

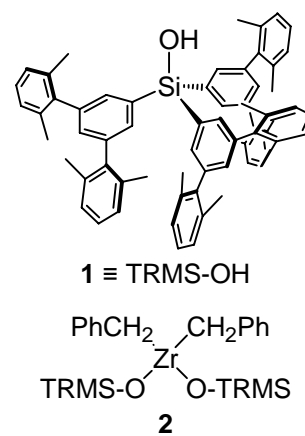
論文内容の要旨

論文題目: Synthesis of Novel Bowl-type Silanols and Their Application to Construction of Homogeneous Models of Silica-supported Catalysts

(新規な bowl 型シラノールの合成とシリカ担持触媒均一系モデル構築への応用)

氏名 下 功朗

シリカ表面に存在するシラノール残基は、熱処理により部分脱水されて減少し、その表面には隔離された $\equiv\text{SiOH}$ や $=\text{Si}(\text{OH})\text{OSi}(\text{OH})=$ のようなユニットが存在する。このようなシリカは触媒担体として有用であり、種々の不均一系触媒の固定化に活用される一方で、表面反応では生成する化学種の構造や反応を直接的に観測する手法が限られるため、シリカ担持触媒については均一系モデル錯体による研究が多く行われている。しかし、重合触媒として有用なシリカ担持アルキルジルコニウム錯体の場合、その均一系モデル錯体の合成は一般に困難であった。これは、従来のシラノールを用いた場合にはその嵩高さが不十分であるため、ジルコニウム上に導入されるシラノラト配位子の数を制御することが困難であったためである。また、これまでアルキルシラノラトジルコニウム錯体に助触媒を作用させて生成する反応活性種を、直接的に観測した例はない。当研究室では、bowl 型構造を有する嵩高い分子を開発し、種々の高反応性化学種の安定化に応用してきた。筆者らはすでに bowl 型シラノール TRMS-OH (**1**)を用いることで、反応活性種の前駆体であるビス(シラノラト)錯体 **2** の合成に成功している。博士課程においては **2** と Lewis 酸およびオレフィンとの反応について検討し、オレフィン重合反応の活性種を単離、構造決定することに成功したので報告する。また、よりシラノール残基の密度の低いシリカ表面のモデルの構築を目指し、より深いキャビティをもつ bowl 型シラノールを合成し、これを用いてジルコニウム錯体の合成を検討したので併せて報告する。



1. オレフィン重合反応における反応活性種の単離と構造決定

一般にジアルキルジルコニウム錯体 L_2ZrR_2 ($L = \text{ligand}$, $R = \text{alkyl group}$) は、適当な Lewis 酸助触媒共存下でオレフィン重合活性を示すことが知られており、シリカ担持触媒系においても同様なジアルキル錯体の生成が報告されている。

しかし、従来の均一系モデルでは、シラノラト配位子が d^0 ジルコニウムに対して多重置換を起こしやすいことに加え、従来のシラノールの高高さの不足のため、シラノラト配位子の数を 2 個に制御してジアルキル錯体を合成することは困難であり、それらと Lewis 酸との反応により生成する活性錯体種の直接的な観測例はない。

筆者は、この反応活性種の単離を目指し、以前に合成した **2** と Lewis 酸との反応について検討した。ベンゼン中 Lewis 酸として 1 当量の $B(C_6F_5)_3$ を作用させたところ、定量的にカチオン性錯体 **3** が生成した。ベンゼン/ヘキサン混合溶媒から得られた単結晶の X 線結晶構造解析の結果、対アニオンのベンジル基の芳香環がジルコニウムカチオンに対して π 配位した双性イオン型の構造をとっていることが明らかとなった (Figure 1)。これは、シラノラト配位子をもつジルコニウムカチオン性錯体としては、初めての合成・単離・構造決定例である。一方、 Et_2O 共存下で得られた結晶 **4** においては、2 分子のエーテルがジルコニウムカチオンに対して配位し、カチオン-アニオン間の相互作用は観測されなかった。対アニオンや配位性溶媒の配位を防止するために、Lewis 酸として $Ph_3C^+[B(C_6F_5)_4]^-$ を用いたところ、別種のカチオン性錯体 **5** が生成した。X 線結晶構造解析の結果、**5** においては Zr に対し対アニオンの配位は観測されないものの、溶媒のベンゼンが配位した構造を有していることが明らかとなった (Figure 2)。

