

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

メタロセン重合触媒

元出光興産 蔵本正彦

1. はじめに

オレフィン重合触媒は 1950 年代の Ziegler-Natta 触媒の発明により PE、PP が温和な条件で得られるようになった。しかし、初期はまだ活性が低いため、後処理（脱灰工程）が必要であった。当時は、その触媒は、Ti 化合物が塊のような状態で使用されており、実際の活性点は固体の表面のごく一部しか利用されていなかったため触媒効率も非常に低いものであった。その後、活性種である Ti 化合物を Mg 化合物などの表面に担持する担持型高活性触媒の開発により、触媒効率も飛躍的に増大し、無脱灰プロセスなどシンプルプロセスが可能となっていった。これらは不均一系触媒の展開である。PP では PE と異なり効率だけでなく、立体規則性制御という課題があり、固体表面の活性点制御法としてエステルやシラン化合物などの添加剤を利用する方法等がとられてきた。不均一系触媒の歴史については、既報の触媒懇談会ニュース¹⁾で詳細に紹介されています。本稿では、均一系触媒のブレークスルーである 1980 年に発明されたメタロセン重合触媒（代表的には Kaminsky 触媒²⁾）を中心に紹介する。

2. メタロセン重合触媒の発明

PE や PP が不均一系触媒を中心に発展していったが、均一系触媒については、当時 V 系触媒が知られていた程度である。V 系触媒(VCl_4 , $V(acac)_3/AlEt_2Cl$ など)は主

触媒・助触媒成分とも炭化水素溶媒に可溶性な触媒系であり、低温で PP リビング重合（シンジオリッチ PP）が進行することが知られており、ブロック PP や末端修飾 PP 製造などが検討されている。また、エチレンと α -オレフィンとの共重合性も良いため、共重合用触媒として検討されている。均一系触媒は、活性点効率が極めて高い（～100%）という特徴があったので、均一系触媒で高活性触媒が見出されないかという期待はあった。ただ、当時、活性や立体規則性という点ではまだ十分に高いものは得られていなかった。

メタロセン (Cp_2MX_2) 触媒に関する研究は、Breslow らの Cp_2TiCl_2/Me_3Al 系検討³⁾や Reihert らの $Cp_2TiEtCl/EtAlCl_2$ 系へ微量 H_2O を添加することにより、エチレン重合で活性が向上することが見出されていた⁴⁾が、メタロセン触媒を一躍有名にしたのは、1980 年 Kaminsky らによるメチルアルミノキサラン (MAO) を助触媒とする超高活性触媒 Cp_2MCl_2-MAO (Kaminsky 触媒といわれる) である²⁾。

切っ掛けは、学生が誤って水を入れてしまい、MAO ができたことによるといわれている。

3. カミンスキー(Kaminsky)触媒

カミンスキー触媒の代表例はジルコニウムを利用した Cp_2ZrCl_2-MAO 系触媒である。この触媒はエチレン重合では

- ・ 超高活性である (t/gZr レベル)。
- ・ 分子量分布が狭い (Mw/Mn=2)。
- ・ 良共重合性 (α -オレフィン類) である。
組成分布も狭い。

という特徴があった。一方、プロピレン重合では、活性は高く、分子量分布は狭いという共通の特徴を有するが、得られるポリマー (PP) がアタクト (aPP) であった。

mm=0.25 mr=0.50 rr=0.25

安全アタクトであり、非常に均質な活性点といえる。ただ、PP 製品の主流は高融点である結晶性の iPP (アイソタクト) であり、アタクトは副生物との位置づけであった。不均一系触媒 (担持型高活性触媒) の発展により、副生するアタクト成分が少なくなる方向であったので、アタクト成分を有効に製造できる触媒ともいわれた。

(不均一系触媒で得られるアタクトは、溶媒可溶分であり、ある程度結晶性を有する低分子量物混合物であり、均一系触媒で得られるアタクトとは厳密的には異なる。)

