

## 後周期遷移金属錯体の合成とその錯体を用いたオレフィンと極性モノマーの共重合

Synthesis of late transition metal complexes and copolymerization of olefin and polar monomer using them

1215067

市川 達也

Tatsuya Ichikawa

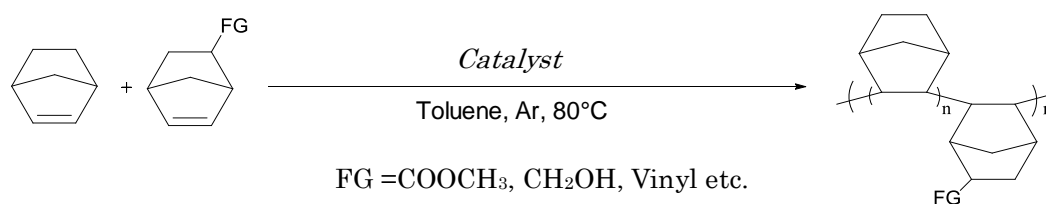
### < 諸言 >

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の高い対候性や耐薬品性などから、プラスチック容器など、様々な用途に用いられている。しかし、ポリオレフィンはその構造内に極性基を有していないため、接着性や印刷性などに乏しい。そこで、オレフィンと極性モノマーの直接共重合が求められているが、通常、オレフィンの重合に用いられているチーグララー・ナッタ触媒などの前周期遷移金属触媒は極性基による被毒を受けやすいため、極性モノマーの重合が進行しない。

近年、後周期遷移金属を用いた Shell Higher Olefin Process (以降 SHOP) 触媒を用いることで分岐鎖の少ない比較的高分子量のエチレン-極性モノマー共重合体が得られることが報告されており、これらの触媒を用いてさらなる触媒活性の向上や、得られるポリマーの高分子量化が検討されている。しかし、従来の報告はオレフィンとしてエチレンを用いた検討がほとんどであり、嵩高いオレフィンを用いた重合の報告例は少ない。本研究では SHOP タイプのニッケル触媒を合成して、嵩高いオレフィンモノマーとして 2-ノルボルネンを用い、種々のノルボルネン誘導体との共重合の検討を行った。

### < 実験 >

Phosphine-phenolate と呼ばれる新たな SHOP タイプの配位子を合成して、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルと組み合わせた触媒とし、オレフィンモノマーとして、2-ノルボルネンを用い、アルゴン雰囲気下、トルエン溶媒中で、種々のノルボルネン誘導体との共重合の検討を行った (Scheme 1)。得られた重合物はアセトンにて再沈殿させ、減圧下乾燥を行った後に、<sup>1</sup>H NMR で共重合比の測定、GPC で分子量の測定を行った。



Scheme 1 Copolymerization of norbornene and norbornene derivatives

### < 結果 >

2-ノルボルネンと種々の極性基を有するノルボルネン誘導体の共重合体が良収率、高分子量で得られた。配位子に電子求引基、電子供与基を持つ置換基を導入することで、2-ノルボルネン単独重合およびノルボルネン誘導体との共重合体の分子量や極性基を有するノルボルネン誘導体の挿入割合に変化が見られた。また、2-ノルボルネンと 5-ビニル-2-ノルボルネンとの共重合では、5-ビニル-2-ノルボルネンのビニル基は重合に関与せず、構造内にビニル基を持つ共重合体が得られた。共重合体は、過酸との反応でビニル基のエポキシ化物が得られるなど、高分子反応への応用が可能であった。

### < 参考文献 >

- F. Shimizu, S. Xin, A. Tanna, S. Goromaru, K. Matsubara Patent W02010/050256, May 6, 2010.  
Y. Zhang, W. Li, B. Li, H. Mu, Y. Li *Dalton Trans.*, 2015, 44, 7382-7394