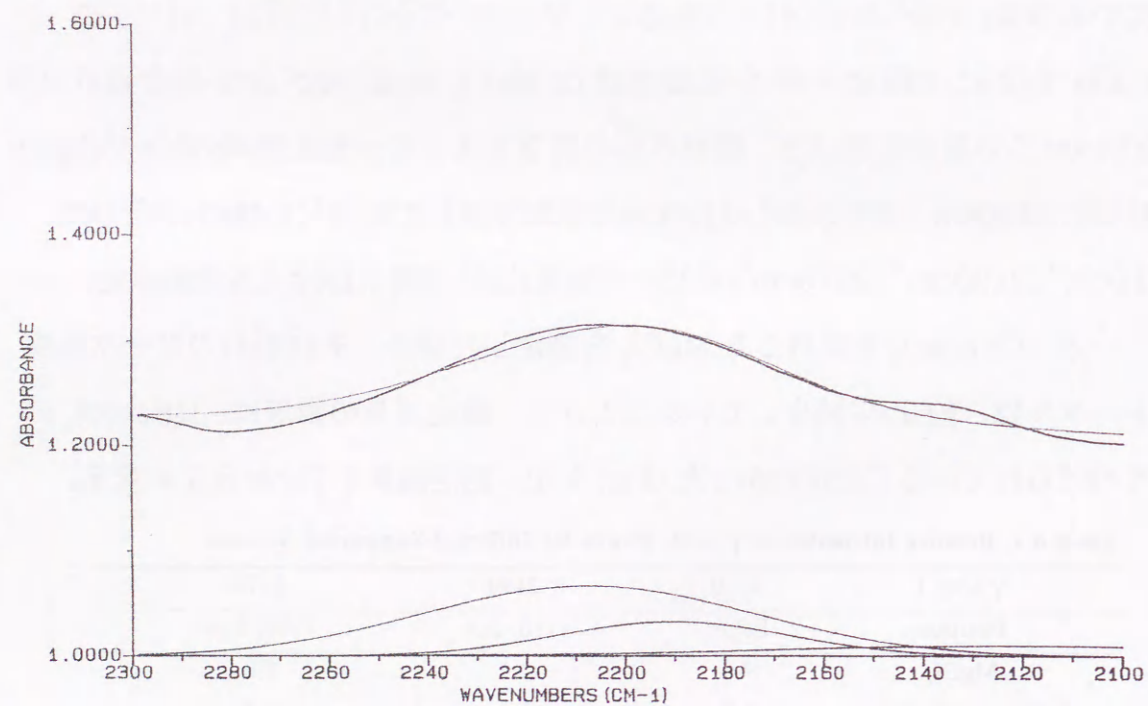


Figure 6-3. DRIFTS from CO adsorption on  $Cr(acac)_3/MgCl_2$  (Gaussian fitting).

$Et(Ind)_2ZrCl_2$  触媒が  $MgCl_2$  表面上の (100) 面に優先して吸着され、この触媒系を用いた一酸化炭素の吸着後の IR 測定結果からは、(100) 面への一酸化炭素の吸着が観察されないことを報告している<sup>4)</sup>。そこで、先程と同様にカーブフィットを行った。両触媒から観測される  $2190\text{cm}^{-1}$  のピーク強度がほとんど変らなかったことより、このピークを基準にして、その他のピークの変化量を見積もった。その結果、それぞれのピーク強度比が、 $2.0 : 1.0 : 0.0$  になったことから、 $Cr(acac)_3$  は、エッジ部分および (100) 面に担持されていることが示された。

次に、 $Cr(acac)_3$  および  $Cr(acac)_3/MgCl_2$  の IR 測定を行った。得られたスペクトルを Fig.6-4, 6-5 に示す。また、観測されたピークは、文献にしたがって帰属した (Table6-2)<sup>5-11)</sup>。両者を比較した場合、 $1580\text{cm}^{-1}$  以上に違いが見られた。すなわち、金属上に配位したカルボニル基に帰属される 2 つのピーク ( $1627, 1656\text{cm}^{-1}$ ) と配位していないカルボニル基に帰属されるピーク ( $1726\text{cm}^{-1}$ ) が、 $MgCl_2$  に担持することにより新たに観測された。一方、クロムに配位している  $\beta$ -ジケトン配位子に由来する  $\nu(C-C) + \nu(C-O)$  のピークは、いずれの系においても観測されている。これらの結果から、 $Cr(acac)_3$  が  $MgCl_2$  上に担持される時に、一部の  $\beta$ -ジケトン配位子はキレート状態が解かれ、生成したカルボニル基が  $MgCl_2$  上に配位していると思われる。また、 $\nu(Cr-O) + \nu(C-CH_3)$  に由来するピーク ( $459\text{cm}^{-1}$ ) が、 $473$  と  $460\text{cm}^{-1}$  にシフトした。このことは、 $Cr-O$  結合がさらに強くなったことを示唆している。同様の現象が一連の  $Fe(acac)_3$  を用いた研究においても見られ、リガンドの数が 3 から 1 に減るにしたがい  $451\text{cm}^{-1}$  のピークが順に  $462, 474\text{cm}^{-1}$  へとシフトしている<sup>12)</sup>。したがって、本触媒系においても  $\beta$ -ジケトン配位子が部分的に失われるかキレート状態が解かれていることを示唆している。

次に、触媒系を構成する各元素の電子状態を知るために XPS 測定を行った。 $Cr(acac)_3$  の場合、 $Cr2p$  に由来するピーク ( $Cr2p^{1/2}, Cr2p^{3/2}$ ) がそれぞれ  $577.6$  および  $586.8\text{eV}$  に観測された (Fig. 6-6)<sup>13)</sup>。これらのピークは、 $MgCl_2$  に担持され



