

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 松居成和

本論文は、高活性オレフィン重合触媒の設計指針の提案とそれに基づく新規オレフィン触媒の開発研究について述べたものであり、8章より構成されている。

第1章は序論であり、高分子科学・高分子工業におけるポリオレフィン樹脂製造とそれを支えた触媒開発の歴史、今後の高活性オレフィン重合触媒に期待される機能・性能について述べるとともに、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、従来知られているオレフィン重合触媒の配位子と中心金属の構造・性質に対して独特な考察を加え、高活性触媒実現のキーポイントは、中心金属との間の電子移動をフレキシブルに行なえ且つ適度な電子供与性を有する配位子設計にあるとする「配位子志向型触媒設計」を提唱している。

第3章では、この触媒設計指針に従い、ピリジン-イミン/ニッケル触媒、ピロリジン-イミン/チタン触媒、フェノキシ-イミン/チタン触媒を合成し、触媒活性を検討している。その結果、これらの触媒は、助触媒にメチルアルモキサンをを用いると、従来知られている類似触媒よりも高い活性を示すことを見出している。特に、フェノキシ-イミン/チタン触媒が、極めて高い活性を示すことを明らかにしている。

第4章では、前章の結果を受け、フェノキシ-イミン/チタン触媒の中心金属をジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロミウムに変換した場合の触媒活性を調べ、内でも、フェノキシ-イミン配位子を2つ持つジルコニウム錯体が、常圧・25℃という温和な条件でも極めて高活性を示すことを明らかにしている。この活性はメタロセン触媒の活性の20倍以上であり、この結果は触媒活性という観点から極めて意義あるものである。

第5章では、助触媒の効果を調べている。その結果、助触媒の種類によってポリエチレン、更にはポリ(エチレン/プロピレン)の分子量を制御できることを見出している。特に、トリイソブチルアルミニウム/トリチル(パーフルオロフェニルボラート)を助触媒として用いると、極めて分子量の大きいポリエチレンが得られ、高機能性ポリエチレンの製造の観点から興味深い。

第6章では、フェノキシ-イミン配位子を構成するサリチルアルデヒド類及びアミン類は極めて容易に合成できることに着目し、精密な配位子設計によるフェノキシ-イミン/ジルコニウム触媒の性能向上を行なっている。特に、中心金属に対する立体的及び電子的環境を変えるであろう、フェノキシ酸素のオルト位、パラ位、及びイミン部の置換基に焦点を当て、種々の重合性能に与える影響を調べている。その結果、1) フェノキシ酸素のオルト位の置換基は重合活性に大きな影響を与え、置換基が嵩高いほど重合活性が高いこと、2) フェノキシ酸素のパラ位及びイミン部の置換基は熱安定性に大きな影響を与え、両者に電子供与基を導入すると高温下の重合でも比較的高い活性を示すこと、3) フェノキシ酸素のオルト位の置換基及びイミン部の置換基の嵩高さを変えることにより、ポリエチレンの分子量を4桁の範囲で制御可能であること、4) イミン部の置換基は分子量分布に影響を与え、ここに電子供与基を導入すると分子量分布が広がること、などを明らかにしている。

第7章では、このフェノキシ-イミン/ジルコニウム触媒の高活性の要因を調べるため、X線構造解析、DFT計算を行った結果を述べており、1) 錯体は、重合サイトになると考えられる2つの塩素原子がシスに配置した八面体構造であること、2) 錯体は、配位原子の空間配置を保持したまま活性種となり、アルキル鎖と配位したエチレンがシスに配置してオレフィンの重合を効率よく起こすのに好都合な構造をとること、3) 重合サイトのトランス位に位置するイミンの窒素が積極的に重合活性に寄与していること、などを明らかにしている。これらの結果から、「配位子志向型触媒設計」が、新規高活性オレフィン重合触媒の開発に有効であることを示している。

第8章は本論文の総括であり、開発したオレフィン重合触媒の特徴を述べるとともに、将来展望を述べている。

以上のように、原料が安価でその誘導体が豊富なサリチルアルデヒド及びアミンを基本骨格とするフェノキシ-イミンは極めて有用な配位子であり、それらのジルコニウム錯体は従来にない極めて高い触媒性能を示すことを見出している。また、その構造の精密設計、金属変換、助触媒変換によって触媒の活性・熱安定性、生成するポリオレフィンの分子量・分子量分布を制御できることも見出している。これらの成果は、高分子科学、錯体化学、高分子工業化学の進展に寄与するところ大である。

よって本論文は、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。