新規オレフィン重合触媒の設計と合成

広島大学　中山祐正
派遣期間　2002 年 4 月 1 日　～　2003 年 3 月 31 日
研究機関　Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, Alberta T6G 2G2 CANADA
研究指導者　Professor Jeffrey M. Stryker

序

我々はこれまでに 1,1,2,2-テトラキス(2-ヒドロキシフェニル)エチレンおよびその誘導体の化学について研究してきた。これはエチレン骨格上に四つのフェノラート配位座を有する新しい種類のキレート配位子として興味深い。このエチレン架橋多座フェノラート配位子研究の発展として、我々は最近 1,1,2-トリス(2,6-ジヒドロキシフェニル)エチレン (**1**)の合成法を確立した。これはエチレン平面の上下にフェノラート配位座を三つずつ持つユニークな配位子であり、無機担体に金属化合物を担持する際の界面配位子としての有用性が期待できる。実際に **1** をシリカ担体に吸着したのちにグリニヤ試薬で処理し四塩化チタンを担持することにより、高活性なエチレン重合固体触媒を調整できることを見出している。しかし配位子 **1** の配位化学は解明されていない。今回我々はこの不均一系触媒のモデルとして配位子 **1** を有するモデル化合物の単離を試みた。シリカ担体を含まない触媒を調整し、担持型触媒とエチレン重合活性を比較した。また、関連する新規ホスフィン架橋多座フェノラート配位子の合成を試みた。

1,1,2-Tris(2,6-dihydroxyphenyl)ethylene を有する錯体合成の試み

エチレンベースの配位子 **1** は以前に当研究室で見出された経路で合成した (Chart 1)。これまでは再結晶に用いる酢酸エチルやテトラヒドロフラン (THF)などの溶媒を結晶溶媒として含有するサンプルしか得られていなかったが、今回我々は減圧下 120 °C で乾燥することにより結晶溶媒を含まないサンプルを得た。

これらの配位子といくつかのチタンおよびマグネシウム化合物との反応について検討した。これらの配位子は金属と結合して複核錯体を形成すると予想されるが、そのような複核錯体の完全な同定は単結晶 X 線構造解析以外の方法では困難である。そのため様々な条件での生成物の結晶化を試みたが、配位子を含む錯体の単結晶の生成には至っ

ていない。

化合物 **1** と 6 当量の MeMgCl を THF 中で反応させると直ちに難溶性の沈殿を生成した。元素分析から、この生成物の組成は $\{(C_6H_3O_2)_2\text{-}C{=}CH(C_6H_3O_2)\}Mg_6Cl_6(THF)_{5.5}$ とした。これを真空下 100 °C に加熱ことにより、一部の THF が除去された $\{(C_6H_3O_2)_2C{=}CH\text{-}(C_6H_3O_2)\}Mg_6Cl_6(THF)$ が得られた。これを減圧下室温で $TiCl_4$ の蒸気にさらすことにより、茶色がかった赤色粉末となった。元素分析からこの赤色粉末の組成を $\{(C_6H_3O_2)_2C{=}CH\text{-}(C_6H_3O_2)\}Mg_6Cl_6(THF)\cdot 2TiCl_4$ として、後述のエチレン重合試験に用いた。

