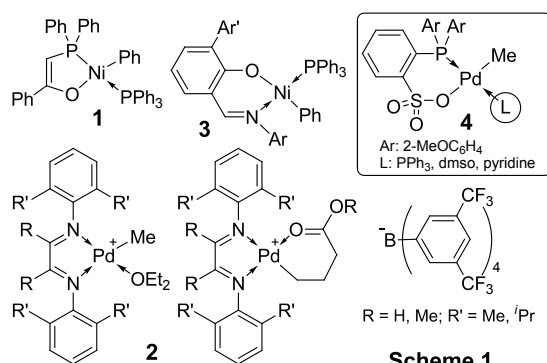


極性官能基を有するポリオレフィンの合成

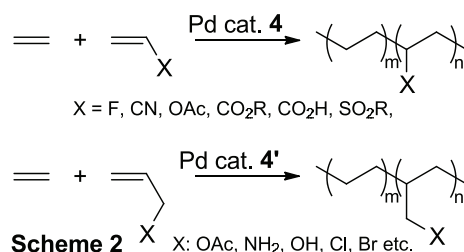
疎水性のポリオレフィンに親水性の極性官能基を導入すると、従来はない興味深い特性・機能発現が期待される。この種のポリマーは、工業的にはエチレンと極性モノマー（酢酸ビニルなど）との超高温・高圧下でのラジカル共重合やポリマーを直接官能基化する手法（フリーラジカル反応による変性）が知られているが、分子量・組成制御が極めて困難である。最近では、遷移金属触媒による配位共重合やリビングラジカル共重合、さらにポリオレフィンを脱水素やホウ素化する方法も報告されている¹⁾。

後周期遷移金属触媒は、Ti などの前周期遷移金属触媒より酸素親和性が低下する故、この精密共重合を指向した触媒開発の研究が盛んである。特に 1987 年 DuPont の Ittel による報告(SHOP 触媒、中性触媒 **1**)を端緒とし、1995 年の Brookhart 触媒(カチオン性 Pd 触媒 **2**)や 1998 年の中性の N-O キレート配位 Ni 触媒(**3**)で大きなブレイクスルーを達成した²⁾ことは、広く知られている。特に最近では、中性の Phosphine-Sulfonate 配位 Pd 触媒 **4**を用いると、エチレンと各種極性モノマーとの共重合が可能になったことから、以下にその概要を紹介する³⁻⁶⁾。



Scheme 1

Brookhart 型の触媒 **2** によるエチレン重合では（異性化を伴い）分岐状ポリマーを与えるが、(Shell が開発した)触媒 **4**⁴⁾では直鎖状ポリマーを与える。従ってアクリル酸エステルとの共重合では、触媒 **2** とは異なるマイクロ構造の直鎖状ポリマーを与え、極性モノマーの連続挿入も可能となり、50 mol% 含量のポリマー（オリゴマー）も合成可能となった。さらに、アクリロニトリルや酢酸ビニル、フッ化ビニルやアクリル酸などとの共重合も進行し、独立ないしは交互に官能基が取り込まれた直鎖状ポリマーが得られた。Ar を cyclohexyl(**4'**)とすると、アリルモノマーとの共重合も進行可能となった⁶⁾。

Scheme 2 X: OAc, NH₂, OH, Cl, Br etc.

今回の Pd 触媒で各種共重合体の精密合成ができる状況によりやく到達した感がある。一方、触媒活性や生成ポリマーの分子量は懸案事項で、今迄の枠を超えた独自触媒の創製がこの課題の大きなブレイクスルーを拓くと個人的には思っている。

- 1) 野村琴広 有機合成化学協会誌 **2010**, 68, 1150.
- 2) 野村琴広 有機合成化学協会誌 **2000**, 58, 293.
- 3) Nozaki, K. et al. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5215.
- 4) Drent, E. et al. *Chem. Commun.* **2002**, 744.
- 5) Mecking, Nozaki, Jordan らの報告: *JACS* **2007**, 129, 8948; **2009**, 131, 422; 14606; **2010**, 132, 17690; *Macromolecules* **2010**, 43, 3589; **2010**, 43, 8706.
- 6) Ito, S.; Nozaki, K. et al. *JACS* **2011**, 133, 1232.

文責：野村琴広（首都大学東京）