

Prof. Walter Kaminsky 講演会・インタビュー

産業技術総合研究所 安田 肇

カミンスキ一先生はドイツ・ハンブルク大学の教授で、プラスチックリサイクルの分野では特に流動層炉を用いたHamburg Pyrolysis Processで知られている。一方、その名はカミンスキ一触媒とも称されるメタロセン触媒の名称として刻まれ、ポリオレフィン系ポリマー合成分野の進歩に多大な貢献をしたことで広く知られている。本誌21号に報告した通り、プラスチックリサイクル化学研究会では、「FSRJの発展とプラスチック・リサイクル化学の研究に比肩なき国際的貢献を行った功績」としてカミンスキ一教授を平成22年度FSRJ賞の功労賞に選出した。平成23年6月の表彰式にはお越しいただけなかつたが、同年10月にスペイン・トレドで開催されたISFR2011の場を借り、参加者を前に表彰を行い中込会長から盾を授与した。



また、平成24年4月2日に来日された折、千葉大学において「カミンスキ一先生の講演会」を開催した。“Discovery of Metallocene/Methylaluminoxane Catalysts and their Use in Olefin Polymerization as well as Plastics Recycling”と題し、触媒開発のエッセンス、ならびにプラスチックリサイクル分野の業績を装置写真・分子構造・グラフを交えご紹介いただいた。また、講演会当日、功労賞受賞のご感想、FSRJとの関わりやプライベートの話題も含め、少しお話を伺うことができた。本稿では、カミンスキ一教授の業績と素顔をご紹介するため、メタロセン触媒の概要をまとめるとともにインタビューでうかがったお話を記す。

<メタロセン触媒について>¹⁾²⁾

まず、ポリオレフィン合成に係る触媒開発の歴史を簡単に述べる。オレフィン重合に関する工業触媒やプロセスの変化は第1世代～第4世代に分けられる。

第1世代 高圧法：1,000気圧以上で、酸素ラジカルによるエチレン重合。中圧法： $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ を触媒として、不均一系で、エチレンを100気圧以下で重合させる。現在では以下の触媒に代わった。

第2世代 低圧法：1953年マックス・プランク研究所のチーグラーの発明による配位アニオン重合触媒。 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ の複合錯体と溶媒を用いる均一系触媒で、数十気圧下、高密度ポリエチレンの製造が可能となった(1955年、ヘキスト社)。

プロピレン重合：続いて1954年、ナッタが TiCl_3 (固体結晶)と AlEt_3 を組み合わせることで、プロピレンの立体規制重合に成功した。選択的にアイソタクチックポリマーが得られる(企業化はモンテカチニ社、1957年)。

第3世代 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3/\text{MgCl}_2$ 系触媒で不均一系、無溶媒で高活性、高寿命なため、触媒は生成物から除去する必要もなくなり、分子量分布幅の狭い、立体規則性の高いオレフィン重合が可能となった(1968年、三井化学ほか)。

第4世代 均一系、サンドイッチ化合物のメタロセンの一種、 Co_3ZrCl_2 がアルモキサンを助触媒として、エチレン重合に高活性を示すことがカミンスキーにより発見された。その後、配位子の工夫などでポリプロピレン、ポリスチレンなどの各種オレフィンの重合触媒も開発されてきている。特長としては、活性種が単一であるため、分子量分布幅が狭く、側鎖が交互に規則的に向くシンジオタクチックポリマーが得られる。

メタロセン触媒について少し詳しく述べる。カミンスキーは、ジルコニウムやハフニウムのメタロセンジクロリドとメチルアルモサン(MAO)を組み合わせると、均一系でありながら、きわめて高いエチレン重合活性を示すことを見出した(1980年)。MAOとは $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$ (n=10～20)の組成をもつ鎖状または環状のトリメチルアルミニウム部分加水分解物をいい、活性の発現に深く関係する。プロピレンに対しては、シクロペンタジエニル基二つだけのときアタクチックなポリプロピレンを与え、その代わりにエチレン基でインデニル基二つを架橋したキラルなメタロセンを用いるとイソタクチック、またイソプロピリデン基でシクロペンタジエニル基とフルオレニル基を架橋したメタロセンの場合、シンジオタクチックのポリプロピレンを生成することがわかった(図)。メタロセン配位子とその置換基、架橋鎖の選択を通して、活性ばかりか立体規則性を画然と分子制御することから、世界的な注目を集めた。不均一系重合触媒では得られないシンジオタクチックポリスチレンなど、新しいポリマーも合成されている。メタロセン触媒によるプロピレン重合の立体規制は、不齊配位子を用いた成長開始末端炭素の不齊配置、 D_2 存在下で得られるオリゴマーの重水素置換位置、アルキル末端炭素を ^{13}C としたときの挿入プロピレン立体配座などから、次のようなメカニズムによると理解されている。メタロセン錯体配位子の立体配置がポリマー成長末端の β 炭素の向きを規制し、この β 炭素と配位プロピレンの側鎖メチル基との立体反発が配位プロピレンの面配位を規制する。しかも、挿入反応はシス開裂で進行するので、プロピレンの配位挿入がいつも同じ面に起きているときはイソタクチックポリマー、

配位挿入のたびにモノマーの配位方向が変わるとすればシンジオタクチックポリマーが生成する、というものである。その際、プロピレン配位面の選択にミスがあったり、プロピレンの配位すべき空配位サイトに成長鎖末端が転移したりすれば、立体規則性に乱れが生じる。この乱れは、頭-尾(head-to-tail)結合形成における乱れ、あるいは、錯体金属種による β 水素引き抜きやアルキル鎖の金属種間移行に伴う重合度の拡がりとは別種のものである。

