

ジメチルシリレン架橋フルオレニルアミドジメチルチタン錯体によるプロピレンのシンジオ特異的リビング重合

蔡 正国^a, 塩野 毅^b

ジメチルシリレン架橋フルオレニルアミドジメチルチタン錯体によるプロピレンの高活性なシンジオ特異的リビング重合系についてこれまでの研究を概観し,本リビング重合系による単分散ポリプロピレンの触媒的合成に関する最近の成果について解説する.

1. はじめに

メタロセン触媒を代表とする均一系錯体触媒の研究は,ポリオレフィンの構造制御における長年の課題であったリビング重合を可能にした¹⁾.リビング重合は,分子量,分子量分布,ブロック連鎖,末端構造などポリマーの一次構造を精密に制御する手法として有用である.プロピレンの重合では,リビング重合性に加えて立体規則性を同時に制御することが必要である.

最近では,高立体特異的なプロピレンのリビング重合系が見いだされ,さまざまなオレフィン系ブロック共重合体の合成が可能になりつつあるが,いずれの系も成長反応速度が非常に低いという問題を有している.一方,筆者らは,ジメチルシリレン架橋フルオレニルアミドジメチルチタン錯体をさまざまな助触媒で活性化した系によりプロピレンの高活性なシンジオタクチック (*syn*-) 特異的リビング重合について検討してきた.本稿では,本触媒系の特徴を概観するとともに,ポリマー鎖数と等モルの開始剤が必要であるというリビング重合の欠点を克服する単分散ポリプロピレン (PP) の触媒的合成に関する最近の成果を紹介する.

2. ジメチルシリレン(η^1 -*tert*-ブチルアミド)(η^3 -フルオレニル)ジメチルチタンによるプロピレンのリビング重合

1) 錯体の構造

[*t*-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂ (1) は文献に従い合成し²⁾, ¹H NMR, 元素分析および単結晶X線構造解析により同定した. 図-1 には 1 の構造に加えて中心金属Tiとフルオレン環上の炭素間の代表的な距離 (Ti - C(X)) を,比較のため代表的な幾何拘束型触媒 (CGC) であるジメチルシリレン(η^1 -*tert*-ブチルアミド)(η^5 -テトラ

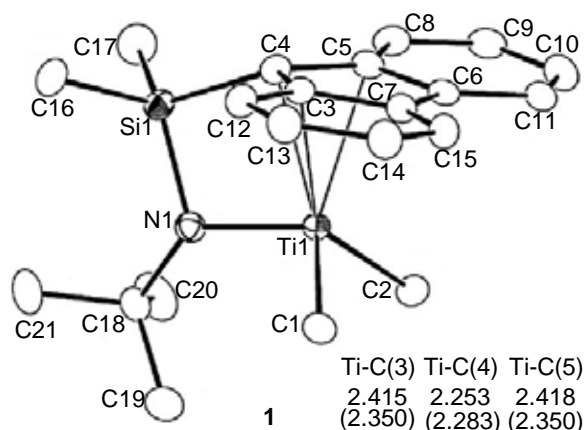


図 - 1 1 の単結晶 X 線構造

メチルシクロペンタジエン)ジメチルチタンの値(()内)とともに示す. 1 のフルオレンの 9 位の炭素C(4)とTi間の結合距離Ti - C(4) は 2.236(2) ÅでCGCより 0.030 Å短いのに対し,隣接する左右の炭素とTi間の結合距離Ti - C(3), - C(5) はCGCより約 0.065 Å長く,1 のフルオレン環はTiに η^5 ではなく η^3 型で配位していることがわかった.

2) プロピレン重合

(1) 種々の助触媒を用いたプロピレン重合

1 をB(C₆F₅)₃-Oct₃Al混合物,メチルアルミノキサン (MAO)およびフリーのトリメチルアルミニウムを取り除いた乾燥MAO (dMAO) で活性化した系によりトルエン中 0 °C, 半回分装置によりプロピレン重合を行った. 図-2 にそれぞれの系におけるモノマー消費速度の経時変化を示す. B(C₆F₅)₃-Oct₃Al系は,重合初期には高活性を示したが,重合時間とともに徐々に低下した.重合系の色も重合時間とともに変化することから失活が起こっていると考えられる.MAO系では,低活性ながら良好な定常速度を示した.一方,dMAO

^a広島大学大学院工学研究科応用化学講座 助教. 2007 年広島大学大学院工学研究科博士課程修了, 2007 年より.

^b広島大学大学院工学研究科応用化学講座 教授. 1984 年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程中退, 同年東京工業大学資源研助手, 1993 年同助教, 2004 年より現職.