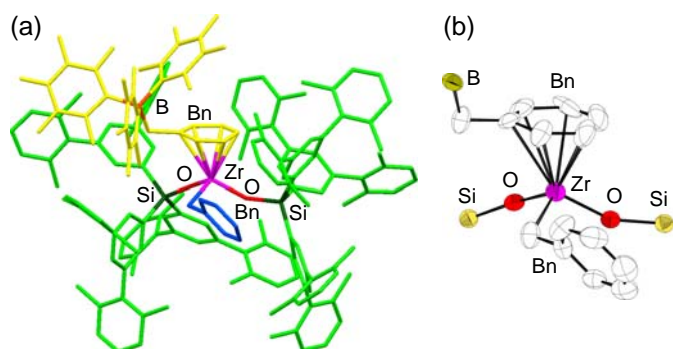
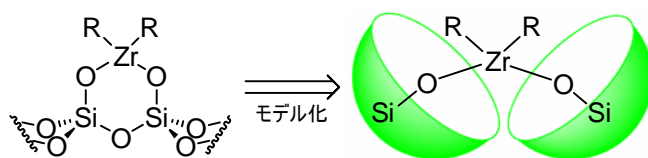


Figure 1. (a) Crystal structure of **3**. (b) ORTEP drawing of the central part of **3** (50% probability).

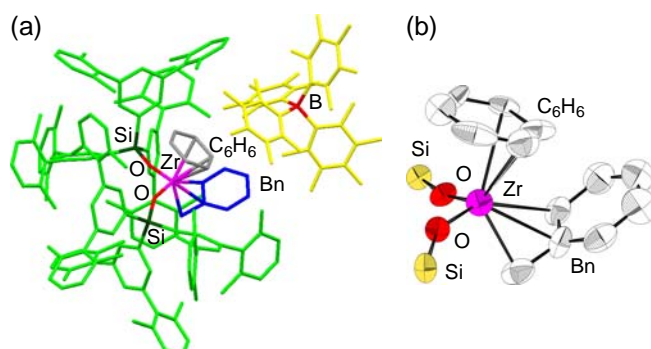
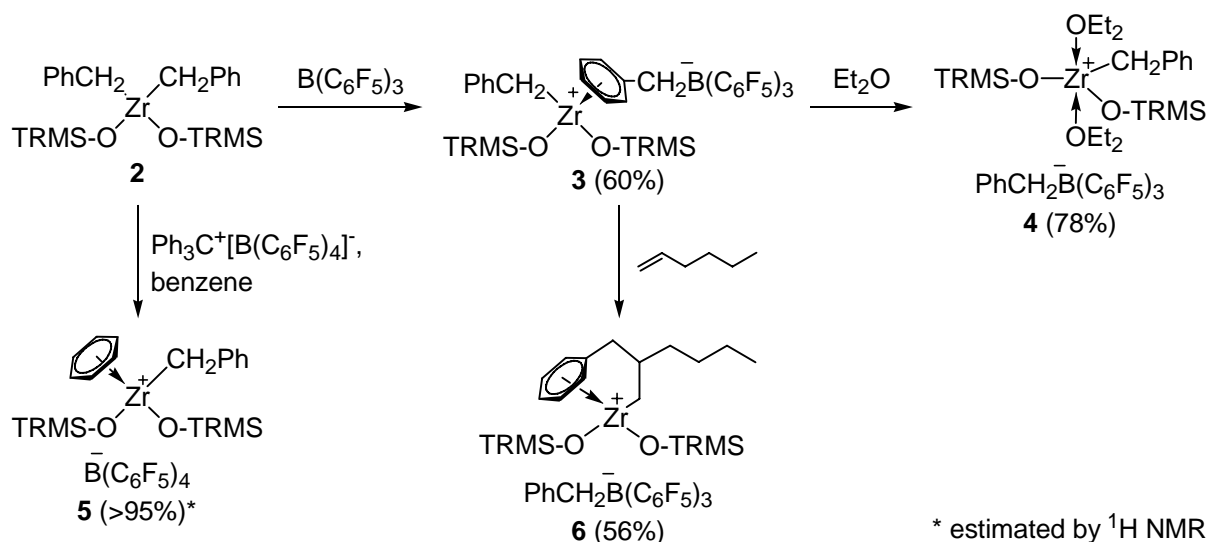


Figure 2. (a) Crystal structure of **5**. (b) ORTEP drawing of the central part of **5** (50% probability).

