



Title	ROLE OF ARYLOXO AND ARENETHIOLATO LIGANDS IN POLYMER SYNTHESIS CATALYZED BY EARLY TRANSITION METAL COMPOUNDS
Author(s)	Nakayama, Yuushou
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3100534">https://doi.org/10.11501/3100534</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	なか やま ゆう しょう 中 山 祐 正
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 7 5 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 7 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子学専攻
学 位 論 文 名	ROLE OF ARYLOXO AND ARENETHIOLATO LIGANDS IN POLYMER SYNTHESIS CATALYZED BY EARLY TRANSITION METAL COMPOUNDS (前周期遷移金属アリーロキシド錯体およびアレーンチオラート錯体を 触媒とする高分子合成の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中村 晃  (副査) 教 授 蒲池 幹治 助教授 真島 和志

### 論 文 内 容 の 要 旨

配位子が金属中心の反応性に与える影響を明らかにすることは、触媒の分子設計上非常に重要なことである。本研究ではアリーロキシド配位子やアレーンチオラート配位子を持つ前周期遷移金属錯体を系統的に合成単離し、それらの錯体を触媒とする重合反応について検討することにより、そのような配位子が触媒の反応性に与える影響について明らかにした。

まず本研究ではアリーロキシド配位子による金属カルベン種の安定化効果が5,6族遷移金属触媒による置換アセチレン類の重合反応に与える影響について検討した。錯体合成としては、4-6族遷移金属塩化物と1または2当量の2, 6-dimethylphenyl (trimethylsilyl) etherとの反応から、それまで選択的に合成することが困難であったTi, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Wのmono-およびbis(2, 6-dimethylphenoxo)錯体が収率よく得られることを見出した。いくつかの錯体についてはX線結晶構造解析により分子構造を決定した。それらの錯体や既知のtris-およびtetrakis(2, 6-dimethylphenoxo)錯体を触媒前駆体として用いて置換アセチレン類の重合活性について検討したところ、 $WCl_4(dmp)_2/Et_3Al$  ( $dmp=2, 6-dimethylphenoxo$ ) による $-20^{\circ}C$ での3, 3-dimethyl-1-butyneの重合により高分子量で分子量分布が狭く立体規則性の高いpoly(3, 3-dimethyl-1-butyne)が得られることを見出した。さらにこれまで高分子量のポリマーを得ることができなかった立体効果の小さいn-alkylacetyleneの重合を試み、触媒系 $WCl_{6-n}(dmp)_n/EtMgBr$  ( $n=3, 4$ ) により、1-butyne, 1-hexyne および 1-octyne の高重合に初めて成功した。

一方、電気的陽性なランタニド元素のアルコキシド化合物はMMA、ラクトン類、ラクチドおよびイソシアナートなどの極性モノマーの重合開始剤となることが最近見出されている。本研究ではランタニド-アルコキシド結合よりランタニド-チオラート結合の方が不安定なことに着目してランタニドチオラート錯体による極性モノマーの重合反応を検討した。そのために本研究では二価および三価ランタニドチオラート錯体の、金属ランタニドとジスルフィドとの直接の反応による新しい合成法を開発し、いくつかの錯体についてはX線結晶構造解析により分子構造を決定した。 $Sm(SPh)_n\{OP(NMe_2)_3\}_3$  ( $n=2, 3$ )によるMMAの重合では分子量分布の狭いシンジオタクチックPMMAが得られた。また、ランタニドチオラート錯体がアクリロニトリル、ラクトン類、ラクチドの重合に対しても高い活性を持つことも見出した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、これまで純すいに合成困難であった一群のランタノイド・チオラート錯体を効率の良い新しい方法によって合成、構造を確定し、これらが各種の高重合反応の開始剤となる事を報告している。従来の開始剤には見られない独得の重合反応が誘起され、高分子合成に新局面を開拓した点から見て、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。