

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	二層型環状複核金属錯体によるオレフィンの重合および共重合
Title(English)	
著者(和文)	高野重永
Author(English)	shigenaga takano
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9525号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹内 大介,小坂田 耕太郎,山元 公寿,吉沢 道人,石谷 暖郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9525号, Conferred date:2014/3/26, 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

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学環境学	専攻	申請学位(専攻分野):	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名:	高野 重永		指導教員(主):	竹内 大介	
Student's Name			Academic Advisor(main)		
			指導教員(副):	小坂田 耕太郎	
			Academic Advisor(sub)		

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、二つの金属中心が比較的近接した位置に固定化された二層型環状複核錯体がオレフィン重合において、単核錯体とは異なる重合触媒能や、従来の後周期遷移金属錯体触媒に比べて高い熱安定性を示すことを明らかにしたものである。

第一章「序論」では、ポリオレフィンの構造と性質、オレフィン重合に活性を示す遷移金属錯体触媒および複核金属錯体触媒について概説し、本論文の目的について述べた。

第二章「環状ジイミン複核錯体触媒によるエチレンおよび $\alpha$ -オレフィンの重合」では二つのジイミン骨格を有する環状の複核パラジウムおよびニッケル錯体の合成を行い、それらを用いたエチレンや種々の $\alpha$ -オレフィン(プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン)の重合について検討を行った。ジイミンパラジウム複核錯体  $(L_2)Pd_2Me_2Cl_2$  を用いた場合は、一般的なジイミン単核錯体と比較して重合活性に大きな差は観測されなかったが、得られるポリマー分子量は高く、ポリマーの分岐数は約半分以下に低下し、直線性の高いポリマーが得られた。特に複核パラジウム錯体を用いた直鎖状 $\alpha$ -オレフィン(プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン)の重合では、高い $\omega,1$ -挿入選択性(>80%)のため、いずれのモノマーを用いても粉末状のポリマーが得られた。一方、単核錯体で得られたポリマーは、 $\omega,1$ -挿入の選択性とポリマーの分子量が複核錯体の場合よりも低いため、オイル状であった。環状ジイミンパラジウム複核錯体は重合温度 100 °C、反応 24 時間の条件でもエチレン重合触媒活性を示すことが明らかとなり、単核錯体が反応 7 時間で完全に失活することと対照的であった。

第三章「環状ジイミンパラジウム複核錯体触媒によるエチレンと極性モノマーとの共重合」ではジイミンパラジウム複核錯体  $(L_2)Pd_2Me_2Cl_2$  を用いてエチレンと様々な極性モノマーとの共重合について検討を行った。ジイミンパラジウム単核錯体を用いてエチレンとアクリレートとの共重合反応を行った場合には、アクリレートはおもに分岐末端に挿入されオイル状の多分岐共重合体が生成する。それに対し  $(L_2)Pd_2Me_2Cl_2$  を用いた場合では、分岐数がより少なく、アクリレートの導入率のより高い共重合体が得られた。しかも、アクリレートはおもにポリマー主鎖中に導入されていることが明らかとなった。これは複核錯体のパラジウム-炭素結合間へ挿入したアクリレートのカルボニル酸素がもう一方のパラジウムと相互作用し、橋掛け構造を有する中間体が形成

されることが鍵になっていると考えられる。さらに、エチレンと *tert*-ブチルアクリレート (TBA) との共重合体 (Poly(E-co-TBA)) を加水分解することにより、エチレンとアクリル酸の共重合体に変換することも可能である。(L2)Pd<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> より得た Poly(E-co-TBA) の DSC 測定では、18 °C から 53 °C 付近にブロードな吸熱ピークが観測された。単核錯体より得られた共重合体では -87 °C から -77 °C にガラス転移温度 (*T<sub>g</sub>*) が観測されることと対照的である。(L2)Pd<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> より得られた共重合体はクロロホルムによる溶媒キャスト法により、透明で良好なエラストマー性を示すフィルムを形成することが明らかとなった。

