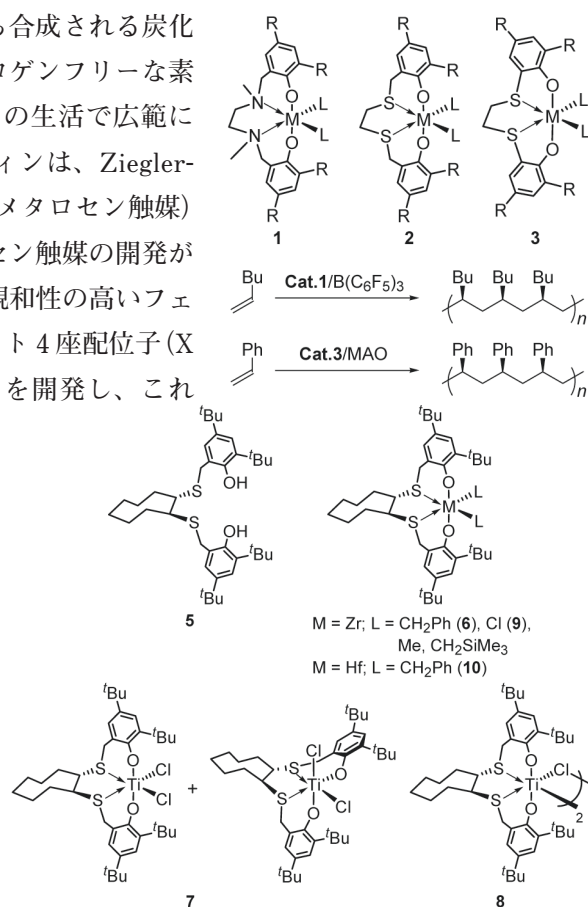


氏名	戸田 智之		
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)		
学位記号番号	博理工甲第 899 号		
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 22 日		
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文題目	[OSSO] 型配位子を有する 4 族及び 5 族金属錯体の合成と精密重合への展開 (Synthesis, Structure, and Olefin Polymerization Ability of Group 4 and 5 Metal Complexes Having [OSSO]-type Bis(phenolato) Ligand)		
論文審査委員	委員長	教授	石井 昭彦
	委員	教授	永澤 明
	委員	連携教授	侯 召民
	委員	准教授	杉原 儀昭

論文の内容の要旨

エチレン、プロピレン、スチレン、ブタジエンなどから合成される炭化水素系ポリマーは、軽量かつ安価で優れた物性を持つハロゲンフリーな素材であり、また再利用可能であることから、現在の我々の生活で広範に用いられているプラスチックである。これらポリオレフィンには、Ziegler-Natta 型マグネシウム担持チタン触媒や Kaminsky 触媒 (メタロセン触媒) により生産されているが、さらに高性能なポストメタロセン触媒の開発が進められている。Kol や Okuda らは、ハードな 4 族金属と親和性の高いフェノキシ基を多座配位子の一端に持つ [OXXO] ビスフェノラト 4 座配位子 (X = N, S) を用いて、 C_2 対称性を有する 4 族金属錯体 **1-3** を開発し、これを触媒とする 1-ヘキセンやスチレンの重合反応が高

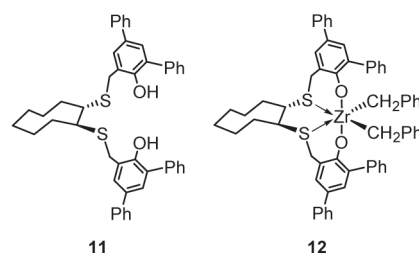
イソ特異的に起こることを初めて報告し ($[mmmm] > 95\%$, PDI = 1.15)、この分野におけるブレイクスルーとなった。一方、当研究室では、新規な *trans*-シクロオクタン-1,2-ジチオール (**4**) の合成を報告しており、これから誘導される [OSSO] 型配位子 **5** ならびにジルコニウム錯体 **6** の合成も行っている。この錯体 **6** を触媒とする 1-ヘキセンの重合反応を行うと、助触媒として $B(C_6F_5)_3$ あるいは $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ を用いることで、高活性に重合が進行し (activity = 2500 g mmol⁻¹ h⁻¹)、イソタクチックポリ (1-ヘキセン) を得た ($[mmmm] > 95\%$)。そこで本博士論文において、この知見を基に配位子 **5** を補助配位子とする一連の 4 及び 5 族金属錯体を合成し、これらのオレフィン重合能を明らかにした。さらに新たな [OSSO] 配位子の開発も行った。