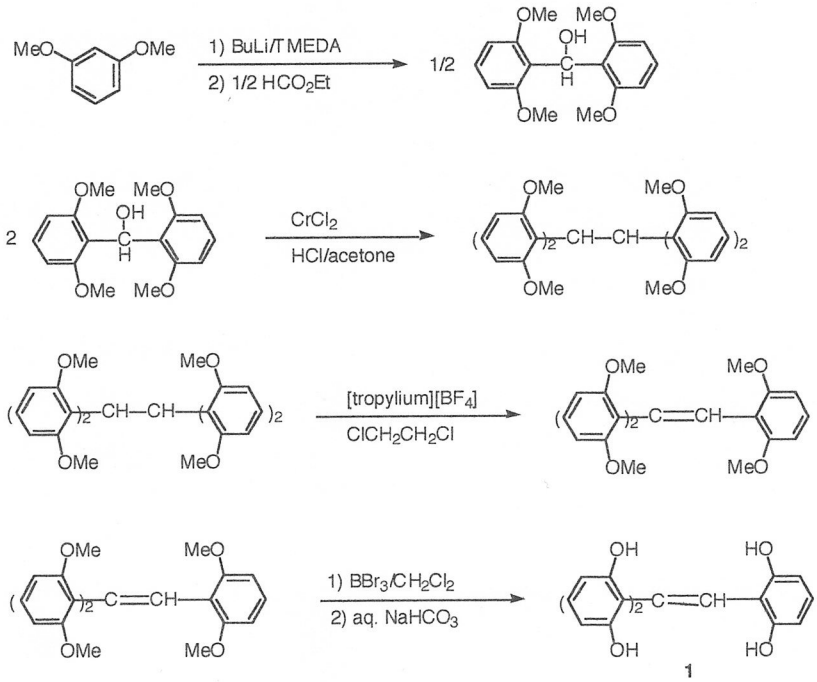


Chart 1. Synthesis of **1**.

化合物 **1** に 4 当量の $TiCl_4$ をジエチルエーテル (Et_2O)中で加えたところ、直ちに赤色粉末が沈殿した。THF-d_8 中での ^{1}H NMR は帰属困難であったが、元素分析からこの生成物の組成を $\{(C_6H_3O_2)_2C{=}CH\text{-}(C_6H_3O_2)\}Ti_4Cl_{10}(Et_2O)_{3.5}$ として、後述のエチレン重合試験に用いた。

化合物 **1** を 6 当量の MeMgCl で処理したのち引き続き 4 当量の四塩化チタンと反応させることにより橙色結晶が得られたが、これは配位子を含まないチタンとマグネシウム塩化物の複合体, $[(thf)_3Mg(\mu\text{-}Cl)_3Mg(thf)_3][TiCl_5(thf)]$, であることが X 線結晶構造解析により判明

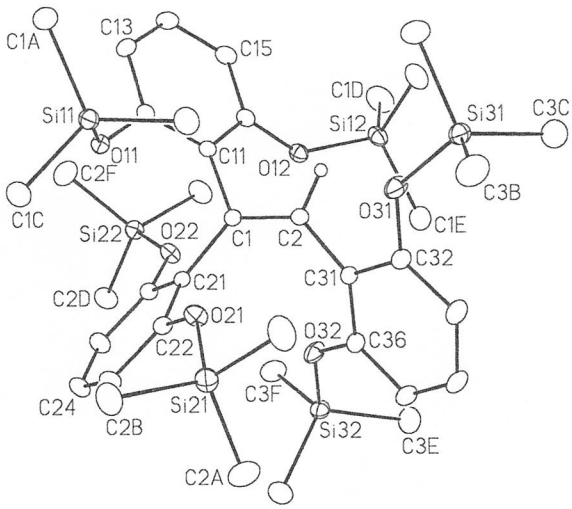
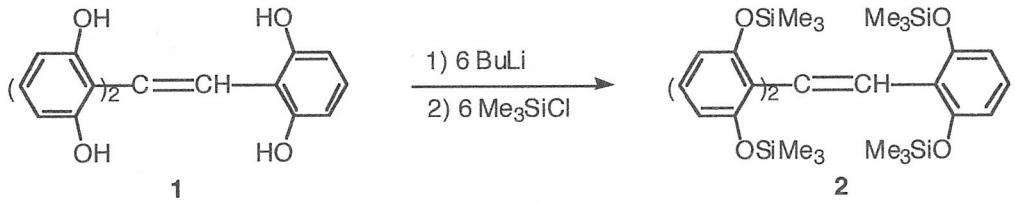


Figure 1. Molecular Structure of $\{C_6H_3(OSiMe_3)_2\}_2\text{-}C{=}CH\{C_6H_3(OSiMe_3)_2\}$ (**2**).

した。化合物 **1** を 4 当量の四塩化チタンと THF 中で直接反応させることにより淡赤色結晶を得た。しかしながら、この生成物も配位子を含まないチタン酸化物，$\{TiCl_3(thf)_2\}_2(\mu\text{-}O)$，であった。配位子の乾燥が十分ではなかったと考えられる。

