

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ジヒドロキシビピリジン配位子を有する後周期遷移金属錯体による1,3-ブタジエンの選択的重合および共重合
Title(English)	
著者(和文)	山川進二
Author(English)	Shinji Yamakawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11183号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小坂田 耕太郎,富田 育義,穴戸 厚,稲木 信介,小泉 武昭,竹内 大介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11183号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース
学生氏名： Student's Name	山川 進二	

申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	小坂田 耕太郎	
指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	小泉 武昭	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、ビピリジン骨格を有する後周期遷移金属錯体が、1,3-ブタジエンの高立体選択的な重合や、従来困難な 1,3-ブタジエンと極性基の導入されたオレフィンモノマーとの共重合に効果的であることを明らかにしたものである。

第 1 章「序論」では、ポリブタジエンの物理的性質や配位重合メカニズムおよび、これまでに達成されている 1,3-ブタジエンの立体選択的な重合触媒と未達成の課題を概説し、本研究の目的を述べた。

第 2 章「1,3-ブタジエンとノルボルネン類との共重合反応」では、配位子としてビピリジン骨格を有するニッケル錯体の合成を行い、それらを用いた 1,3-ブタジエンとノルボルネン、および極性官能基を有するノルボルネン類との共重合反応を検討した。ビピリジン配位子を有するニッケル錯体 $\text{NiBr}_2(\text{bpy})$ と有機アルミニウム種としてメチルアルモキサン (MAO) を組み合わせた触媒系は 1,3-ブタジエンとノルボルネンとのランダム共重合を引き起こし、1,3-ブタジエンとノルボルネンの仕込み比とほぼ同じ共重合組成の共重合体を与えた。モノマーの仕込み比に応じて共重合体の組成が調整可能であり、1,3-ブタジエン組成の割合が高い場合 (NB ユニット < 26%) にはオイル状だが、ノルボルネン組成の割合が高い場合 (NB ユニット > 26 %) には固体状のポリマーが得られた。一方、ヒドロキシ基の組み込まれたビピリジン配位子を有するニッケル錯体 $\text{NiBr}_2(\text{dhbp})$ と有機アルミニウムを組み合わせた触媒系は 1,3-ブタジエンとノルボルネンとの共重合を引き起こしただけでなく、1,3-ブタジエンと 5-ノルボルネン-2-メタノール (NBM) との共重合反応を行った場合には、NBM が 1.2 mol% 導入された共重合体を与えた。これは $\text{NiBr}_2(\text{bpy})$ 錯体が、極性官能基を有するノルボルネン類との共重合には活性を示さなかったことと対照的であった。モノマーの仕込み比に応じてポリブタジエン中の NBM の導入率を制御可能であり、最大で 1.9 mol% 導入された共重合体を得られることを明らかとした。

第 3 章「ジヒドロキシビピリジン配位子を有する後周期遷移金属錯体触媒を用いたブタジエン重合」では、極性基の組み込まれたビピリジン配位子を有するコバルト、ニッケル、鉄、パラジウム錯体を合成し、それらを用いた 1,3-ブタジエンの重合を検討した。極性基として、ヒドロキシ基が組み込まれたビピリジン配位子を有するコバルト錯体 $\text{CoCl}_2(\text{dhbp})$ と MAO を組み合わせた触媒系による 1,3-ブタジエンの重合では、*cis*-1,4-ポリブタジエンが得られ、これまで知られている窒素二座配位子を有するコバルト錯体/MAO 触媒系よりも高い重合活性を示すことが明らかと

なった。対応する他のビピリジン型配位子を有するコバルト錯体と MAO を組み合わせた触媒系について重合活性を比較すると、 $\text{CoCl}_2(\text{dhbp})$ は 10 倍以上高い重合活性を示した。さらに有機アルミニウム種の組み合わせについても調査したところ、いずれの有機アルミニウム種を用いても、 $\text{CoCl}_2(\text{dhbp})$ は $\text{CoCl}_2(\text{bpy})$ よりも重合活性が高く、得られるポリブタジエンの立体の選択性も高いことを明らかとした。これらの結果より、配位子中にヒドロキシ基を有することが、ブタジエンに対する触媒の重合活性向上の鍵になっていると考えられる。さらにニッケル錯体においても、ヒドロキシ基の組み込まれたビピリジン配位子を有する $\text{NiBr}_2(\text{dhbp})/\text{MAO}$ の触媒系が、対応するビピリジン型錯体/MAO 触媒系よりもブタジエンの重合に高活性であることを明らかとした。一方で得られるポリブタジエンの分子量は約 4 万以下であり、コバルト錯体/MAO 触媒系を用いた場合に分子量 25 万のポリマーが得られることと対照的であった。

