

Study on Olefin Polymerization Reaction toward Utilization of Carbon Dioxide

その他のタイトル	二酸化炭素の利用に向けたオレフィン重合反応に関する研究
学位授与年月日	2016-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00073563

審査の結果の要旨

氏名 中野 遼

学位論文研究において、「二酸化炭素の利用に向けたオレフィン重合反応に関する研究」と題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。二酸化炭素は再生可能資源としてその変換反応が模索されているものの、燃焼反応の最終生成物であるように非常に安定な物質である。従って、その変換反応には高い反応性を持ち十分な熱力学的駆動力を与える共反応剤が必要である。そこで、本博士論文研究では最も多量に生産される化学製品であるオレフィンの利用に着目し、二酸化炭素とオレフィンの共重合反応によるポリエステルの合成を検討した。

第2章では、エチレンをモデル基質とし、二酸化炭素との共重合反応における熱力学・速度論を計算科学的な指標を用いて検討した。熱力学的にはエチレンの含有率を高めることで、二酸化炭素との共重合の進行可能性が示唆された。しかしながら、速度論的には二酸化炭素の熱力学的安定性を補償する過程に障害があり、エチレンの単独重合が大きく優先して進行することを指摘した。

第3章では、第2章で提起された速度論的な困難を克服するために、ラクトン中間体を經由するジエンと二酸化炭素の共重合を検討した。共重合反応を、二酸化炭素とジエンからのラクトン中間体の生成と、ラクトンの単独重合の2段階へ分割することで、重合段階でのポリオレフィンの生成を回避できる。ラクトン中間体の重合条件を最適化することにより、29重量%が二酸化炭素からなる高耐熱性高分子が得られた。また、ラクトン中間体の単離を行うことなく1ポットで二酸化炭素とジエンを高分子へ変換できること、さらに他の1,3-ジエンを加えた三元共重合も可能であることを示した。これらの結果は汎用オレフィンと二酸化炭素を高分子量共重合体へ変換する初の手法であり、重要な知見と言える。

第4章では、エチレンやプロピレンなどのモノエンと二酸化炭素の共重合反応を開発すべく、後周期遷移金属錯体パラジウム/ホスフィン-スルホナートについて検討を行った。直接共重合における鍵段階である金属カルボキシレート結合間へのアルケン挿入反応を実験的に観測した一方で、金属アルキル結合間への二酸化炭素挿入反応は実験的に観測されず、後者を加速する触媒設計の必

要性が示唆された。

第 5 章では、パラジウム/ホスフィン-スルホナート錯体の特異的な性質である、直鎖選択的ポリエチレン生成反応について実験的・計算化学的な検討を行った。嵩高く強い電子供与性を持つリン配位子と弱い電子供与性を持つスルホナート配位子の組み合わせが β -水素脱離反応を抑制する機構について実験的な証左を与えたほか、配位子の立体障害がポリエチレン生成反応に与える影響に統一的な理解を与えた。これらの知見は後周期遷移金属を用いた新たなオレフィン重合触媒開発に向け基礎となる知見である。

第 6 章では、第 4 章・第 5 章における検討に基づき、強い電子供与性を有する N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) 配位部位を有する新規 2 座配位子 **IzQO** の開発を行った。これまで報告された NHC 配位部位を有する重合触媒はいずれも安定性に乏しいことが知られていたが、パラジウム/**IzQO** 触媒はカルベン平面を金属配位平面へ固定化する設計によって顕著な安定性の向上を示した。また、得られた直鎖ポリエチレンの分子量は既存のパラジウム触媒で得られる直鎖ポリエチレンの中では最高レベルの値であった。

第 7 章では、第 6 章で開発されたパラジウム/**IzQO** 錯体を用いて、二酸化炭素とオレフィンの共重合を検討した。しかしながら、エチレンもしくはフェニルアレンと二酸化炭素を共存させても、それぞれの単独重合体の生成のみが観測された。計算化学的検討の結果、**IzQO** 配位子はホスフィン-スルホナート配位子に比べ二酸化炭素の取り込みを促進するものの、依然としてエチレンの単独重合が優先することが示唆された。

第 8 章では、第 6 章で開発されたパラジウム/**IzQO** 錯体の応用として、オレフィンと極性モノマーの共重合反応を検討した。パラジウム/**IzQO** 錯体はエチレンと極性モノマーの共重合に活性を示したのに加え、既存の後周期遷移金属触媒では困難であった高温下での位置選択的な 1-アルケンの重合に有効であることが見出された。この特徴に基づき、プロピレンと極性モノマーの位置選択的な直接共重合が初めて達成された。これらの知見は工業的に重要なポリマーであるポリプロピレンに直接極性官能基を導入する手段として重要である。

第 9 章では、以上の検討を総括し二酸化炭素とモノエンの共重合反応、またオレフィンと極性モノマーの共重合反応に対してさらなる発展の可能性を提唱した。また、**IzQO** 配位子を用いた他の触媒反応にも考察を加えている。

以上の成果は、二酸化炭素とジエンからなる新規高分子の合成法とその物性、後周期遷移金属触媒によるポリエチレン生成反応に対する理解、新規後周期遷移金属錯体触媒の開発指針とそれによる官能基化ポリプロピレンの新規合成法、などの様々な学術的に重要な知見を与える。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。