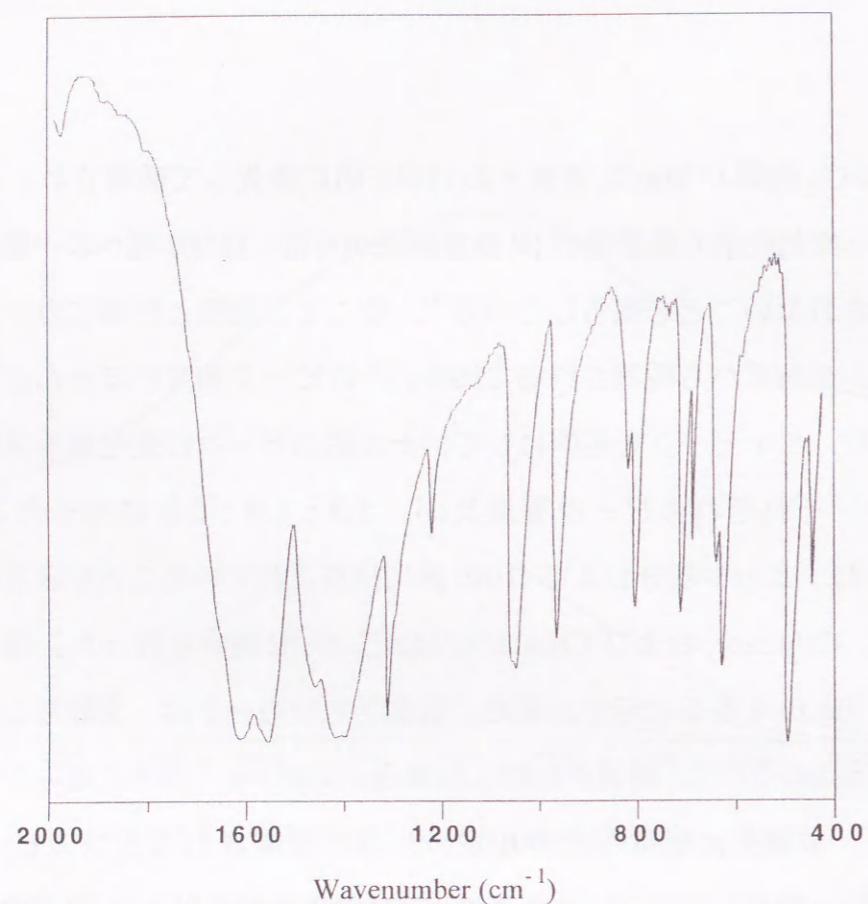


Figure 6-4. IR spectrum of  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .

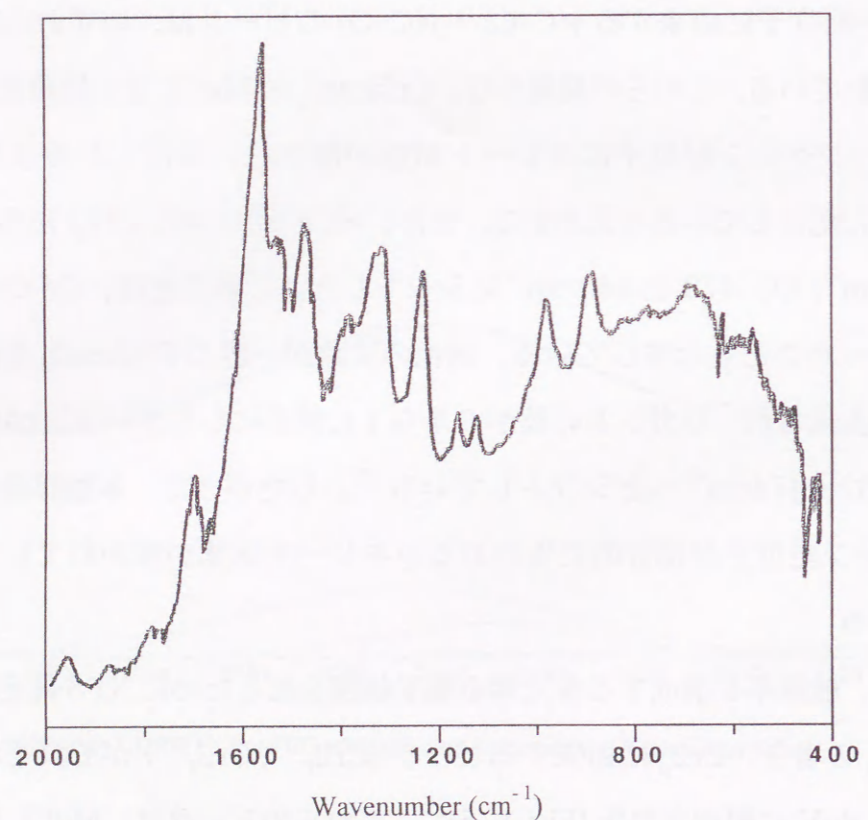


Figure 6-5. IR spectrum of  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MgCl}_2$ .

Table 6-2. Assignments of IR absorption bands for  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  and  $\text{MgCl}_2$ -Supported  $\text{Cr}(\text{acac})_3$

$\text{Cr}(\text{acac})_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MgCl}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrational modes
---	1726	$\nu(\text{C}=\text{O})$
---	1656	$\nu(\text{C}=\text{O})$
---	1627	$\nu(\text{C}=\text{O})$
---	1581( <i>sh</i> )	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
1576	1573	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
1521	1525	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
1425	1427	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1382	1336	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1277	1279	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$
1192	1196	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{C}-\text{CH}_3)$
---	1157	
1015	1029	$\rho_r(\text{CH}_3)$
932	935	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O})$
790	---	
772	744	$\pi(\text{CH})$
713	---	
680	686	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{Cr}-\text{O})$ ring deformation
659	665	$\pi(\text{C}-\text{CH}_3)$
610	605	ring deformation + $\nu(\text{C}-\text{O})$
459	473	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{Cr}-\text{O})$
---	460	
415	---	ring deformation

ることによりそれぞれ 579.6 と 589.1eV にピーク幅を広げながら高エネルギー側にシフトすることがわかった (Fig. 6-7)。その結果を Table 6-3 に示す。これは、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$  の  $\beta$ -ジケトン配位子の片側の酸素原子が塩素原子により置換されることにより、クロムの電子密度が低下するためである。また、 $\text{MgCl}_2$  表面上に 2.6% のクロム原子を含む担持触媒を用いて、以下の方法でエチレンモノマー導入の影響を検討した。まず、この触媒系内の窒素を脱気した後、常圧、常温下にて 24 時間エチレン雰囲気下にさらした。この触媒の XPS 測定を行ったところ、 $\text{Cr } 2p$  の結合エネルギーが約 1.3eV 低下し、クロム種の電子密度が増加していることを示唆している。これは、エチレンモノマーが部分的に  $\text{MgCl}_2$  上の電子密度の低下したクロム種に配位しているためであると考えられる。

