

パラジウム触媒によるエチレンと酢酸アリルの共重合におけるホスフィンスルホナート配位子のリンカーの効果

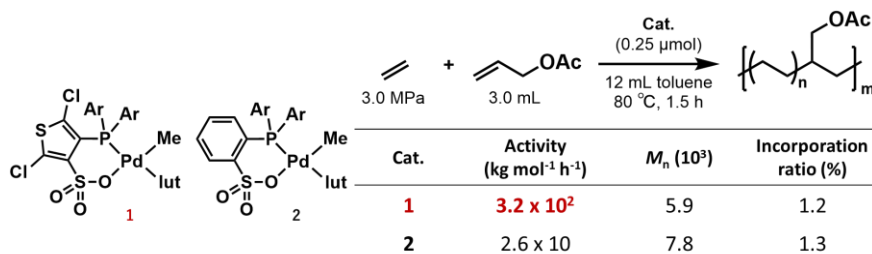
(東大院工¹) ○堀 佑介¹・古田 篤志¹・萬代 遼¹・岩崎 孝紀¹・野崎 京子¹

Linker Effect of Phosphine-Sulfonate Ligand on Palladium-Catalyzed Ethylene/Allyl Acetate Copolymerization (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yusuke Hori,¹ Atsushi Furuta,¹ Ryo Mandai,¹ Takanori Iwasaki,¹ Kyoko Nozaki¹

Incorporation of polar groups into polyolefins by the coordination copolymerization is an attractive way to add chemical properties such as adhesivity to polyolefins. We found that a palladium-phosphinesulfonate complex featuring a dichloro-substituted thienylene skeleton as a linker (**1**) exhibits over 10 times higher activity in the copolymerization of ethylene and allyl acetate compared to a conventional complex with a phenylene linker (**2**), while almost maintaining the molecular weight and an incorporation ratio of allyl acetate. NMR analyses of the chain-end structures of the copolymers revealed that the reactivities of the complexes in chain transfer steps were quite different. In addition, we isolated the acetate complexes **1**_{OAc} and **2**_{OAc}, that are *in-situ* formed during copolymerization as dormant species. Under an ethylene atmosphere, **1**_{OAc} was activated to resume polymerization 2.1 times as fast as **2**_{OAc}.

Keywords : Palladium Complex; Coordination Polymerization; Mechanistic Study

エチレンと極性モノマーの配位共重合体は、ポリエチレンに接着性などを付与できる機能性材料として注目されている。この高効率な合成を指向した遷移金属触媒の開発が広く行われてきたが、重合活性、分子量、極性モノマー取り込み率をすべて高く維持するような触媒設計は難易度が高い。本研究では、エチレンと酢酸アリルの共重合において、配位子に塩素置換されたチエニレンリンカーを有するパラジウム錯体 **1**²⁾が、既知のフェニレン架橋錯体 **2** と比べて分子量および極性モノマー取り込み率を概ね維持しつつ、10 倍以上の重合活性を示すことを見出した。共重合体の末端構造の NMR 解析から、錯体 **1** および **2** では重合の停止および再開始の際の反応特性が異なることを明らかにした。また、共重合において系中で発生する休眠種である錯体 **1**_{OAc} および **2**_{OAc} を単離した。エチレン存在下、錯体 **1**_{OAc} は錯体 **2**_{OAc} の 2.1 倍の速度で再活性化し重合を再開した。このことから、アセトキシ錯体の再活性化速度の高さがチエニレンリンカーを有する錯体 **1** が高活性を示す一因だと結論づけた。



1) E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.* **2002**, 744–745.

2) S. Akita, J.-Y. Guo, F. Seidel, M. Sigman, K. Nozaki, *Organometallics* **2022**, 41, 3185–3196.