

アルケン配位重合

ポリマー(プラスチック)の分類

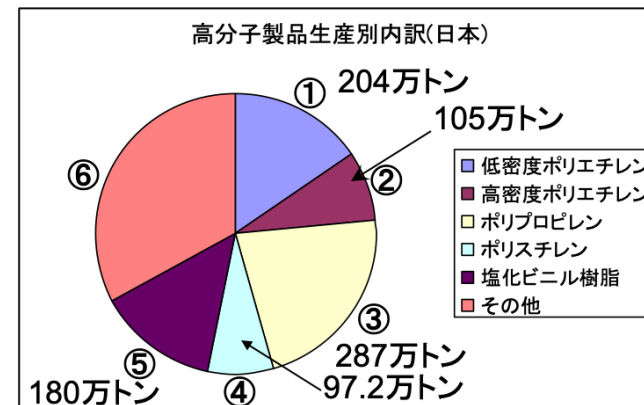
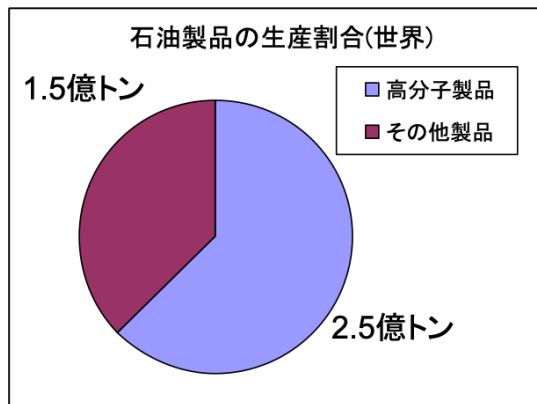
低密度ポリエチレン(LDPE)

高密度ポリエチレン(HDPE)

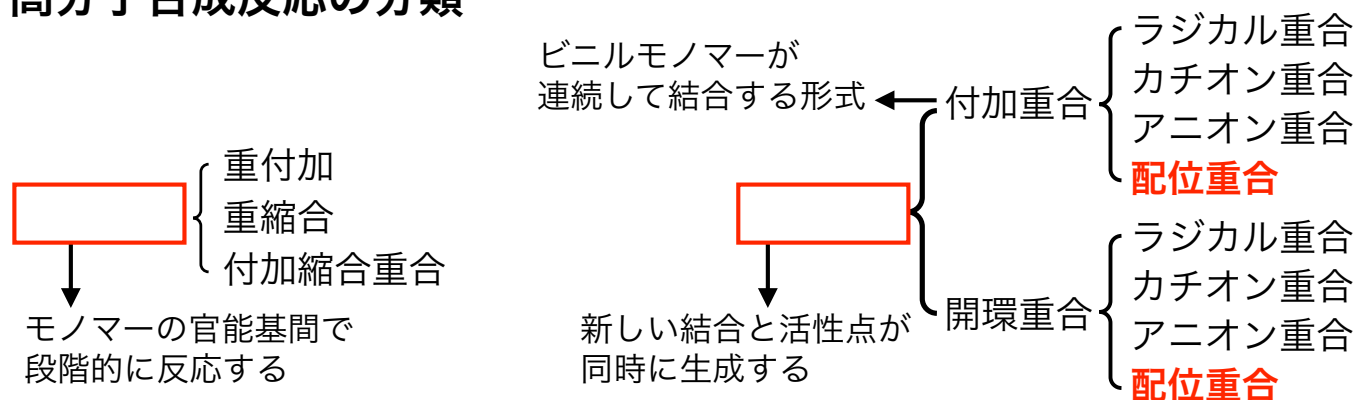
ポリプロピレン

ポリスチレン

ポリ塩化ビニル



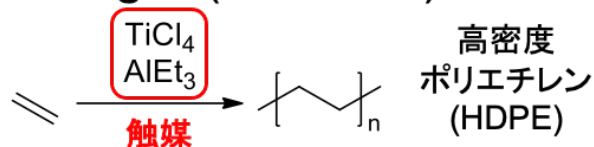
高分子合成反応の分類



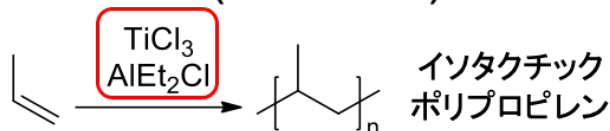
配位重合触媒の代表例：Ziegler-Natta触媒とメタロセン触媒



Karl Ziegler (1898-1973)

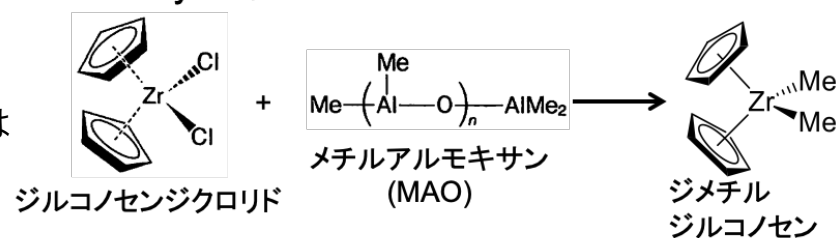


Giulio Natta (1903-1979)