また、 $\text{C } 1s$  の XPS スペクトル測定の結果を Fig. 6-8, Fig. 6-9, Table 6-4 に示す。 $\text{Cr}(\text{acac})_3$  を  $\text{MgCl}_2$  に担持することにより、287.0eV に C=O 結合に帰属されるピークが新たに観測された。 $\text{Cr}(\text{acac})_3$  の  $\text{O } 1s$  の XPS のスペクトル (Fig. 6-10) からは、285.9eV に 1 つのピークが観測された。一方、 $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MgCl}_2$  からは、3 つのピークが観測された (Fig. 6-11)。このピークについて帰属すると、531.6eV は C=O 結合の存在を、532.4eV は  $\text{MgCl}_2$  表面とあまり相互作用しない C-O 結合の存在を、533.9eV は電子の不足している酸素原子の C-O 結合の存在を示している (Table 6-5)。これらの結果は、IR 測定の結果と同様にカルボニル基が存在していることを示唆している。

表面の元素分析を行ったところ、 $\text{C}/\text{Cr} \approx 16$  となり担持する過程において  $\beta$ -ジケトン配位子の損失はないことが示唆された。

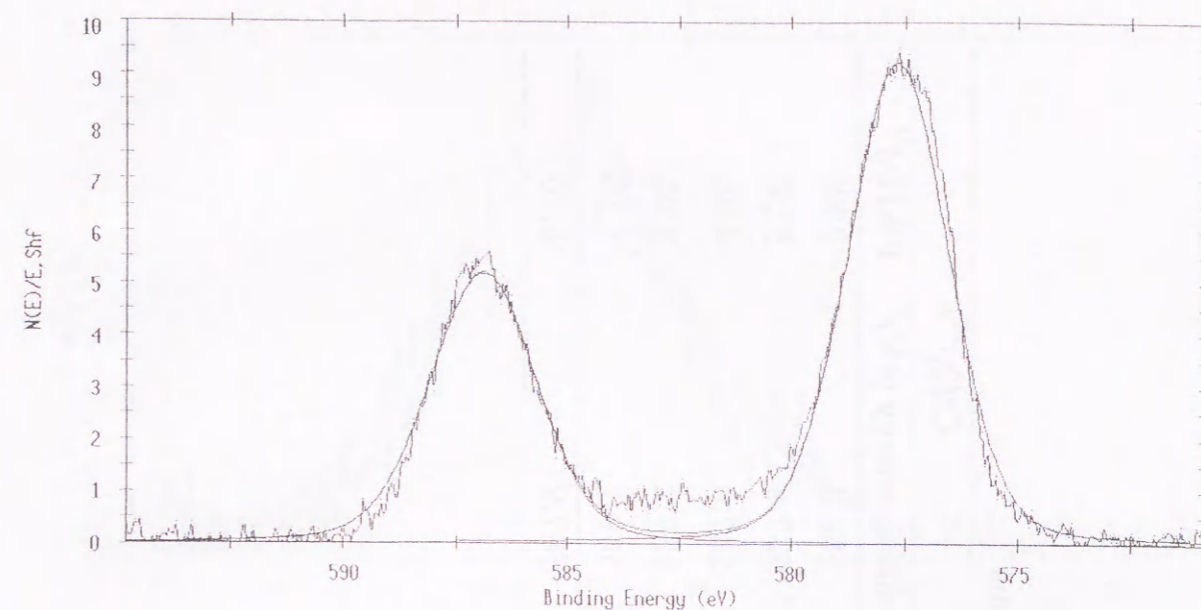


Figure 6-6. XPS  $\text{Cr } 2p$  spectrum of  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ .

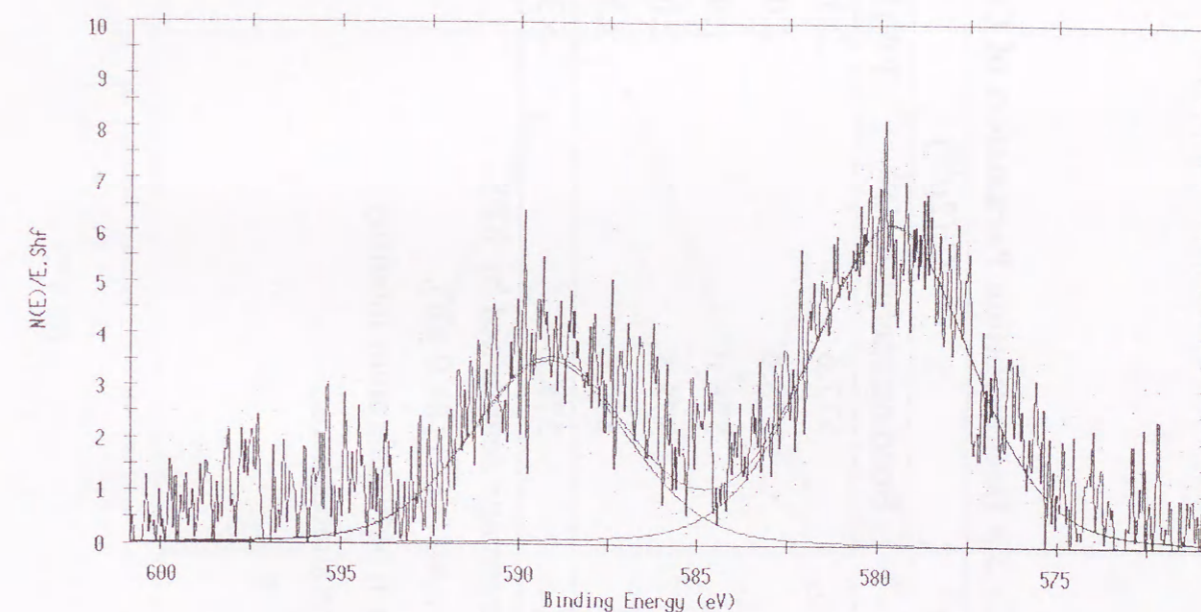


Figure 6-7. XPS  $\text{Cr } 2p$  spectrum of  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MgCl}_2$ .

Table 6-3. Cr 2p Deconvolution Parameters of Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub> Systems

Sample <sup>1)</sup>	%	Cr(2p <sup>1/2</sup> )			Cr(2p <sup>3/2</sup> )		
		Bonding energy (eV) <sup>2)</sup>	FWHM <sup>3)</sup>		Bonding energy (eV) <sup>2)</sup>	FWHM <sup>3)</sup>	
Cr(acac) <sub>3</sub>		577.6	2.19		586.8	2.80	
1.21		578.6	2.02		587.6	5.20	
1.79		578.0	1.95		587.0	4.80	
1.88		578.5	2.08		587.2	5.90	
2.60		579.6	2.30		589.1	5.10	
2.60 <sup>4)</sup>		578.2	5.30		587.9	6.10	

1) Atomic percentage determined by XPS.

