

審査の結果の要旨

氏名 野田 周祐

学位論文研究において、「ホスフィンスルホン酸二座配位子の 10 族金属錯体:オレフィン重合触媒とその機構」を題材として研究を行った。

ポリエチレンなどのポリオレフィン汎用プラスチックとして現在最も広く使用されている材料であり、官能基化を行うことで様々な機能の発現が期待できる。これは極性官能基を有するオレフィンと、エチレンなどの非極性オレフィンの共重合によって達成できる。配位重合は、金属や配位子の選択によって得られるポリマーの組成や構造を制御することが可能であるため、高分子合成の観点から期待を集めている。オレフィン配位重合に主に用いられる Ziegler-Natta 触媒などの前周期遷移金属は、酸素などのヘテロ原子との親和性が高く容易に被毒を受けるため、配位性官能基を有するオレフィンの重合への応用は困難である。一方、酸素などとの親和性が比較的低い後周期遷移金属錯体はこれらのオレフィン配位重合への応用に期待できるが、活性種における副反応による低分子量のオリゴマーの生成や、分岐構造の生成が問題となっていた。ホスフィンスルホン酸配位子を有するパラジウム錯体は極性オレフィンの配位重合と線状ポリオレフィンの生成という二つの課題を同時に解決しているが、反応機構や触媒活性種などは明らかにされていなかった。本研究ではこの触媒系の反応機構を理論計算の手法を用いて詳細に検討した。その結果、分岐構造を誘導する反応が速度論的に不利であるため線状のポリマーを生成していることを明らかにした。更に、配位子のリン原子上の置換基の嵩高さが重合によって得られるポリマーの分子量に大きく影響することを明らかにした。これは今後の本触媒の分子設計の大きな指針となる。

また、ホスフィンスルホン酸配位子を有するニッケル錯体を合成し、重合反応への応用を行った。エチレンの重合においてニッケル錯体は同様の構造を有するパラジウム錯体に比べ低分子量で多分岐のポリマーを与えた。この結果からニッケル錯体の生長反応に対する β ヒドリド脱離の速度がパラジウム錯体よりも早いことが明らかとなった。これは本触媒の金属原子選択における重要な知見である。

次に、本触媒系を用いてアクリロニトリルとの共重合を検討した。シアノ基が導入されたポリオレフィンは水

素化ニトリルゴムとして知られており、耐熱性や耐薬品性に優れた材料として利用されている。エチレンとアクリロニトリルの共重合は同様な構造のポリマーを生成しうるが、配位重合ではいまだ達成されていない。これは配位力の非常に強いシアノ基が強力な触媒毒となって反応が進行しないためである。単離したパラジウム錯体を用いた場合、エチレンとアクリロニトリルのコポリマーを得ることに成功した。得られたコポリマーにおけるアクリロニトリルの導入位置は開始末端：内部：停止末端＝1：2：1の分布になっているランダムコポリマーであった。また反応条件の最適化を行うことで最高で分子量12300のコポリマーを得ることに成功した。アクリロニトリルの配位重合による重合はこれが初めての例である。これは高分子合成上、非常に重要な成果と考えられる。

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。