

審査の結果の要旨

氏名 中村晃史

学位論文研究において、「パラジウム触媒を用いた極性ビニルモノマーと一酸化炭素の共重合」を題材として研究を行った。

第1章では、当該分野を概観し論文の総括を述べた。合成高分子のうち、とくに配位挿入機構で進行する系をまとめ、一酸化炭素 (CO) とオレフィンから合成できる γ -ポリケトンに注目した。ポリケトンの物性に多様性を持たせ用途を広げるため、極性官能基の導入による変質が試みられてきた。最もシンプルな方法は、官能基を持つアルケンと CO と重合させることであるが、極性官能基が直接ビニル基に結合したアクリル酸メチルや酢酸ビニルなどの安価なモノマーでポリケトンを得ることはできないというのが従来の定説であった。この背景をもとに、本博士論文研究ではホスフィン-スルホナートを配位子とするパラジウム触媒に注目した。

第2章では、ホスホニウム-スルホナートと $\text{Pd}(\text{dba})_2$ の混合物を用いて、各種極性ビニルモノマーと CO の反応を検討した。これまで共重合が不可能とされていたモノマーのうち、アクリル酸メチルと酢酸ビニルが CO と共重合することを見いだした。また、これは酢酸ビニルが配位重合した初めての例である。

第3章では、アクリル酸メチルと一酸化炭素の共重合の詳細を述べた。得られた新規ポリマーはマススペクトルと各種 NMR 測定によってなされ、位置規則性が制御された完全交互共重合体であると同定した。不斉炭素原子の立体化学はエピメリ化が可能である。位置規則性の違いについては、アセチルパラジウム錯体に対する挿入の向きによっても確認した。また、「なぜホスフィン-スルホナート/パラジウム触媒が極性ビニルモノマーと CO の共重合を可能にしたのか」という、当該分野における最大の疑問にも実験と量子化学計算を駆使して明確に答えた。すなわち、ホスフィン-スルホナート配位子と従来系の代表としてビスジフェニルホスフィノエタン配位子 (DPPE) の二種を用いて、それらの構造や反応性、触媒サイクルのポテンシャルエネルギー曲線を比較して考察した。その結果、オレフィン挿入が律速段階であることが分かった。確か

にホスフィン-スルホナート配位子を用いた場合 (27.2 kcal/mol) のほうが DPPE を用いた場合 (33.6 kcal/mol) よりも進行しやすくなっていた。これは (1) オレフィン挿入の遷移状態において、スルホナート部位の嵩が低く、DPPE に比べてポリマー鎖との立体障害が軽減されている。(2) オレフィンの *trans* 位にあるスルホナートの π 受容性が低く、酸素上の非共有電子対とパラジウムの *d* 電子との反発があることで、中心金属から電子不足オレフィンへの逆供与が大きくなり系が安定化されている。以上の2つの効果により遷移状態の安定化に寄与していると考察された。これは、ホスフィン-スルホナート配位子を用いた様々な反応について統一的な説明を可能にする重要な結果である。

第4章では、酢酸ビニルと一酸化炭素の共重合について詳細が記述した。共重合体はケトン領域に複数のシグナルがあり、位置規則性は制御されていないことが示唆された。この重合反応は、初めて酢酸ビニルを用いて配位挿入機構で進行したポリマー合成法となった。また、その後エチレンと酢酸ビニルの共重合にも成功しており、従来の触媒系で問題であった酢酸ビニル挿入後の錯体について、ホスフィン-スルホナート配位子の特異な反応性を明らかにした。

第5章では、リン上に不斉点を有するホスフィン-スルホナート配位子を用いた場合に、酢酸ビニルと CO の共重合において位置・立体選択性ともに改善できることを示した。さらに、HPLC により分取した光学活性な配位子を用いると、エナンチオ選択的に共重合が進行して光学活性ポリマーを与えた。

第6章では、本触媒系がアクリル酸メチル・エチレン・CO と酢酸ビニル・エチレン・CO の三元共重合にも有効であることを示した。

第7章では、得られた新規ポリマーの物性を評価した。エステル基が直接置換した γ -ポリケトンの特異な性質として、ガラス転移点の上昇が見られた。また、溶解性が向上しているため、従来のポリケトン樹脂では難しかったキャスト法によるフィルム成形も可能である。エチレンとの三元共重合体はそのオレフィン含有比率を変えることにより物性の調節ができる。

第8章ではこれらの総括およびこれらを踏まえこの研究におけるさらなる発展の可能性を提唱した。また、ホスフィン-スルホナート配位子を用いた様々な反応における特徴を総括し、他の触媒反応にも波及効果のある考察を加えている。

以上の成果は、新しいエステル基 γ -ポリケトンの合成法とその物性、錯体化学における知見を得た点において学術的に重要な知見である。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。