化合物 **1** は THF, Et_2O, アセトン，酢酸エチルなどの極性溶媒には可溶であるが、炭化水素溶媒には不溶である。極性の低い溶媒への溶解度を改善するため、化合物 **1** のシリル化体へ誘導した。化合物 **1** をブチルリチウムでリチオ化し、過剰のトリメチルクロロシランで処理することにより 1,1,2-トリス{2,6-ビス(トリメチルシロキシ)フェニル}エチレン (**2**)を収率 77%で得た（Eqn. 1)。化合物 **2** の分子構造をX線単結晶構造解析により明らかにした（Fig. 1)。この化合物 **2** と 2, 4, および 6 当量の $TiCl_4$ との反応をトルエンおよびTHF 中で検討したが、純粋な生成物の単離には至っていない。



(1)

完全な同定には至っていないが、これらの生成物のうち、$\{(C_6H_3O_2)_2C{=}CH\text{-}(C_6H_3O_2)\}Ti_4Cl_{10}(Et_2O)_{3.5}$ および$\{(C_6H_3O_2)_2C{=}CH(C_6H_3O_2)\}Mg_6Cl_6(THF)\cdot 2TiCl_4$ についてエチレン重合触媒活性を調べた（Table 1）。これらのサンプルはいずれもトルエンに不溶であり、重合はサンプルをトルエンに懸濁し助触媒を加えて 30 psig のエチレン下で行った。Mg 含有錯体は MMAO 存在下に Mg 非含有錯体よりも明らかに高い活性を示した。

Table 1. Polymerization of ethylene catalyzed by titanium complexes.[a]

Precatalyst	Cocatalyst	[Al] /[Ti]	activity $Kg\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$
$\{(C_6H_3O_2)_2C{=}CH(C_6H_3O_2)\}Ti_4Cl_{10}(Et_2O)_{3.5}$	MMAO	100	39
	MMAO	400	35
$\{(C_6H_3O_2)_2C{=}CH(C_6H_3O_2)\}Mg_6Cl_6(THF)\cdot 2TiCl_4$	MMAO	100	86
	MMAO	400	190
	$AlEt_3$	10	80
	$AlEt_3$	100	137
	$AlEt_3$	400	126

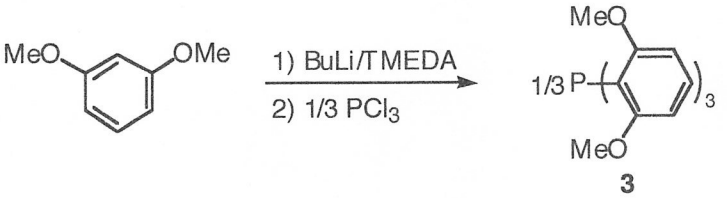
[a] In toluene, at r.t., 30 psig of ethylene.

これは tetrakis(2-hydroxyphenyl)ethene 誘導体を配位子とする系と同様の傾向である。マグネシウムとの相互作用がチタン活性種の活性向上に寄与していると考えられる。しかし、Mg 含有錯体触媒系でもシリカに担持された同種の触媒の活性より一桁以上低い。不均一系触媒におけるシリカ担体は活性向上に何らかの効果を有していると考えられる。Mg 含有錯体では、$AlEt_3$ も助触媒としてかなり有効であった。

Tris(2,6-dihydroxyphenyl)phosphine 合成の試み

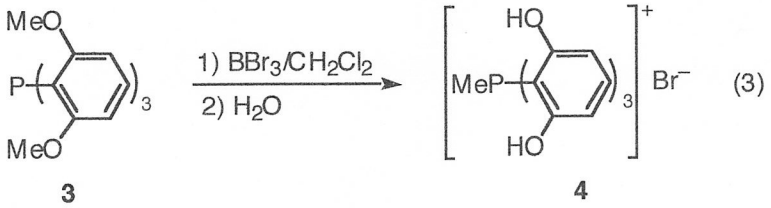
新しい担体－金属界面配位子として、tris(2,6-ジヒドロキシフェニル)ホスフィンの合成を検討した。

まず、1,3-ジメトキシベンゼンをテトラメチルエチレンジアミン存在下にリチウム化したのち三塩化リンと反応させることにより、トリス（2,6-ジメトキシフェニル）ホスフィンを合成した（Eqn. 2）。



(2)

