

氏 名	はま 濱 木 裕 史
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3157 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Synthesis, Structure, Reactivity and Catalytic Activities of Group 4 Metal Complexes with Novel β -Diketiminato Ligands Bearing Bulky Substituents (新規なかさ高い β -ジケチミナト配位子を有する4族金属錯体の合成・構造 ・反応性および触媒活性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 時 任 宣 博 教 授 大 須 賀 篤 弘 教 授 丸 岡 啓 二

論 文 内 容 の 要 旨

β -ジケチミナト配位子の酸素を窒素に置き換えた β -ジケチミナト配位子は、窒素上の置換基の修飾により様々な配位環境を構築できるという特徴を持つ。最近、窒素上にかさ高い置換基を導入した β -ジケチミナト配位子を活用し、アルカンのC—H結合活性化反応・ヒドロホスフィノ化反応・オレフィン重合反応等に触媒活性を有する遷移金属錯体や安定な配位不飽和低原子価金属錯体の合成が多数報告されている。一方、前期遷移金属の低原子価金属錯体は、アルケンおよびアルキンのカップリング反応やC—HおよびN—N結合の活性化に有効な化学種として知られているが、2価4族金属の β -ジケチミナト錯体は高い反応性が期待されるものの未だ合成・単離例はなく、その構造・反応性・触媒活性等は全く未知であった。申請者は、修士課程において極めてかさ高い置換基であるTbt基を窒素上に導入した新規ナリチウム β -ジケチミナト1の合成に成功し、1が初めての単量体リチウム β -ジケチミナトであることを明らかにした。申請者は、博士後期課程においてこの研究を更に発展させ、下記研究成果を得た。

1) 4価4族金属錯体の合成およびその2電子還元反応

まず、1に種々の $MCl_4(thf)_2$ [$M=Ti(a), Zr(b), Hf(c)$] を作用させ、対応する MC_3N 環状4価金属錯体2a-cを得た。次に、2a-cに対して $LiCl, Me_2NCH_2CH_2NMe_2(tmeda)$ 共存下 KC_8 を用いた2電子還元反応を行い、よりかさ高いTbt基側のC=N結合へ金属中心が位置選択的に挿入した4価の $M=N$ 結合化合物(イミド錯体)3a-cが生成するという非常に興味深い反応を見出した。3a-cの生成機構に関しては、1に2価Ti錯体 $[Ti^{II}Cl_2(tmeda)_2]$ を作用させた場合にも3aが生成することから、対応する2価錯体を経てイミド錯体への環縮小反応が進行したものと推定した。また、X線結晶解析により合成・単離した新規な4族金属錯体(2a-c, 3a-c)の詳細な分子構造を解明した。

2) アザブタジエニル配位子を有する4族金属錯体に対する求核攻撃

次に、上記反応で得たイミド錯体3と種々の求核試薬との反応について検討を行った結果、Ti-イミド錯体3aと $PMe_3, Me_2PCH_2CH_2PMe_2(dmpe)$ との反応では、ホスフィンがTi上ではなく隣接位の炭素原子上を求核攻撃した興味深いリンイリドを単離した。生成物のX線結晶構造解析により、その C_3N 部位が発物のアザブタジエニル構造からアザブテニル構造へと変化した新規な TiC_3N 環の結合様式を持つことを見出した。3aとピリジンとの反応においては、 $LiCl(tmeda)$ の脱離を伴い中心Ti原子へピリジンが求核攻撃した生成物を得た。さらに、炭素求核剤である $MesNC$ との反応では、 C_3N 配位子が脱離したTi-イミド錯体を得た。

3) オレフィン重合触媒の評価

本研究で得た新規な4価4族金属錯体およびイミド錯体を触媒として用いたエチレン重合およびエチレン/1-ヘキセン共重合反応について、助触媒の存在下に系統的な検討を行い、非メタロセン触媒としては比較的高い重合触媒活性を示すことを見出した[共重合の触媒活性の最高値: $11.3 kg\ mmol^{-1}h^{-1}(3a)$; $M_w=3.1\times 10^4$, $M_w/M_n=1.3$]。また触媒活性は、金属

別では $\text{Ti} > \text{Zr} \gg \text{Hf}$ の順に、同一金属ではイミド錯体 $>$ 4 価金属錯体の順となることも明らかにした。さらに詳細な条件検討の結果、これまでにない超高分子量コポリマー（分子量400万以上）の生成を達成した。これは、Tbt 基の立体的効果により重合停止反応である β -H 脱離反応が抑制されたためと考えられる。さらに、Ti 錯体 2a を触媒とするプロピレン重合反応では、配位子の非対称性を反映した立体規則性が発現し、シンジオタクチックに偏った高分子量ポリプロピレンが生成することを見出した ($M_w = 1.4 \times 10^6$, $M_w/M_n = 3.7$, $[mm] = 0.11$, $[mr] = 0.45$, $[rr] = 0.44$)。

