



Title	Synthesis of Early Transition Metal Complexes Having Nitrogen-based Polydentate Ligands and Their Application to Polymerization of Polar and Nonpolar Monomers
Author(s)	松尾, 豊
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42415
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について ご参照ください 。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	まつ お ゆたか 松 尾 豊
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 3 1 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 13 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Synthesis of Early Transition Metal Complexes Having Nitrogen-based Polydentate Ligands and Their Application to Polymerization of Polar and Nonpolar Monomers (含窒素多座配位子を有する前周期遷移金属錯体の合成と極性および非極性モノマーの重合反応への応用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 谷 一 英 (副査) 教 授 北 山 辰 樹 教 授 戸 部 義 人 助 教 授 真 島 和 志

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は8章からなる。本申請者はエチレン、メタクリル酸メチル (MMA)、ラクトンに対する優れた重合触媒を創出することを目的とし、前周期遷移金属に窒素原子を含む配位子を組み合わせた錯体を合成し、その構造と触媒作用に関する研究を行った。

まず、5族金属錯体が、極性モノマーの重合触媒となることを初めて明らかにした(第3、4章)。4族金属よりも酸素親和性が低い5族金属を中心金属に用い、触媒活性種を安定化するためにジアザジエン(=ジイミン)を支持配位子として、また、活性種をスムーズに発生させるために極性モノマーであるMMAを配位子として用いている。このジアザジエン-MMA錯体 $\text{TaCp}^*(\text{dad})(\text{MMA})$ ($1:\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ 、 $\text{dad} = 1,4\text{-diaz-1,3-butadiene}$ 、 $\text{MMA} = \text{methyl methacrylate}$) の構造をX線構造解析により明らかにし、この錯体がMMAなどの極性モノマーのリビング重合の触媒となることを見いだした(第4章)。また、重合反応の研究に先立ち、前周期遷移金属錯体におけるジアザジエン配位子が、中心金属の電子状態により異なる3つの配位様式をとりわけることができることを明らかにした(第2章)。次に、窒素原子を一つもつモノアザジエン(1-aza-1,3-butadiene)を配位子とする、タンタル錯体を系統的に合成し、その反応性を調べた(第5章)。

また、新しいタイプの重合触媒としてシクロペンタジエニル配位子をもたないエチレン重合触媒の設計、合成を行った。ピロールに1つのイミノメチル基を導入した2座イミノピロリル配位子(R-pyr)を用いてジルコニウム錯体、例えば $\text{Zr}(\text{R-pyr})_2\text{Cl}_2$ (2)などを合成した。これらの錯体は過剰量のメチルアルミノキサン存在下、エチレンの重合触媒となった(第6章)。さらに、ピロールに2つのイミノメチル基を導入した3座ビス(イミノ)ピロリル配位子($\text{R}_2\text{-pyr}$)をもつ希土類錯体、例えば $\text{Y}(\text{R}_2\text{-pyr})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (3)などを合成した(第7、8章)。このとき、配位子上の置換基の嵩高さを調節することにより、配位する配位子の数をコントロールすることができた。これらの錯体は ϵ -カプロラクトンの重合触媒となった(第8章)。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は8章からなる。本申請者はエチレン、メタクリル酸メチル (MMA)、ラクトンに対する優れた重合触媒

を創出することを目的とし、前周期遷移金属に窒素原子を含む配位子を組み合わせた錯体を合成し、その構造と触媒作用に関する研究を行った。

まず、5族金属錯体が、極性モノマーの重合触媒となることを初めて明らかにした(第3、4章)。4族金属よりも酸素親和性が低い5族金属を中心金属に用い、触媒活性種を安定化するためにジアザジエン(=ジイミン)を支持配位子として、また、活性種をスムーズに発生させるために極性モノマーであるMMAを配位子として用いている。このジアザジエン-MMA錯体 $\text{TaCp}^*(\text{dad})(\text{MMA})$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{dad} = 1,4\text{-diazabutadiene}$, $\text{MMA} = \text{methyl methacrylate}$) の構造をX線構造解析により明らかにし、この錯体がMMAなどの極性モノマーのリビング重合の触媒となることを見いだした(第4章)。また、重合反応の研究に先立ち、前周期遷移金属錯体におけるジアザジエン配位子が、中心金属の電子状態により異なる3つの配位様式をとりわけることができることを明らかにした(第2章)。さらに、窒素原子を一つもつモノアザジエン(1-aza-1,3-butadiene)を配位子とする、タンタル錯体を系統的に合成し、その反応性も調べた(第5章)。

また、新しいタイプの重合触媒としてシクロペンタジエニル配位子をもたない重合触媒の設計、合成を行った。ピロールに1つのイミノメチル基を導入した2座イミノピロリル配位子(R-pyr)を用いてエチレン重合触媒となるジルコニウム錯体、例えば $\text{Zr}(\text{R-pyr})_2\text{Cl}_2$ などを合成した(第6章)。さらに、ピロールに2つのイミノメチル基を導入した3座ビス(イミノ)ピロリル配位子($\text{R}_2\text{-pyr}$)をもつ希土類錯体、 $\text{Y}(\text{R}_2\text{-pyr})_n\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{3-n}$ ($n=1,2,3$) を合成した(第7、8章)。このとき、配位子上の置換基の嵩高さを調節することにより、配位する配位子の数をコントロールすることができた。これらの錯体は ϵ -カプロラク톤の重合触媒となった(第8章)。

本研究は錯体触媒の分子設計を行うことにより重合反応をコントロールできることを具体的に示すものであり、有機金属化学、高分子化学の分野に多くの知見を与え、国内外に高く評価された。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。