

超高活性オレフィン重合触媒の設計と開発

三井化学（株） 触媒科学研究所
土肥 靖

1. はじめに

ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン樹脂は環境に優しく、加工性や物性も優れた材料である。従って、これらの樹脂は自動車、家庭電化製品、飲料容器、食品包装、土木、農業資材など幅広い分野に用いられており、その用途は現在でも拡大しつつある。

これらのポリオレフィン樹脂の多くは 1950 年代に発見された Ziegler 触媒及びその改良触媒である $MgCl_2$ 担持型触媒を用いて製造されている。この Ziegler 触媒に続いて、1980 年に Kaminsky らによって Cp_2ZrCl_2 などのメタロセンとメチルアルモキサン (MAO) を組み合わせた触媒が見出された。これは Ziegler 触媒とは異なり、活性点が均一なシングルサイト触媒である。このメタロセン触媒の出現により錯体構造の設計による触媒性能の制御が可能となった。以来、今日に至るまで世界中で精力的な研究が行われ、現在ではメタロセン触媒によるポリオレフィンの商業生産が開始されている。

一方、メタロセン触媒以外の高性能シングルサイト触媒、いわゆるポストメタロセン触媒を目指す研究は 1980 年代中頃には既に開始されていた。そして、ここ数年、メタロセン触媒に匹敵する高活性な触媒が欧米の研究者から次々と報告され、この分野の研究は急激に活発化している¹⁻⁷⁾。

少量の触媒から大量の目的物を作り出すのは化学者の夢である。ポリオレフィン樹脂を製造できる重合触媒の世界においても、このことは例外ではなく、特に、商業生産を視野に入れた触媒開発を行う場合、如何に効率よくポリオレフィン樹脂を製造するかが一つの課題である。そこで、我々は高活性を実現する新しいオレフィン重合触媒の研究を行ってきた。そして、活性点が均一なシングルサイト触媒で、既存のメタロセン触媒を超える世界最高のエチレン重合活性を示す触媒 (FI 触媒と命名) を発見した。以下、FI 触媒開発の考え方及びその触媒性能について触れる⁸⁻¹⁴⁾。

2. シングルサイト触媒としての金属錯体設計の考え方

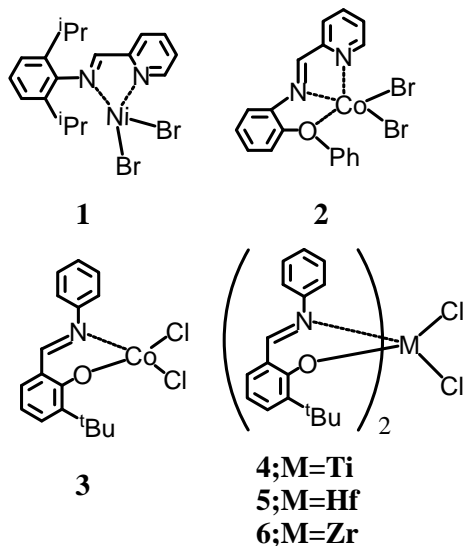
「化学反応の自由エネルギー変化が生成系に有利であれば、その反応を促進する触媒は必ず複数見つかる」というのは触媒研究の歴史が教えるところである。錯体を作りうる金属の数と配位子の構造の多様性を考えればメタロセン触媒だけが高活性な重合触媒であるということには有り得ない。こう考え、高活性重合触媒を目指して研究を開始した。

触媒を設計するに当たって「重合触媒の主役は配位子であり、適度な電子供与性 (Moderate Electron Donating Properties) を持つ配位子が高活性を発現させる」との仮説を立てた。つまり、金属ではなく配位子を主役とする触媒設計 (Ligand-Oriented Catalyst Design)¹¹⁾ を行った。配位子として、適度な電子供与性を持つことに加え、多座かつ非対称なものを検討対象とした。多座配位子を用いれば安定な錯体が期待できるとともに重合サイトの位置をコントロールすることが可能であり、また非対称配位子は重合触媒の配位子としての検討例が少なかったからである。