Tiを用いた重合触媒はZiegler-Natta触媒と呼ばれている

Kaminsky触媒

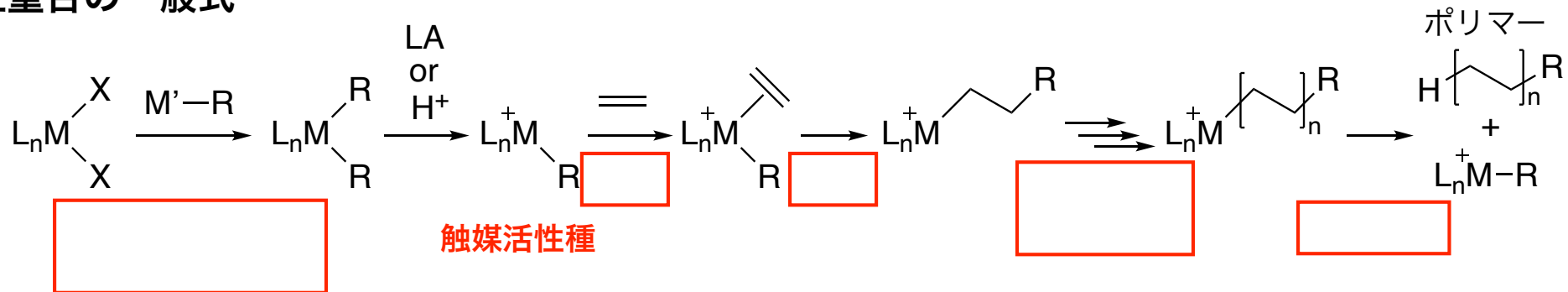


1963 Nobel Prize in Chemistry

"for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers"

配位重合の素反応について

配位重合の一般式



開始反応

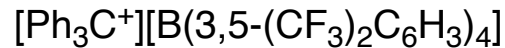


使用されるルイス酸

ルイス酸そのものが対アニオンに変わるもの

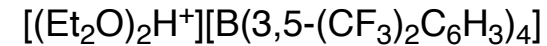


ルイス酸の対アニオンがそのまま残るもの



使用されるブレンステッド酸

いずれも超強酸で非配位性アニオンを持つ



Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F.,
Organometallics **1992**, 11, 3920.



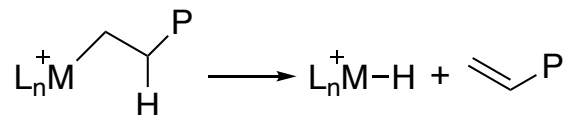
Exxon Chemical Co. WO/1991/009882, PCT/US1990/007669

成長反応

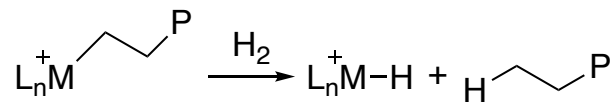
- ・ 配位には空き配位座が必要
- アニオンが空き配位座に配位すると不活性化
- 非配位性アニオンが使われる
- ・ 配位しやすいアルケンは反応が速い
- 速度：エチレン > プロピレン > α-オレフィン
(1,2-および1,1-二置換アルケンはさらに遅い)

停止反応 (Pはポリマー鎖を示す)

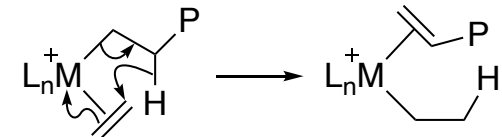
β-水素脱離：最も単純



加水素分解：H₂は連鎖移動剤

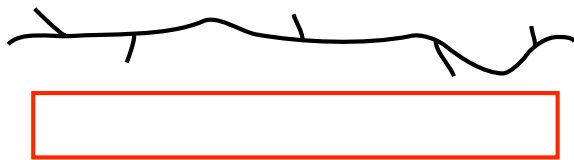


β-水素移動：金属ヒドリド経由せず

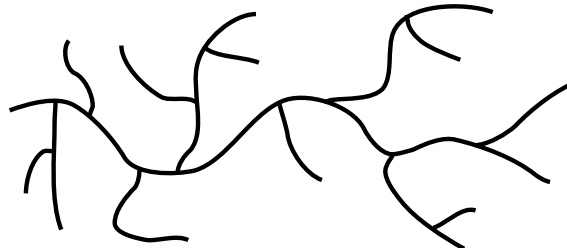


エチレン重合の触媒と生成するポリエチレン(PE)の関係

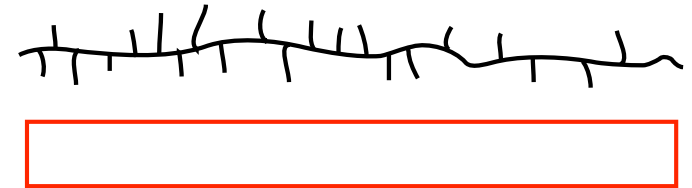
主なポリエチレンの種類



側鎖が短く少ない



側鎖が長く多数あり分岐も多い



側鎖が短く多い

HDPEの合成

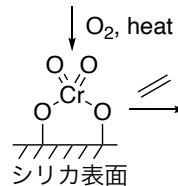
不均一系Ziegler触媒 ($\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$)

未だその構造の詳細は不明

Ti(III)を含むと言われている

不均一系クロム酸化物触媒

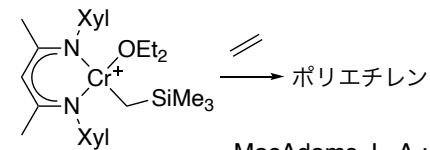
Cr(III) + シリカ



2005年には
世界生産4000万トンの
1/3がこれで製造

活性種

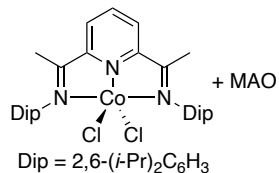
クロム触媒の均一系モデル



Xyl = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

MacAdams, L. A.; Buffone, G. P.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1082.

