

## 審査の結果の要旨

氏名 吉田育紀

本研究では、新規なオレフィン重合用高活性触媒を開発し、開発した触媒を用いてユニークなオレフィン系ポリマーの創製に成功した。すなわち、フェノキシイミン錯体触媒 (FI触媒) に続く、新規かつ高性能なオレフィン重合触媒の開発を目指し、ピロリドイミン配位子を有するTi錯体触媒 (PI触媒) が高活性なエチレン重合触媒となることを見出した。PI触媒のエチレン重合活性は、Ti錯体として世界最高レベルであった。エチレン重合についてさらに詳細に検討したところ、超高分子量のポリエチレンの生成や、限定された条件下ではあるもののリビング重合が可能であることもわかった。

第1章ではポリオレフィン合成触媒の歴史と現状について概観し、本研究の位置づけを明らかにした。第2章では配位子のフレキシブルな電子授受能力に着目した触媒探索をおこない、ピロリドイミン配位子を有するTi錯体触媒 (PI触媒) の合成に至った。第3章では、PI触媒の構造について詳細に調べた。X線及びDFT計算による解析から、PI触媒はFI触媒と比較して重合サイト近傍の空間が広く空いていること、及びメタロセン触媒や同様の置換基を有するFI触媒と比較して活性種の配位不飽和度が高いことが明らかとなった。第4章では、PI触媒が高活性なエチレン重合触媒となることを確認した。また、PI触媒の高い不飽和度を活かすべくプロピレン、1-ヘキセン、ノルボルネンとの共重合に展開した。特にエチレンとノルボルネンの共重合では、これまでに類を見ない高いノルボルネン取り込み活性を達成した。エチレンとノルボルネンとの共重合体 (COC: Cyclic Olefin Copolymer) は光学材料として高いポテンシャルを有し、オレフィン系ポリマーの中でも最近特に注目されている。第5章では、エチレンとノルボルネンとの共重合についてさらに詳細に検討し、PI触媒は高度に制御されたリビング共重合を進行させ、単分散COCとして世界最高レベルの高分子量の交互共重合体を与えることが分かった。さらに<sup>13</sup>C NMRによる生成ポリマーの末端構造解析から、リビング共重合はNBの挿入で開始され、重合過程で活性種は主としてNBが最後に挿入した状態で存在することを明らかにした。

以上のように、本研究では新規なオレフィン重合用高活性錯体触媒 (PI 触媒) を発見し、その分子構造および触媒作用を明らかにするとともに、エチレンとノルボルネンとのリビング共重合などユニークな精密重合系を見出し、従来触媒系では合成困難な新規オレフィン系ポリマーを世界に先駆けて創製したものであり、オレフィン重合触媒の開発に新たな指針を提供する重要な成果である。

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。