メタロセン触媒は活性点が均質であるので **シングルサイト触媒** ともいわれる。(これに対して不均一系触媒は、複数の活性種を有し、分子量分布も広いため、**マルチサイト触媒** といわれる。)

当時、Kaminsky 触媒を評価した時は、特にエチレン重合において、その活性が非常に高いのには驚いたものである。重合速度が速いため、うまく制御しないと除熱が追い付かなくなるほどであった。また、均一系触媒を用いたエチレン重合では、得られた PE が反応器の壁や攪拌翼に付着し、重合時間よりその後の掃除に時間をとられたものである。一方、PP は aPP であり、生成物がトルエンなどの炭化水素溶剤に溶解するため、溶液状態で得られるので、重合後の掃除は至って簡単であった。ただ、ポリマーを得るためには溶媒を留去するなど、分離をする必要があった。

4. メタロセン触媒の展開

Kaminsky 触媒は前述のような特徴を有

しており、活性が非常に高く、また得られるポリマーの分子量分布が狭いといった特徴があるが、その魅力を更に引き上げたのが、Ewen⁵⁾や Brintzinger⁶⁾らによる立体規則性 (iPP や sPP) の発現である。メタロセンは不均一系触媒と異なり、シクロペンタジエニル (Cp) という有機化合物の配位子を有するため、有機合成で更に置換基を導入したり、架橋構造にするなど自由に修飾ができることである。架橋構造を有する C₂ 対称型の錯体触媒からは iPP が、C_s 対称型の錯体触媒からは sPP が得られることが分かった。また、C₁ 対称型の錯体からも iPP が得られた⁷⁾。このことは、メタロセン触媒は、活性点の均質のみならず、活性点の構造制御により、ポリマー構造の制御を可能とする技術を手にしたことになった。まさに触媒設計への道が開けた。

その後のメタロセン触媒の開発は、有機金属化学に加え、錯体合成や有機合成 (配位子合成) に関する研究が精力的に研究され、非常に多くのメタロセン化合物が検討されていった。特にシリレン架橋型メタロセンでは、シクロペンタジエニル (Cp) やインデニル (Ind) などに種々のアルキル置換基を導入することにより立体規則性も飛躍的に向上することができ、融点 (T_m) も初期の 130°C レベルから不均一系触媒系に近づく 160°C を越える PP が得られる触媒が開発されていった^{8,9)}。

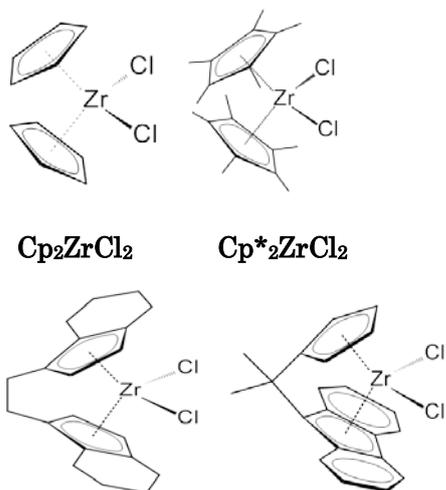
一方、架橋構造を持たないメタロセンについても検討がなされ、プロピレン重合において Cp₂ZrCl₂ では末端がビニリデン基の aPP が得られるが、(Me₅Cp)₂ZrCl₂ (Me₅Cp : 略号 Cp*) を用いると、aPP ではあるが、末端がビニル基である α -オレフィンが得られるという興味ある結果が得られた¹⁰⁾。

Cp₂ZrCl₂ 触媒 → 末端 CH₂=C(CH₃)~

Cp*₂ZrCl₂ 触媒 → 末端 CH₂=CHCH₂~

Cp*₂ZrCl₂ 触媒では、4-メチルペンテン-1 (4MP1) など分岐 α -オレフィンモノマーと

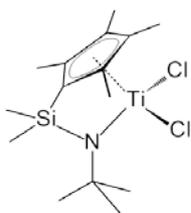
して利用できる低分子量プロピレンオリゴマーが得られた。これは置換基導入によりβ-H脱離でなく、β-Me脱離が起きるからと考えられている¹¹⁾。また、水素添加により活性は向上し、しかも、連鎖移動による末端飽和はほとんど起きていないなど興味ある結果も得られた¹²⁾。



