

Title	ポリマー分子鎖への活性点集積と協奏的触媒作用の設計
Author(s)	Thakur, Ashutosh
Citation	
Issue Date	2018-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/15338
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, マテリアルサイエンス研究科, 博士

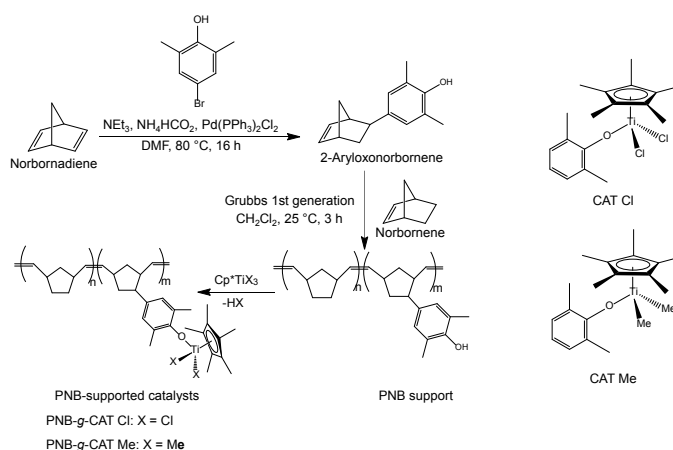
氏名	Thakur, Ashutosh		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 453 号		
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 23 日		
論文題目	Cooperative catalysis among active sites integrated in polymer random coil		
論文審査委員	主査	谷池俊明	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		前之園信也	同 教授
		松見紀佳	同 教授
		長尾祐樹	同 准教授
		野村琴広	首都大学東京 教授

論文の内容の要旨

Transition metal-based olefin polymerization catalysts have tremendous industrial applications for the production of polyolefins which occupy half of the plastic industry. They are represented by two extreme classes: Molecular catalysts (metallocene and post-metallocene) and classical solid catalysts (Ziegler-Natta and Phillips). The former class exploits the advantage of precise design of active site structures by a variety of metal-ligand combinations for a superior activity and selectivity. In contrast, the latter class is advantageous for the accumulation of multiple functions over multi-length scales, while their inherent chemical and structural complexities lead to ill-defined characteristics and lower catalytic selectivity. Thus, the contrast of the characteristics has encouraged the development of a new class of catalysts, which would enable multifunctionality and high selectivity with well-defined features in a way to bridge the gap between molecular and solid catalysts. In this research, I attempt to develop a new catalyst system, with the aim to conceptually bridge the two extreme classes of catalysts. This involves, a bottom-up strategy based on the synthesis of well-defined polynorbornene (PNB) supports bearing different contents of aryloxy ligands at their side chain, and subsequent grafting of a half-titanocene precursor to confine a predefined number of metal centres in a nano-sized random coil of polymer chains (**Scheme 1**). A potential synergy or cooperation among multiple active sites integrated in a random coil is explored to accumulate functionality in a well-defined way.

The PNB supports were synthesized by Grubbs catalysed copolymerization between norbornene and 2-aryloxonorbornene, at a fixed norbornene/catalyst ratio of 200 mol/mol. Approximately 90% of the yield and nearly quantitative comonomer incorporation were observed over a wide range of feed composition. The PNB supports exhibited M_w/M_n values close to one. These facts assured the well-defined nature of the synthesized PNB supports. Dynamic light scattering (DLS) measurements revealed a random coil conformation of the chains of the PNB supports in a dilute toluene solution.

