

審査の結果の要旨

氏 名 満重 佑輔

学位論文研究において「Studies on Olefin Polymerization by Bisphosphine Monoxide-Palladium Complexes (ビスホスフィンモノオキシド-パラジウム錯体によるオレフィン重合の研究)」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。はじめに、ポリオレフィンの種類について述べた。続いて、前周期遷移金属を用いたオレフィンの重合について述べた。次に、後周期遷移金属を用いたエチレンと極性モノマーの共重合について述べた。特に、ホスフィンスルホナート型配位子をもつパラジウム錯体はエチレンと様々な極性モノマーの共重合に有効であり、その電子的に非対称な構造とホスフィン上の立体的嵩高さが共重合に有効であることを集中的に説明した。次に、ビスホスフィンモノオキシド(BPMO)配位子について詳しく述べた。特に、BPMO 配位子を用いた各種不斉反応について詳述した。また、BPMO 配位子を用いた重合反応についても詳述した。とりわけ、野崎らが報告した BPMO/palladium 触媒は、当時エチレンと様々な極性モノマーとの共重合が可能な僅か二例目の触媒系であった。また、エチレンとアクリル酸メチル(MA)の共重合は従来の共重合触媒で最もよく研究されているのに対し、BPMO/palladium 触媒ではこの共重合が進行しなかった。本博士論文研究ではこの BPMO/palladium 触媒の特徴に着目し、BPMO/palladium 触媒を用いたエチレンと MA の反応機構研究を行った。また、BPMO/palladium 触媒の配位子骨格を変化させて、極性モノマーの含有率を高めることも指向した。

第 2 章では、以前野崎らによって報告された触媒を用いると何故エチレンと MA の共重合が進行しないのかを明らかにした。まず量論反応を行ったところ、5 員環キレート構造と 4 員環キレート構造を持つパラジウム錯体が単離された。これは、それぞれ MA の 1,2-挿入と 2,1-挿入によって生成している。これら単離

した錯体を用いてエチレンの単独重合を行ったところ、5員環挿入錯体が反応を開始する能力が非常に低いことが分かった。また、共重合後の反応溶液を解析すると、反応終了後に大部分の触媒は5員環キレート構造として止まっていることが示唆された。さらに、反応終了後の溶液をGCを用いて解析することでMAが2,1-挿入後の β -H脱離によるオリゴマー生成は問題でないことが示唆された。以上より、MAが1,2-挿入した際に生じる5員環キレート錯体が非常に安定なため、そこからの重合反応が開始せず、エチレンとMAの共重合が止まっていることが示唆された。

第3章ではエチレンとMAの共重合に対して高い活性を示す新規BPMO/palladium錯体を開発した。具体的には、ホスフィン上の置換基として、オルト位が置換されたアリール基をもつ触媒を合成した。無置換のフェニル基ではエチレンの単独重合の活性は低く、エチレンとMAの共重合も進行しなかった。一方、2-メトキシフェニル基、2-トリフルオロメチル基をホスフィン上にもつ触媒はエチレン単独重合の活性は高く、エチレンとMAの共重合も効率的に進行した。反応機構の研究を行ったところ、ホスフィン部位にアリール基をもつBPMO/palladium触媒ではMAの1,2-挿入が進行せず、安定な5員環キレート構造が生成しないことが示唆された。以上より、ホスフィン部位にアリール基をもつBPMO/palladium触媒では選択的なMAの2,1-挿入によってエチレンとMAの共重合が進行していることが示唆された。また、ホスフィンオキシド上の置換基の嵩高さを変更し、ホスフィンオキシド部位の立体が重合に与える影響も調べた。その結果、ホスフィンオキシド上の置換基が小さい時に特にエチレンとMAの共重合が非常に高い活性で進行することが分かった。

第4章では上記の総括を行った。

以上の成果はBPMO/palladium触媒によるエチレンとMAの共重合の反応機構を明らかにし、また共重合触媒の配位子の置換基を制御することで極性モノマーの選択性を制御して反応速度を向上できることを示したという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。以上。