

Title	SYNTHESES OF GROUP 4 AND 6 TRANSITION METAL COMPLEXES HAVING CHALCOGEN ATOM-BASED LIGANDS AND THEIR CATALYTIC BEHAVIOR FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS AND CYCLIC ESTERS
Author(s)	高島, 義徳
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44075
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

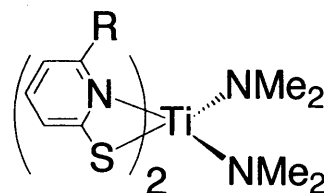
氏 名	たかしま よしのり 高 島 義 徳
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 17554 号
学 位 授 与 年 月 日	平成15年3月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	SYNTHESES OF GROUP 4 AND 6 TRANSITION METAL COMPLEXES HAVING CHALCOGEN ATOM-BASED LIGANDS AND THEIR CATALYTIC BEHAVIOR FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS AND CYCLIC ESTERS (カルコゲン元素を軸とした配位子を有する4族及び6族遷移金属錯体の 合成とそのオレフィンや環状エステル重合触媒挙動)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 田 明 (副査) 教 授 上 山 憲一 教 授 安 田 源

論 文 内 容 の 要 旨

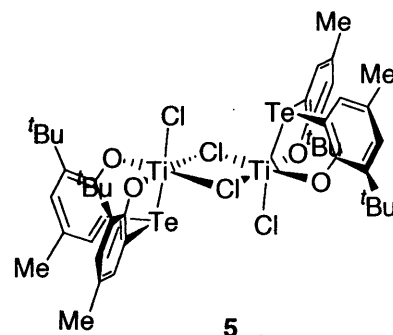
近年、前周期遷移金属錯体の安定化配位子としてアルコキシド錯体やアミド錯体などのキレート型配位子を有する各種の錯体が合成され、その触媒作用について活発に研究されている。我々は高活性、高立体規則性触媒の開発を目的に、金属との結合力を高め、金属周辺の配位環境を高度に設計できると考えられる、キレート型ビス(アリーロキシ)配位子、ピリジンチオラート配位子を有する錯体を合成し、4族、6族遷移金属錯体触媒を合成し、それらの重合触媒挙動について検討した。

4族非メタロセン系触媒がオレフィン重合において高い触媒活性を示すものが多数報告されつつある。その中で用いられている配位子はほとんどが窒素/酸素で配位するものであり、特にチオラート錯体はその不安定性、触媒毒の要素を持つため研究例に限られている。本研究では、硫黄と窒素でキレート配位することにより錯体を安定化する pyridine-2-thiolate 配位子を用いて新規なチタン(IV)ビス(チオラート)錯体 $\text{Ti}(\text{SPyR})_2(\text{NMe}_2)_2$ (1: $\text{R}=\text{Me}$; 2: $\text{R}=\text{tBu}$; 3: $\text{R}=\text{Ph}$; 4: $\text{R}=\text{Ph-3,5-Me}_2$) を合成し、その重合触媒活性について検討した。助触媒として methylaluminoxane (MAO) を錯体に対して 1000 当量加えて、これらの錯体のエチレン重合活性を調べた。結果、錯体1、2、3、4はいずれも活性を示し、特に錯体4は重合温度 60°C で $1200 (\text{Kg}/\text{Ti}\cdot\text{mol}\cdot\text{atm}\cdot\text{h})$ のメタロセン触媒に匹敵する触媒活性を示した。