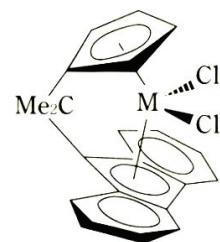
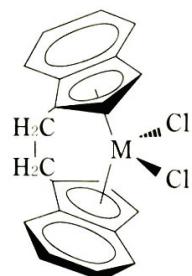
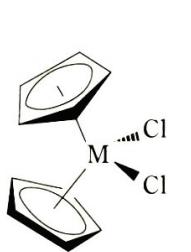
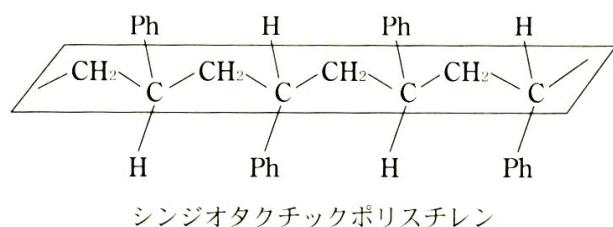


図 メタロセン錯体(Kaminsky触媒)の配位構造(M=Ti, Zr, Hf)²⁾

引用書籍

- 1) 「触媒化学」, p.27, 2.5.4 オレフィン重合触媒の例, 朝倉書店 応用化学シリーズ6, 上松 敬禧, 中村 潤児, 内藤 周式, 三浦 弘, 工藤 昭彦
- 2) 「触媒化学」, pp.122-123, 6.4.6 Kaminsky触媒(メタロセン触媒), 丸善株式会社, 御園生 誠・斎藤 泰和 共著

<インタビュー>

Q. カミンスキー先生、FSRJ賞についてご感想をいただけますか。

A. 誠に大変光栄に思う。触媒分野、メタロセンの業績に対する表彰は多く受けてきたが、リサイクル分野に対する受賞は少なかった。ヨーロッパ科学界ではリサイクル分野は他の科学分野と比較し大きな地位を占めていないので。FSRJからの受賞は後押しになる。

Q. FSRJとそのメンバーとの交流について想い出はありますか。

A. 多くの本当に良い交流がある。特に東北大学の吉岡先生とは流動層システムや、(教え子の)Dr. Grauseを通じて、また、ハーバード大学の退官時に(編者注: 後述の通り、退官後もハーバード大学で研究を継続)いくつかの装置を東北大に送った。多くの日本企業や大学のメンバーとリサイクル分野に関しても交流し、議論を行ってきた。プラスチック油化等多くのプラントも見学し、リサイクル分野に対する日本の力強さを実感してきた。

近年欧州では経済危機に伴い、リサイクルに対する関心が低下してしまっている。本当はもっと政府が金を出すべきなのに。

Q. 来日は数十年前から毎年のようにされているそうですが、プライベートも含め、特に印象に残っていることはありますか。

A. 今回、小松空港から羽田へのフライト(注: 金沢でも講演をされた)で上空から雪をまとった富士山がきれいに見えたが、以前に富士山の5合目から上を少し歩いたことがある。ドイツに来た日本の研究者と料理を共にしたことも良い思い出。日本について全般的な印象は、教育水準が高いこと、清潔なこと。また、どこに行っても怖い思いをしたことがないし、桜などの花や、海岸など、美しい場所がたくさんある。特に日本での食事は絶品("excellent")で、何も問題を感じたことがない。街としては、緑が好きなので東京の様な巨大都市より地方都市が好き。今回訪れた金沢で散策した庭園もすばらしかったし、仙台も心地よい街。

Q. お酒については。日本酒はいかがですか。

A. 日本酒も飲むが、日本のビールは美味しい。ドイツビールと比べても良い。

Q. これからしたいことは何ですか。スポーツや趣味など。

A. ほぼリタイヤ(4月現在71歳1ヶ月)したところ。通常65歳で退職するが、68歳まで延長された。そ



の後一線を退いて、若い教授にポジションを譲った。博士課程の学生の直接指導にはあたっていないが、グループの手助けをしている。後任の教授はリサイクルより触媒が専門。一方で、リサイクルに対する資金もあり、学生も来るのでも頼られている。以前ほど働いていないが、今でも週に3~4日大学に出ており、部屋もあり秘書もいて、実験装置も使える。

一方、残りの半分の時間、プライベートではテニス、そして3,4ヶ月前からゴルフを始めた。テニスは以前から楽しんでいるが、3人の息子達にテニスはハードなスポーツと心配されゴルフを勧められた。

Q. 公私ともに充実した日々が続きますね。本日はありがとうございました。



<主な受賞歴>

- 1988 European Research Prize for the Recycling of Plastic Waste,
1991 Heinz Beckurts Prize for isotactic polymerization with metallocene catalysts,
1995 Alwin Mittasch Medal for the metallocene catalysts,
1996 Honorary Member of the Royal Society of Chemistry
1997 Carothers Award of the American Chemical Society, Delaware Section for Contributions and Advances in Industrial Applications of Chemistry
1997 Walter Ahlstrom Prize, Helsinki/Finland,
1998 Honorary Professor of the Zhejiang University in China
1999 Benjamin Franklin Medal for Chemistry
1999 Outstanding Achievement Award of the Society of Plastic Engineers, SPE Devision, USA
2003 Hermann Staudinger Prize 2002
2011 Medal for Most Excellent Contributions to the FSRJ