

うしおだ つとむ

氏名 潮田 勉

授与学位 博士（工学）

学位授与年月日 平成 13 年 9 月 12 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 4 条第 1 項

研究科、専攻の名称 東北大学工学研究科（博士課程）化学工学専攻

学位論文題目 新規メタロセン錯体の開発ならびに

オレフィン重合触媒としての応用

指導教官 東北大学教授 今野幹男

論文審査委員 主査 東北大学教授 今野幹男

東北大学教授 宮野壮太郎、東北大学教授 山田宗慶

論文内容要旨

第 1 章 緒論

本章では、緒論として本研究の背景、目的を述べた。

1950 年代前半の Ziegler-Natta 触媒の発見を契機として、軽量で安価さらには優れた物性と加工性を有するポリオレフィンが、続々と工業的に生産されており、現在もその生産量はさらに拡大し続けている。しかしながら、Ziegler-Natta 触媒は、あくまでも複数の活性種を有する触媒のため、均一な分子量分布や立体規則性分布を有するポリマーあるいは均一な組成を有する共重合体の製造は困難とされる。このような Ziegler-Natta 触媒の工業的課題を解決すると期待されている触媒が、メタロセン触媒である。

1980 年に Kaminsky 教授により発見されたメタロセン触媒は、重合活性が現行の Ziegler-Natta 触媒に比べて高く、重合活性種が均一であることから、均一なポリマーが製造できる。特に、工業的にインパクトが大きかったのは、均一な組成の共重合体を得られたことであり、既に、メタロセン触媒から製造された直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)は、世界中において商業化され、特に食品包装用のフィルム分野にて広く用いられている。このように、メタロセン触媒の出現は、ポリオレフィン合成に大きな変革を引き起こしたと言っても過言ではない。しかしながら、メタロセン触媒も万能な触媒ではなく依然として解決すべき技術課題もいくつか残されている。例えば、メタロセン触媒を用いてアイソタクチックポリプロピレンを工業的に製造するためには、現行のポリプロピレン製造設備では、メタロセン触媒を担体に担持し、重合温度を 50℃以上に設定する必要がある。しかし、ポリプロピレンの立体規則性が重合温度を高くする程低下してしまうこと、および担持化により得られるポリプロピレンの立体規則性が低下してしまうという問題点があり、依然として高立体規則性のアイソタクチックポリプロピレンを製造することが困難である。また、2核メタロセン錯体のような多核メタロセン錯体を用いた検討例が少なく、複数の活性種が近接したこのような触媒により新規触媒反応を創出する可能性が残されているものの、未だに結論が出されていない。

本研究は、上記のような技術的背景に基づいて行われた 2 つの研究に係わり、第 1 の研究では、メタロセン触媒を用いて工業的な条件で高立体規則性のアイソタクチックポリプロピレンを製造し、得られたポリマーの物性に関して研究した。さらに第 2 の研究では、新規 2 核メタロセン錯体の意図的な合成法を開発し、得られた錯体の触媒作用に関して検討を行なった。

第2章 既往の研究

本章では、既往の研究としてメタロセン触媒の出現により、ポリオレフィンの世界がどのように変化したかを概観した。メタロセン触媒の最大の特徴は、配位子を用いて活性点の環境を変えることにより様々なポリマーを提供することができるという点である。このことは錯体触媒設計の可能性を大きく広げたものであると言え、この知見は今後の活性点の精密制御を目指した触媒開発に大きく生かされることと考えられる。

しかしながら、工業的な重合温度である 50℃以上ではポリプロピレンの立体規則性が低下してしまい、さらには担持化によっても得られるポリプロピレンの立体規則性が低下してしまう。また、2核メタロセン錯体のような多核メタロセン錯体を用いた場合には、複数の活性種が近接した触媒による新規触媒反応を創出する可能性が残されているが、その検討が殆ど行われていないのが現状である。

第3章 メタロセン触媒によるアイソタクチックポリプロピレンの合成とその物性

本章では、メタロセン触媒開発における課題である工業的な条件においての高立体規則性のアイソタクチックポリプロピレンの製造を試み、得られたアイソタクチックポリプロピレンの構造と特性について測定を行なった。

これまでは低温での重合結果しか報告されていなかった $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2,3,5\text{-Me}_3\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2(1)$ と MAO からなる触媒系を用いて、工業的な高い重合温度において、プロピレン重合を行ったところ、非常に高い重合活性を示すこと、また、融点が高い高立体規則性ポリプロピレンを製造できることが判明した。この高い融点は、高いアイソタクティシティと低い異種結合 (2,1-挿入、1,3-挿入) に起因していることが推定された。引き続き、現行の製造設備でポリプロピレンを製造するために、上記の触媒系の担持型触媒を調製し、そのプロピレン重合を行ったところ、高い立体規則性のアイソタクチックポリプロピレンを製造できることがわかった。これまでは、担持型触媒では立体規則性が低下し、融点が 10℃ 以上低下するのが一般的であった。これに対して、本研究の触媒系では、融点の低下を効果的に抑制でき、得られたポリプロピレンの融点は、世界中で生産されているメタロセン触媒系アイソタクチックポリプロピレンの中で、最高の融点を示した。このように、担持型触媒にしても、得られるポリプロピレンの立体規則性が低下しない理由は、 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2,3,5\text{-Me}_3\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2(1)$ が、コンパクトな構造をしているため、その活性種付近の構造の変化が生じにくいことに基づくと考えられる。一方、複雑で嵩高い構造を有する $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-BenzoInd})_2\text{ZrCl}_2(2)$ の場合には、担持型触媒ではポリプロピレンの立体規則性が大きく低下することがわかった。