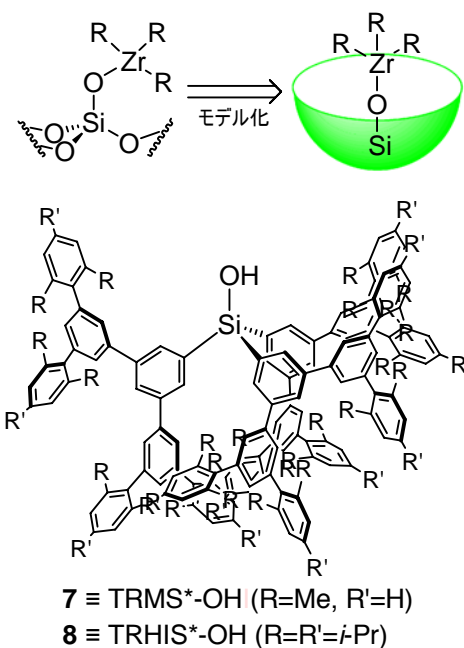


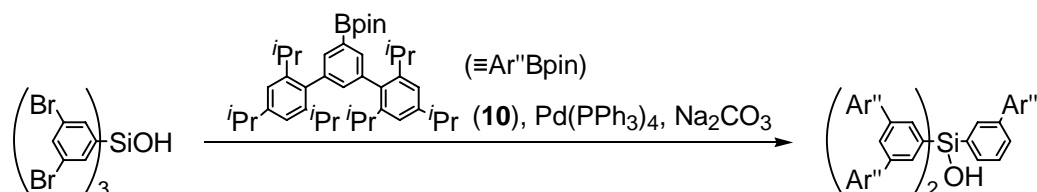
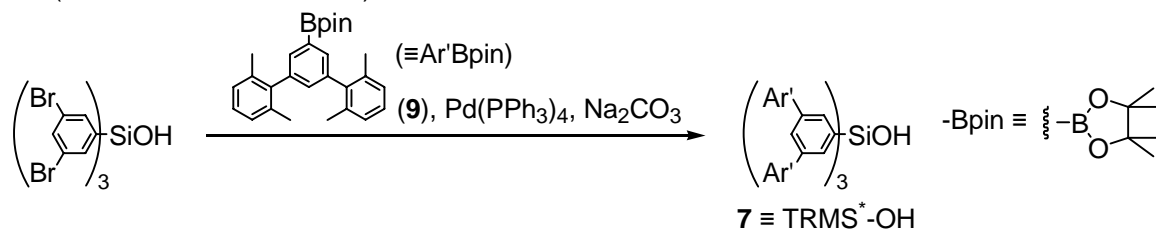
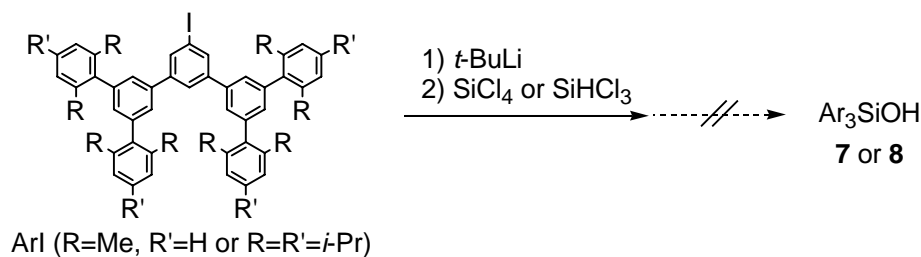
また、カチオン性錯体 **3** を触媒として用い、トルエン中、50 °C、30 気圧のエチレン雰囲気下でエチレン重合反応を行ったところ、活性値は小さいものの、有意な触媒活性(6.12 g-PE·mmol_(cat)⁻¹·h⁻¹)が観測された。また、カチオン性錯体 **5** を用いて同様の条件下でエチレン重合反応を行った場合には、その活性値が著しく増大し、402 g-PE·mmol_(cat)⁻¹·h⁻¹ となった。この触媒活性値の差異は用いた触媒錯体の構造に起因するものと考えられる。即ち、カチオン性錯体 **3** においては対アニオンがジルコニウムカチオンに対し強く配位しているため、エチレンの配位が抑制され、重合反応が進行しにくいのに対し、カチオン性錯体 **5** を用いた場合には、ジルコニウムと対アニオンとの間には相互作用がないため、エチレンの配位は阻害されず、相対的に重合反応が進みやすくなり活性値が増大したものと考えられる。これらのカチオン性錯体が、MAO などの助触媒の添加を必要とせず、錯体単独で活性を示したことから、カチオン性錯体 **3** および **5** はオレフィン重合反応の活性種であるということが直接的に示唆された。また、**3** と 1-ヘキセンとの反応を検討したところ、適当な条件下では 1-ヘキセンの重合が見られ、一置換オレフィンに対しても、低いながらも重合活性を有することが明らかとなった。さらに、貧溶媒として 1-ヘキセンを用いてベンゼンから再結晶をすることで、1 分子の 1-ヘキセンが Zr-Bn 結合に挿入したオレフィン挿入錯体 **6** が生成したことが X 線結晶構造解析により確認された。以上より、これらの錯体 **3, 5** および **6** はオレフィン重合反応の活性中間体であることが示唆される。これらの結果より、シリカ担持触媒均一系モデルの構築と活性中間体の単離における本 bowl 型シラノールの有用性を示すことができたといえる。