このように申請者は、独自に開発した新規な β -ジケチミナト配位子を用いて非常に興味深い新規な 4 族金属錯体を多数合成し、その構造・反応性について系統的な研究を行った。

論文審査の結果の要旨

最近、窒素上にかさ高い置換基を導入した β -ジケチミナト配位子を活用し、アルカンの C—H 結合活性化反応・ヒドロホスフィノ化反応・オレフィン重合反応等に触媒活性を有する遷移金属錯体や安定な配位不飽和低原子価金属錯体の合成が多数報告されている。一方、前期遷移金属の低原子価金属錯体は、アルケンおよびアルキンのカップリング反応や C—H および N—N 結合の活性化に有効な化学種として知られているが、2 価 4 族金属の β -ジケチミナト錯体は高い反応性が期待されるものの未だ合成・単離例はなく、その構造・反応性・触媒活性等は全く未知であった。申請者は博士後期課程において、独自に開発した極めてかさ高い置換基である Tbt 基を窒素上に導入した新規なリチウム β -ジケチミナート 1 を活用し、興味深い新規な 4 族金属錯体を多数合成し、その構造・反応性について以下に述べる系統的な研究を行った。

まず、1 に種々の $\text{MCl}_4(\text{thf})_2$ [$\text{M} = \text{Ti}(\text{a})$, $\text{Zr}(\text{b})$, $\text{Hf}(\text{c})$] を作用させ、対応する MC_3N 環状 4 価金属錯体 2a-c を得た。次に、2a-c に対して LiCl , $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2(\text{tmeda})$ 共存下 KC_8 を用いた 2 電子還元反応を行い、よりかさ高い Tbt 基側の C=N 結合へ金属中心が位置選択的に挿入した 4 価の $\text{M}=\text{N}$ 結合化合物（イミド錯体）3a-c が生成するという非常に興味深い反応を見出した。3a-c の生成機構に関しては、1 に 2 価 Ti 錯体 [$\text{Ti}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{tmeda})_2$] を作用させた場合にも 3a が生成することから、対応する 2 価錯体を経てイミド錯体への環縮小反応が進行したものと推定した。また、X 線結晶解析により合成・単離した新規な 4 族金属錯体（2a-c, 3a-c）の詳細な分子構造を解明した。

次に、イミド錯体 3 と種々の求核試薬との反応について検討を行った結果、Ti-イミド錯体 3a と PMe_3 , $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2(\text{dmpe})$ との反応では、ホスフィンが Ti 上ではなく隣接位の炭素原子上を求核攻撃した興味深いリンイリドを単離した。生成物の X 線結晶構造解析により、その C_3N 部位が出発物のアザブタジエニル構造からアザブテニル構造へと変化した新規な TiC_3N 環の結合様式を持つことを見出した。3a とピリジンとの反応においては、 $\text{LiCl}(\text{tmeda})$ の脱離を伴い中心 Ti 原子へピリジンが求核攻撃した生成物を得た。さらに、炭素求核剤である MesNC との反応では、 C_3N 配位子が脱離した Ti-イミド錯体が生成することを見出した。

さらに、本研究で得た新規な 4 価 4 族金属錯体およびイミド錯体を触媒として用いたエチレン重合およびエチレン/1-ヘキセン共重合反応について、助触媒の存在下に系統的な検討を行い、非メタロセン触媒としては比較的高い重合触媒活性を示すことを見出した[共重合の触媒活性の最高値： $11.3 \text{ kg mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (3a); $M_w = 3.1 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.3$]。また触媒活性は、金属別では $\text{Ti} > \text{Zr} \gg \text{Hf}$ の順に、同一金属ではイミド錯体 $>$ 4 価金属錯体の順となることも明らかにした。そして詳細な条件検討の結果、これまでにない超高分子量コポリマー（分子量400万以上）の生成を達成した。これは、Tbt 基の立体的効果により重合停止反応である β -H 脱離反応が抑制されたためと考えられる。さらに、Ti 錯体 2a を触媒とするプロピレン重合反応では、配位子の非対称性を反映した立体規則性が発現し、シンジオタクチックに偏った高分子量ポリプロピレンが生成することを見出した ($M_w = 1.4 \times 10^6$, $M_w/M_n = 3.7$, $[mm] = 0.11$, $[mr] = 0.45$, $[rr] = 0.44$)。

このように申請者は、非常に興味深い新規な 4 族金属錯体を多数合成し、その構造・反応性、重合触媒活性について系統的な研究を行った。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。