Et(THInd)₂ZrCl₂ iPr(Cp)(Flu)ZrCl₂

また、Waymouthらにより、未架橋型メタロセンのインデニル基にバルキーなフェニル基などを付けることにより、回転が制御され、スイッチメカニズムで重合が進行し、ステレオブロック型の軟質系PPが得られるなど興味ある結果が発表された¹³⁾。

一方、エチレン重合では、置換基が導入されたメタロセンを始め、拘束幾何型(CGC)錯体など疑似メタロセン型の錯体も開発され¹⁴⁾、HDPEやLLDPEなどで高温溶液重合や気相重合(粉体床重合)などでの工業化が進んだ。

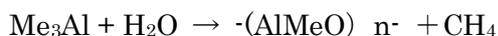


拘束幾何型(CGC)錯体

5. メチルアルミキサン (MAO) について

メタロセン触媒の重要な助触媒の働きを

しているのが、メチルアルミキサン(MAO)である。MAOは有機Alであるトリメチルアルミニウム(Me₃Al)と水との縮合生成物である。



有機Alは水と激しく反応するため禁水性物質として知られている。しかもMe₃Alは汎用に使われているトリエチルアルミニウム(Et₃Al)よりも低沸点であり、空気中に出すとすぐに自然発火する化合物である。MAO合成は、禁水性物質と水を反応させるものであり、合成には十分な注意が必要である。当時、反応をマイルドにするためにCuSO₄・5H₂Oなどの結晶水を利用する方法が多く用いられた。Me₃Alはアルキル基を3個有する3官能性である。一方、H₂Oは2官能性であるため、反応させ過ぎると一部架橋構造ができたり、はたまたAl(OH)₃まで進行してしまうのでいかに反応制御するかがポイントであった。

メタロセン触媒として主触媒のメタロセンは、分子構造が明確であるが、助触媒であるMAOの構造は非晶質であり、解析しにくいものであった。一般に、鎖状構造や環状構造のものと考えられているが、縮合度の異なるものの混合物や集合体であると共にそれぞれも会合した分子集合体である。MAOには、反応によってはMAO以外に未反応のMe₃Alがフリーもしくは付加した形で存在するものもあると考えられている。触媒性能向上のためにMe₃Alの量を徹底的に除去したdry-upMAOなども検討されている。

6. 助触媒について

助触媒MAOの働きとしては、活性種(カチオン種)を安定化する(弱配位性アニオン)であると考えられた。その他にもメタロセン(Cp₂MCl₂)のアルキル化や系のスカベンジャーとしての働きもするなど多様な働きをされると考えられた。

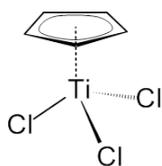
メタロセン触媒は、活性種である遷移金

属当たりの活性は非常に高くなったが、使用する助触媒(MAO)の量が遷移金属に対して1,000倍から10,000倍と非常に多い。特に原料の Me_3Al は汎用の Et_3Al などの比べ高価であるので、助触媒当たりの活性も気にしなくてはならず、種々の検討がなされた。

MAOの主な働きとして、弱配位性のカウンターアニオンとして考えられており、Jordanらにより、同様な働きをするカウンターアニオンとして特殊なボロン化合物が見出された¹⁵⁾。特にベンゼン環にFが多く入った(C_6F_5)を有するボラン($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)やボレート($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ や $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ など)も効果的に働くことが分かってきた。また、粘土鉱物なども担体助触媒として利用できる¹⁶⁾など広がりを見せている。

