

論文審査の結果の要旨

氏名 下 功朗

本論文は4章からなり、第1章は序論、第2章は bowl 型配位子を有するカチオン性アルキルビス(シラノラト)ジルコニウム錯体の合成と構造およびオレフィンとの反応、第3章は深いキャビティを有する新規な嵩高い bowl 型シラノールの合成とモノ(シラノラト)ジルコニウム錯体の合成検討、第4章は結論と今後の展望について述べている。

第1章では、シリカ担持触媒とその均一系モデル錯体について、4族金属のオレフィン重合触媒、特にジルコニウム触媒に着目し、これまでの報告例と従来の問題点について述べている。また、当研究室においてこれまでに開発された bowl 型構造を有する置換基や配位子とその応用について言及している。そして、bowl 型構造を有するシラノールを活用することで、従来のシリカ担持ジルコニウム触媒の均一系モデルの問題点を解決し、中心金属の反応性を保持しつつ、シラノラト配位子の数を制御したモデル錯体を合成し、また、反応活性中間体を単離および構造決定するといったことを通じて、bowl 型シラノールがシリカ担持触媒モデル系の構築と活性中間体の単離に有用であることを示すという研究目的を述べている。

第2章では、Ziegler-Natta 型のシリカ担持オレフィン重合触媒のモデルとして、第二世代の bowl 型シラノール (TRMS-OH) から誘導された、bowl 型シラノラト配位子を有する種々のカチオン性アルキルビス(シラノラト)ジルコニウム錯体の合成と構造決定、そしてオレフィンとの反応について述べている。前駆体である中性ジアルキルビス(シラノラト)ジルコニウム錯体と Lewis 酸、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとの反応により、初めてのシラノラト配位子を有するカチオン性ジルコニウム錯体を合成し、この錯体が溶液中および結晶中においてカチオンとアニオンが強く相互作用した、双性イオン型の構造を有することを明らかにしている。一方で、Lewis 酸としてトリチルカチオンを用いた場合には、カチオンと対アニオンとの間には相互作用は観測されず、溶媒のベンゼンが配位した異なるカチオン性錯体が生成することを明らかにしている。また、これらのカチオン性錯体を触媒としたエチレン重合反応により、これらのカチオン性錯体がエチレン重合反応の反応活性種であることを直接的に示し、さらに、このカチオン性錯体の構造の差異、即ち、対アニオンの配位の有無が重合活性に大きな変化をもたらすことを示している。また、カチオン性錯体と 1-ヘキセンとの反応により、一分子の 1-ヘキセンが Zr-C(Bn)結合に挿入した、挿入錯体の単離およびその結晶構造解析に成功したことを述べている。

第3章では、よりモデル錯体の合成が困難であるモノ(シラノラト)ジルコニウム錯体の合成を目的とした、第三世代の dendritic 骨格を有するシラノールの合成とそれを用いたジルコニウム錯体の合成検討について述べている。第二世代のシラノールと異なり、第三世代のシラノールはその嵩高さのため、直接的なキンケフェニルリチウムとケイ素試剤との反応では生成しないことを明らかにしている。一方で、嵩高いキンケフェニルユニットを後から鈴木カップリング反応により構築する方法により、第三世代のシラノール (TRMS*-OH) が合成可能となることを示している。そして、この第三世代のシラノールは、脱水縮合反応を起こさず、かつ、結晶中および溶液中で水素結合を持たない程度に充分嵩高い一方で、適切な小分子による官能基変換が進行し、bowl 型分子の特長を有していることを明らかにしてい

る。しかし、この第三世代のシラノールとテトラベンジルジルコニウムとの反応では、モノ(シラノラト)錯体とビス(シラノラト)錯体の混合物が生成することから、ジルコニウム錯体のシラノラト配位子の数をシラノールの嵩高さのみで一つに制御するには、嵩高さが不十分であることを示している。分子力場計算により第三世代のシラノールの構造を見積もった結果、このシラノールは深いキャビティを有してはいるが、三つのアリアル基が繋がっていないため、bowlの縁が大きく欠けた構造を有し、そのために二つのシラノラト配位子がギア状に噛み合っただけでビス(シラノラト)錯体が生成したものと推測している。しかしながら、少なくともトリアルキルモノ(シラノラト)ジルコニウム錯体の生成は確認していることから、この bowl 型シラノラト配位子を活用するという方法論により、モノ(シラノラト)錯体の合成が達成できる可能性を示している。

第4章では、以上のまとめとして、bowl型シラノールを用いることにより、金属錯体のシラノラト配位子の数を、bowlの大きさによって制御することが可能であること、さらに、オレフィン重合反応中間体の単離・構造決定が可能になったことから、bowl型シラノールがシリカ担持触媒のモデル化に有用であるという結論を導いている。

なお、本論文は川島隆幸・後藤敬・奥村知子との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。