第四章「環状ビスイミノピリジン複核錯体触媒によるオレフィンの重合」ではキサンテンおよびエチレンで架橋したビスイミノピリジン複核錯体によるエチレンのオリゴマー化および重合について検討を行った。キサンテン骨格で架橋した複核鉄錯体 (L4)Fe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> と MMAO を組み合わせた触媒系によるエチレンの反応では、両金属間の協同効果によりエチル分岐を選択的に含むオリゴエチレンが得られた。これは類似構造を有する単核錯体 (L46)FeCl<sub>2</sub> で得られるオリゴエチレンが多分岐であることと対照的である。一方、エチレン架橋した複核鉄およびコバルト錯体は分子量 100 万を超える超高分子量ポリエチレンを与えた。この値は一般的なビスイミノピリジン単核錯体より得られるポリエチレンの分子量と比較して約 2 倍高い。これは一方の金属中心で成長したポリマー鎖がもう一方の金属中心と相互作用することで、連鎖移動反応が抑制されたためであると考えられる。さらに、エチレン架橋した複核鉄錯体は重合温度を上昇させるにしがたい活性も向上し、重合温度 100 °C で最高活性を示した。しかも、重合時間 30 分においても活性を保っており、複核錯体触媒の高い熱安定性が明らかとなった。このことは、対応する単核錯体が重合温度 100 °C、7 分で完全に失活することと対照的である。

第五章「環状ビスイミノピリジン複核錯体触媒による 1,3-ブタジエンの重合およびエチレンとの共重合」では複核鉄、コバルトおよびニッケル錯体による 1,3-ブタジエン重合について検討を行った。複核鉄錯体と <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>Al を組み合わせた触媒系を用いて 1,3-ブタジエン重合を行ったところ、1,2-ユニットの割合が高いポリマーが得られた。類似構造の単核錯体では *trans*-1,4 選択的なポリマーが得られるのと対照的であった。複核錯体の場合、両金属間の協同効果により単核錯体に比べて優先的に金属-σ-アリル種を形成し、続いてモノマーが挿入するため 1,2-ユニットの割合が高いポリマーが得られたと考えられる。一方、複核コバルトおよびニッケル錯体と MAO を組み合わせた触媒系ではどちらの場合も *cis*-1,4 選択的なポリマーが得られた。

第六章「総括」では、本論文を総括した。

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 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of (Engineering)
学生氏名 : Student's Name	高野 重永		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	竹内 大介	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	小坂田 耕太郎	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, the olefin polymerization and copolymerization catalyzed by double-decker type dinuclear complexes with macrocyclic ligand were presented. The produced polymers had unique structure, which cannot be obtained by the mononuclear complexes.

In chapter 1, transition metal catalysts for the olefin polymerization were summarized, and the aim of this thesis was presented.

In chapter 2, ethylene and  $\alpha$ -olefin polymerization by dinuclear diimine Pd complexes with cyclic ligands were presented. The dinuclear diimine Pd complex afforded the polymer with higher molecular weight and less branches than the mononuclear analogue. The dinuclear complex also showed higher thermal stability for ethylene polymerization. The polyolefins obtained by the dinuclear catalyst were rich in  $\omega$ ,1-enchainment.

In chapter 3, copolymerization of ethylene with polar comonomers catalyzed by the dinuclear diimine Pd complex was presented. The dinuclear complex enabled higher incorporation of the comonomer. The acrylate unit was mainly incorporated into the main chain of the branched copolymer. This is in contrast with the copolymerization by mononuclear complexes, where the acrylate unit is mainly introduced at the terminal of the branches. The copolymer obtained by the dinuclear catalyst showed elastomeric properties.

In chapter 4, polymerization and oligomerization of ethylene and propylene by the dinuclear bis(imino)pyridine Fe complex were presented. Dinuclear Fe complex with xanthene frameworks afforded oligoethylene with ethyl and propyl branches selectively. This result is in contrast to that the mononuclear Fe catalysts afford linear polymer/oligomer of ethylene. The dinuclear Fe complexes with ethylene frameworks produced polyethylene and polypropylene with much higher molecular weight than those obtained by the mononuclear analogues. The dinuclear Fe complexes also showed remarkable thermal stability for ethylene polymerization.

In chapter 5, the dinuclear bis(imino)pyridine Fe complex promotes polymerization of 1,3-butadiene to give selective 1,2-polybutadiene.

In chapter 6, the results of the 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 1copy of 800 Words (English).