7. 新規ポリマーの創出

Kaminky触媒の発明を切っ掛けに、新たな材料も見いだされた。PPの立体規制性制御の話がでてきた同じ頃、1985年に、全く別のアプローチで新規樹脂(シンジオタクチックポリスチレン:sPS)が発明された¹⁷⁾。これはメタロセンを必ずしも必須としないが、 CpTiCl_3 や Cp^*TiCl_3 などのハーフメタロセンが活性が高い。sPSは $T_m=270^\circ\text{C}$ と高融点の結晶性樹脂であり、iPSに比べ結晶化速度も速く、工業材料として注目され、その後、改良を加えて工業化された。このようにKaminsky触媒の発見は、新たな材料の創出(プロダクト変革)にもつながっている。



CpTiCl_3

8. ポストメタロセン触媒への展開

メタロセン触媒は、世界中の大学・企業で盛んに研究がなされた。その結果、この分野の研究は1980年から2000年にかけて一気に進んだといえる。メタロセン触媒も狭義のビス Cp (シクロペンタジエニル基を2個有するもの)から、モノ Cp (シクロペンタジエニル基を1個有するもの)を含めた広義のメタロセンまで非常に多くの化合物が合成され、評価された。

iPPでは、立体規制性はかなり向上していったが、Mg担持型高活性触媒で得られたものよりも融点(T_m)が若干低い。これは、メタロセン触媒では、1-2挿入以外に不規則な2-1挿入や1-3挿入が混ざることが原因と考えられている。高立体規制性(高融点)は不均一系担持型高活性触媒が広く用いられ、メタロセン触媒は、特長のある良共重合性(均質な組成分布)を活かしたランダムPPの製造¹⁶⁾や低立体規制性PPの製造¹⁸⁾など特徴を活かした用途展開が図られている。

メタロセン触媒を機に触媒設計が進み、その後、Brookhart¹⁹⁾やGibson²⁰⁾らによるNiやFe、Co、Pdなどの後周期遷移金属とジイミンやピリジンビスイミンなどの中性配位子からなるエチレン高活性触媒も見いだされた。これらも配位子の構造によりPE(鎖状及び分岐)やエチレンオリゴマー(α -オレフィン)が得られる。また、エチレンと極性モノマーとの共重合体が得られる結果も得られ、後周期遷移金属錯体触媒には、エチレン重合のみならず、これまで課題であった極性モノマーとの共重合体製造への期待が膨らんだ。ただ、ランダム共重合までいかず、末端に極性基が入ったもので極性基の含有量も少なかった。しかし、特殊な配位子を有するPd錯体を用いるとランダム共重合体が得られるという結果が得られてきている²¹⁾。ただ、極性モノマーとの共重合はまだ活性が低いようである。これらの触媒は、前述のメタロセン触媒に対してポストメタロセン触媒と呼ばれ

る。更に、O や N などのヘテロ原子を有するキレート型錯体は、Ti などの前周期錯体へと展開が広がっており、エチレン超高活性触媒が見出されている²²⁾。更に希土類においても良好なホモ重合、共重合触媒が見出されてきている²³⁾。

最近では、エチレンオリゴマーへの展開も期待されており、3 量体(1-ヘキセン)や 4 量体 (1-オクテン) などの選択合成触媒も前周期²⁴⁾、後周期²⁵⁾ともに見いだされており、更なる広がりを見せている。

8. おわりに

メタロセン触媒は 1980 年の Kaminsky 触媒の発明を機に触媒や新材料創出においていくつものブレークスルーを生み出してきた。これらの研究の中からいくつも工業化まで進んでいる。携わった多くの研究者に敬意を表したい。

今後も触媒技術の発展が新たな芽の創出、工業化への貢献がなされていくことを期待したい。メタロセン触媒については多くの論文や総説²⁶⁾が書かれているので詳細はそれらをご覧いただきたい。不均一触媒・均一系触媒の開発、両方に携わった者として書きとどめたものである。ご参考になれば幸いです。