第 4 章「5-ノルボルネン-2-メチルアミンを添加したニッケル触媒系による *iso*-1,2-ポリブタジエンの選択的重合」では、5-ノルボルネン-2-メチルアミン(NBA)存在下、ニッケルおよびコバルト錯体を用いた 1,3-ブタジエンの重合を検討した。ニッケル錯体 $\text{NiBr}_2(\text{dhbp})$ 、MAO および NBA を組み合わせた触媒系を用いて 1,3-ブタジエンの重合を行った場合、生成ポリマーはほとんど 1,2-ポリブタジエンで構成されており、立体規則性は完全にアイソタクチックに制御されることを明らかとした ($mm > 99\%$, 世界最高値)。これは $\text{NiBr}_2(\text{dhbp})$ と MAO を組み合わせた触媒系が、*cis*-1,4-ポリブタジエンを与えることと対照的であった。錯体の種類について調査したところ、 $\text{NiBr}_2(\text{bpy})$ や $\text{CoCl}_2(\text{dhbp})$ 錯体と MAO および NBA を組み合わせた触媒系では *cis*-1,4-ポリブタジエンが得られた。NBA の代わりに、NBA に近い構造のアミンモノマーを組み合わせた触媒系についてブタジエン重合を検討した場合、*cis*-1,4-ポリブタジエンが得られるか、重合が進行せずポリマーが得られないという結果であった。これらの結果は、 $\text{NiBr}_2(\text{dhbp})$ 、NBA、MAO を組み合わせた三成分触媒系が、1,2-ポリブタジエンの重合に特異的作用することを意味する。さらに 1,2-構造の割合はニッケル触媒に対する MAO やアミンの仕込み比によって制御されることも明らかとした。

第 5 章「総括」では、本論文の要点を総括して述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	応用化学 エネルギー	系 コース
Department of, Graduate major in		
学生氏名：	山川 進二	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	小坂田 耕太郎	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：	小泉 武昭	
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, the 1,3-butadiene polymerization and copolymerization catalyzed by late-transition metal complexes having bipyridine structure as a ligand were presented. The stereoselective polymerization and copolymerization of 1,3-butadiene with norbornene having polar groups were achieved.

In chapter 1, transition metal catalysts for the stereoselective polymerization of 1,3-butadiene were summarized, and the purpose of this thesis was described.

In chapter 2, the copolymerization of 1,3-butadiene and norbornene derivatives catalyzed by nickel complexes containing bipyridine derivatives as ligands was estimated. The bipyridine nickel complexes catalyzed the copolymerization of 1,3-butadiene and norbornene in the presence of methylaluminoxane (MAO). Affording copolymer showed from oily to solid feature dependent on incorporation feed ratio of 1,3-butadiene unit and norbornene unit. The bipyridine nickel complex having hydroxyl groups catalyzed the copolymerization of 1,3-butadiene and not only norbornene but also 5-norbornene-2-methanol, affording copolymers contained NBM unit up to 1.9 mol%.

In chapter 3, the polymerization of 1,3-butadiene catalyzed by late-transition metal complexes having bipyridine ligands with polar groups was discussed. The bipyridine cobalt complex bearing hydroxyl groups in the presence of MAO produced polybutadiene, and showed higher catalyst activity and stereo-selectivity than other bipyridine cobalt complexes. Nickel complexes having hydroxyl bipyridine ligand for the polymerization of 1,3-butadiene showed similar trend. This result meant that hydroxyl groups in bipyridine ligand showed the key role in the effect of higher catalyst activity.

In chapter 4, the synthesis of *iso*-1,2-polybutadiene used three-component catalytic system was presented. Three-component catalytic system consisting of nickel complex, MAO, and 5-norbornene-2-methylamine (NBA) for the polymerization of 1,3-butadiene produced *iso*-1,2-polybutadiene. This result is in contrast to that nickel catalyst system without NBA afforded *cis*-1,4-polybutadiene. 1,2-Butadiene unit ratio of the obtained polymer was dependent on feed ratio of MAO and NBA to nickel complex.

In chapter 5, the results of this thesis were summarized.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).