

審査の結果の要旨

氏名 川上 貴史

博士課程における研究内容に関しまとめた学位請求論文「**Studies on Transformation of Olefins Mediated by Earth-Abundant Elements** (地球に豊富に存在する元素が介在するオレフィン類の変換に関する研究)」について審査を実施した。

第1章ではオレフィン類の工業的観点における重要性および地球に豊富に存在する元素を触媒種として利用することの重要性と、それらの入手および利用についての現状が概説され、本論文における研究課題の概略が述べられていた。オレフィン類の重要性および入手に関しては、工業原料として特に重要視されている化合物群について言及した上で、それらの主要な用途および入手方法が述べられており、中でも入手法に関しては最近の動向と将来展望を含め簡潔にまとめられている。地球に豊富に存在する元素の利用に関する節では、以降の章で主に利用されている元素を中心に、歴史的背景や研究分野の動向、意義といった点について具体例と共に記述されている。章末では本論文における研究課題について上記内容を踏まえて示されており、序論として適切にまとまっているものと認められる。

第2章では鉄触媒を用いたプロピレンの重合反応に関する研究について述べられていた。1節ではポリオレフィン一般に関する背景に触れた後、それらの官能基化についての背景および研究動向が記され、本研究の意義が説明されている。また、鉄触媒の重合反応への適用について、先行研究および本研究の位置づけが適切な引用と共に記述されており、2章の導入として適切な記述がなされているものと認められる。2節以降には検討内容が述べられていた。合成した新規錯体に関する構造解析結果について既知の例との比較を交えて論じられ、続いてそれらの重合反応への応用について記されていた。プロピレンの単独重合検討においては、これまでその影響が精査されたことのなかった長鎖置換基の効果について、得られた重合体の詳細な解析をもとに検証がなされており、触媒設計における重要な知見が示されているといえる。続く共重合検討においては、先例のないプロピレンと含官能基アリルモノマーの共重合が報告されてい

る。初の例となるジイミノピリジン/鉄触媒によるプロピレンとアリルベンゼンおよびアリルシラン類の共重合に関してのみならず、目的の共重合が進行しなかったモノマーに関してもその推定される原因について検討・言及がなされており、将来的な研究の展開を考える上でも重要な結果が示されているものといえる。

第 3 章ではアルキルボランと一酸化炭素の反応に関する研究について述べられていた。1 節では工業化されている一酸化炭素の合成反応への利用に関する背景に触れた後、有機ホウ素反応剤と一酸化炭素の反応についての背景および研究動向が記されている。本研究において発見された新たな反応の位置づけを理解する上で適切な記述がなされているものと認められ、3 章の導入として不足はない。2 節以降には検討内容が述べられていた。アルキルボランと一酸化炭素の反応におけるヒドリド反応剤の効果、添加剤としてのシラン類の効果について順に示された後、想定される反応機構について言及・検討がなされている。ヒドリド剤の検討においては、既報の類似反応では見られなかった反応性が観測され、旧来の知見を更新する重要な結果が示されているといえる。続く添加剤検討においては、室温で進行する一酸化炭素による炭素鎖伸長反応の発見が報告されている。収率こそ低い値にとどまっているものの、一酸化炭素の取り込みによるメチレン鎖伸長反応は一般的に金属触媒存在下、高温条件で進行する反応である点を鑑みると、本反応は非常に重要な発見とあって差し支えない。推定反応機構についての検討では、先例のない素過程を複数含む機構が提唱されている。素過程として含まれる脱酸素反応自体も興味深いものであり、学術的に重要な結果が示されているといえる。

第 4 章では本論文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オレフィン類の利用、地球に豊富に存在する元素の利用の両観点で重要な知見であると言え、学術的に興味深いのみならず、将来的なオレフィン類の用途・利用拡大へ繋がる糸口となるものである。その記述手法に関しても、適切な引用を交え位置づけとともに論理的に記されており、学位論文として不足のないものと認められる。

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。