

| | |
|--------------|---|
| Title | Studies on Bridged Cyclopentadienyl-Phenoxy Complexes of Early Transition Metals as Catalysts for Olefin Polymerization |
| Author(s) | 千田, 太一 |
| Citation | |
| Issue Date | |
| Text Version | none |
| URL | http://hdl.handle.net/11094/54257 |
| DOI | |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

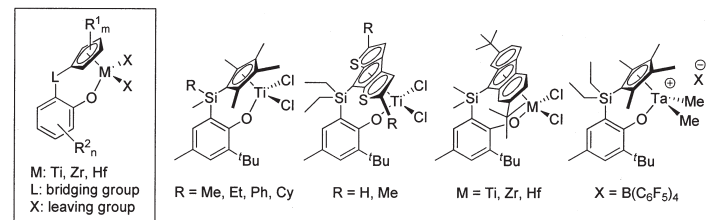
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

【70】

| | |
|------------|--|
| 氏 名 | せん だ た いち 千 田 太 一 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (理 学) |
| 学位記番号 | 第 2 3 8 9 1 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 22 年 3 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻 |
| 学位論文名 | Studies on Bridged Cyclopentadienyl-Phenoxy Complexes of Early Transition Metals as Catalysts for Olefin Polymerization (オレフィン重合触媒となる架橋シクロペンタジエニルフェノキシ前期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 直田 健 教授 北山 辰樹 |

論文内容の要旨

本論文は、工業的に重要なオレフィン系汎用ポリマーの製造のための有機金属錯体触媒の中で、シクロペンタジエンとフェノールが架橋された構造の配位子を有する前周期金属錯体（架橋Cp-phenoxy錯体）に焦点を当て、錯体構造、オレフィン重合触媒性能及び得られるポリマー構造を関連付けて、高分子量化の機構に関する研究をまとめた内容である。



bridged Cp-phenoxy complexes of early transition metals

本論文では、架橋Cp-phenoxy錯体の構造変換が重合触媒機能、特に高分子量共重合体を与える構造的特徴に焦点を当て、種々の新規重合触媒開発を行った。

第1章では、General Introductionとして、オレフィン重合の一般的な連鎖成長および連鎖停止の機構について取り上げ、オレフィン重合触媒として用いられるシングルサイト重合触媒の中でのハーメタロセン錯体および架橋Cp-phenoxy錯体の位置づけを示している。また、架橋Cp-phenoxy錯体の構造と触媒機能についての概要をこれまでの報告例を元に取り上げている。

第2章では、架橋Cp-phenoxy錯体におけるケイ素架橋部の置換基が α -オレフィンの配位-挿入反応に与える効果について、プロピレン重合における位置選択性を元に調べた結果を示している。架橋基の置換基が立体的な相互作用により錯体構造に変化を及ぼし分子量低下の一因となる2,1-挿入を制御する機構を、いくつかの錯体のX線結晶構造と関連付けて明らかとした。得られた知見を元に、エチレンと1-ヘキセンの共重合においても同様の機構で高分子量共重合体を与える錯体構造における架橋部分の設計の指針を得た。

第3章では、シクロペンタジエン部位に電子供与性のチオフェン環を縮環させた構造を有する一連の架橋Cp-phenoxy錯体を合成し、X線結晶構造解析により構造的特徴を明らかとした。これらの錯体はエチレンと1-ヘキセンの共重合において、180℃の高温においても高い触媒活性を維持し、1-ヘキセンを効率よくポリマー鎖に取り込みながら高分子量ポリマーを与えることを見出した。チオフェン環を縮環させることにより錯体構造と重合性能にどのような影響を与えたのか、従来のシクロペンタジエン錯体と比較しながら考察した。

第4章においては、高温重合において高分子量ポリマーを与えることが可能な架橋Cp-phenoxy錯体の設計のために、シクロペンタジエン部位としてフルオレンを有する錯体（架橋Flu-phenoxy錯体）の合成法について検討し、ジクロロジアミド金属前駆体を用いた反応法が効率的な錯体合成法となることを示した。X線結晶構造解析により得られた架橋Flu-phenoxy錯体の構造と180℃でのエチレン/1-ヘキセン共重合における触媒性能について調べ、高温重合において高分子量共重合体を得るためには、フルオレン環による平面的な保護とフルオレンの2,7-位の^tBu基による立体的な保護による1-ヘキセンの配位を妨げずに、2,1-挿入を抑制する構造設計が重要であることを示した。

第5章には、架橋Cp-phenoxy構造を第4族金属以外に適用した例としてタンタル錯体を合成し、そのアルキル化反応およびカチオン種の発生挙動について記述した。発生させたジメチルタンタルカチオン錯体の反応性と安定性の観点から、チタンよりも広い配位場を有するタンタル錯体では重合触媒活性中心に溶媒分子が配位しやすいことを明らかとし、関連するチタン錯体よりもオレフィン重合の活性の低い架橋Cp-phenoxyタンタル錯体の特徴について記述した。

以上のように、本論文は新規な前周期架橋シクロペンタジエニルフェノキシ錯体の構造と重合触媒性能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

本論文は、シクロペンタジエンとフェノールが架橋された構造の配位子を有する前周期金属錯体（架橋Cp-phenoxy錯体）に関して、オレフィン重合触媒性能及び得られるポリマー構造を、主としてX線結晶構造解析により得られた錯体構造に関連付けて、高分子量化の機構に関する研究をまとめてある。

第1章ではオレフィン重合の一般的な従来技術の中で、架橋Cp-phenoxy錯体の位置づけを示している。第2章では架橋Cp-phenoxy錯体におけるケイ素架橋部の些細な置換パターンが α -オレフィン、特にプロピレン重合における配位 σ 挿入反応の位置選択性に大きな影響を与えた結果を、X線結晶構造解析により得られた錯体構造と関連付けて議論

している。第3章、および第4章ではシクロペンタジエン部位に電子供与性のチオフェン環を縮環させた構造、および大きな平面的フルオレン構造を有する一連の架橋Cp-phenoxy錯体を合成し、X線結晶構造解析により構造的特徴を明らかとした。これらの錯体がエチレンと1-ヘキセンの共重合において180℃の高温においても高い触媒活性を維持し、1-ヘキセンを効率よくポリマー鎖に取り込みながら高分子量ポリマーを与えた結果について、X線結晶構造解析により決定された錯体構造の特徴を基に議論し、高温重合において高分子量共重合体を得るための構造設計指針について示している。第5章にはタンタルを中心金属として持つ架橋Cp-phenoxy構造を合成しそのアルキル化反応およびカチオン種の発生挙動について記述している。発生させたジメチルタンタルカチオン錯体の反応性と安定性の観点から、関連するチタン錯体よりもオレフィン重合の活性の低い架橋Cp-phenoxyタンタル錯体の特徴について結論付けている。

以上のように、本論文は新規な架橋シクロペンタジエニル η^5 -フェノキシ前周期錯体の構造と重合触媒性能に関する新たな知見を得る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。