上記の担持型触媒から得られたポリプロピレンの諸特性について、調べたところ、まず第1に、メタロセン触媒から得られたポリプロピレンは、その結晶性分布、分子量分布の両方において狭く、従って均一なポリマーであることがわかった。

次に、射出成形品、キャストフィルム、多層二軸延伸フィルムの各分野での物性につき検討した。その結果、本メタロセン触媒から得られたポリプロピレンは、剛性、耐熱性が高く、透明性が良好で、さらには、成形品のべとつきが少ないという良好な物性を示した。さらに、押出ラミネートフィルムにおける、高速製膜性につき検討を行い、均一なメタロセンポリプロピレンは高速製膜性に優れていることも判明した。

第4章 新規架橋型メタロセン化合物の合成およびキャラクタリゼーション

本章では、2核メタロセン錯体を合成すべく、その中間体として期待される図1に示した新規架橋型メタロセン化合物 $\{Zr[SiMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (3)および $\{Zr[CMe_2CMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (4)に着目し、それらの合成およびキャラクタリゼーションを行った。合成された3,4の構造は、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、固体NMRさらにはX線解析などから容易に決定でき、3および4の構造が類似していることを確認した。例えば、両者ともZrを通る鏡面が存在し、架橋基に結合している2つのシクロペンタジエニル基(Cp)が等価となっていることがNMRにより確認された。また、3の場合には、結合している2つのシクロペンタジエニル基とSiで形成される結合の角度が、正四面体から推定される値に比べ 17° も小さくなっており、その構造が不安定化していることがX線解析から推定された。

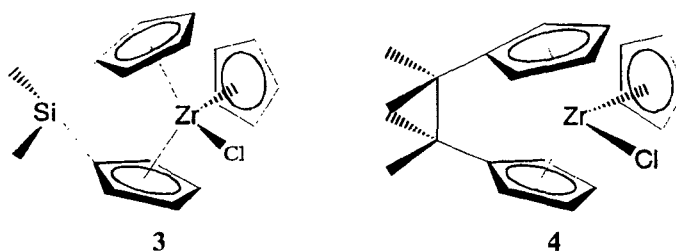


図1 $\{Zr[SiMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (3)および $\{Zr[CMe_2CMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (4)

第5章 新規2核メタロセン錯体の合成とキャラクタリゼーションならびにオレフィン重合触媒としての応用

本章でははじめに、新規なヘテロ2核メタロセン錯体ならびにホモ2核メタロセン錯体の合成およびそのキャラクタリゼーションについて述べた。次に、本章で合成した新規2核メタロセン錯体および公知のメタロセン錯体と助触媒であるメチルアルミノキサラン(MAO)とを組み合わせた触媒系を用いて、エチレン重合およびプロピレン重合を行った結果について述べた。

これまで、ヘテロ2核メタロセン錯体を合成することは困難であったが、本研究で提案した $\{Zr[SiMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (3)を用いた新規メタセシス反応(図2)を用いることにより、各種ヘテロ2核メタロセン錯体を意図的に合成することが可能となった。その結果、本研究においては、ヘテロ2核メタロセン錯体 $\{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\} \{ \mu-(\eta-C_5H_4)SiMe_2(\eta-C_5H_4) \} \{ (\eta-C_5H_5)MCl_2 \}$ (5), $\{ (\eta-C_5H_5)ZrCl_2 \} \{ \mu-(\eta-C_5H_4)SiMe_2(\eta-C_5H_4) \} \{ (\eta-C_5H_5)TiCl_2 \}$ (6), $\{ (\eta-C_5H_5)ZrCl_2 \} \{ \mu-(\eta-C_5H_4)SiMe_2(\eta-C_5H_4) \} \{ (\eta-C_5Me_5)TiCl_2 \}$ (7), $\{ (\eta-C_5H_5)ZrCl_2 \} \{ \mu-(\eta-C_5H_4)SiMe_2(\eta-C_5H_4) \} \{ TiCl_3 \}$ (8)を合成することができた。