[OSSO] 配位子を有する種々のジルコニウム錯体ならびにジルコニウムと同族であるハフニウム錯体の合成を行い、それぞれの錯体の構造を NMR ならびに X 線結晶構造解析により明らかにした。さらにこれらを用いる 1-ヘキセン重合を検討した。その結果、いずれの錯体を用いた場合でも完全なイソ特異性で重合が進行することが明らかとなった。一方、重合活性については中心金属に大きく依存し、その重合活性はジルコニウム、ハフニウム、チタンの順で低くなることが明らかとなった。

次にこのハフニウム触媒をプロピレンの重合反応に展開した。その結果、重合温度が 0 °C の場合には重合活性は $500 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であり、イソ特異性 (*mmmm*) は 93.7% と高い値を示し、その融点は 156.2 °C を示した。

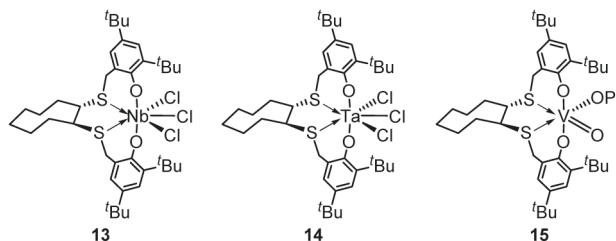
次にこの [OSSO] 型ジルコニウム錯体の展開として、配位子のチューニングをすることで金属周りの配位環境を変化させ、モノマーに対する反応性を制御することを目指した。これまで用いていた配位子のフェノールのオルト位を *t*Bu 基から Ph 基に置き換えることで、金属周りの配位サイトが広くなり、1-ヘキセンよりもさらにかさ高いモノマーの重合が可能になるのではないかと考えた。このような考えの下、Ph 置換 [OSSO] 配位子 **11** を合成し、これと $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ との反応により、ジルコニウム錯体 **12** を合成した。次に、この錯体を用いて 1-ヘキセンの重合反応を行うと、その重合活性は $2120 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であり、非常に高活性であった。しかし、この NMR ならびに GPC 解析からは、オリゴマー ($M_w = 660 \text{ g mol}^{-1}$)



が生成しており、今回の配位子は、*t*Bu 基が置換しているものと比較して配位サイトが広がった構造をとっていることが予想され、 β -水素脱離等の副反応が起こりやすくなったのではないかと考えられる。そこで、大きなモノマーであるスチレンの重合反応を検討した。スチレンの重合反応を 0 °C で行ったところ重合活性は $50 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と良好な値を示し、このとき得られたポリスチレンの融点は 218.6 °C であった。このポリマーの ^{13}C NMR からはイソ特異性 (*mm*) が 99% と見積もることができる。また重合温度を上げていくと、その重合活性は $618 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ まで上昇するが、一方でイソ特異性 (*mm*) は 87.5% まで低下することが明らかとなった。

次にこの [OSSO] 型配位子の汎用性に着目し、他の金属錯体の合成ならびに重合反応への展開を行った。先の [OSSO] 型配位子 **5** を用いて、一連の新規な 5 族金属錯体を合成し、それらの分子構造を X 線結晶構造解析により決定した。その結果、いずれも [OSSO] 型配位子は 5 族金属に対して *cis- α* 型で配位しており、

既に報告しているジルコニウムならびにハフニウム錯体の場合と同様の配位形式であった。次に、これらの 5 族金属錯体を用いた 1-ヘキセンの重合反応について検討した。結果として、ニオブ錯体 **13** およびバナジウム錯体 **15** の場合はポリマーの生成は確認されなかったが、タンタル錯体 **14** と助触媒として (Ph_3C)



