

論文審査の結果の要旨

氏名 岩間 直

本論文は6章からなり、第1章は序論、第2章は2位置換アズレンの合成、第3章は新規な 2.4 位置換ヒドロアズレニル配位子及びそれをを用いたメタロセン錯体の合成・構造解析とプロピレン重合触媒としての重合挙動、第4章は本錯体系の光照射反応の結果、第5章は新規な 4.8 位置換錯体の合成・構造解析とプロピレン重合、第6章は2章から5章の実験操作、化合物の分析結果について述べられている。

第1章では本論文の目的が述べられている。次世代のオレフィン重合触媒として近年注目されているメタロセン触媒について概説している。メタロセン錯体の分子構造を精密に設計することにより、触媒性能や生成するポリマーの物性の高度な制御が可能となるというこの触媒系の特徴について述べている。7員環が縮環したメタロセン錯体に注目して。それらの構造と触媒性能の相関を明らかにし、高い触媒性能を有するメタロセン錯体を見出すという本論文の目的が述べられている。

第2章では、7員環を縮環したメタロセン錯体の配位子設計において重要と考えられる2位置換アズレンの合成について述べられている。低収率で2-メチルアズレンを得る既知の方法を応用することで、比較的短い合成経路で高収率かつ大量に2位置換アズレンを合成する方法が見出されている。

第3章では、新規な 2.4 位置換ヒドロアズレニル配位子及びそれをを用いたメタロセン錯体の合成・構造解析と、プロピレン重合触媒としての重合挙動について述べられている。2-メチルアズレンと種々の置換アリーリチウムとの反応により、アズレンの4位に置換基が導入でき、これを用いた7員環縮環構造を有する新規なメタロセン錯体の合成について述べられている。X線結晶解析を行い、錯体の構造の特徴を明らかにしている。また本錯体系はプロピレン重合触媒として機能することを見出し、その錯体構造と触媒性能の相関について述べられている。また、錯体構造を最適化することで従来知られているメタロセン触媒と同等かそれを超える性能を発揮することを示し、錯体設計において重要に指針を与えたかりでなく、今後の応用が期待できると評価できる。

第4章では、本錯体系の光照射反応の結果が述べられている。本錯体系では、架橋

インデニル錯体で従来知られている反応とは全く異なり、メソ体のみが分子内 [2 + 2] 環化反応の進行により、4員環を有する新規な錯体を生成することが見出されている。さらに、この錯体はラセミ体との溶解度差が大きいことを見出し、従来精製が容易でなかったラセミ/メソ混合物の効率的な精製法として応用できることを明らかにした。

第5章では、7員環の4位に加えて8位にも置換基を有する新規な錯体を設計し、その合成・構造解析とプロピレン重合について述べられている。2,4-二置換アズレンと種々のリチウム試剤との反応により、ヒドロアズレニル骨格の8位にも置換基を導入することで、目的とする新規な錯体を合成できることが述べられている。この錯体はX線結晶解析により C_2 対称を有するラセミ体であることを明らかにした。この錯体を用いたプロピレン重合では、融点を示さない軟らかいポリマーが得られ、一般的に対称性から予測される物性とは全く異なる性状を有するポリマーが得られることを明らかにした。得られたポリマーの ^{13}C NMRによる解析や7員環以外の構造を有する錯体との構造比較から、このような性状のポリマーが得られた原因として、本錯体では4位置換基がモノマーの配位場に最も近接し、配位子とプロピレンのメチル基との立体反発が著しく大きくなったことが考えられると述べられている。

第6章では、以上の結果に関する実験操作、化合物の分析結果について述べられている。

以上のように、これまでに合成例のない7員環縮環構造を有する新規なメタロセン錯体系を創出し、プロピレン重合が可能な重合触媒に応用できることを見出した。本研究は、メタロセン触媒の錯体構造と触媒性能における相関を解明する指針を与えるとともに、錯体構造の最適化を行うことで非常に高い触媒性能が発揮でき、種々の物性の異なるポリマーを提供できる可能性を示した。これらは、基礎化学だけでなく応用面でも重要な知見であり、今後の発展に寄与するところ大である。

なお、本論文に述べられている研究成果は共著論文の形で公表済みであり、共著者は研究の指導者、研究協力者であるが、論文提出者の寄与が最も大きいと判断される。また、共著論文の内容を学位論文にすることについては、全ての共著者の承諾を得ている。したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。