

論文の内容の要旨

論文題目 **Palladium Complexes Bearing a Bulky Monodentate Phosphine Ligand: Syntheses and their Applications as Polymerization Catalysts**
(嵩高い単座ホスフィン配位子を有するパラジウム錯体：合成とその重合触媒としての応用)

氏 名 高 宮 郁 子

本論文は6章から構成される。本研究では、官能基中のヘテロ原子との親和性が低い金属であるパラジウム、嵩高い電子供与性配位子である tBu_3P に注目し、 tBu_3P を配位子として有する新規パラジウム錯体を合成した。この錯体はテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸ナトリウム (NaBAr_4 ; $\text{Ar}=3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) の存在下でノルボルネン誘導体の重合触媒活性として機能することを見出した。今まで、嵩高い単座ホスフィン配位子を有するパラジウム錯体を単離し、重合触媒として用いた例はなかった。

Chapter 2 では tBu_3P 配位子を有するパラジウム錯体の合成について記述した。本研究では重合反応の開始基として一般的なメチル基を有するメチルパラジウムハライドを合成した。 $(\text{cod})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$ 錯体に tBu_3P を加えることで、配位子交換反応によりメチルパラジウムクロライド錯体を高収率で得た。比較のため、嵩高い単座ホスフィン配位子である $\text{tBu}_2\text{P}(\text{biphenyl-2-yl})$ 、 $\text{P}(o\text{-tol})_3$ を配位子として持つパラジウム錯体も同様に合成した。X線結晶構造解析により、配位子が tBu_3P の場合はT字型三配位構造の低配位錯体、 $\text{tBu}_2\text{P}(\text{biphenyl-2-yl})$ 、 $\text{P}(o\text{-tol})_3$ の場合はハロゲン架橋の二核錯体であるとわかった。 tBu_3P 配位子を持つ錯体はホスフィンの tBu 基の水素原子がパラジウムの空配位座にアゴスティック相互作用することで安定化しており、また電子供与性の高いメチル基のトランス位に空の配位座があることがわかった。トリフルオロメタンスルホン酸銀を反応させて対応するトリフラート錯体も合成し、構造決定した。X線結晶構造解析により tBu_3P を配位子に持つ場合はT字型三配位構造の低配位錯体、 $\text{tBu}_2\text{P}(\text{biphenyl-2-yl})$ の場合はホスフィンのビフェニル部位がパラジウムに η^2 型配位した単核型構造、 $\text{P}(o\text{-tol})_3$ の場合はPd錯体としては初めての例であるトリフラート架橋二核錯体であることを明らかにした。

Chapter 3 では合成した錯体のオレフィン重合活性を調査した。合成した錯体に一当量の NaBAr_4 を加えてカチオン性錯体を形成させ、エチレン、1-ヘキセン、アクリル酸メチルなどのオレフィンと反応させたが重合反応は進行しなかった。1-ヘキセンとの反応を解析したところ、 β -ヒドリド脱離が問題であることがわかったので β -ヒドリド脱離を起こさないモノマーの一つであるノルボルネンの重合を試みた結果、ノルボルネンが付加重合したポリノルボルネンが得られることがわかった。重合活性は配位子に依存し、 tBu_3P を有する単核構造の方が

$\text{Bu}_2\text{P}(\text{biphenyl-2-yl})$ 、 $\text{P}(o\text{-tol})_3$ を有する二核錯体より高活性を示すことを明らかにした。溶液中で容易に解離すると思われるトリフラートを対アニオンとして有する錯体も配位子が Bu_3P の場合のみ重合活性を示したが、 BAr_4 を用いた場合よりも活性は低く、非配位性のアニオン BAr_4^- が高活性には必須であることがわかった。得られたポリノルボルネンは既存の触媒系で得られるポリノルボルネンと同様に一般の有機溶媒に対する溶解度が低かった。

Chapter 4では、ノルボルネンの単独重合に最も活性を示した Bu_3P 配位子を持つ錯体を用いてメチルエステル基が置換したノルボルネンの重合やこれとノルボルネンとの共重合を検討した。エステル基を持つノルボルネンの単独重合では無置換のノルボルネンの重合よりも触媒活性が低いものの、単独重合体が得られることがわかった。また、本反応のモノマー消費量に対する分子量の関係を調べることにより、モノマー消費量と分子量は一次の関係にあり、本重合反応がリビング的に進行していることを明らかにした。ノルボルネン類の重合に高活性を示す触媒系として知られており、本触媒系と類似の活性種を生成する $(\text{cod})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$ 、一当量の PPh_3 、 NaBAr_4 から調製する触媒系を用いて同条件でエステル置換ノルボルネンの重合反応を行ったところ、ポリマーは生成せず、 Bu_3P 配位子を用いる本触媒系よりも活性が低いことがわかった。一方、ノルボルネンの重合における触媒活性を比較すると PPh_3 配位子の方が本触媒系よりも活性が高いことが明らかになった。これらの検討により、 PPh_3 配位子より嵩高く、電子供与性の Bu_3P 配位子を用いてPd周りを立体的に混み合う、Pd上を電子豊富にすると、無置換のモノマーの重合では立体効果により不利に働くものの、極性官能基を有するモノマーは効果的に重合できることが示された。

ノルボルネンとエステル基置換ノルボルネンを種々のモル比で混合して、上記の触媒系を用いて共重合反応を行うと共重合体が得られ、仕込みモノマー比により共重合体中のエステル基の導入率をある程度制御できることを明らかにした。本共重合反応を $^1\text{H NMR}$ により追跡することにより、先にほとんどのノルボルネンが消費された後にエステル置換ノルボルネンが消費されることを明らかにした。また、どの条件で得られた共重合体も分子量分布が狭かった。

エステル置換ノルボルネンの *endo* 体のみと *exo* 体のみでの単独重合反応を調査した結果、*exo* 体はポリマーが生成したが *endo* 体のポリマーは生成せず、オリゴマーのみが生成し、*endo* 体の方が *exo* 体よりも重合速度が遅いことがわかった。挿入速度の差を求めるため、 Bu_3P 配位子を持つ錯体に *exo* 体が挿入した錯体および *endo* 体が一分子挿入した錯体をそれぞれ合成した。得られたそれぞれの錯体に対する *exo* 体、*endo* 体の挿入反応の一次反応速度定数を求めることにより、*exo* 体は *endo* 体と比べておよそ2倍の速さで挿入反応が進行することを明らかにした。

Chapter 5 ではスルホニルフルオライド基を置換基として持つノルボルネンの重合を検討した。エステル置換ノルボルネンの重合と同様に無置換のノルボルネンよりも活性が低い、 Bu_3P 配位子を持つ錯体がスルホニルフルオライド基を置換基として持つノルボルネンの単独重合に活性を示すことを明らかにした。また、スルホニルフルオライド基置換のノルボルネンとノルボルネンの共重合反応により側鎖にフッ素官能基を有する新規ノルボルネン共重合体を得た。重合条件を種々検討することにより、共重合体中の官能基導入率を制御できることを明らかにした。