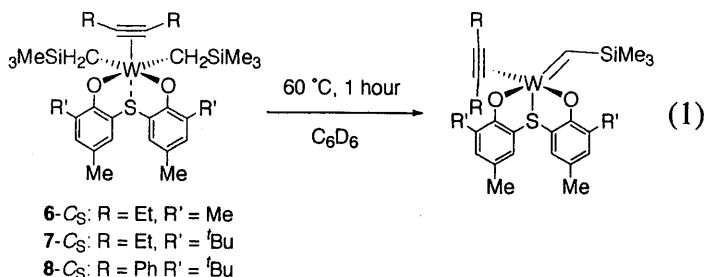
一方、環状エステル類の重合において、これら非メタロセン系4族遷移金属錯体を用いて重合された例は少なく、リビング重合性を示すものは更に少ない。我々はカルコゲン架橋ビス(アリーロキシ)配位子を有するチタン錯体 $[\{2,2'\text{-Te}(4\text{-Me-6-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2\text{O})_2\}\text{TiCl}_2]$ (5) を合成し、種々の重合溶媒条件下で ϵ -カプロラクトン ($\epsilon\text{-CL}$) の重合を行った。重合溶媒としてトルエンを用



- 1: $\text{R}=\text{Me}$
- 2: $\text{R}=\text{tBu}$
- 3: $\text{R}=\text{Ph}$
- 4: $\text{R}=\text{Ph-3,5-Me}_2$



いた系では転化率の上昇に伴って Back-biting 反応が進行し、メタノール可溶部には 2-11 量体の環状オリゴマーの生成が ESI-MS により確認された。アニソール中、重合を行うと、リビング的に重合が進行した。この様に架橋元素と高沸点エーテル系溶媒の効果により重合が制御できたことは精密重合の観点から非常に興味深いと考えられる。



次にこのビス（アリーロキシ）配位子を有する 6 族遷移金属錯体の合成を行った。多くの 6 族遷移金属錯体は安定化配位子にジアニオン性のイミド配位子を用いているが、我々は置換アルキン配位子を用い、タングステン錯体 $W(\eta^2-RC\equiv CR)\{2,2'-S(4-Me-6-R'C_6H_2O)_2\}(CH_2SiMe_3)_2$ (6: R = Et, R' = Me; 7: R = Et, R' = t Bu; 8: R = Ph, R' = t Bu) を種々合成した。Bis (trimethylsilylmethyl) 錯体は加熱により、ROMP 触媒活性種であるアルキリデン種を発生した (Eqn. 1)。ノルボルネンの重合を行ったところ、置換アルキン配位子、ビス（アリーロキシ）配位子の嵩高さが高いほど、開始速度が速く、二重結合が *cis-rich* なポリマーが得られ、配位子の嵩高さが重合触媒活性 *cis* 選択性の発現に大きく影響していた。

これまでの結果は配位子の架橋元素の効果や立体効果により、重合活性やポリマーの立体特異性が大きく制御できた点で錯体触媒の設計において重要な位置づけにあると考えている。

論文審査の結果の要旨

本学位論文においては、前周期遷移金属の中でも 4 族、6 族遷移金属に注目し、特に酸素族であるカルコゲン元素を含む配位子を有する遷移金属錯体を系統的に合成することにより、これらをカルコゲン元素の重合挙動への影響についてを詳細に検討した。興味深い点として、酸素族元素を種々、適切に変更することにより、金属中心の電子密度を制御することにより、シス選択性に優れた開環メタセシス重合の実現、環状エステル類のリビング的な重合の実現、オレフィン重合における重合活性の飛躍的な向上に成功し、これまで試みられていない研究であった。開環メタセシス重合に置いては、金属周辺の系統的に変化させ、生成するポリマーの立体選択性のみならず、重合活性の向上も実現していた。また環状エステル類の重合においては、これまでリビング重合の不可能であった触媒に対し、カルコゲン元素を変更させることにより、リビング重合を実現できる触媒まで設計構築しており、高分子合成に置いては非常に興味深い。特にオレフィン重合触媒の設計においては、一般には硫黄を含む錯体は触媒毒と考えられており、オレフィン重合に関しては低活性しか示さないと認識されていたのに対し、硫黄—金属結合を有する金属錯体、チタンピリジンチオラート錯体ではメタロセン触媒に匹敵する高活性な触媒であり、常識を覆した触媒の開発に成功している。今後、さらに高活性な触媒の設計の指針となる可能性も高い。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。