参考文献

- 1) 触媒懇談会ニュース, No. 63, 64, 69, 75
- 2)(a) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 390(1980)
(b) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99(1980)
- 3)(a) W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1953(1960)
(b) W. P. Long, D. S. Breslow, *Justus. Liebigs Ann. Chem.*, 463(1975)
- 4) K. H. Reihert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **169**, 163(1973)
- 5)(a) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355(1984)
(b) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255(1988)
- 6) W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Ebg.*, **24**, 507(1985)
- 7) S. Miyake, Y. Okumura, S. Inazawa, *Macromolecules*, **28**, 3074(1995)
- 8) T. Mise, S. Miya, H. Yamasaki, *Chem. Lett.*, 1853(1989)
- 9) W. Spaleck, F. Kuber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Machmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics*, **13**, 954(1994)
- 10) M. Watanabe, J. Matsumoto, M. Kuramoto, M. Uoi, *Poym. Prep. Jpn.*, **37**(2)134(1988)
- 11) L. Resconi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1025(1992)
- 12) J. Matsumoto, M. Watanabe, M. Kuramoto, M. Uoi, *Poym. Prep. Jpn.*, **37**(2)135(1988)
- 13)(a) G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science*, **267**, 217(1995)
(b) E. Hauptman, R. H. Waymouth, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11586(1995)
- 14) K. W. Swogger, Speciality Polyolefins Conference, Prep., 155(1992)
- 15)(a) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410(1986)
(b) C. Sishta, R. M. Hathron, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7875(1992).
- 16)(a) 平成 13 年度高分子学会賞 (技術)
(b) 田中栄司, 第 3 回触媒科学国際フォーラム(2007)
- 17)(a) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464(1986)
(b) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356(1986)
(c) SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE

- Wiley(2010)
(d)平成 10 年度高分子学会賞 (技術)
- 18)(a)平成 23 年度高分子学会賞 (技術)
(b)武部智明,南裕,金井俊孝,成型加工,
21,202(2002)
(c)武部智明,南裕,高分子,**89,853(2010)**
- 19)(a)L.K.Johnson,C.M.Killan,M.
Brookhart,*J. Am. Chem. Soc.*,**117,**
6414(1995)
(b) L.K.Johnson,S.Mecking,M.
Brookhart,*J. Am. Chem. Soc.*,**118,267**
(1996)
(c) B.L.Small,M.Brookhart,A.M.A.
Bennett,*J. Am. Chem. Soc.*,**120,4049**
(1998)
(d)B.L.Small,M.Brookhart,
J. Am. Chem. Soc.,**120,7143(1998)**
(e)S.D.Ittel,L.K.Johnson,M.
Brookhart,*Chem. Rev.*,**100,1169(2000)**
- 20)G.J.P.Britovsk,V.C.Gibson,B.S.
Kimberly,P.J.Maddox,G.A.Salon,A.J.P.
White,D.J.Williams,*Chem. Commun.*,
84,9(1998)
- 21) A.Nakamura,S.Ito,K.Nozaki,
Chem. Rev.,**109,5215(2009)**
- 22)(a)平成 17 年度高分子学会賞 (科学)
(b)T.Matsugi,T.Fujita,*Chem. Soc. Rev.*,
32,1264(2008)
(c)寺尾浩志,永井直,藤田照典,有機合成
化学合成協会誌,**66(5),444(2008)**
(d)三谷誠,藤田照典,高分子,**62(5),230**
(2013)
- 23)(a)平成 23 年度高分子学会賞 (科学)
(b)西浦正芳,侯召民,高分子,**63(3),166**
(2014)
- 24)(a)B.Hessen,*J. Mol. Cat. A: Chemical*,
213,129(2004)
(b)木下晋介,三谷誠,藤田照典,
ファインケミカル,**36(12)12(2010)**
- 25)(a)特公表 2002-532249 Phillips
Petroleum Company
(b)T.Agapie,S.J.Schofer,J.A.Labinger,
J.E.Bercaw,*J. Am. Chem. Soc.*,**126,**
1304(2004)
- 26)(a)メタロセン触媒と次世代ポリマーの展望, (シ
エムシー出版) (1993)
(b)メタロセン触媒によるポリオレフィン製造 (反応
工学研究会レポート-8), 高分子学会(1997)
(c)榎尾晴之,藤田照典,触媒, **54(5)347**
(2012)
(d)野村琴広,触媒,**54(7),466(2012)**
など