均一系コバルト触媒



Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.

LDPEの合成

高温高压で過酸化物を開始剤としたエチレンのラジカル重合が主であった

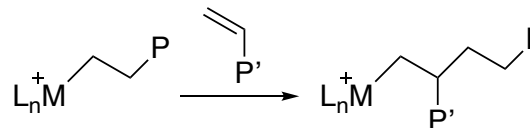
幾何拘束型触媒も使える

(CGC: constrained geometry catalyst)

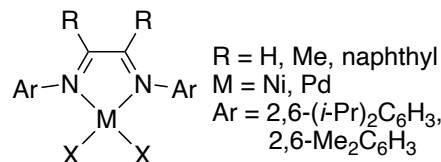


R = alkyl, aryl
R' = H, Me
M = Ti, Zr, Hf

金属周りが空いてるので停止反応で生成したビニル末端ポリマーを挿入可能



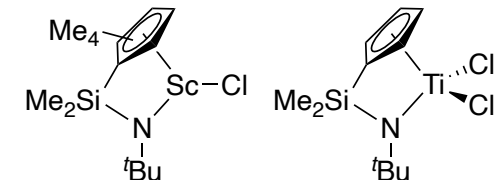
後周期金属はchain walkingで分岐が多く側鎖がさらに分岐する



R = H, Me, naphthyl
M = Ni, Pd
Ar = 2,6-(*i*-Pr) $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

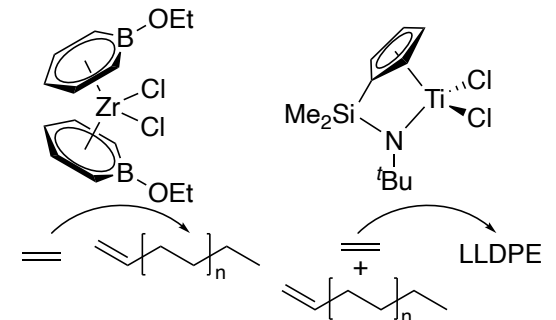
LLDPEの合成

CGCを用いてエチレンと α -オレフィンの共重合を行うことで得られる



Shapiro, P. J.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; Cotter, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4623.
Okuda, J., *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649.

金属周りが空いてるので
 α -オレフィンの配位・挿入が可能



Barnhart, R. W.; Bazan, G. C.; Mourey, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1082.

片方の触媒がエチレンから α -オレフィンを作り
もう一方がエチレンと α -オレフィンからLLDPEを作る

プロピレンの重合

ビニルポリマーのタクチシチー(立体規則性)

イソタクチック (isotactic) ※一般に耐熱性が高い

シンジオタクチック (syndiotactic)

アタクチック (atactic)

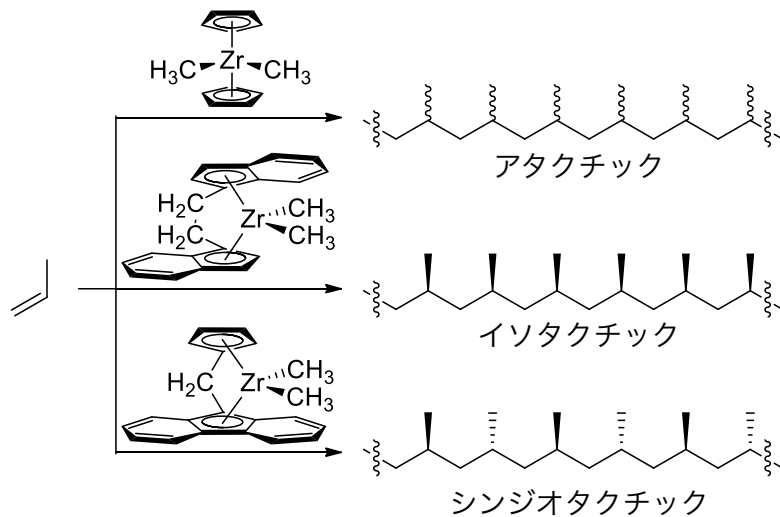
立体規則的なポリプロピレン合成

Natta触媒 ($\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$)