3. FI 触媒の発見

FI 触媒発見までにはかなり長い道のりをであった。最初の頃は、目的の錯体が合成出来ないことが多く、殆どが失敗であった。錯体の合成に成功しても、実際の重合を行うと重合活性を示さないことなどは日常茶飯事であった。それでも、苦勞の末、Ni 錯体 **1**¹³⁾ ではエチレンのオリゴメリ化が進行することを見つけ、Co 錯体 **2**¹⁴⁾ は非常に低活性であったが、重合することがわかった。しかし、その後は、重合活性を示すものすら見出せず、Co 錯体 **3** にいたっては合成すら出来なかった。しかし、Co 錯体 **3** の合成には失敗したものの、その配位子 (フェノキシイミン配位子) を手にしたことが FI 触媒の発見につながった。このフェノキシイミン配位子を用い、中心金属を 4 族に変え、錯体 (錯体 **4**~**6**)⁸⁾ を合成することが出来た。これを用

いて、重合評価を行ったところ、我々が研究を開始した当時、ポストメタロセン触媒で最も活性の高かった Brookhart の Ni 錯体^{3a,3b}を上回るエチレン重合活性を示した。そこで、これらフェノキシイミン配位子を持つ4族錯体を配位子の日本語名 Fenokishi-Imin から『FI 触媒』と命名した。FI 触媒の中では Zr 錯体 **6** の活性が最も高く、最初に設定した評価条件では重合反応器を氷バスの中につけても反応熱のため温度上昇が止まらない程であった。精密に Zr 錯体 **6** の活性を評価したところ、エチレン常圧 25°C という温和な条件で 519kg-PE/mmol-cat·h と超高活性であることがわかった。この活性は、Kaminsky の見つけた最初のメタロセン触媒 Cp₂ZrCl₂ の活性 27kg-PE/mmol-cat·h の約 20 倍であることが判明した。なお、Zr 錯体 **6** から得られたポリエチレンは分析の結果、直鎖状の構造で分子量が約 1 万の比較的低分子量体で



あることが分かった。

図1 設計した遷移金属錯体

表1. エチレン重合結果

Catalyst	Activity (kg-PE/mmol-cat.h)	M_n^a ($\times 10^{-4}$)
1 ^b	<0.01	-
2 ^b	1.4	(oil) ^c
4	3.3	50.5
5	6.5	3.0
6	550	0.9
Cp ₂ ZrCl ₂	27	104.0

Polymerization conditions; Cocat MAO; 1.25mmol, 25 °C, 5min, 1atm, Toluene 250ml. ^a[η]=6.2 $\times 10^{-4}$ Ml^{0.7}. ^bpolymerization time; 30min. ^cM_n=280; determined by GPC

4. FI 触媒の構造

なぜ FI 触媒は、超高活性であるのか？計算科学の力をかりて、この問いの答えを探った。まず行ったのは錯体の構造解析である。錯体 **6** は、非対称な二座の配位子

を二つ持っているため、配位子の結合の仕方により(A)～(E)5種の構造異性体が可能である¹¹⁾。そこで我々は計算科学の手法を用いて最も安定な錯体構造を予測した。これまでは遷移金属を含む構成原子数の大きな錯体化合物の構造を理論計算から求めることは、高価な設備と膨大な時間を必要とすることから、実用的な方法とは言い難かった。しかし近年の計算科学及びハードウェアの急速な進歩により、短時間で正確に構造を予測することが可能になってきている。そこでこの錯体 **6** の5つの構造異性体について、Amsterdam Density Functional (ADF) program¹⁵⁾を用い、DFT 法¹⁶⁾により構造計算を行った。その結果、二つの酸素原子が trans、二つの窒素原子が cis、また、活性種になったとき重合サイトになると考えられる二つの塩素原子が cis の配置にある異性体(A)の構造が最も安定であることがわかった。

Isomeric structure	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Formation energy gap based on isomer (A)	(0.0 kJ/mol)	+25.3 kJ/mol	+19.5 kJ/mol	+33.3 kJ/mol	+37.3 kJ/mol

表2 Relative Formation Energies of Complex 6 Isomers: Based on Isomer (A)

この計算結果の妥当性を検証するため錯体 **6** のX線結晶構造解析を行った。その結果、錯体 **6** は Zr 金属を中心に八面体構造で、酸素原子が trans、窒素原子が cis、塩素原子が cis の配置にあることから、配位子の立体配置は、計算結果と完全に一致することが分かった。これにより、この構造がオレフィンの重合を効率よく起こすのに好都合な立体構造であり、FI 触媒 **6** が重合活性を発現した最大の理由はこの「カチオン錯体が重合に使えるシス2座を持つ」ことであることが改めて判明した。

	(a) DFT calculation	(b) X-ray analysis
Selected bond distance (Å)		
Zr-O	2.021	1.985
Zr-N	2.340	2.355
Zr-Cl	2.497	2.423
Selected bond angles (degree)		
O-Zr-O	168.6	165.5
N-Zr-N	77.0	74.0
Cl-Zr-Cl	103.2	100.4

