



Title	Studies on Synthesis of Titanium and Chromium Complexes with Phenoxy Ligands and Their Catalytic Properties for Olefin Polymerization
Author(s)	花岡, 秀典
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48845">https://hdl.handle.net/11094/48845</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	はな おか ひで のり 花 岡 秀 典
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 5 8 1 号
学位授与年月日	平成 19 年 9 月 26 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	Studies on Synthesis of Titanium and Chromium Complexes with Phenoxy Ligands and Their Catalytic Properties for Olefin Polymerization (フェノキシ基を配位子として有するチタンおよびクロム錯体の合成 およびオレフィン重合触媒機能に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真島 和志  (副査) 教授 直田 健 教授 北山 辰樹

### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン、汎用および機能性ポリマーとして化学産業において重要な地位を占める。この分野では均一系触媒であるメタロセン触媒の出現以降、触媒活性点周辺の精密修飾が可能となった事で、これまでに無い多様なポリオレフィンが合成されるようになった。優れた機能を有する新規ポリマーを創出する為の鍵技術として、均一系オレフィン重合触媒の重要性は非常に高く、世界中の企業、学術機関で研究・開発が進められている。数多くの金属種および配位子についての研究がなされている中で、本論文では、金属種として、工業的に利用価値の高い、チタン、およびクロム、配位子として、前周期遷移金属への強い配位力を有するフェノキシ基に着目し、これらを構成要素とするメタロセン錯体および非メタロセン錯体の合成、構造、およびオレフィン重合触媒機能に関する研究を行った。

第一章は総論であり、本研究の意義および目的について記述した。

第二章では、リン原子を架橋原子とするビスフェノールを配位子とするチタン錯体の合成、構造、およびエチレン重合触媒機能について述べている。種々のビスフェノキシチタン錯体は、ビスフェノール化合物とチタン化合物との反応、および保護基を有する配位子前駆体をチタンとの反応により、効率的に合成された。X線結晶構造解析により、この錯体は配位子の3つのヘテロ原子がチタンに *facial* に配位する構造を有していることを明らかにした。この錯体を触媒前駆体として用いたエチレン重合の結果、第四のヘテロ原子を分子内に有するチタン錯体が高い重合活性を示す事を見出した。

第三章では、クロムを活性金属とするビスフェノキシ錯体について述べている。各種ビスフェノール化合物とクロムからなる触媒の重合評価から、第四のヘテロ原子を有さない、リン原子架橋ビスフェノールが特異的に高活性種を与える事を見出した。この高活性なクロム錯体は、配位子のリン原子と一つの酸素原子がクロムに配位し、一つの酸素原子が金属フリーというチタンとは全く異なる構造を有していることが、X線結晶構造解析により、明らかとなった。共触媒のポリマー構造に与える影響が大きく、一つの錯体から幅広い分子量のポリエチレンを合成することができる。

第四章では、ケイ素原子を架橋原子とするハーフメタロセンフェノキシ錯体の効率的合成方法について述べている。

酸素原子をアリル基で保護した化合物を新たに開発し、錯体前駆体として用いることで、従来法と比較し、収率を大きく向上させることができた。反応条件の検討と、生成物の解析から、*n*-ブチルリチウムで選択的にアリル基が脱保護され、高活性なジアニオン種が生成する反応機構で本反応が進行することを明らかにした。本方法を用いて中心金属、シクロペンタジエン構造が異なる各種錯体を合成し、これらを用いたエチレン-ヘキセン重合を行い、高い共重合性を有する触媒である事を明らかにした。

第五章では、ハーフメタロセンフェノキシチタン錯体の誘導体の合成、構造、およびその触媒機能について述べている。アルキルおよびアルコキシ錯体を、対応する求核剤との反応、ジエン錯体を還元条件下で対応するジエン化合物への付加により合成した。ジエン錯体の立体構造は、<sup>1</sup>H NMR および X 線結晶構造解析により決定した。エチレン-ヘキセン重合の結果、アルキルおよびジエン錯体は高温において、ジクロロ錯体より高い重合活性を発現する事を明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、フェノキシ基を配位子として有する前周期金属錯体を合成し、その構造を明らかにし、均一系オレフィン重合触媒への応用を検討したもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. リン原子を架橋原子とするビスフェノールを配位子とする一連のチタン錯体を合成し、それらのエチレン重合触媒機能について検討した。配位子はチタンに *facial* に結合し、窒素官能基をサイドアーム配位子として有する錯体が高い重合活性を示し、高分子量のポリエチレンを与える事を明らかにした。

2. 一連のビスフェノール配位子の効果をクロム触媒について検討し、エチレン重合において、チタンと全く異なる置換基効果を発現することを明らかにし、一つの水酸基がクロムに配位しない、ユニークな錯体構造を形成することを示した。適切な共触媒を選ぶことにより、バラエティに富んだ分子量のポリエチレンを合成できることも示した。

3. ケイ素官能基で架橋されたハーフメタロセンフェノキシ錯体の新規合成法を検討し、アリル基の脱離を鍵とするジアニオン発生方法により、高収率でメタロセン錯体を合成できることを明らかにした。エチレン-ヘキセン重合を実施し、新しく合成した錯体の置換基効果を調べ、共重合性と錯体構造を合理的に関連付けた。

4. ハーフメタロセンフェノキシチタン錯体の誘導体の合成、および、重合時の脱離基効果を検討した。代表的な錯体については、詳細構造を明らかにし、1,4-ジフェニルブタジエンは、*s-cis*、*prone* の配位構造でチタンに結合することを示した。ジエン錯体、およびクロム錯体は、高温で、ジクロロ錯体より高い重合活性を示す事を明らかにした。

以上の内容により、本論文は博士（工学）に値するものと認める。