

## 審査の結果の要旨

氏名 高宮 郁子

極性オレフィンと非極性オレフィンの共重合において、従来用いられてきたラジカル重合に代わる手法として遷移金属触媒を用いる配位重合が注目されている。しかしながら、遷移金属の中でも後周期遷移金属触媒を用いるオレフィンの重合は検討され始めて日が浅く、発展途上である。本研究はこの分野において新たな知見を得るために行われた研究であり、主として新規パラジウム触媒を開発し、ノルボルネン誘導体の重合に応用する検討を行った。

本論文は6章から構成され、第1章では本研究の背景のほか、配位子として嵩高く電子供与性の配位子である $\text{tBu}_3\text{P}$ に注目した触媒設計について記述している。

第2章では、 $\text{tBu}_3\text{P}$ を初めとする嵩高い単座ホスフィン配位子を有するパラジウム錯体の合成に関するものである。 $\text{tBu}_3\text{P}$ を持つ新規メチルパラジウムクロリド錯体の合成、単離に成功し、比較のために他の配位子を持つパラジウム錯体も同様に合成している。対応するトリフラート錯体も合成し、計6種類の新規錯体を得た。X線結晶構造解析により、 $\text{tBu}_3\text{P}$ を持つ錯体はT字型三配位構造の低配位錯体であり、配位子によっては二核錯体を形成するなど、それぞれの錯体が配位子によって様々な配位形式をとることを明らかにした。得られた知見は今後、パラジウム錯体の配位子に嵩高い単座ホスフィン配位子を用いる場合の指針となるものである。

第3章では、合成した錯体のオレフィン重合触媒としての応用を検証している。 $\text{tBu}_3\text{P}$ を持つ錯体はテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸ナトリウム( $\text{NaBAr}_4$ )存在下、エチレン、1-ヘキセン、アクリル酸メチルなどの重合反応に活性を示さなかった。1-ヘキセンとの反応を解析することにより $\beta$ -ヒドリド脱離が問題であると考察し、 $\beta$ -ヒドリド脱離を起こさないモノマーの一つであるノルボルネンをモノマーとして用いるとノルボルネンが付加重合したポリノルボルネンが得られることを見出した。合成した6種類の新規錯体の重合活性を検討し、重合活性が配位子に依存すること、非配位性の $\text{BAr}_4^-$ アニオンが高活性を示すこと、すなわち、 $\text{tBu}_3\text{P}$ を持つ錯体と一当量の $\text{NaBAr}_4$ の系が最も高活性であることを明らかにした。

第4章では、ノルボルネンの単独重合に最も活性を示した $\text{tBu}_3\text{P}$ 配位子を持つ錯体を用いてメチルエステル基が置換したノルボルネンの重合やこれとノルボルネンとの共重合を検討している。エステル基置換のノルボルネンの単独重合では無置換のノルボルネンの重合よりも触媒活性が低いものの、単独重合体が得られること、また、重合反応のモノマー消費量に対する分子量の関係を調べることにより、モノマー消費量と分子量は一次の関係にあり、重合反応がリビング的に進行していることを明らかにした。本研究での $\text{tBu}_3\text{P}$ を用いる系と従来の $\text{PPh}_3$ を用いる系とでノルボルネン誘導体の重合活性を比較することにより、 $\text{tBu}_3\text{P}$ 配位子を用いると、無置換のノルボルネン重合では立体効果により不利に働くものの、極性官能基を有するノルボルネンは効果的に重合できることを示した。また、ノルボルネンとエステル置換ノルボルネンとの共重合反応により、共重合体が得られることを明らかにし、仕込みモノマー比により共重合体中のエステル基の導入率をある程度制御することに成功した。本研究で得られたノルボルネンとエステル置換ノルボルネンの共重合体は、従来のパラジウム触媒を用いて合成した共重合体よりも分子量分布が狭いことを明らかにした。さらに、 $\text{tBu}_3\text{P}$ 配位子を持つ錯体に $exo$ 体が挿入した錯体および $endo$ 体が一分子挿入した錯体をそれぞれ合成し、得られたそれぞれの錯体に対する $exo$ 体、 $endo$ 体の挿入反応の一次反応速度定数を求めることにより、 $exo$ 体は $endo$ 体と比べておよそ2倍の速さで挿入反応が進行することを明らかにした。

第5章ではスルホニルフルオライド基を置換基に持つ新規ノルボルネン誘導体の重合を検討している。本研究の触媒系はスルホニルフルオライド置換のノルボルネンの単独重合、およびノルボルネンとの共重合に応用可能であることを明らかにした。また、 $\text{PPh}_3$ を配位子に持つ系との活性比較により本触媒系の有用性を示した。

第6章は、結論及び本研究の総括である。すなわち、本研究で開発した触媒は従来の系よりも極性官能基を有するノルボルネンの重合に有効であり、他の極性官能基を有するノルボルネンの重合も可能であると考えられる。また、電子供与性の配位子は極性官能基を持つオレフィンの重合活性向上に有効であるという知見は今後の触媒設計に応用できることが期待される。

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。