2) Reference : Au (4f<sup>7/2</sup>) (84.0 eV).

3) Full width at half maximum intensity.

4) after ethene atmosphere.

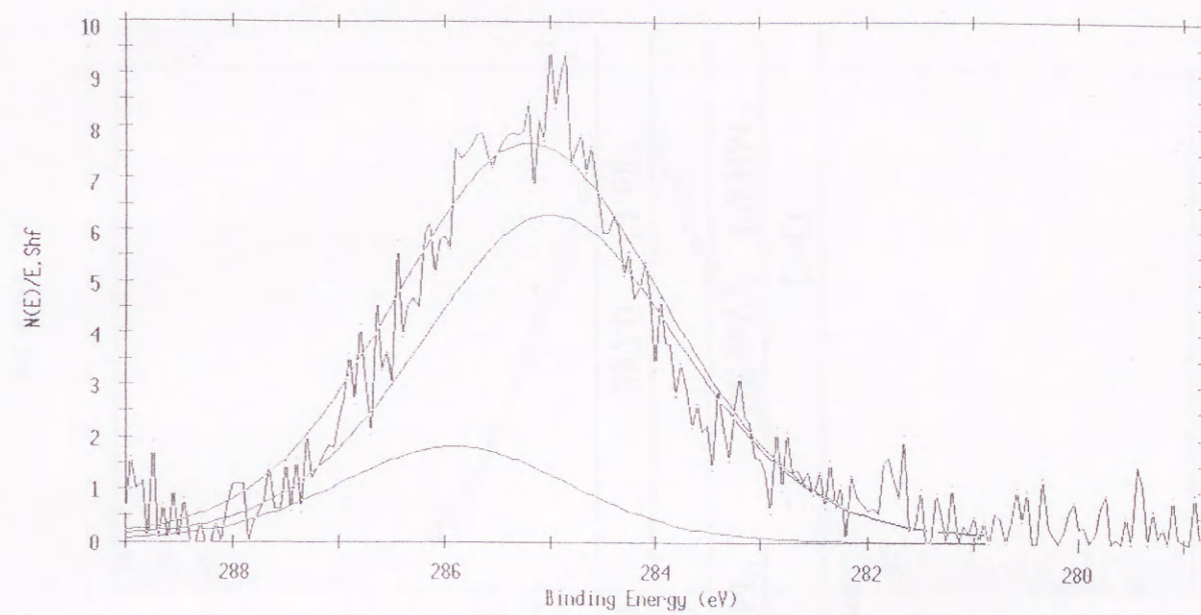


Figure 6-8. XPS C 1<sub>s</sub> spectrum of Cr(acac)<sub>3</sub>.

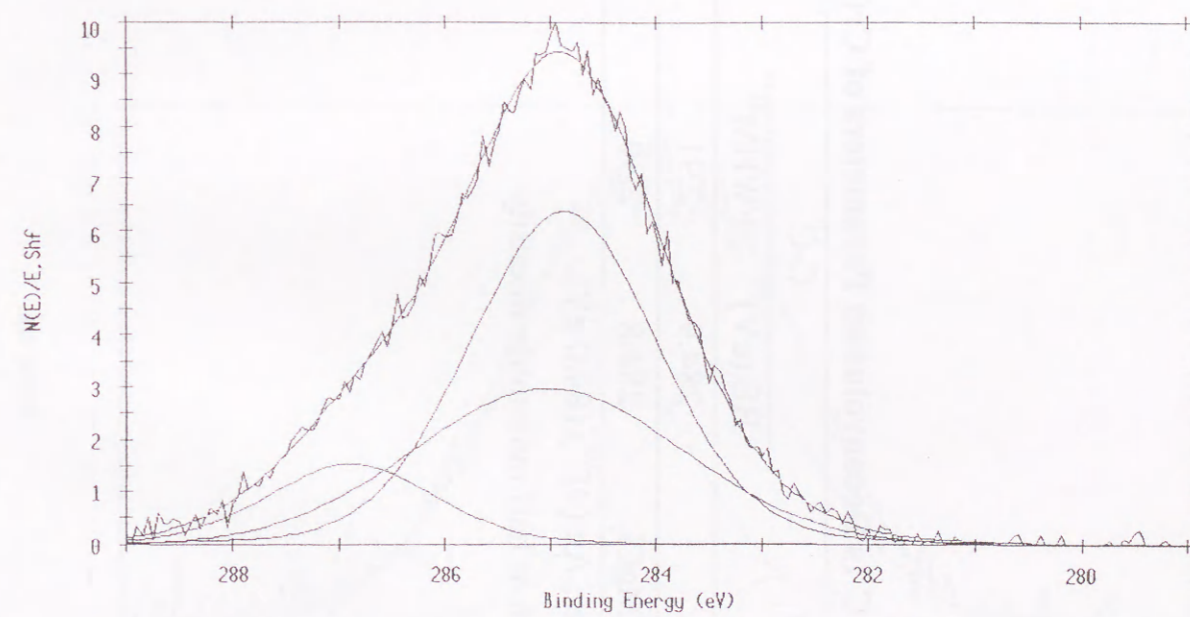


Figure 6-9. XPS C 1<sub>s</sub> spectrum of Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub>.

Table 6-4. C 1s Deconvolution Parameters of Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub> Systems

Sample	C-C		C-O		C=O	
	BE (eV) <sup>1)</sup>	FWHM <sup>2)</sup>	BE (eV) <sup>1)</sup>	FWHM <sup>2)</sup>	BE (eV) <sup>1)</sup>	FWHM <sup>2)</sup>
Cr(acac) <sub>3</sub>	284.9	2.91	285.9	2.60	287.0	1.68
Cr(acac) <sub>3</sub> /MgCl <sub>2</sub>	284.8	2.30	285.4	2.60		

1) Reference : Au (4f<sup>7/2</sup>) (84.0 eV).