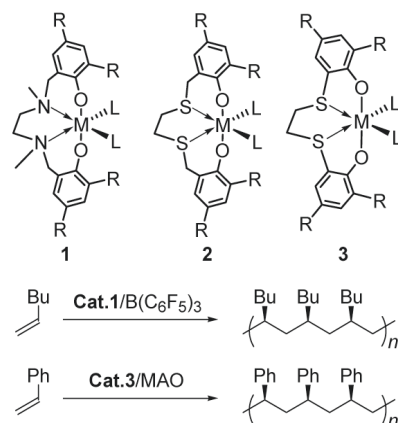
$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ を用いた反応では、僅かにポリ(1-ヘキセン)を与え、 ^{13}C NMR からイソ特異性 (*mmmm*) が 95% 以上と見積もられた。重合活性は類似の 4 族金属触媒を用いた場合に比べてかなり低い値であったが ($\text{activity} = 1.5 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)、5 族金属錯体を用いた 1-ヘキセンの高イソ特異的重合反応として初めての例となる知見を得た。

以上のように、シクロオクタン環を有する [OSSO] 型配位子を用いて 4 族および 5 族金属錯体を合成し、その優れたオレフィン重合触媒能を明らかにした。

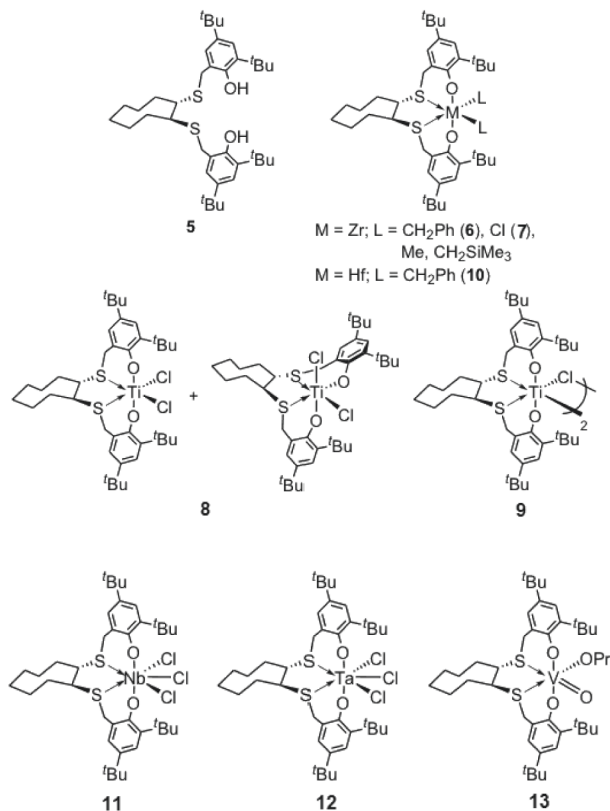
論文の審査結果の要旨

本学位論文は、申請者が新規に開発した [OSSO] 型配位子をもつ、4 族および 5 族金属錯体の合成と、それらを前触媒とする α -オレフィンの重合に関するものであり、第 1 章 (序論) で研究背景、第 2 章から第 4 章で研究成果、第 5 章で結論が述べられている。

第 1 章では、本研究の応用分野である、エチレン、プロピレン、スチレン、ブタジエンなどから合成される炭化水素系ポリマーの特徴 (軽量かつ安価で優れた物性を持つハロゲンフリーな素材、再利用可能) と、従来の合成法について概観されている。この分野の端緒は Ziegler-Natta 型マグネシウム担持チタン触媒であり、その後の Kaminsky 触媒 (メタロセン触媒)、さらに最近の高性能なポストメタロセン触媒、へと開発が進んでいる。ポストメタロセン触媒の先行研究としては、4 族金属と親和性の高いフェノキシ基を多座配位子の一端に持つ [OXXO] ビスフェノラト 4 座配位子 (X = N, S) を有する C_2 対称性の 4 族金属錯体 1-3 が開発されており、これらを前触媒とする 1-ヘキセンやスチレンの重合反応が、低活性ながら高イソ特異的に起こることが報告されている。一方、申請者の研究室では *trans*-シクロオクタン-1,2-ジチオール (4) を用いる配位化学が展開されており、申請者は博士前期課程において、これから誘導される [OSSO] 型配位子 5 ならびにジルコニウム錯体 6 の合成を行い、これを前触媒とする 1-ヘキセンの重合が高活性かつ立体特異的に進行することを見出している。申請者はこの知見を基に、配位子 5 を補助配位子とする一連の 4 族及び 5 族金属錯体の合成とそれらのオレフィン重合触媒能を明らかにするために本研究をおこなった。



