

Title	Study on Early Transition Metal Complexes with Flexible Multidentate Ligand as Polymerization Catalysts
Author(s)	劍, 隼人
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46752
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	つるぎ 劔 穂 人
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 20439 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 18 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Study on Early Transition Metal Complexes with Flexible Multidentate Ligand as Polymerization Catalysts (重合触媒となる柔構造配位子を有する前周期遷移金属錯体に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 真 島 和 志 (副査) 教 授 北 山 辰 樹 教 授 直 田 健

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、新たな重合体の合成に有用であり、また、工業的なポリオレフィン系汎用ポリマーの製造に用いることができる有機金属錯体触媒による配位重合に焦点を当て、オレフィン重合に有用な新規錯体触媒の開発と配位・挿入機構による極性モノマーの前周期遷移金属への取込みを目指す金属錯体の合成に関する研究を記述したものである。新規オレフィン重合触媒の開発では、配位子としてイミノピロリル配位子、及び、ビス（イミノ）ピロリル配位子を用いて 4 族金属アルキル錯体を合成した。それぞれの配位子は金属と錯形成がおこる際に、その金属-炭素結合によって配位子がアルキル化され、より配位不飽和な錯体を形成することが明らかとなった。 α -オレフィンの重合反応においては、2 座配位子であるイミノピロリル配位子を有する錯体を用いると 1-ヘキセンの重合反応が進行することが明らかになった。更に、助触媒として有機ルイス酸化合物を用いたところ、従来のメタロセン系触媒に見られていた場合とは逆に、有機アルミニウム化合物が有機ボラン化合物に比べて効果的であった。前周期遷移金属による極性・非極性モノマーの取込みを目的とした錯体の合成では、金属に結合するアルキル鎖の γ 位にエステル基を有するホモエノレート錯体を合成し、反応性や配位子の導入について記述した。イソシアニドを基質として用いた場合には挿入反応が進行し、その結果、エステル基が中心金属から解離した錯体が生成することが明らかになった。また、配位子を導入する際にホモエノレート錯体から生成したメタロラクトン錯体では、新たに加えた有機ルイス酸がそのカルボニル部位と反応するものの、極性官能基部位の中心金属からの解離は困難であることが示された。以上のように、本論文は新規なオレフィン重合触媒に有用なピロール系配位子を持つ 4 族金属錯体触媒の開発と配位・挿入機構による極性モノマーの前周期遷移金属への取込みに関する新たな知見を得るに寄与するものである。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文の第 1 章において、社会で幅広く用いられている高分子材料であるポリオレフィンの合成において重要な役割を果たす新たな有機金属錯体触媒の開発と、特徴あるオレフィン系汎用ポリマーとしてのオレフィンと極性モノマ

一の共重合を目的とした配位・挿入機構による極性モノマーの前周期遷移金属錯体触媒への取込みを目指す金属錯体の合成に関する意義と背景を詳しく記述している。

本論文の前半の第2章から4章では、新規オレフィン重合触媒の開発において、配位子としてモノアニオン性2座・3座配位子であるイミノピロリル配位子、及び、ビス(イミノ)ピロリル配位子を用いて4族金属アルキル錯体を合成し、その錯体構造とオレフィン重合性能について記述している。本研究結果により、それぞれの配位子は金属と錯形成がおこる際に、その金属-炭素結合によって配位子がアルキル化され、より配位不飽和な錯体を形成することを明らかとした。通常、配位子のアルキル化によって生成した錯体はその配位不飽和な性質のために容易に錯体の分解反応が起こりがちであるが、今回のピロール系配位子においてはそのような分解反応が起こりにくくなる傾向があることを明らかとし、安定性と配位不飽和な性質をあわせ持った触媒前駆体である錯体合成の方向性に示唆を与えた。

第3章においては、2座配位子であるイミノピロリル配位子を有する触媒を用いることで1-ヘキセンの重合反応が進行することを明らかにした。さらに、助触媒として広く用いられる有機ルイス酸化合物の効果として、従来のメタロセン系触媒に見られていた場合は逆の有機アルミニウム化合物が有機ボラン化合物に比べて効果的であるという新たな現象を見出した。

第5章では、前周期遷移金属による極性・非極性モノマーの取込みを志向した錯体の研究として、金属に結合するアルキル鎖のγ位に極性官能基であるエステル基を有するホモエノレート錯体を合成し、その反応性や配位子の新たな導入について記述している。

以上のように、本論文は新規なオレフィン重合触媒に有用なピロール系配位子を持つ4族金属錯体触媒の開発と配位・挿入機構による前周期遷移金属へのモノマーの取込みに関する新たな知見を明確に示し、この学術分野の発展に寄与するものであり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。