図2 錯体 **6** の構造解析

さらに結合距離、結合角度も高い精度で一致しており、DFT 法が FI 触媒の解析に有効であることが明らかとなった

5. FI 触媒の活性向上

重合活性は、フェノキシイミン配位子の構造を変えることによりさらに向上した。FI 触媒 **9** は 2,096 kg-PE/mmol-cat·h と重合活性を伸ばし、FI 触媒 **10** では実に 4,315 kg-PE/mmol-cat·h、更には FI 触媒 **11** では実に 6,552 kg-PE/mmol-cat·h であり、これは 6,075 kg-PE/g-cat·h というとてつもない重合活性に達した。FI 触媒 **6** からの更なる活性の向上はフェノキシ酸素のオルト位へ ^tBu 基より大きいキシル基が導入されたことにより、活性種であるカチオン錯体と助触媒 MAO がより効果的に分離され、その結果カチオン錯体の配位不飽和度が大きくなりエチレンとの反応性が高まったためと推定している。

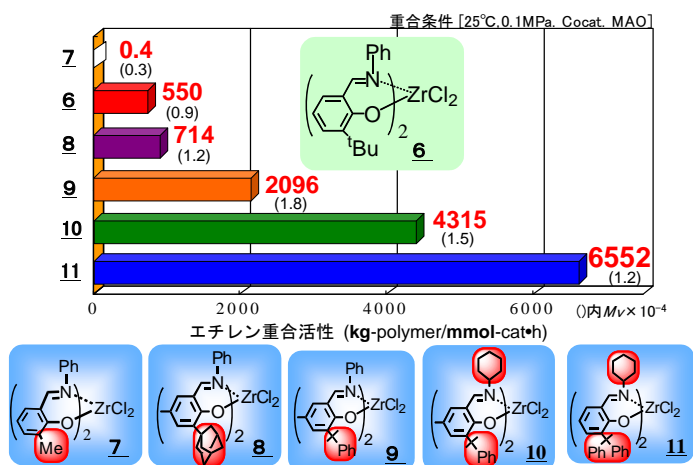


図3 錯体構造変換による重合活性の向上

6. 分子量のコントロール

一方、生成ポリマーの分子量は、イミン部の置換基 R³ に *o*-位にアルキル基を導入したフェニル基を用いることにより、大幅に分子量を向上させることが可能であることがわかった。これにより錯体 **13** の場合には分子量 100 万以上の高分子量が生成した。これらの結果から、FI 触媒は水素などの連鎖移動剤なしで低分子量体から高分子量体まで非常に幅広い分子量のポリマーを自在につくり分けることができるユニークなオレフィン重合触媒であることが分かった。これにより、FI 触媒/MAO 助触媒により分子量が数千の低分子量体から数百万の高分子量体までつくることができる。

(25°C, 0.1 MPa, cocat. MAO)

活性 (mmol-cat·h)	R ³ group	M _v × 10 ⁻⁴	M _w /M _n
550 kg		50	2.06
40 kg	12	100	2.13
58 kg	13	100	2.61
28 kg	ref.	100	2.31

図4 配位子変換による生成ポリエチレンの分子量の比較

さらに、FI 触媒で助触媒を MAO からボレートに変えると活性は中程度ながら分子量が 500 万を超える超高分子量体が得られることも判明した。

このように FI 触媒は配位子の構造や助触媒を変えることにより分子量が数千の低分子量体から 500 万を超える超高分子量体まで作り分けることができる。

7. 分子量制御メカニズムの解析

前述の通り R³ に *o*-位にアルキル基を導入したフェニル基を導入することにより生成ポリマーの分子量が大幅に向上する。これは、重合活性点の近傍を高くすることにより連鎖移動反応 (β-水素脱離) が抑制されたものと考えられる。この分子量向上も理論計算から合理的に説明することができた。ここで、連鎖移動反応の起きやすさは、重合活性種の中心金属とポリマー鎖の β-水素とのアゴスティック相互作用の強さに対応していると考えられる。つまりこの相互作用が弱いほど、連鎖移動反応が起きにくい、高分子量体が生成しやすいと考えられる。そこで、この相互作用の強さの指標として β-アゴスティック相互作用による安定化エネルギー (ΔE_β) を計算により求めた。その結果、低分子量体を与える錯体 **6** 由来の活性種 (Model D) より、高分子量体を与える錯体 **13** 由来の活性種 (Model E) の方が安定化エネルギーが低く、β-アゴスティック相互作用が弱いことがわかった。

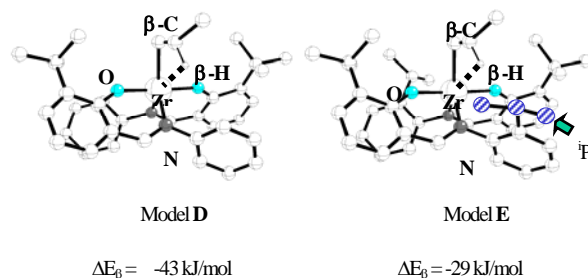


図5 The stabilization energies (ΔE_β) as a result of β-agostic interaction.