2) Full width at half maximum intensity

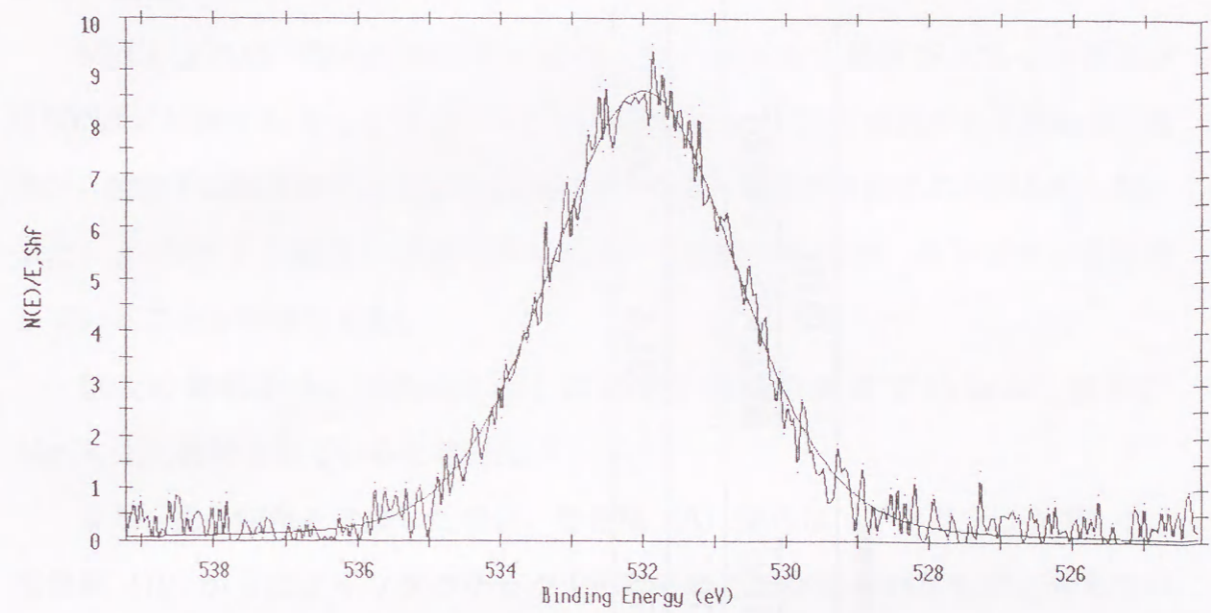


Figure 6-10. XPS O 1<sub>s</sub> spectrum of Cr(acac)<sub>3</sub>.

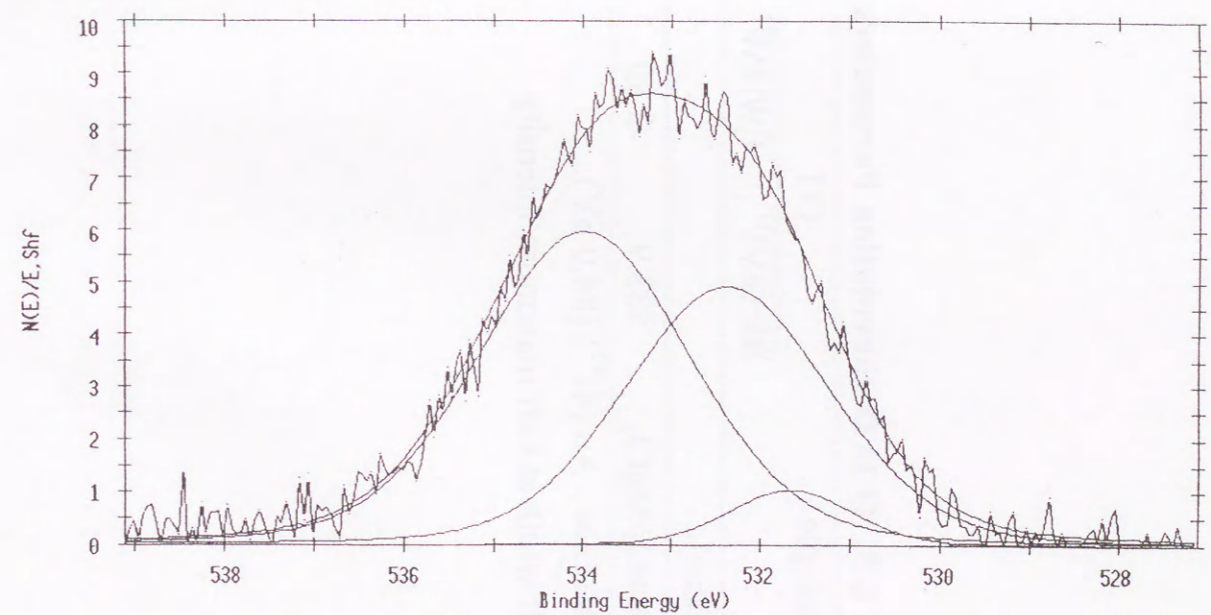


Figure 6-11. XPS O 1<sub>s</sub> spectrum of Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub>.

Table 6-5. O 1s Deconvolution Parameters of Cr(acac)<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub> Systems

Sample	O I		O II		O III	
	BE (eV) <sup>1)</sup>	FWHM <sup>2)</sup>	BE (eV) <sup>2)</sup>	FWHM <sup>2)</sup>	BE (eV) <sup>2)</sup>	FWHM <sup>2)</sup>
Cr(acac) <sub>3</sub>			532.0	3.10		
Cr(acac) <sub>3</sub> /MgCl <sub>2</sub>	533.9	2.80	532.4	2.70	531.6	1.61

1) Reference : Au (4f<sup>7/2</sup>) (84.0 eV).