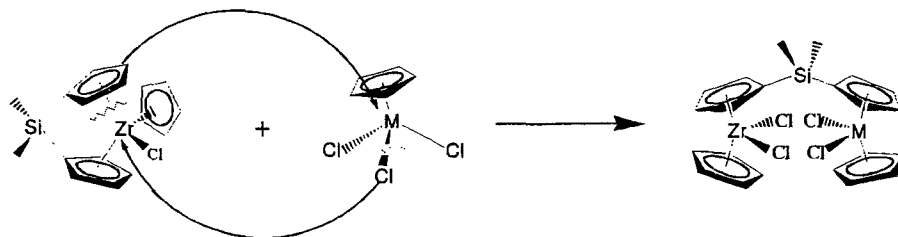


図2 $\{Zr[SiMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (3)を用いた新規ヘテロ2核メタロセン錯体の合成スキーム

図 2 に示した新規メタセシス反応において重要な役割を果たしているのが、 $\{Zr[SiMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (3) であり、この反応が進行する理由は、 $\{Zr[SiMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (3) の架橋部の Si 原子の周りに大きな歪みがあり、正四面体構造が大きく崩れて、構造が不安定化しているためであると考えられる。このことを裏付けるように、架橋部位周りがより屈曲性に富む $\{Zr[CMe_2CMe_2(\eta-C_5H_4)_2](\eta-C_5H_5)Cl\}$ (4) を用いた場合には、図 2 のメタセシス反応は進行しないことを確認した。

その他、本研究においては、上記とは別のメタセシス反応を用いて新規ホモ 2 核メタロセン錯体 $[\{(\eta-C_5H_5)HfCl_2\} \{\mu-(\eta-C_5H_4)SiMe_2(\eta-C_5H_4)\} \{(\eta-C_5H_5)HfCl_2\}]$ (9)、 $[\{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\} \{\mu-(\eta-C_5H_4)SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2(\eta-C_5H_4)\} \{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\}]$ (10)、 $[\{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\} \{\mu-(\eta-C_5H_4)SiMe_2(\eta-C_9H_6)\} \{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\}]$ (11)、 $[\{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\} \{\mu-(\eta-C_9H_6)SiMe_2(\eta-C_9H_6)\} \{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\}]$ (12) を合成することができた。

これらの本研究で合成された新規 2 核メタロセン錯体および公知の各種メタロセン錯体と助触媒である MAO を組み合わせた触媒系を用いてエチレン重合、およびプロピレン重合を行い、その重合触媒作用について検討した。その結果、特にエチレン重合において、 $[\{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\} \{\mu-(\eta-C_5H_4)SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2(\eta-C_5H_4)\} \{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\}]$ (10)、 $[\{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\} \{\mu-(\eta-C_9H_6)SiMe_2(\eta-C_9H_6)\} \{(\eta-C_5H_5)ZrCl_2\}]$ (12) の重合活性が、Kaminsky らによって 1980 年にはじめて報告された $[(\eta-C_5H_5)_2ZrCl_2]$ に比べて高いことがわかった。このことは、本研究において合成された 2 核メタロセン錯体が、産業上高い価値を持つ可能性があることを示した。

第6章 総括

本章では、本研究で得られた結果を総括するとともに、今後の課題を述べた。

以上

論文審査結果の要旨

メタロセン触媒は、活性点が均一な新規立体規則性重合触媒として知られ、多くの研究が行われてきた。その結果、本触媒は種々のモノマーに対して幅広い適用性が期待されることが指摘されたが、工業化は未だごく一部のモノマーについて行われているに過ぎない。したがって、本触媒の工業化のための問題点を解決することは、工学上極めて重要な課題である。本研究はこのような観点から、メタロセン触媒の工業化の障害となっている触媒担持下での立体規則性低下の欠点を克服し、また同時に高度な機能が期待できる多核メタロセン触媒の開発を試みたもので、全編6章より構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章は既往の研究であり、これまで開発されたメタロセン触媒の特性と工業への適用例を調査し、本研究の立場を明確にした。

第3章では、キラルなメタロセン錯体 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2,3,5\text{-Me}_3\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ を合成し、工業的条件で高立体規則性アイソタクチックポリプロピレンを製造し、生成物の構造と物性の詳細な検討を行った。その結果、本触媒により最も高い融点のポリプロピレンの合成が可能となること、さらに触媒担持下において生じる従来の欠点が克服され、担持触媒による融点低下が著しく改善されることを示した。さらに合成されるポリプロピレンは剛性、耐熱性、透明性に優れ、また本触媒がエチレン/プロピレン共重合体の合成にも適していることを示した。

第4章では、新規架橋型メタロセン化合物である $\{\text{Zr}[\text{SiMe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2](\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}$ および $\{\text{Zr}[\text{CMe}_2\text{CMe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2](\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}\}$ の合成およびそのキャラクタリゼーションの結果について述べた。

第5章では、第4章で得たメタロセン化合物を出発物質とした一連の多核錯体の合成スキームを提案し、新規ヘテロならびにホモの2核メタロセン錯体の合成を試み、またそれら2核メタロセン錯体を用いてエチレンおよびプロピレンの重合を行った。その結果、本手法により既存の触媒に比べて高活性なエチレン重合触媒が得られることを見出した。

以上、本研究は要するに高活性かつ高立体規則性の新規重合触媒を開発し、生成物の構造と物性を明確にしたもので、重合工学的に大きな意義が認められる。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。