これは錯体 **13** の R³ の α -位にある iPr 基と β -水素が立体的に反発するためであり、この弱い β -アゴスティック相互作用のため連鎖移動が起こりにくく、その結果、分子量が大幅に向上したと考えられる¹²⁾。

8. おわりに

FI 触媒は超高活性の発現や低分子量体から超高分子量体の自在創製など従来触媒と差別化できる性能を持っている。これらの特長から、例えば、低分子量体および低分子量共重合体はワックス、合成油としての用途のみならず新規な樹脂改質剤、塗料添加剤、潤滑油添加剤などへの展開が可能である。また通常分子量の共重合体は透明性、ヒートシール性、ブロッキング性などに優れたフィルムとなることが期待できる。一方、超高分子量体は高機械強度が要求される用途およびフィルムの機械強度や加工性改良用の改質剤、樹脂改質剤、発泡体などの用途に展開できると考えている。

また、最近では FI 触媒の構造を変えることでリビング重合が起こることもわかっている。

最後に、研究当初はここまで重合活性が高い触媒を見つけれられるとは予想していなかった。FI 触媒は、様々な人の努力と上司の理解と幾つかの幸運が重なって見つかった触媒だと思っている。これからも、研究者の事実に基づく議論と独自のセンスを生かした発想、そして地道な努力で研究を進めていきたい。

最後にこれらの仕事をともに進め、助けて頂いた共同研究者である下記の方々に深謝致します。

藤田照典、三谷 誠、松居成和、斎藤純治、榎尾晴之、二田原正利、松川直人、津留和孝、井上佳尚、鈴木靖彦、吉田育紀、高木幸浩、林 哲雄、杉 清明、松浦貞彦、石井聖一、毛利淳一、杉村健司、中山 康、古城真一、金子英之、松尾真吾、松木智昭、田中英次、中野隆志、上村誠、山口彰宏、柏 典夫、木原則昭、山本貞明、藤原謙二

参考文献

文献

- 1) (a) K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.*, **67**, 424(1955). (b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541(1955).
- 2) (a) W. Kaminsky, H. Sinn, *Transition Metals and Organometallics for Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer, New York(1988). (b) 曾我, 柏, 角五, “重合プロセス技術-ポリオレフィン”, 大日本図書(1994). (c) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Muelhaupt, B. Rieger,

- R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143(1995).
- 3) (a) L. K. Johnson, C. K. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414(1995). (b) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049(1998).
- 4) (a) J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules*, **29**, 5241(1996). (b) J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10008(1996). (c) J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics*, **16**, 1810(1997). (d) J. D. Scollard, D. H. McConville, J. Vittal, *Organometallics*, **16**, 4415(1997).
- 5) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, 849(1998).
- 6) C. Wang, A. S. K. Friedich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics*, **17**, 3149(1998).
- 7) T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, A. S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **287**, 460(2000).
- 8) T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabaru, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutsui, *EP-0874005*, (1998).
- 9) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, H. Tanaka, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **12**, 1263(1999).
- 10) S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, N. Matsukawa, H. Tanaka, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Lett.*, in press.
- 11) T. Fujita, M. Mitani, Y. Tohi, H. Makio, N. Kihara, *Metcon'99 "Polymers In Transition" Proceedings*.
- 12) S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabaru, T. Nakano, T. Fujita, *Chem. Lett.*, **10**, 1065(1999).
- 13) (a) J. Saito, K. Sugimura, T. Fujita, *JP-324709A* (1998). (b) K. Sugimura, M. Nitabaru, T. Fujita, *JP-324710A* (1998).
- 14) Y. Tohi, T. Fujita, *特開平10-298225*.
- 15) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, **99**, 391(1998).
- 16) 例えば L. Deng, T. Ziegler, T. K. Woo, P. Margl, L. Fan, *Organometallics*, **17**, 3240(1998).