2) Full width at half maximum intensity

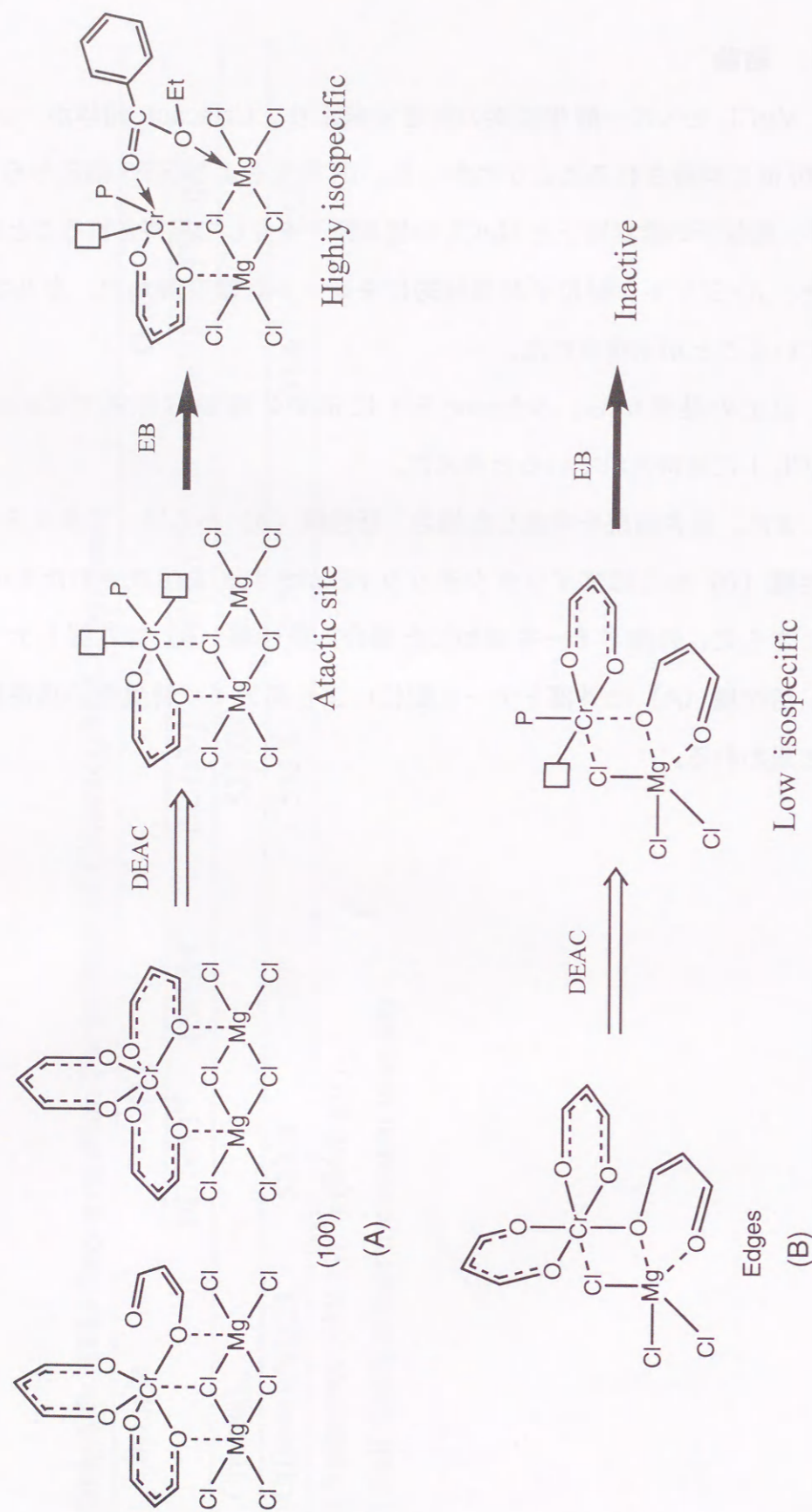
#### 6-4. 結論

MgCl<sub>2</sub> 上への一酸化炭素の吸着実験より、Cr(acac)<sub>3</sub> 錯体が、エッジおよび(100)面に担持されることがわかった。IR測定およびXPS測定からCr(acac)<sub>3</sub>錯体が、配位子の酸素原子とMgCl<sub>2</sub>の塩素原子を介して担持されることがわかった。また、β-ジケトン配位子が部分的にキレート状態を解かれ、カルボニル基を有していることが示唆された。

以上の結果から、Scheme 6-1に示す2種類の形式でCr(acac)<sub>3</sub>錯体がMgCl<sub>2</sub>上に担持されていると考えた。

また、重合結果を考慮した場合、活性種(A)からは、アタクチックPPが、活性種(B)からはアイソタクチックPPがそれぞれ生成されたものと考えている。さらに、外部ドナーを添加した場合、活性種(B)は外部ドナーにより失活し、活性種(A)は外部ドナーの配位により高アイソ特異性の活性種に変換されると思われる。

Scheme 6-1



## 第6章 参考文献

- 1) H. Knozinger, *Probing Acid Sites by Carbon Monoxide*, in *Acid Base Catalysis*, K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka, Eds., VCH, Tokyo, 1989, pp. 147-167.
- 2) V. A. Zakharov, E. A. Paukshtis, T. B. Mikenas, A. M. Voladin, E. N. Vitus, A. G. Potapov, *Macromol. Symp.*, **89**, 55 (1995).
- 3) V. A. Zakharov, D. V. Perkovets, G. D. Bukatov, E. M. Moroz, *Kinet. Katal*, **29**, 903 (1988)
- 4) E. A. Paukshtis, V. A. Zakharov, S.I. Makhtarolen, T.B. Mikenas, E.N. Vitus, *Kinet. Catal.*, **35**, 848 (1994)
- 5) M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **32**, 1137 (1994).
- 6) K. Nakamoto, C. Udovich, J. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3973 (1970)
- 7) M. Mikami, I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1037 (1967).
- 8) Urban, M. N., *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on surfaces*. Wiley, 1993, New York, p.90.
- 9) M. A. Bush, D. E. Fenton, R. S. Nyholm, M. R. Trater, *Chem. Commun.*, 1335 (1970).
- 10) P. W. N. M. van Leewen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 396 (1968)
- 11) Y. Nakamura, S. Kawaguchi, *Chem. Commun.*, 716 (1968).
- 12) F. Savara, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 794 (1972).
- 13) M. Handa, H. Miyamoto, T. Suzuki, K. Sawada, Y. Yukawa, *Inorg. Chim. Acta.*, **203**, 61 (1993).

- 1) H. Kato, *Journal of the Physical Society of Japan*, **12**, 1021 (1957).
- 2) V. A. Kabanov, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 3) V. A. Kabanov, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 4) E. J. Vandenberg, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 5) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 6) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 7) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 8) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 9) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 10) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 11) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 12) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).
- 13) H. J. Cantow, *Journal of Polymer Science*, **18**, 101 (1957).



On the other hand, the results of the present study show that the... (faint text continues)

The authors wish to express their appreciation to the... (faint text continues)

Received for publication, January 15, 1957.

Revised manuscript received, February 10, 1957.

