

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二層型環状複核金属錯体によるオレフィンの重合および共重合
Title(English)	
著者(和文)	高野重永
Author(English)	shigenaga takano
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9525号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹内 大介,小坂田 耕太郎,山元 公寿,吉沢 道人,石谷 暖郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9525号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	高野 重永	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	竹内 大介	准教授	石谷 暖郎	講師
	審査員	小坂田 耕太郎	教授		
		山元 公寿	教授		
吉沢 道人		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「二層型環状複核金属錯体によるオレフィンの重合および共重合」と題し、二つの金属中心が比較的近接した位置に固定化された二層型環状複核錯体の合成と、そのオレフィン重合触媒能を述べたもので、和文で書かれ6章よりなっている。

第1章「序論」では、ポリオレフィンの構造と性質、オレフィン重合に活性を示す遷移金属錯体触媒および複核金属錯体触媒についてまとめるとともに、本研究の目的を述べている。

第2章「環状ジイミン複核錯体触媒によるエチレンおよび α -オレフィンの重合」では二つのジイミン骨格を有する環状の複核パラジウムおよびニッケル錯体の合成と、それらを用いたエチレンや種々の α -オレフィンの重合について述べている。複核錯体を用いた場合は、一般的なジイミン単核錯体と比較して得られるポリマー分子量は高く、 α -オレフィンの重合においては高い $\omega,1$ -挿入選択性 (>80%)のため、粉末状のポリマーが生成することを明らかにしている。また、単核錯体については重合温度 100 °C、反応時間 7 時間で完全に失活するのに対し、環状ジイミンパラジウム複核錯体は反応時間 24 時間でもエチレン重合触媒活性を示すことを明らかにしている。

第3章「環状ジイミンパラジウム複核錯体触媒によるエチレンと極性モノマーとの共重合」ではジイミンパラジウム複核錯体によるエチレンと様々な極性モノマーとの共重合について述べている。単核錯体を用いてエチレンとアクリレートとの共重合反応を行った場合には、アクリレートはおもに分岐末端に挿入され、オイル状の多分岐共重合体が生成するが、複核錯体を用いた場合は、分岐数がより少なくアクリレートの導入率のより高い共重合体が得られたことを明らかにしている。さらに、アクリレートはおもにポリマー主鎖中に導入されていることも明らかにしている。これについて、複核錯体のパラジウム-炭素結合間へ挿入したアクリレートのカルボニル酸素がもう一方のパラジウムと相互作用し、橋掛け構造を有する中間体が形成されることが鍵になっていると述べている。さらに、エチレンと *tert*-ブチルアクリレートとの共重合体のエステル加水分解に成功しており、得られた共重合体が透明で良好なエラストマー性を示すフィルムを形成することを明らかにしている。

第4章「環状ビスイミノピリジン複核錯体触媒によるオレフィンの重合」ではキサンテンおよびエチレンで架橋したビスイミノピリジン複核錯体によるエチレンのオリゴマー化および重合について述べている。キサンテン骨格で架橋した複核鉄錯体と MMAO を組み合わせた触媒系によるエチレンの反応では、エチル分岐を選択的に含むオリゴエチレンが得られることを明らかにしている。また、エチレン架橋した複核鉄およびコバルト錯体が分子量 100 万を超える超高分子量ポリエチレンを与えることや、高い熱安定性を示すことを明らかにしている。

第5章「環状ビスイミノピリジン複核錯体触媒による 1,3-ブタジエンの重合およびエチレンとの共重合」では複核鉄、コバルトおよびニッケル錯体による 1,3-ブタジエン重合について述べている。単核鉄錯体と Bu_3Al を組み合わせた触媒系を用いて 1,3-ブタジエン重合を行うと、*trans*-1,4 選択的なポリマーが得られるのに対し、複核鉄錯体を用いると 1,2-ユニットの割合が高いポリマーが得られることを明らかにしている。

第6章「総括」では全ての研究成果を総括している。

これを要するに、本論文は新規二層型複核錯体がエチレンや α -オレフィン、ブタジエンの単独重合、エチレンと極性モノマーとの共重合に対して単核錯体と異なるユニークな触媒挙動を示すことを明らかにしたものであり、工学上貢献するところが大きい。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。