

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ジヒドロキシピリジン配位子を有する後周期遷移金属錯体による1,3-ブタジエンの選択的重合および共重合
Title(English)	
著者(和文)	山川進二
Author(English)	Shinji Yamakawa
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11183号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小坂田 耕太郎,富田 育義,宍戸 厚,稲木 信介,小泉 武昭,竹内 大介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11183号, Conferred date:2019/3/26, 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

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	山川 進二	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	小坂田 耕太郎	教授	稲木 信介	准教授
	審査員	富田 育義	教授	竹内 大介	弘前大教授
		宍戸 厚	教授		
小泉 武昭		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「ジヒドロキシピリジン配位子を有する後周期遷移金属錯体による 1,3-ブタジエンの選択的重合および共重合」と題し、和文で書かれ、5章より構成されている。

第1章「緒言」では、汎用高分子材料として有用なポリブタジエンの従来研究、開発をはじめとする、本論文の背景となる事柄について簡潔に説明している。特に、本研究に深く関わる、錯体触媒を用いる配位重合の機構や反応選択性と生成高分子の物理的性質との関連を明らかにし、1,3-ブタジエンの選択的重合および共重合反応における今後の課題と本研究の目的を述べている。

第2章「1,3-ブタジエンとノルボルネン類との共重合反応」では、2,2'-ビピリジン(bpy)と 6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジン(dhbp)を配位子とするニッケル錯体、すなわち NiBr₂(bpy) および NiBr₂(dhbp)を触媒として用い、1,3-ブタジエンとノルボルネン類との共重合反応を検討している。NiBr₂(bpy)錯体触媒による共重合では、単量体比に近い組成の共重合体が生成し、ブタジエンの組成比向上につれて共重合体中の *cis*-1,4-ブタジエン構造の割合が増加したと述べている。組成変化によるガラス転移温度変化によって、ランダム共重合がおきていることを明らかにしている。一方、NiBr₂(dhbp)錯体を触媒とすることによって、1,3-ブタジエンとノルボルネンとの共重合に加えて、1,3-ブタジエンと 5-ノルボルネン-2-メタノール(NBMO)との共重合も可能になり、後者においては、極性基を有するノルボルネン単位を最高 1.9 mol%含有する共重合体を得ている。

第3章「ジヒドロキシピリジン配位子を有する後周期遷移金属錯体触媒を用いたブタジエン重合」では、配位子中のヒドロキシ基の効果を解明するために、dhbp 配位子を有する各種後周期遷移金属錯体を触媒に用い、1,3-ブタジエンの重合を詳細に検討し、結果を比較している。コバルト、鉄を中心金属とする錯体を容易に合成でき、単離できることを示している。dhbp 配位子を有するコバルト錯体触媒を用いると、類似構造のビピリジンコバルト錯体触媒よりも、円滑に重合が進行し、より高収率でポリブタジエンを生成することを述べている。dhbp を配位子とするニッケル錯体も、1,3-ブタジエンの単独重合の触媒として機能することを明らかにしており、相当する bpy 配位子をもつニッケル錯体触媒よりも高い活性を示すことを述べている。

第4章「5-ノルボルネン-2-メチルアミンを添加したニッケル触媒系による *iso*-1,2-ポリブタジエンの選択的重合」では、NiBr₂(dhbp)触媒を用いた 1,3-ブタジエンの重合系に、触媒の 25 倍モル量の 5-ノルボルネン-2-メチルアミン(NBMA)を添加する反応で、従来報告例の少ない 1,2-構造を選択的に含むポリブタジエンが得られることを述べている。NBMA 及び助触媒であるメチルアルモキサン(MAO)の添加量を調節することによって、1,2-構造のみから形成されるポリブタジエンが得られること、その立体配置はイソタクチックに高度制御されており、メゾ三連子を極めて高い割合で含む高分子が生成することを、生成物の NMR 測定より明らかにしている。この触媒の特異な化学及び立体選択性の要因として、(1) 配位子の水酸基が助触媒の有機アルミニウムと結合し、これがかさ高い置換基として機能して配位子による反応の立体選択性を制御していること、(2) ルイス酸性を有する有機アルミニウム部分が触媒の活性中心に結合した成長高分子の炭素炭素二重結合に配位することによって、単量体の反応性を向上させることの 2 点が重要であることを解明している。

第5章「総括」では、本研究で得られた成果をまとめ、その学術的な意義について論じている。dhbp 配位子を有する鉄、コバルト、ニッケルの錯体触媒が、1,3-ブタジエンの立体選択的な重合および、ノルボルネン類との共重合に有効であることを明らかとしている。単独重合系で NBMA 添加によって 1,2-構造単位が選択性良く生成し、従来報告例が少ない *iso*-1,2-ポリブタジエンが合成可能であること、この反応性、選択性の向上は、助触媒と触媒配位子との強い相互作用の結果であることを明確に示している。

これを要するに、本論文は新しい配位子と安価な第三周期の遷移金属塩とから合成される重合触媒を開発して、新しい構造のポリブタジエン、および組成が変化した一連の共重合体を合成し、その機構と反応性の関連及び配位子水酸基の反応に与える影響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。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。