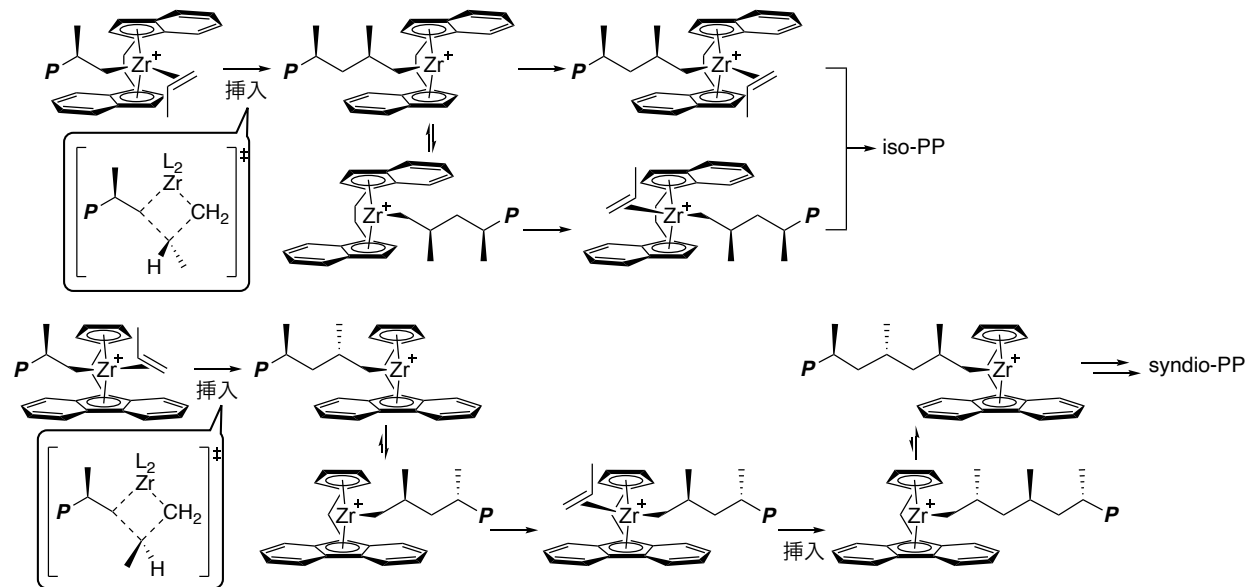
イソタクチック+アタクチックの混合物が生成

→分離する必要がある

メタロセン触媒：配位子の立体でタクチシチー制御可能+高活性



立体制御機構



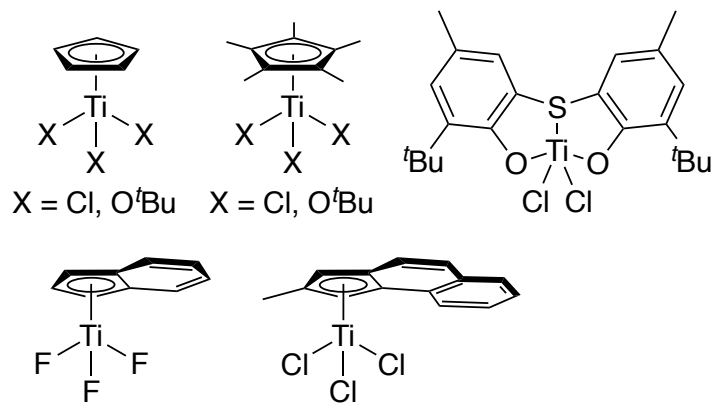
インデニル配位子やフルオレニル配位子が配位してくるプロピレンの向きを常に一方に保って挿入の向きを規定