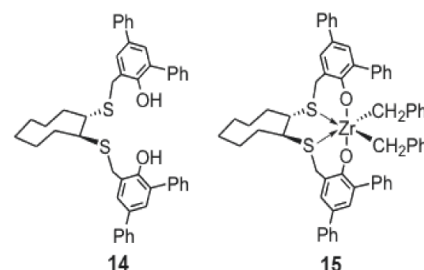
第 2 章では、[OSSO] 配位子を有する種々のジルコニウム錯体 7 およびジルコニウムと同族のチタン錯体 8 と 9 およびハフニウム錯体 10 の合成・構造解析、これらを用いる 1-ヘキセン重合が述べられている。重合反応では、いずれの錯体を用いた場合でも完全なイソ特異性で重合が進行することを明らかにした。一方、重合活性は中心金属に大きく依存し、重合活性はジルコニウム、ハフニウム、チタンの順で低くなることを明らかにした。次にこのハフニウム触媒 10 をプロピレン重合に展開し、重合温度が 0 °C の場合、重合活性は 500 g mmol⁻¹ h⁻¹、イソ特異性 (*mmmm*) は 93.7% と高い値を示し、ポリマーの融点は 156.2 °C であった。



第 3 章では、[OSSO] 型配位子 5 を用いて一連の新規な 5 族金属錯体 11-13 を合成し、まずそれらの分子構造を X 線結晶構造解析により決定した。その結果、[OSSO] 型配位子は 5 族金属に対して *cis- α* 型で配位しているこ

とがわかった。次に、これらの5族金属錯体を用いて1-ヘキセンの重合反応が検討され、結果として、タンタル錯体 **12** と助触媒として $(\text{Ph}_3\text{C})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ を用いた反応で、僅かながらポリ(1-ヘキセン)が生成し、イソ特異性 ($[mmmm]$) が95%以上と見積もられた。重合活性は類似の4族金属触媒を用いた場合に比べてかなり低い値であったが、5族金属錯体を用いた1-ヘキセンの高イソ特異的重合反応として初めての例となる知見を得た。

第4章では、[OSSO]型配位子のチューニングによる金属周りの配位環境のコントロールが検討された。配位子のフェノールのオルト位置置換基を *t*-ブチル基からフェニル基に置き換えることで、金属周りの配位サイトが広くなり、1-ヘキセンよりも嵩高いモノマーの重合が可能になるのではないかと期待された。実際にフェニル置換 [OSSO] 配位子 **14** が合成され、これと $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ との反応によりジルコニウム錯体 **15** が得られた。



この錯体を用いて1-ヘキセンの重合反応を行うとオリゴマー ($M_w = 660 \text{ g mol}^{-1}$) が生成し、重合活性は $2120 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。次により大きなモノマーであるスチレンの重合反応を検討したところ、反応を $0 \text{ }^\circ\text{C}$ で行った場合の重合活性は $50 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と良好な値を示し、このとき得られたポリスチレンの融点は $218.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 、イソ特異性 ($[mm]$) が99%と見積もられた。このように、置換基を選択することで、モノマーの選択性や重合度をコントロールできることを明らかにした。

以上のように申請者は、新規に開発した [OSSO] 型四座配位子を用いて、4族 (第2章) および5族 (第3章) 金属錯体を合成し、それらの構造解析および重合触媒としての性能を系統的に研究した。中でも、1-ヘキセンの重合において、高活性と高立体特異性の両方を達成したジルコニウム錯体ならびに初めて立体特異性を示したタンタル錯体は特筆に値する。さらに、配位子の置換基を換えることでモノマーの選択性や重合度をコントロールできることを明らかにした (第4章)。これらは、前期遷移金属の配位化学や高分子化学の基礎研究において非常に重要な知見であり、応用研究にも大きな波及効果をもたらすことが期待される研究成果である。従って、本論文は博士 (理学) の学位論文として高く評価でき、合格とした。