

審査の結果の要旨

氏名 サイデル, ファルク ウィリアム

第1章では電子的に非対称な2座配位子が有機金属化学で果たす役割について概観した。電子的に非対称な二座配位子の錯体は触媒作用中さまざまな異性体が存在し、それらをうまくつなぎ合わせる事ができれば効率的な触媒作用を示す場合がある。たとえば、ニッケルやパラジウムなどの10族金属にこれらの非対称配位子を組み合わせたオレフィン重合が知られている。通常10族金属触媒では、速やかな β -水素脱離のため重合は進まず、オレフィンのオリゴマー化またはヘック反応が進行する。しかし、非対称な二座配位子の電子的工夫により β -水素脱離を抑制できれば、連鎖停止と連鎖移動を抑制し、高分子量重合体が得られる。このため、過去20年間に膨大な数の配位子系が開発されてきた。これらの配位子のドナー部位は通常、N-複素環カルベン (NHC)、アミン、イミン、ケトン、アルコール、フェノール、ホスフィンなどの標準的なC/N/OまたはPなどの元素に限られており、その他の元素を用いる例は極めて少ない。本研究では、ホウ素配位子に着目した。また、非対称二座配位子は立体的な多様性を導入するにも優れている。そこで本研究では、置換基の立体効果がプロピレン重合の相対立体配置を制御するしくみについても調べた。

第2章ではまず、ジメチルホスフィン置換 (キノリン-2-イル) メタニミンの合成と、ナフタレンによって触媒されるマグネシウム金属によるジアニオン性マグネシウムシントンへの2電子還元法を開発した。いずれも高収率・かつ高純度で目的物を与える。得られたジアニオンを3フッ化ホウ素と反応させ、目的のホウ素とリンが分子内に共存する化合物を得たのち、ホウ素上のフッ素を水素に還元した。低原子価Ni(0)前駆体Ni(PEt₃)₄へのヒドロボラン配位子の酸化的付加は起こらなかったが、四面体Ni(0) σ -ボラン錯体が生じた。ここから塩化トリチルでヒドリドを引き抜くことによりNi(II)塩化ボリル錯体の調製に成功した。Ni(0) σ -ボラン錯体、あるいは系中でヒドロボラン-ホスフィン配位子と低原子価Ni(0)前駆体から調製した触媒でエチレンの重合を確認した。得られたポリエチレンは線形であり、鎖末端解析から重合が配位挿

入機構であることが証明された。また、ヒドロボラン-ホスフィン配位子の直接酸化付加は、低原子価 Ir (I) 前駆体でも観測された。

第 3 章では、非対称 2 座配位子のパラジウム錯体を用いるプロピレンと極性モノマーのイソ特異的共重合反応の開発に取り組んだ。立体制御の手段として配位子のリンを立体中心とすることに挑戦した。まず、リン配位子の合成を効率化するために、新しい P-立体中心 phosphine/supfonate および bisphoephine monoxide 配位子とそれらのパラジウム触媒の合成と精製を可能にする合成プロトコルを開発した。この開発の鍵は、官能基化容易な P-Cl 結合を含む保存可能なビルディングブロックの使用と、多様で入手容易なフェノール由来ホスフィナイトを P-立体中心リガンドに用いたことにある。粗配位子混合物をパラジウム前駆体に直接錯化ののちベンチトップカラムクロマトグラフィーによる粗錯体の精製が可能であり、多種多様な P-立体中心触媒を調製できた。プロピレンのホモ共重合と共重合の両方で、50°C の工業的に適切な温度で前例のない最大 mm 0.75 が達成された。

以上、本博士論文研究においてサイデル氏は、ボリル/ホスフィン配位子、新しい P-立体中心 phosphine/supfonate および bisphoephine monoxide 配位子などの新規非対称 2 座配位子の 10 族錯体を調製し、それらの反応性について調べた。後者についてはプロピレンと極性モノマーの共重合において、これまでで最高のイソタクチシティーを達成した。これらの成果は非対称二座配位子への容易なアクセスを可能にし、その適用範囲を広げる可能性を示す研究成果であり、有機金属化学、均一系触媒化学に大きく資する成果である。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。