スチレンの重合

立体規則的なポリプロピレン合成

→アタクチックポリスチレンが生成、立体制御は難しい

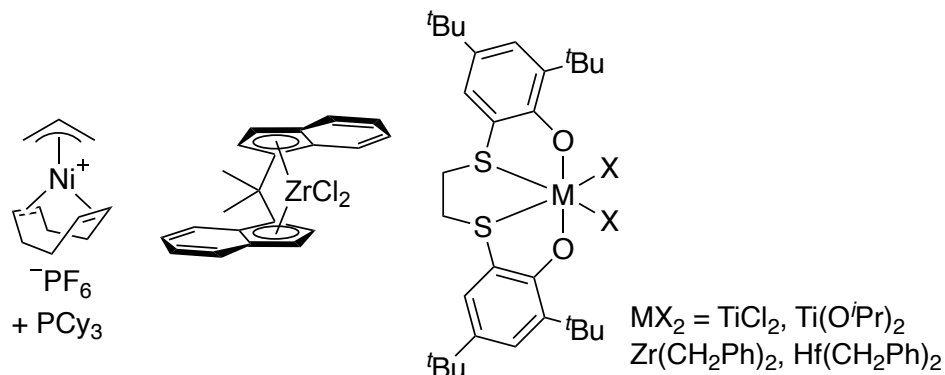
シンジオタクチックポリスチレンの合成



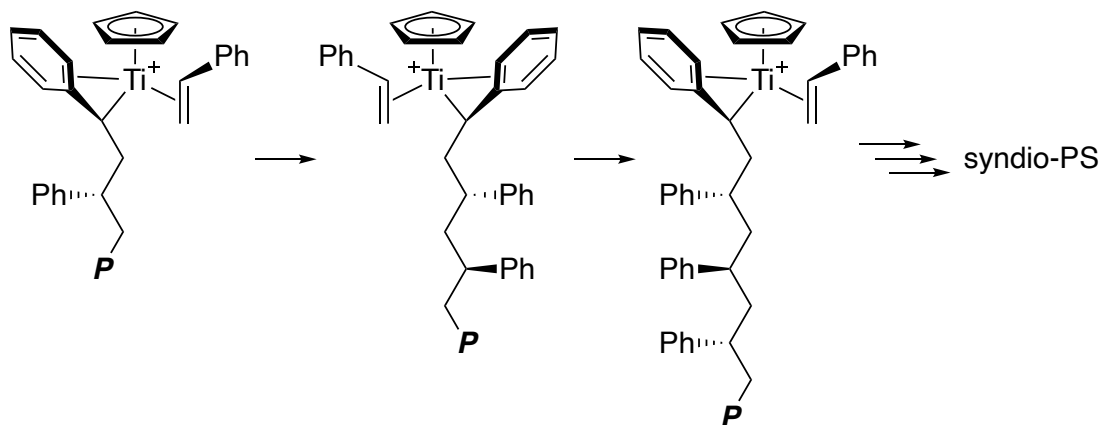
Cp系多座配位子を持つTi錯体に
MAOなどのAl系活性化剤を加えると高活性触媒に

イソタクチックポリスチレンの合成

イソタクチックPSを与える触媒は例が少ない

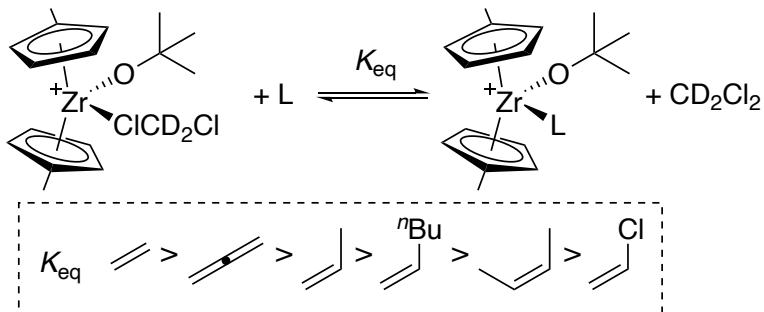


立体制御機構



配位重合の反応機構詳細

カチオン性前周期金属錯体へのアルケン配位挙動の確認

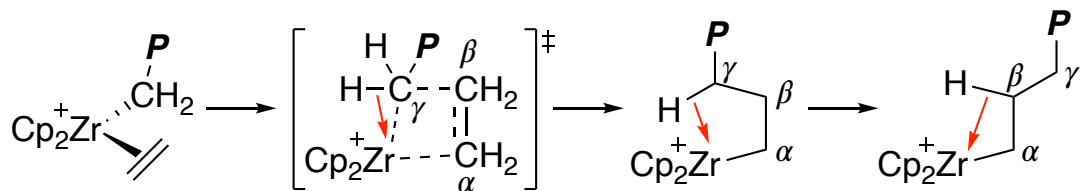


- アルキル基が置換することで配位しにくくなる
- &二置換だとより配位しにくい
- =電子効果よりも立体効果が効いている
- 塩素が置換すると配位しにくい
- =この場合は電子効果が大きく効いている

Stoebenau, E. J.; Jordan, R. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3222.

Stoebenau, E. J.; Jordan, R. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11170.

前周期金属への挿入反応時のagostic相互作用 (第3回資料p7参照)

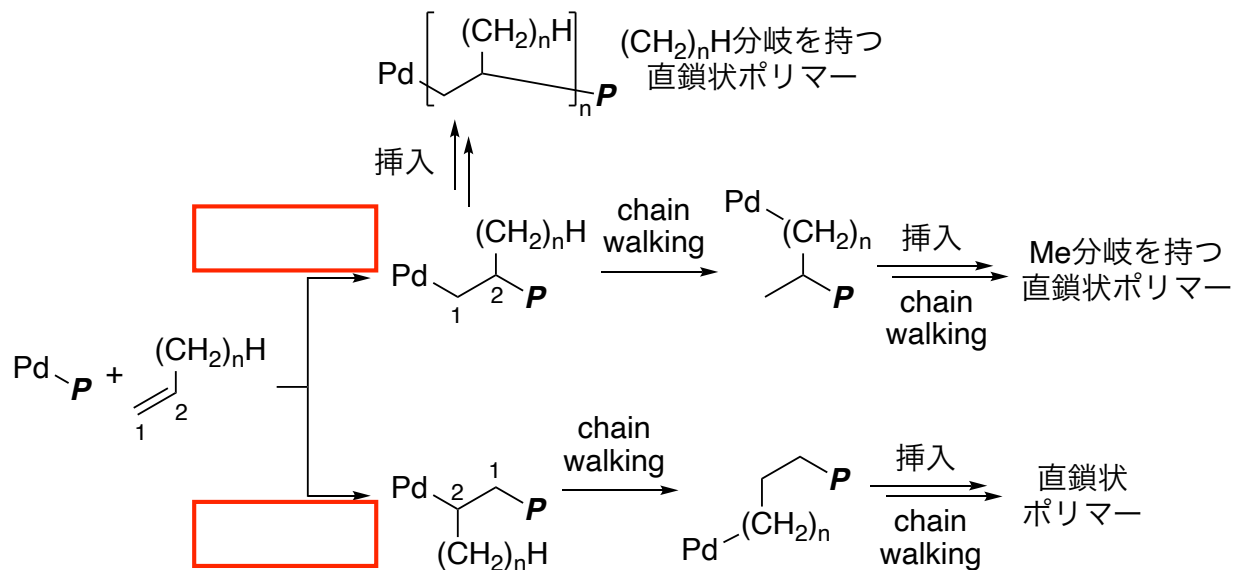


アルケン挿入の遷移状態において γ 位でC-H agostic相互作用が見られる生成物も γ 位C-H agostic相互作用があるが、
少し安定な β 位のC-H agostic相互作用を持つ形式に異性化して
ここから重合が継続していく

Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2359.

Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N.; Morokuma, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8687.

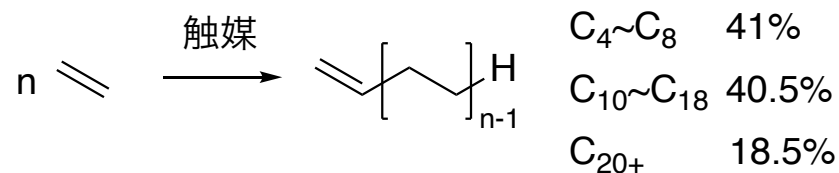
後周期金属を用いた際のchain-walkingを経由した直鎖ポリマーの生成



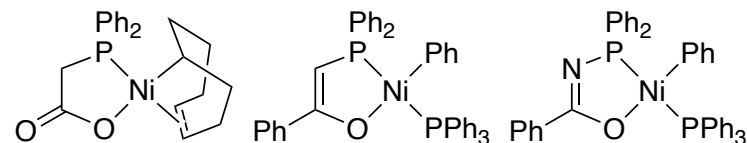
chain walking: 第6回講義の
Schwartz試薬と4-octeneの反応を参照せよ

エチレンのオリゴマー化： α -オレフィンの製造①

SHOP法 (Shell Higher Olefin Process) によるエチレンのオリゴマー化



用いられるNi触媒



これらは
蒸留分離して
使用される

いずれもNi-C結合へのエチレン挿入の後に
 β -水素脱離でNi-H錯体を生成してこれが活性種となる

Keim, W.; Kowaldt, F. H.; Goddard, R.; Krüger, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 466.

Keim, W.; Behr, A.; Kraus, G., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 377.

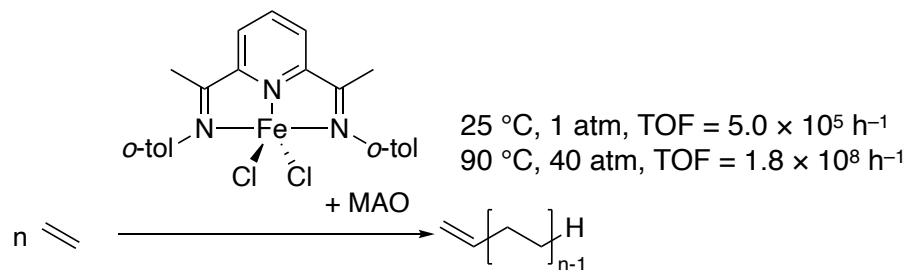
Keim, W.; Schulz, R. P., *J. Mol. Catal.* **1994**, 92, 21.

ホウ素ルイス酸を入れると
活性が大幅に向上する
=Niの求電子性上昇

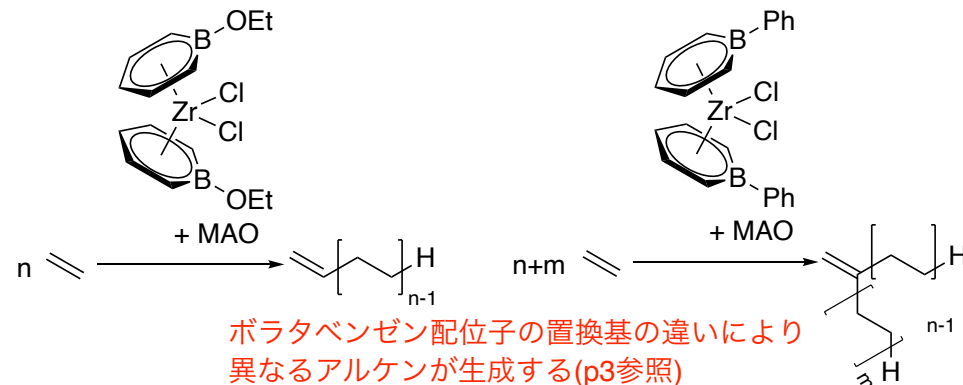
Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1830.

Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12379.

他の触媒によるエチレンのオリゴマー化



Small, B. L.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143.