The PNB supports with different comonomer contents were used to graft two half-titanocene precursors Cp^*TiCl_3 and Cp^*TiMe_3 . Successful synthesis was confirmed by comparing the ^1H , ^{13}C NMR and UV-Vis spectra of the PNB-supported catalysts with their molecular analogues (CAT Cl and CAT Me). The PNB-supported catalysts were employed in ethylene polymerization using modified methylaluminoxane (MMAO) or TIBA/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ as an activator. Ethylene polymerization was also conducted using the corresponding molecular analogues for comparison. It was found that the activation of the supported catalysts using MMAO was sterically hindered especially in terms of alkylation, which was circumvented by the utilization of a less bulky TIBA/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ activator system. When TIBA/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ activator system was used, the activity of the supported catalysts was found to be greater than the corresponding molecular analogues. Furthermore, the activity improved by the increase of Ti centres per PNB chain, plausibly due to a synergy or cooperation among multiple active centres confined in a nano-sized random coil of PNB chains. Secondly, it was found that at a higher temperature, the highest activity in ethylene polymerization was achieved by employing a PNB-supported catalyst with the lowest active site density. In the absence of synergistic or cooperative effect, the enhanced activity of the PNB-supported catalyst with the lowest active site density indicated the stabilization of the active sites by site isolation. Also, the supported catalysts were superior to the molecular analogues in producing polyethylene with a higher molecular weight and narrower polydispersity when activated by TIBA/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ activator system.



Scheme 1. Synthesis of PNB-supported catalysts.

Keywords: Bridging catalyst; soluble polymer support; half-titanocene catalyst; ethylene polymerization; active site density.

論文審査の結果の要旨

論文審査の結果の要旨

本論文は、ランダムコイル状の高分子鎖に触媒活性点を集積する新規触媒概念の設計と実証に関する研究成果をまとめたものである。

全化学プロセスの約 70%に寄与する触媒材料は、固体表面の配位不飽和性を利用した固体触媒と酸や有機金属錯体等を含む分子触媒という 2 つの概念に大分される。固体触媒は、安価・高温安定性・易分離性といった長所に加えて、役割の異なる触媒成分をマルチスケールに渡って設計された形態の中に集積させることができるため、概して多機能的である。しかし、構造的な複雑さが故に、固体触媒は得てして不均一であり、系統的な設計や活性・選択性の点で分子触媒

に劣る。一方、分子触媒は構造が分子レベルで均一であるが故に、設計性・活性・選択性に優れるが、同時に単機能的でもある。このような対照的な 2 概念を融合した概念型融合触媒は、例えば有機金属錯体を固体表面に担持することで高温安定性・易分離性を付与した触媒などに代表されるが、分子レベルの均一性を保持しつつ多機能性を実現する方法についてはほとんど報告例がなかった（唯一、二核型の分子触媒がこのような触媒に該当するが、有機金属化学的な観点から二核すなわち二機能を超える機能集積は実現困難であった）。

本論文では、単分散の高分子鎖に規定数の有機金属錯体をグラフトすることによって、ランダムコイル中に任意数の機能を集積する新規概念融合型触媒を提案し、これを実証することに成功している。具体的には、ノルボルネンと配位基を有するノルボルネン誘導体のランダム共重合を通して、規定数の配位基を一分子鎖に含む単分散の高分子鎖担体を合成し、これにハーフチタノセン錯体をグラフトする触媒合成経路を確立し、また、合成した触媒がエチレン重合に高い活性を有することを見出した。ここで驚くべきことに、高分子鎖担体に集積されたハーフチタノセン錯体の活性は、非担持のハーフチタノセン錯体のそれを大きく上回り、このような活性増幅はランダムコイル中の集積度が増すほど高まった。高分子固体に有機金属錯体を担持する研究は数多く報告されているが、溶解したランダムコイルを担体として用いた研究は報告例が殆どなく、集積的な担持による活性増幅の報告は本研究が世界初のものである。ナノサイズのランダムコイル中に束縛された活性点間に働く協奏的触媒作用を詳細に検討した結果、近傍に束縛された活性点が基質の吸着を促し、触媒反応におけるエントロピー損を補填する新規機構を提案した。

以上、本論文は、分子触媒の均一性と固体触媒の多機能性を併せ持つ新規触媒概念の提案と実証に成功し、協奏的触媒作用の機構を突き止めることにも成功した。これらの成果は触媒分野において非常に重要な進展であり、博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。