

審査の結果の要旨

氏名 太田 祐介

学位論文研究において、「パラジウム/ホスフィン-スルホナート触媒による重合反応：官能基化ポリオレフィンの分子量および微細構造の制御に向けて」を題材として研究を行った。

第1章では、当該分野を外観し、論文の総括を述べた。はじめに、ポリオレフィンの合成の歴史、および後周期遷移金属重合触媒の発展とそれらを用いた極性モノマーとオレフィンの共重合について概略を述べた。なかでもホスフィン-スルホナート型の配位子を有するパラジウム錯体は、幅広い極性モノマーと共重合が可能であり、盛んに研究が行われてきているが、得られる共重合体の分子量が低い点が問題であった。さらに、共重合はエチレンの極性モノマーとの共重合に限られており、プロピレンや他のオレフィンと共重合には適用できなかった。本博士論文研究では、リン上の置換基に着目し、新たなホスフィン-スルホナート配位子を設計することで、これら問題点を解決することを試みた。

第2章では種々のアルキル置換基を有するホスフィン-スルホナート錯体についてエチレンの単独重合を行っている。リン上に3-ペンチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、メンチル基を有するホスフィン-スルホナート配位子を新たに合成し、エチレンの重合を行ったところ、これまでに知られていたアルキル置換基を有するホスフィン-スルホナート錯体よりも高分子量のポリマーがえられた。リン上にこれらかさ高いアルキル置換基を有する錯体では、パラジウム平面のアキシアル位が立体的に混み合っていることがX線結晶構造解析より明らかとなった。

第3章では、前章で得られた結果をもとに、リン上の置換基の立体的な効果が分子量に及ぼす効果について定量化を試みた。これまでに知られている種々のパラメータを用いて置換基の立体的な大きさの評価を試み、分子量との相関について検討を行った。その結果、Sterimol B5パラメータで表される置換基の大きさと分子量の間に強い相関関係がみられた。

以上の結果を用いて、第4章ではエチレンと極性モノマーとの共重合を行っている。種々の極性モノマーとの共重合について検討を行った結果、酢酸アリル、アクリル酸メチルとの共重合において、高分子量の共重合体を得られた。これら極性モノマーとの共重合について、他の条件についても検討を行い、これまでにホスフィン-スルホナート配位子をもちいて報告されたエチレン/極性モノマー共重合体よりも高い分子量のポリマーを得ることに成功している。

第5章では、ホスフィン-スルホナート配位子を有するパラジウム錯体を用いたプロピレンの単独重合について検討を行っている。リン上に種々の置換基を導入した錯体について検討を行い、リン上にかさ高いアルキル基であるメンチル基を有する錯体を用いることで、数平均分子量が1万を超えるポリプロピレンが得られている。得られたポリマーの解析から、高い位置選択性でプロピレンにさらにDFT計算によりプロピレン挿入における位置選択性について検討を行い、リン上がメンチル基の時、プロピレンの1,2-挿入が高い選択性で進行することがわかった。

第6章では、立体選択的な重合についてより詳細な検討を行っている。前章で得られたポリプロピレンについて解析を行ったところ、立体選択性が配位子によってではなく、前に挿入したプロピレンの立体により制御されていることがわかった。スルホン酸のオルト位に種々の置換基を導入した錯体について検討を行ったところ、置換基を導入することで立体選択性の制御が配位子による制御に変わることが明らかになった。特に、オルト位にフェニル基を有する錯体を用いることで、メソ-メソ3連子の選択性が49%から59%に向上している。得られたポリマーについて物性測定を行い、ポリマーが結晶性を有していることがわかった。

以上の結果より、第7章では、単独重合において最も高い活性を与えたスルホン酸のオルト位にTMS基を有する触媒を用い、プロピレンと種々の極性モノマーとの共重合について検討を行っている。いずれの共重合においても同程度の活性で重合は進行し、数平均分子量が5,000から10,000程度共重合体を得られた。得られたポリマーについて物性測定を行い、ポリマーが結晶性を有していることを確認している。これまでに、プロピレン/極性モノマーの共重合例は極めて限られていることから、本手法は官能基化ポリプロピレンの合成法として有用である。

第8章ではこれらの総括および、この研究のさらなる発展の可能性について提案をしている。

以上の成果は重合反応中の分子量、微細構造の制御における配位子の効果を明らかにし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。