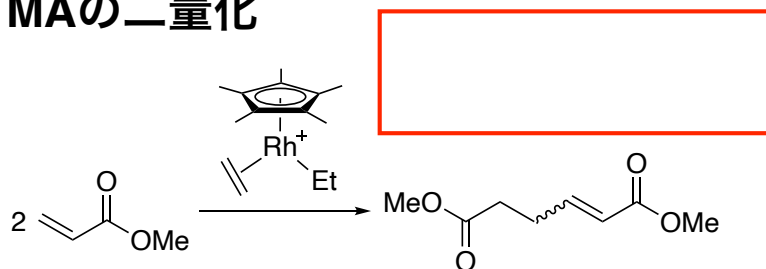


ボラタベンゼン配位子の置換基の違いにより
異なるアルケンが生成する(p3参照)

Bazan, G. C.; Rodriguez, G.; Ashe, A. J.; Al-Ahmad, S.; Kampf, J. W., *Organometallics* **1997**, 16, 2492.

Rogers, J. S.; Bazan, G. C.; Sperry, C. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9305.

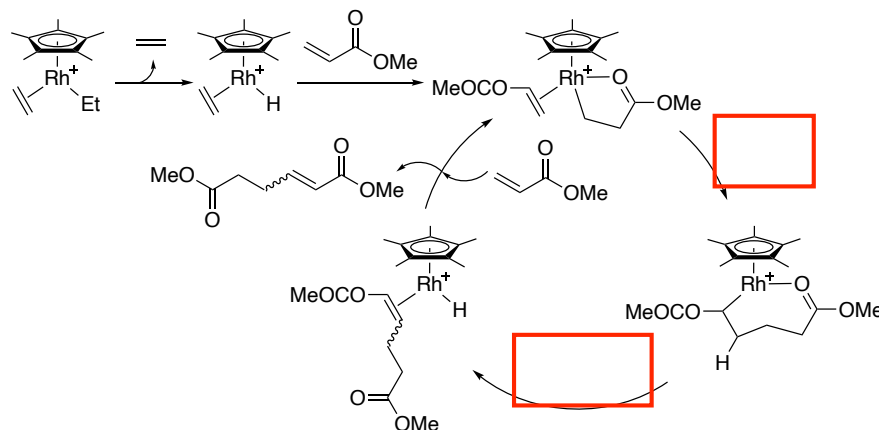
MAの二量化



Brookhart, M.; Hauptman, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4437.

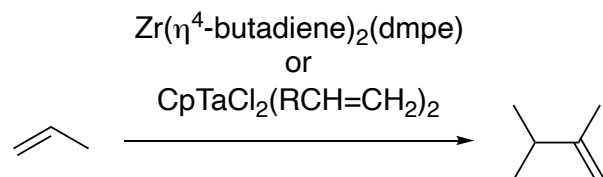
Hauptman, E.; Sabo-Etienne, S.; White, P. S.; Brookhart, M.; Garner, J. M.;

Fagan, P. J.; Calabrese, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8038.



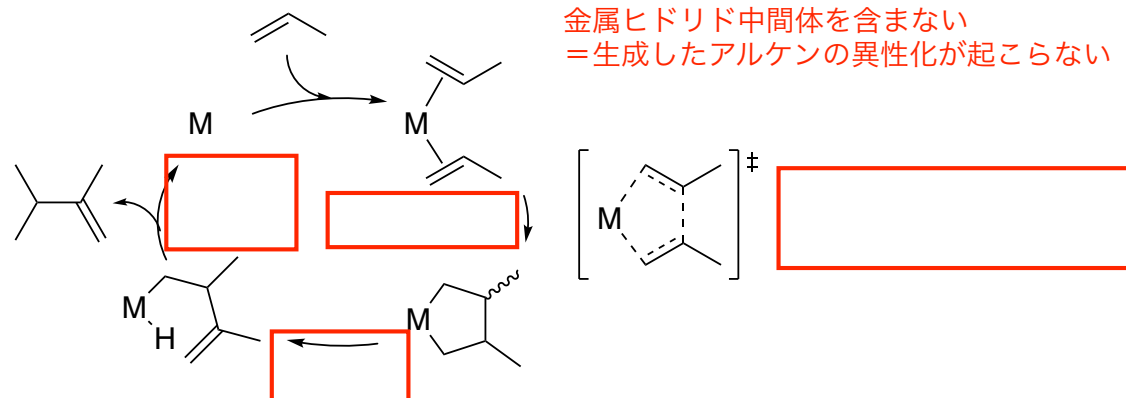
エチレンのオリゴマー化： α -オレフィンの製造②

メタラサイクル中間体を経由するアルケンの二量化



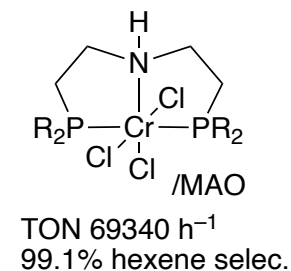
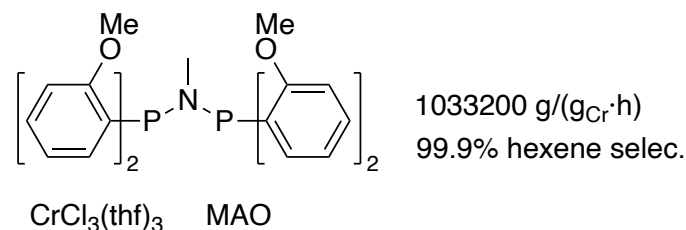
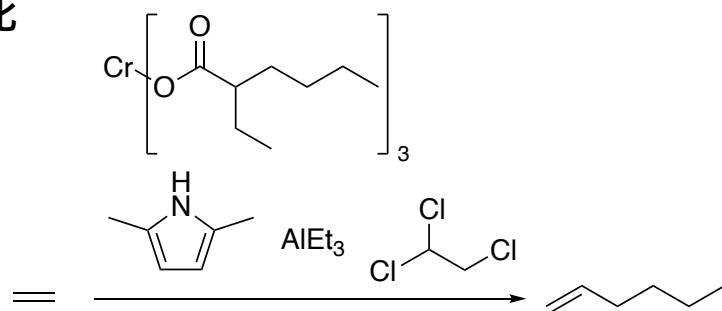
Datta, S.; Fischer, M. B.; Wreford, S. S., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 353.