## 第 7 章

### 総括

本章では、本研究から得られた結果を各章ごとに要約するとともに今後の展開について記す。

第 1 章「緒言」では、Ziegler-Natta 触媒および Phillips 触媒のこれまでの流れを概観するとともに、均一系クロム触媒および新規  $\text{MgCl}_2$  担持型触媒に関する研究動向について述べた。さらに、それらをもとに本研究の目的と意義について記した。

第 2 章「種々の塩化マグネシウム担持型  $\beta$ -ジケトン触媒によるオレフィン重合」では、種々の遷移金属  $\beta$ -ジケトン錯体を  $\text{MgCl}_2$  に担持し、それらを触媒に用いた。用いた錯体の中では、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$  錯体がエチレンおよびプロピレンに対して高い重合活性を示すことがわかった。また、得られた PP は、アイソリッチなポリマーが生成していることが明らかになった。

第 3 章「塩化マグネシウム担持型クロム  $\beta$ -ジケトン触媒によるプロピレン重合」では、第 2 章の結果を受けて、プロピレン重合について詳細な検討を行った。重合活性種の立体特異性は、外部ドナーおよびクロム担持率を変えることにより、著しく向上することが見いだされた。また、ポリマーのマイクロ構造を調べたところ、重合は 1,2 付加により進行し、触媒規制によりポリマーの立体規則性が制御されていることが明らかになった。これら結果より、 $\text{MgCl}_2$  担持型  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  触媒は IV 族以外の遷移金属錯体を用いた初めての高アイソ特異性触媒であることが明らかになった。



第4章「塩化マグネシウム担持型クロムβ-ジケトン触媒によるエチレンの重合」では、本触媒のエチレン重合に対する性能について検討した。その結果、ポリマー収量は、重合時間とともに直線的に増加し、得られたポリマーの分子量分布は、比較的狭い値であった。したがって、本触媒系の重合活性種は、安定で均質であることが示唆された。

第5章「塩化マグネシウム担持型クロムβ-ジケトン触媒によるオレフィン共重合」では、エチレン-プロピレン、エチレン-1-ヘキセンおよびプロピレン-1-ヘキセン共重合の結果について述べた。得られたコポリマーのNMR測定やCFC測定の結果より、本触媒は、ランダム性の高いコポリマーを与えることがわかった。また、外部ドナーを添加することにより、分子量分布が狭く、プロピレン連鎖がアイソタクチック構造を有するコポリマーが生成した。これらの結果より、MgCl<sub>2</sub>担持型Cr(acac)<sub>3</sub>触媒は、均質なコポリマーを生成する初めてのアイソ特異性不均一系触媒であることが明らかになった。

第6章「塩化マグネシウム担持型クロムβ-ジケトン触媒の構造解析」では、活性種構造に関する知見を得るために、種々の分光学的手法を用いて触媒の分析を検討した。その結果、Cr(acac)<sub>3</sub>錯体が、エッジおよび(100)面に塩素原子およびジケトン配位子の酸素原子を介してMgCl<sub>2</sub>上に担持されることが示された。

以上の結果から、Scheme 6-1に示す2種類の形式でCr(acac)<sub>3</sub>錯体がMgCl<sub>2</sub>上に担持されていると考えた。

これまでに述べたように、Cr(acac)<sub>3</sub>錯体をMgCl<sub>2</sub>に担持した触媒は、プロピレン重合においては外部ドナーを加えることによりアイソ特異性活性種を形成し、比較的分子量分布の狭い高アイソタクチックPPを生成すること、共重合においては均質なランダムコポリマーを与えるなど優れた触媒性能を示すことが明

らかになった。

本触媒系の重合活性は低く改善する必要があるが、特別な配位子設計を行わなくても、固体表面を一つの配位子と考えた新たな重合触媒の設計の可能性が示された。また、クロム系触媒でも適切な配位子の設計を行えばα-オレフィンの立体規則性重合が進行することが示唆された。本研究で得られた知見は、オレフィンの立体規則性重合における触媒設計に新たな方向性を与えると同時に、担持型ノンメタロセン触媒の開発を行う上で重要であると思われる。

## 発表論文

1) Kouichi Takawaki, Toshiya Uozumi, Eiichi Kaji, Tsuneji Sano, Kazuo Soga, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 691 (1999)

Polymerization of propene over the  $MgCl_2$ -supported tris(acetylacetonato) chromium catalyst combined with diethylaluminiumchloride.

2) Kouichi Takawaki, Toshiya Uozumi, Cheol-Hee Ahn, Gonglu Tian, Tsuneji Sano, Kazuo Soga, *Macromol. Chem. Phys.* in press.

Ethylene and Propylene Polymerizations with the  $MgCl_2$ -Supported Tris(acetylacetonato) Chromium-Diethylaluminium chloride catalyst system.

3) Kouichi Takawaki, Toshiya Uozumi, Cheol-Hee Ahn, Tsuneji Sano, Kazuo Soga, submitted to *Macromol. Chem. Phys.*

Synthesis of Ethylene-Propylene Random Copolymers with Highly Isospecific  $Cr(acac)_3/MgCl_2-AlEt_2Cl-EB$  Catalyst System.

## 謝辞

本研究を実施するにあたり、常に親身からのご指導をいただきました北陸先端科学技術大学院大学 故曾我和雄教授に心から感謝するとともに、先生の御冥福をお祈り申し上げます。

曾我先生が亡くなられた後、主指導教官として適切な御指導を頂きました北陸先端科学技術大学院大学 三谷忠興教授に深く感謝いたします。

同じ機能素材合成講座の先生として、研究活動を御指導頂きました北陸先端科学技術大学院大学 佐野庸治助教授に深く感謝いたします。

研究室に配属されて以来日々の研究の御指導のみならず、公私にわたり常に暖かく激励して頂いた北陸先端科学技術大学院大学 魚住俊也助手に心から感謝いたします。

本研究に対し適切なお助言をいただきました北陸先端科学技術大学院大学 川上雄資教授、寺野稔教授ならびに東京工業大学 塩野毅助教授に心から感謝いたします。

IR 測定や XPS 測定を行うにあたり御協力頂いた北陸先端科学技術大学院大学 寺西利治助手ならびに Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Joao Henrique Zimnoch Dos Santos 教授に感謝いたします。

研究ならびに私生活でもたいへんお世話いただきました北陸先端科学技術大学院大学 近江靖則助手ならびに加地栄一博士、新井隆博士、Jizhu Jin 博士、Hoang Ban The 博士、Sung Chul Hong 博士、Cheol Hee Ahn 博士、Gonglu Tian 博士、村田昌英博士はじめ曾我研究室の諸先輩方に心より感謝致します。

