

氏 名	み 谷 まこと 三 谷 誠
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3238 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	4 族遷移金属錯体触媒を用いる重合反応に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 内本喜一朗 教 授 吉田郷弘 教 授 中條善樹

論 文 内 容 の 要 旨

オレフィンの重合はプラスチック工業の根幹をなすプロセスであり、高活性触媒の探求が精力的に行われている。これまで用いられている 4 族遷移金属メタロセン錯体とメチルアルミノキサンを組み合わせた触媒は均一の活性種を有し、分子量分布の狭いポリマーが得られること、種々のオレフィンに対しての共重合性に優れるなどの特徴を有している。更に触媒活性の向上と特異な重合特性を求めるには、新しい発想に基づく錯体設計が必要となる。本論文は、新規な重合特性を有する触媒の開発を目指して行った研究成果をまとめたもので、序論および概要と 3 章とで構成されている。

序論および概要では、4 族遷移金属錯体のオレフィン重合の触媒としてのこれまでの研究をまとめ、有用性を明らかにしている。新規高活性触媒開発の基本概念を示し、本論文の研究成果の概要をまとめている。特に複核錯体を触媒として用いるオレフィンやジエン類の重合反応の特徴を明らかにし、ジルコニウムカチオン錯体を触媒として用いるとラクトンが開環リビング重合することを示している。

第 1 章では、4 族遷移金属複核錯体を触媒として用いるオレフィン重合反応に関しての研究成果をまとめており、ジルコニウム-ジルコニウム二核錯体およびジルコニウム-チタン二核錯体を用いた場合には、重合反応の活性点が複数あることを明らかにし、その結果分子量分布の広いポリマーが得られることを示している。また 4 族遷移金属と後周期遷移金属を組み合わせた複核錯体を合成し、その構造を明らかにするとともにこの錯体を触媒として用いて、エチレンの重合、エチレン/プロピレン共重合、およびエチレン/プロピレン/ジエン三元重合を行い、それぞれの重合反応の特徴を明らかにし、この触媒の高い共重合性を明らかにした。また 1,5-ヘキサジエンの環化重合にジルコニウム-鉄三核錯体を用いると高い選択性でトランス環化体が得られることを示し、複核錯体の重合触媒としての新しい特性を明らかにしている。

第 2 章では、メタロセン以外の 4 族遷移金属錯体触媒としてヘテロ原子-金属結合を有する錯体を検討している。フェノキシジルコニウム、アルコキシジルコニウムおよび β -ジケトナトジルコニウムを選び、これらの化合物と有機アルミニウム化合物を組み合わせた触媒系を開拓している。この触媒を用いてエチレンの重合を行った結果、直鎖エチレンオリゴマーが α -オレフィンとして得られることを見だし、 β -

ジケトナト配位子の電子効果および反応圧力等によりオリゴマー組成分布を制御できることを明らかにしている。

第3章では、4族遷移金属錯体触媒によるオレフィン以外のモノマーの重合を検討している。ジルコノセンカチオン錯体触媒を用いると、ラクトンが開環重合すること、6-カプロラクトンは室温で速やかに開環重合して分子量分布の非常に狭いポリカプロラクトンが生成することを明らかにしている。この反応の触媒効率は、錯体のシクロペンタジエニル基に置換基を導入することで制御出来ることを示している。また、重合度分布の分析等から、この重合がリビング重合であることを明らかにし、カプロラクトンとバレロラクトン、カプロラクトンと環状カーボナートとのブロック共重合が良好に進行し、分子量分布の狭いブロック共重合体が得られることを示している。一方、反応機構を詳細に検討し、このカチオン錯体による開環重合は、ラクトンの酸素-アルキル結合が開裂して進行することを明らかにしている。このカチオン重合によるラクトンの開環重合機構は、これまでに知られているアニオン重合によるラクトンのリビング重合反応機構とは異なるものであることから、新規なカチオンリビング重合系としての特徴を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は4族遷移金属錯体触媒および4族遷移金属複核錯体を用いたオレフィンの重合反応ならびにラクトン類のカチオンリビング重合についての研究結果を述べたものであり、主な結果は次の通りである。

1. 4族遷移金属複核錯体を触媒として用いるオレフィン重合では、ジルコニウム-ジルコニウムおよびジルコニウム-チタン二核錯体を用いると、反応活性点が複数有り、重合度分布の広いポリマーが得られることを明らかにしている。

2. 4族遷移金属と後周期遷移金属とを組み合わせた複核錯体を合成し、その構造を明らかにし、この複核錯体触媒のエチレン/プロピレン共重合、エチレン/プロピレン/ジエン三元重合における高い共重合性を明らかにしている。またジルコニウム-鉄三核錯体を用いた1,5-ヘキサジエンの高トランス選択的環化重合を示し、複核錯体の特異な活性を明らかにしている。

3. メタロセン以外の4族遷移金属錯体としてアルコキシジルコニウムおよび β -ジケトナトジルコニウムを取り上げ、これらと有機アルミニウム化合物を組み合わせた触媒系を用いた重合反応を研究し、エチレンの重合では直鎖オリゴマーが α -オレフィンとして得られることを見だし、 β -ジケトナト配位子の電子効果および反応圧力等によりオリゴマー組成分布を制御出来ることを明らかにしている。

4. ジルコノセンカチオン錯体がラクトンの開環重合触媒として高い活性を示すことを明らかにし、この重合がリビング重合であり、ブロック共重合にも適用出来ることを明らかにしている。

以上、要するに本論文はオレフィン類およびラクトンの重合反応に4族遷移金属錯体および4族遷移金属を含む複核錯体を含む新しい触媒系が高活性を示すことを明らかにしたものであり、得られた成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また平成9年2月14日、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。