

## 審査の結果の要旨

氏名 丁 鎮

学位請求論文「Studies on Copolymerization of Ethylene by Period 4 Transition Metal Catalysts (第4周期遷移金属触媒をもちいたエチレンの共重合に関する研究)」について審査を実施した。

第1章では、極性官能基を導入したポリエチレン合成研究、その合成のためのパラジウム触媒の開発、オレフィン重合触媒としての鉄錯体開発について、歴史的背景や研究分野の動向について具体例と共に紹介されたのち、これらを踏まえ本論文における研究課題として、第4周期遷移金属のうちコバルトおよびニッケルを中心金属としたエチレンと極性単量体との配位共重合触媒の開発の位置づけが記述されている。

第2章では、シクロペンタジエンニル配位子を有するコバルト触媒を用いたエチレンとアクリル酸メチルとの共重合に関して述べられている。1節ではこれまでエチレンの単独重合触媒として研究されてきたコバルト錯体について具体例と共に紹介し、有機コバルト(III)錯体の特徴である3価コバルト-炭素結合の低い解離エネルギーおよびその特徴をもちいた有機金属媒介ラジカル重合について紹介している。2節ではシクロペンタジエンニル配位子を有するコバルト触媒の極性官能基に対する耐性について記述し、その触媒をもちいた配位重合とラジカル重合とのつながりの新規性が述べられている。3節ではテザー型シクロペンタジエンニル配位子を有するカチオン性メチルコバルト触媒をもちいたエチレンとアクリル酸メチルの共重合に関して記述されている。重合の結果、エチレンを多めに含んだ統計共重合体が生成することが示されている。また、核磁気共鳴分析をもちいた統計共重合体の末端構造分析によって、コバルトアルキル錯体に対してアクリル酸メチルの2,1-挿入が1,2-挿入より優先的に起こることを明らかにしている。この結果はコバルト触媒をもちいたエチレンと極性単量体との共重合の初めての例となり、従来の共重合触媒が主に $d_8$ 電子系の平面四角形錯体に限られていたことに対して $d_6$ 電子系の四面体形錯体でもエチレンと極性単量体との共重合を達成できることを示すため、学術的に非常に興味深い。4節ではカチオン性メチルコバルト触媒の代わりに中性ニョウ化コバ

ルト前駆体および修飾メチルアルミノキサン助触媒を触媒システムとしてもちいたエチレンとアクリル酸メチルとの共重合が述べられている。重合の結果、ポリエチレン鎖とポリアクリル酸メチル鎖で構成されたブロック共重合体が生成することが示されている。核磁気共鳴分析によりポリアクリル酸メチル鎖がアタクチックな立体規則性を有し、共重合体の中に頭一頭構造が存在することを明らかにしている。これらの結果より、アクリル酸メチルの 2,1-挿入によって生成した  $\alpha$  カルボニルコバルト錯体の中の 3 価コバルト- $\alpha$  炭素結合が解離して  $\alpha$  カルボニル炭素ラジカル種を生成し、それよりアクリル酸メチルのラジカル重合が進行することによってブロック共重合体が作られる反応機構が提案されている。3 価コバルト-炭素結合の特徴的な反応性をもちいて配位重合とラジカル重合を併用してブロック共重合体をワンポット合成で作成するこの手法は、従来新たな高分子材料の製造への応用が期待され、当該領域にインパクトを与えるものである。

第 3 章では、メチレン部位で架橋したビスホスフィンモノキンド配位子を有するニッケル触媒をもちいたエチレンと酢酸アリルとの共重合に関して述べられている。1 節ではこれまでエチレンと極性単量体との共重合触媒として研究されてきたニッケル触媒の背景に触れた後、酢酸アリルの単量体としての特徴に関して紹介されている。2 節ではメチレン部位で架橋したビスホスフィンモノキンド配位子を有するパラジウムおよびニッケル触媒に関する先行研究が紹介され、それらの研究例に比べた本研究の新規性が記述されている。3 節ではメチレン部位で架橋したビスホスフィンモノキンド配位子を有する新規ニッケル錯体の合成および構造分析に関して述べられている。4 節ではそのニッケル錯体をエチレンと酢酸アリルとの共重合の触媒としてもちいた結果に関して記述されている。これまでニッケル触媒によるエチレンと酢酸アリルとの共重合の例は極めて少ないため、このメチレン部位で架橋したビスホスフィンモノキンド配位子を有する新規ニッケル触媒は今後のさらなる研究が期待される。

第 4 章では本論文で述べられた内容から導出された結論に関して論じ、それに示された知見を元に本研究に関する展望が述べられており、今後の研究の発展にむけた重要な指針が示されているものと認められる。

以上を総括して、本論文に示された成果は、第 4 周期遷移金属のうちコバルトまたはニッケルを中心金属とした触媒の高い可能性を示すものであり、単純な配位重合をラジカル重合などのより多様な反応へ展開できることを示している。これは学術的に興味深いのみならず、将来的に新たな高分子材料の作製に繋がる糸口になるものである。

以上のように、本論文は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。