また、日々の研究生活において暖かく接して頂きました曾我研究室、佐野研究室の皆様、心よりお礼を申し上げます。

最後に、いつも暖かく励まし続けてくれた家族に感謝致します。

平成 12 年 1 月 14 日

高脇 浩一

## 副テーマ論文要旨

静的光散乱測定による温度応答型  
ポリロタキサンの溶液構造解析

副テーマ指導教官 由井伸彦教授

「静的光散乱測定による温度応答型ポリロタキサンの溶液構造解析」

高脇 浩一

北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科

副テーマ論文の要旨

＜緒言＞

ポリロタキサンの環状分子の移動を基づく刺激応答型高分子材料の設計は、迅速な特性変化の可能な高分子材料であると期待されている。これまでに、多数の $\beta$ -CD 空洞部を貫通したプルロニックの両末端にフルオレイセンイソシチオシアナート (FITC) を導入したポリロタキサンを合成され、温度変化によりプルロニック上での CD の分散、集合状態が変化することが確認された<sup>1,2)</sup>。このポリロタキサンの会合挙動の温度依存性は、光散乱法からプルロニック上での $\beta$ -CD の分散-集合に密接に関係することも明らかにされている。ポリロタキサンの会合数は、35℃までは昇温にしたがって増加するが、50℃ではプルロニック鎖上に局在化した $\beta$ -CD により PPG 鎖の疎水性相互作用が著しく阻害されてしまうために会合数が減少する。このことから、CD の貫通数を変化させることにより、外部温度を利用したポリロタキサンの会合挙動の制御が可能になると考えられる。

そこで本研究では、静的光散乱測定より CD の貫通数の異なるポリロタキサンの溶液中での会合挙動を観察し、貫通数の違いがポリロタキサンの会合挙動へ与える影響について検討した。

＜実験＞

光散乱測定には、両末端に FITC を導入したプルロニック RX(0)、および貫通数の 4 個 (RX(4))、7 個 (RX(7))、10 個 (RX(10)) のポリロタキサンを用いた。光散乱測定用の試料の調製方法は、目的のサンプルを所定量秤量し、20ml の 0.1M 水酸化ナトリウム溶液に溶解させた。完全に溶解させるために一晚攪拌し、これを標準サンプルとした。この溶液を 0.5ml から 3.5ml の範囲で所定量マイクロピペットで取り出し、10ml にメスアップし、種々の濃度の測定サンプルを調製し

た。調製した測定サンプルを、マイクロフィルター(コスモナイスフィルター, ナカライ, 0.45 $\mu\text{m}$ )で3回ろ過することにより溶液中の不純物を除去した。測定方法は、大塚電子製 DLS-7000 を用い、レーザーには He-Ne レーザー(633nm)を使用した。

#### <結果と考察>

臨界会合濃度 (Critical Association Constant) (CAC) の測定

CAC を求めるために 25 $^{\circ}\text{C}$ における RX(0) および RX(10) の入射光 ( $I_0$ ) に対して 90 $^{\circ}$ での散乱強度 ( $I_90$ ) を静的光散乱法より測定した。その結果、CAC は RX(0) が 0.05mg/ml、RX(10) が 0.5mg/ml、プルロニックが 1.0mg/ml 付近であることがわかった。RX(0) の CAC がプルロニックのそれより小さかったことは、PPG 鎖の疎水性相互作用の他に FITC 部位の疎水性部の影響があり、会合を起こす駆動力の1つであると考えられる。さらに、RX(10) の CAC が、RX(0) のそれよりも 10 倍大きいことは、ポリロタキサン構造により、分子間の会合が制御されているものと示唆された。これらの結果より、RX(10) の場合、プルロニックに貫通された CD が PPG 鎖の疎水性相互作用を阻害しているものと考えられる。

貫通数の異なるポリロタキサン分子間の会合挙動に与える影響の解析

貫通数の異なるポリロタキサン RX(0), RX(7), RX(10) の Zimm プロットから重量平均分子量を求め、その重量平均分子量から会合数を算出した。会合数は次式により求めた。

$$\text{会合数} = \text{重量平均分子量} / \text{ロタキサンの数平均分子量}$$

RX(0) と RX(7) の 25 $^{\circ}\text{C}$ における会合数を比較すると、RX(7) の方が、約 22 会合数が小さくなった。このことは、CAC の結果と一致しており、ポリロタキサン構造により会合が制御されていることを示している。また、貫通数が増加すると会合数は減少する傾向が見られた。これは、CD の貫通数の多いポリロタキサンでは、CD がプルロニック鎖中の PPG 鎖の疎水性相互作用を阻害しているためであると考えられる。また、RX(7), RX(10) は、温度変化による会合数の変化が

ほとんど見られなかったが、RX(0) は温度上昇により会合数が増加する傾向が見られた。この結果より、RX(0) は低温より FITC 部位が会合に関与しており、さらに温度によって PPG 間もしくは PPG-FITC 間の疎水性相互作用が増大しているものと推察される。RX(7), RX(10) において温度による会合数変化が小さかったことは、これらの疎水性相互作用が貫通した CD により制御されているためであると考えられる。以上より、会合数はどの温度においても、貫通している CD 数により規定されているものと考えられた。

#### <総括>

本研究では、ポリロタキサン構造中の環状分子が溶液中での会合特性に与える影響を静的光散乱測定より考察した。25 $^{\circ}\text{C}$ における臨界会合濃度は RX(0) が 0.05mg/ml、RX(10) が 0.5mg/ml であることがわかった。温度応答型ポリロタキサン分子間の会合数は CD 貫通数に依存し、貫通数が多くなるに連れて会合数が減少することが明らかになった。これらのことは、ポリロタキサン構造によりプルロニックの PPG 鎖の疎水性相互作用が阻害され、分子間の会合が制御されているものと考えられる。また、温度によるポリロタキサンの会合数の変化は認められず、会合数はどの温度においても貫通している CD の数により規定されていることが示唆された。

以上の結果より、CD の貫通数によりポリロタキサンの会合特性を制御できる可能性が示唆された。今後、線状分子の構造や CD の化学修飾を行うことにより、より精密なポリロタキサンの会合挙動の制御が可能であると考えられる。

#### <参考文献>

- 1) H.Fujita, T.Ooya, N.Yui, *Macromol.Chem.Phys.*, **200**, 706 (1999)
- 2) H.Fujita, T.Ooya, N.Yui, *Macromolecules*, **32**, 2534 (1999)

