



| | |
|--------------|--|
| Title | The Role of Group 3-5 Cyclopentadienylmetal Complexes in Organic and polymer Synthesis |
| Author(s) | 山本, 仁 |
| Citation | 大阪大学, 1990, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/2570 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| | | | |
|--------------|--|---------|----------|
| 氏名・(本籍) | やま 山 | もと 本 | ひとし 仁 |
| 学位の種類 | 理 | 学 | 博 士 |
| 学位記番号 | 第 | 9061 | 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 | 2年3月24日 | |
| 学位授与の要件 | 理学研究科高分子学専攻 | | |
| 学位規則第5条第1項該当 | | | |
| 学位論文題目 | The Role of Group 3-5 Cyclopentadienylmetal Complexes in Organic and polymer Synthesis 有機及び高分子合成における3-5族シクロペンタジエニル金属錯体の役割 | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教 授 中村 晃 | | |
| | (副査) 教 授 高橋 成年 助教授 安田 源 | | |

論文内容の要旨

有機前周期遷移金属錯体の化学は後周期遷移金属に比べて進んでいない。これは電子的に不飽和な前周期遷移金属錯体が極めて反応性に富む為である。前周期遷移金属一炭素結合を有する錯体は、Ziegler-Natta重合や種々の反応の中間体と考えられ、これらの錯体を純粋に単離同定することは、反応機構の解明、新しい高選択的触媒の設計という点から極めて重要な課題である。そこで錯体の熱的安定性の向上と反応の立体制御の為にシクロペンタジエニル基及びその誘導体を配位子として持つ新しい前周期遷移金属錯体の合成について検討し、以下の事実を明らかにした。

1). $TiX Cp^*(diene)$ ($X = Cl, Br, I; Cp^* = C_5Me_5$) で表わされる一連のチタン-ジエン錯体を初めて合成単離した。NMR及びX線結晶解析の結果、ジエンは全て s-cis 配位し、ジエン上の置換基の位置により prone 及び supine 構造をとる事を明らかにした。

これらのチタン-ジエン錯体をMg やグリニヤ試薬で還元した系はイソプレンの鎖状二量化触媒となり、高選択的 (> 98%) に tail-to-head 型二量体を与える。より小さな C_p 配位子を用いると珍らしい head-to-head 型二量体が良好な収率で得られることを見出した。

2). チタン-アリル錯体はジエン重合における中間体と考えられるが、その構造に関する知見はほとんど得られていない。そこで、アリル、1, 3-ジメチルアリル、2-メチルアリル基を有するチタノセン錯体を合成し、X線結晶解析により構造を決定した。

3). $YbCp^*_2(THF)$ と AlR_3 の反応により珍らしい二核錯体 $Cp^*_2 Yb \cdot AlR_3(THF)$ を初めて単離した。 $AlEt_3$ 錯体のX線結晶解析から、これらの錯体は一つのアルキル基で架橋した極めて特異な構造をとっている。これらの錯体はエチレン重合触媒となり温和な条件下で高分子量ポリエチレンが得

られる。エチレン重合後、系にMMAを加えることでエチレン-MMAブロック共重合体が生成することを初めて見出した。

- 4). LnCp^{*}₂(donor)型のラントニド錯体について種々の極性モノマーに対する重合特性を検討した結果、これらの錯体がMMAの重合に対して極めて有効であることを見出した。本触媒により、高分子量でシンジオタクチシチの高い($rr = 91.2\%$)ポリMMAが極めて狭い分子量分布($M_w/M_n = 1.09$)で得られる。
- 5). ニオブ(エチレン)ヒドリド錯体と種々のアルキンの反応により、ニオブ(アルキン)エチル錯体あるいはニオブ(アルキン)ヒドリド錯体が生成することを見出した。NMR及びX線結晶解析の結果、これらの錯体では exo 構造が安定であることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

シクロペンタジエニル基を結合した金属錯体の化学は、近年益々発展し、基礎および応用の両面において極めて重要になってきている。本論文は遷移金属の内、3, 4, 5族のもの、例えばYb, Sm, Ti, Zr, Nbなどにシクロペンタジエニル基が結合した新しい錯体の合成より、これらの錯体の機能の研究として有機および高分子合成への応用までを述べている。特に、基本的な新錯体の構造決定、反応性の探究、触媒作用について注目される成果を明らかにしている。なかでも、Yb錯体を触媒とするメタクリル酸メチルのシンデオタクチック重合に於て高度に活性と立体選択性の高いリビング重合を発見したのは見事な結果である。一般にこのような反応性の高い有機金属錯体の合成には、高度な実験技術が必要であるが、山本君は優れた才能を持ち多くの技術的困難をのりこえてこのような業績を挙げた。従って、本論文は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。