2. より深いキャビティをもつ bowl 型シラノールの合成と錯体合成検討

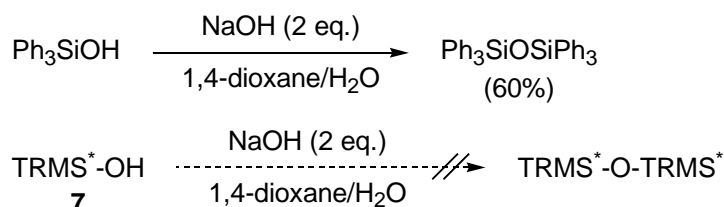
シリカはその熱処理温度によって表面に存在するシラノール残基密度が変化し、その結果、金属錯体を担持した場合に生成する錯体種のシラノラト配位子数が増えることが知られている。比較的高温で前処理したシリカにジルコニウム錯体を作用させた場合には、モノ(シラノラト)錯体が生成するが、その均一系モデル錯体の合成はビス(シラノラト)錯体の場合よりさらに困難である。

このモノ(シラノラト)錯体の合成を目指し、さらに嵩高く深いキャビティを有するシラノールとして、*m*-フェニレンの枝分かれ単位を増やしたシラノール **7** および **8** を設計した。最初に **1** の合成と同様にアリールリチウムとハロシランとの反応による合成を検討したが、そのアリールユニットの嵩高さのためか、直接的なシラノールの合成は出来なかった。そこで、トリス(3,5-ジブロモフェニル)シラノールとテルフェニルボロン酸エステルとの鈴木カップリングによる合成を検討した。テルフェニルボロン酸エステルとして、メチル基をもつ **9** を用いた場合には、目的のトリアリールシラノール **7** が生成したが、イソプロピル基をもつ **10** を用いた場合には、その嵩高さのため、反応点 6 点中 5 点しかカップリング反応は進行せず、目的のシラノール **8** は得られなかった。

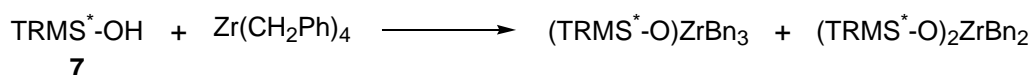




得られた高世代のシラノール **7** に関して、その IR スペクトルを測定したところ、その OH 伸縮振動の吸収ピークが $\nu_{\text{OH}} = 3590 \text{ cm}^{-1}$ (KBr 錠), 3649 cm^{-1} (5, 20, 100 mM CH₂Cl₂ 溶液) となり、固体状態および溶液状態とも水素結合を持たず、単量体として存在することが明らかとなった。また、比較的安定なシラノールとして知られるトリフェニルシラノールが脱水縮合する条件においても、**7** においては脱水縮合を起こさないことが明らかとなった。これらのことから **7** は十分に深い bowl 型構造を有していると推察される。



そこで、この **7** を使い、Zr(CH₂Ph)₄ との反応により、モノ(シラノラト)ジルコニウム錯体の合成を検討したが、残念ながら、これらの混合比によらずモノ-およびビス(シラノラト)ジルコニウム錯体の混合物が生成し、目的とするモノ(シラノラト)錯体の単離には至らなかった。この原因としては、*m*-フェニレンユニットの回転自由度が大きいため、二つの bowl 型配位子がギア状に噛み合う配座をとることができ、ビス(シラノラト)錯体の生成を抑制できなかったためであると考えている。



以上、サイズの異なる bowl 型シラノールを合成し、それらを用いてシラノラトジルコニウム錯体を合成した。モノ(シラノラト)錯体の合成については検討中ではあるが、ビス(シラノラト)錯体においては、オレフィン重合反応における反応活性中間体の単離、構造決定に成功した。これにより、bowl 型シラノールがシリカ表面に存在する隔離されたシラノールユニットのモデル化に有用であることを示した。