

論文内容の要旨

博士論文題目：Design of Vanadium Complex Catalysts for Olefin Coordination/Metathesis Polymerization (オレフィンの配位・挿入やメタセシス反応に有効な高性能バナジウム錯体触媒の設計)

氏名： 山田 純司

(論文内容の要旨)

【背景】オレフィン重合やオレフィンメタセシスの分野においては、分子レベルで触媒活性種や反応機構が解明され、遷移金属錯体触媒を精密に分子設計することで、新しい有機機能材料の創製や有用化合物の効率合成法を開発しようとする研究が盛んに行なわれている。

【目的】バナジウムはオレフィンとの高い反応性が期待でき、錯体の合成や反応性を詳細に検討することで、上記オレフィン重合やオレフィンメタセシスにおいて高い触媒活性を示すバナジウム錯体触媒の設計に関する基礎的な知見を確立することを目的とした。

【結果】アリアルイミド配位子及びアニオン性の支持配位子を有する一連の錯体の合成法を確立した。特に、合成したバナジウムメチル錯体と各種酸との反応において、特異な反応性を示す機構を明らかにし、合成困難なバナジウム-アルキル錯体を広範に合成できる手法を提案した。

各種ジクロロ錯体を用いてエチレン重合を行い、錯体触媒の配位子や配位子上の置換基が触媒活性や助触媒、溶媒や温度依存性に及ぼす影響を明らかにし、より高い触媒活性を示す錯体の設計指針を得た。

ノルボルネンの開環メタセシス重合 (ROMP) に高い触媒活性を示す、バナジウム-アルキリデン錯体の単離・同定に初めて成功した。特に、触媒の性能は配位子の影響を強く受け、配位子によって従来のアルキリデン錯体には見られない高い熱安定性を付与でき、リビング挙動を示した。バナジウム-アルキリデン錯体の触媒としての新たな可能性を見出し、触媒設計の基礎的な知見を確立した。

【結論】報告例の希少な有機バナジウム錯体の合成手法を確立し、触媒反応における活性への配位子効果や関連の反応化学の知見を基に、高性能分子触媒の設計に必要な基礎的な知見を確立し、有機バナジウム錯体の化学の新たな可能性を拓くことに成功した。

氏名	山田 純司
----	-------

(論文審査結果の要旨)

現在、オレフィンの配位重合やオレフィンメタセシス反応の分野では、新しい機能性材料の開発やより環境調和型の効率的な触媒的合成プロセスを構築するために、反応性や選択性の精密制御が可能となる分子(錯体)触媒の開発が活発に行なわれている。Ziegler 型のバナジウム触媒(混合不均一系)は、オレフィンとの高い反応性を示し、合成ゴムの製造などに利用されている。しかし、その特長を生かした錯体触媒の報告例は限られ、特に触媒反応の基幹中間体である有機バナジウム錯体の合成と反応性(バナジウム-炭素結合の化学)に関する研究は希少である。本研究では、オレフィンとの高い反応性を生かした高性能バナジウム錯体触媒の設計を目的に、特に高酸化状態(5価)の錯体に焦点をあてて研究に取り組み、以下の先導的な成果を得た。

1. 錯体の熱的・化学的な安定性に優れるアリールイミド配位バナジウム(V)錯体に注目し、触媒反応の基幹中間体である金属-炭素結合を有する各種有機バナジウム錯体の合成法を確立した。アルキル錯体の反応性を詳細に調べ、合成困難とされているアルキル錯体を広範に合成できる手法を確立・提案した。

2. 配位子や配位子上の置換基が異なるジクロロ錯体を用いて、エチレン重合を行い、触媒の立体的・電子的な違いが触媒活性や助触媒、溶媒や温度依存性に及ぼす影響を明らかにし、より高い触媒活性を示す錯体の設計指針を得た。

3. ノルボルネンの開環メタセシス重合(ROMP)に高い触媒活性を示す、バナジウム-アルキリデン錯体の単離・同定に世界で初めて成功した。配位子を変えることで、高い熱安定性を有する錯体やリビング挙動を示す錯体となることを明らかとした。

以上、本論文では錯体を精密に設計することで、報告例の希少な有機バナジウム錯体の合成手法が確立できた。さらに触媒反応における配位子効果・置換基効果や関連の反応化学を明らかにすることで、高性能分子触媒の設計における基礎的な知見を確立した。オレフィン重合において高い触媒活性を実現し、また、オレフィンメタセシスに高活性を示す錯体の単離に初めて成功したことは、バナジウム錯体触媒の可能性を示したのみならず、有機バナジウム化学の展開に大きく貢献するものである。よって審査員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。