Schrock, R.; McLain, S.; Sancho, J., *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 729.



メタラサイクル中間体を經由するアルケンの三量化・四量化

三量化



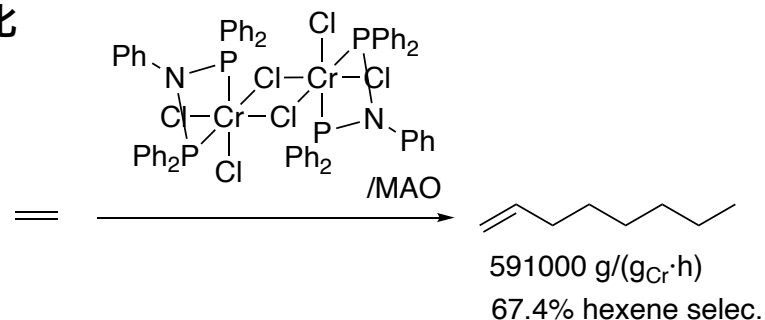
Briggs, J. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 674.

Yang, Y.; Kim, H.; Lee, J.; Paik, H.; Jang, H. G., *App. Catal. A* **2000**, *193*, 29.

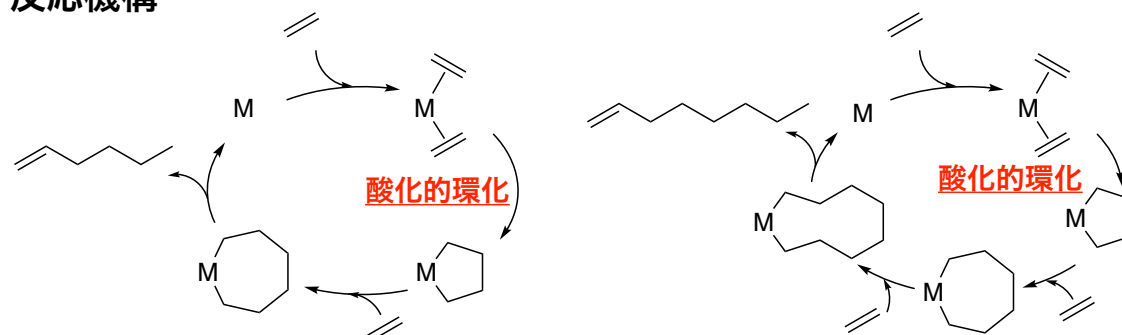
Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D. F., *Chem. Commun.* **2002**, 858.

McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Hu, C.; Englert, U.; Dixon, J. T.; Grove, C., *Chem. Commun.* **2003**, 334.

四量化



反応機構



Bollmann, A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14712.

Overett, M. J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10723.

次回以降の講義について

12/21, 1/11 有機金属化学論文の読込および研究提案へ向けた訓練

以下の論文1報を隅々まで読んでくること(最低でも4-5時間はかけよう)

Ju, L.; Lin, Q.; LiBretto, N. J.; Wagner, C. L.; Hu, C. T.; Miller, J. T.; Diao, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 14458.

論文を読む際の注意

タイトルと概要を何度か読む

背景となる参考文献はその概要を読んで自分の言葉(一言でよい)でまとめる

(TOCやAbstractを読み、それをまとめるだけで良い)

論文に書かれている全ての反応式・全てのグラフの縦軸と横軸の定義・全ての略号の意味に加えて

Supporting Informationも含めて化合物データ・各種スペクトルの解釈・分子構造情報の詳細・

光電子物性などを理解すると共に、本文に戻って化合物そのものの位置づけ・論文そのものの位置づけを再確認

これらのことより、以下について自分なりにまとめてくる(次回以降の講義で解説)

- ・この論文は化学全体の中でどの分野のものか？
- ・論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？
- ・この論文において何がこれまでの報告と違うのか？
- ・それはどのような工夫によって得られたものか？

以下は次回の講義では当てられたら答えるようにしておくこと

- ・得られた結果を説明するための実験は他に考えられるか？
- ・自分ならこの論文に何を足してさらに次のアプローチを考えるか？

またそのアプローチに対して必要な他の事実はあるか？

あるならそれはどの論文に書いてある？この段階で文献検索が必要なのでやっておきましょう。

講義の最後にはレポートを課します(採点済過去レポートをNUCTに置いておきます)

1/28

達成度確認試験：範囲＝ここまでの講義内容全て(次回以降の論文読みは含めない)

配付した講義資料に書き込みをしたもののみ持ち込み可能