

Polymerization of Norbornene derivatives using
Nickel/Phosphine-sulfonate catalysts

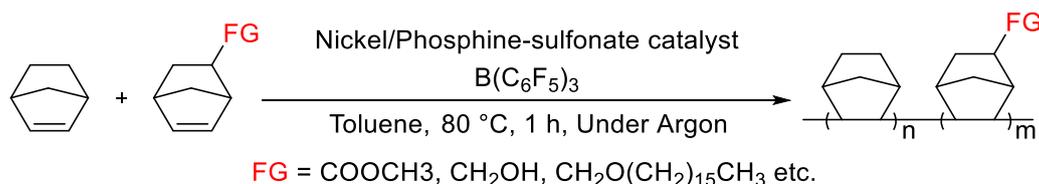
<諸言>

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、耐候性や耐薬品性などの優れた性質を有することから様々なプラスチック製品として我々の身のまわりで利用されている。ポリオレフィンの中でも環状オレフィンポリマーの一種であるポリノルボルネンは、耐候性などに加えて高い透明性や低誘電率といった性質から、光学材料や絶縁体への応用が期待されている。また、ノルボルネン（以降 **NB**）と置換基を持つノルボルネン誘導体（以降 **NBD**）の直接共重合により、更なる高機能化が可能である。ポリノルボルネンはチーグララー系やメタロセン/**MAO** 触媒あるいは開環メタセシス触媒を用いて **NB** を重合することで得られる。しかし、これらの触媒系は極性基による被毒を受けるため極性基を有する **NBD** モノマーは重合が進行しない。

本研究ではエチレンと極性モノマーの共重合が可能と報告されているニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒を用いて、**NB** と極性基を有する **NBD** との共重合の検討を行った。

<実験>

リン原子上の立体構造が異なる三種類の新規なニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒を合成し、それらを用いてアルゴン雰囲気、トルエン溶媒中で **NB** と **NBD** の共重合を行った (**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、¹H 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>

新規ニッケル/ホスフィン-スルホナート触媒を用いることで、**NB** と極性基を有する **NBD** の共重合が進行し、共重合体が得られた。リン原子上の立体構造が触媒活性に影響を及ぼすことが分かった。また、長鎖アルキル基を有する **NBD** との共重合体では、**NBD** の挿入量に比例してガラス転移点の低下が見られ、熱加工性の向上が示唆された。

<参考文献>

- 1) Min Chen and Changle Chen. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1308–1312
- 2) Mitsuru Nakano. *Advances in Olefin Polymerization Using Homogeneous Transition Metal Complexes*