この化合物 **3** と三臭化ホウ素との反応によりメトキシ基をヒドロキシ基に変換することを試みた。まず、化合物 **1** の合成の場合と同様な条件(BBr_3: 10 当量, at r.t., over night)での反応を検討したが、生成物の ^{1}H NMR から未反応のメトキシ基が残留していることが示唆された。反応を完結させるために大過剰（60 当量）の三臭化ホウ素を用いてジクロロメタン中室温で二日間反応後、水を加えて反応を停止した。生成物を分析した結果、主生成物は目的としていたトリス（2,6-ジヒドロキシフェニル）ホスフィンではなく、トリス（2,6-ジヒドロキシフェニル）メチルホスホニウムブロミド (**4**)であることが明らかになった（Eqn. 3）。メトキシ基と三臭化ホウ素との反応では臭化メチルが副生するが、これが生成したホスフィンと反応してホスホニウム塩を形成すると考えられる。

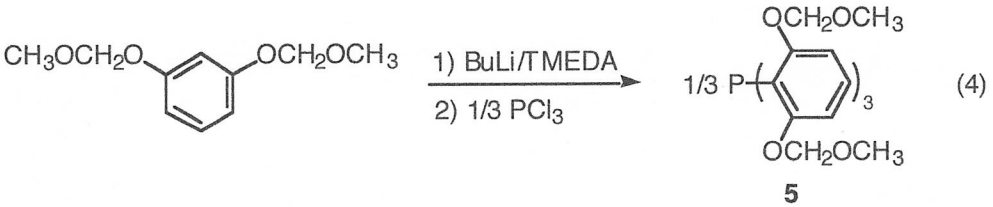


(3)

化合物 **4** の分子構造をX線単結晶構造解析によって明らかにした（Fig. 2）。

また、別の保護基としてメトキシメチル基の使用を検討した。1,3-ジヒドロキシベン

ゼンをジメチルホルムアミド中で水素化ナトリウムと反応させ、塩化メトキシメチルで処理することにより 1,3-ビス（メトキシメトキシ）ベンゼンを合成した。これをテトラメチルエチレンジアミン存在下にブチルリチウムでリチウム化し三塩化リンと反応させることにより、トリス｛2,6-ビス（メトキシメトキシ）フェニル｝ホスフィン (**5**)を収率 30%で得た（Eqn. 4）。



化合物 **5** の脱保護を試みた。化合物 **5** をメタノールに溶解し、塩化水素ガスを吹き込むことにより橙色粉末が沈殿した。沈殿を濾取して減圧乾燥し元素分析を行ったところ、炭素の含量が予想生成物であるヒドロトリス（2,6-ジヒドロキシフェニル）ホスホニウムクロリドに対する計算値よりも高かった。そこで生成物を減圧下 150 °C で処理したところ、その元素分析値はトリス（2,6-ジヒドロキシフェニル）ホスフィンの計算値に近いものとなった。この生成物は水、メタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトン、THF などの溶媒に不溶であった。

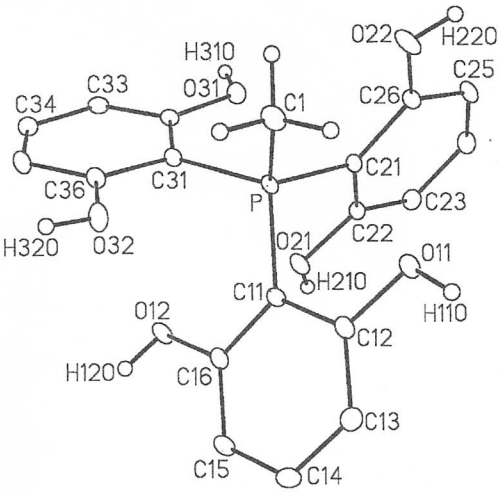


Figure 2. Structure of the cationic part of $[MeP\{C_6H_3(OH)_2\text{-}2,6\}_3]Br \cdot 2H_2O$ (**4**).

まとめ

1,1,2-トリス(2,6-ジヒドロキシフェニル)エチレン (**1**) を有するモデル化合物の単離を試みた。1,1,2-トリス{2,6-ビス(トリメチルシロキシ)フェニル}エチレン (**2**)を合成し、その構造を明らかにした。化合物 **1** をシリカに吸着したのちグリニヤ試薬で処理し四塩化チタンを担持した触媒系と比較して、シリカ担体を含まない触媒系のエチレン重合活性は一桁以上低く、シリカ担体は触媒活性の向上に寄与していることが明らかになった。また、類似のホスフィン化合物の合成を検討した結果、トリス（2,6-ジヒドロキシフェニル）メチルホスホニウムブロミドが得られ、その構造を明らかにした。