

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )	氏名	王 福周
学位授与の要件	学位規則第4条第1・2項該当		
論 文 題 目			
Chain-walking polymerization of terminal and internal alkenes catalyzed by group 10 $\alpha$ -diimine complexes (第10族 $\alpha$ ジイミン金属錯体触媒による末端および内部アルケンのChain-walking重合)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	塩野 毅	印
審査委員	教 授	佐野 庸治	印
審査委員	教 授	大下 浄治	印
審査委員	准教授	中山 祐正	印
〔論文審査の要旨〕			
本論文は英文で書かれ、序論と総括を含む全9章から構成されている。			
第1章では、第10族オレフィン重合触媒の現状を概観するとともに、その特徴であるChain-walking重合の重要性を指摘し、本論文の目的と意義について述べている。			
第2章では、 <i>N</i> -フェニル基上の2,4,6-位にフェニル基またはメチル基を有する一連の $\alpha$ -ジイミン Ni 錯体を合成し、ジエチルアルミニウムクロリド(DEAC)ならびに修飾メチルアルミノキサン(MMAO)を助触媒としてエチレン重合を検討した結果について述べている。重合活性、分子量ならびに分岐数はフェニル基の導入数に応じて増加し、 <i>N</i> -(2,4,6-Ph <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )基を有する錯体が最も高活性で高分子量の高分岐ポリエチレンを与えことを明らかにしている。また、 <i>N</i> -(2,6-Me <sub>2</sub> -4-PhC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )基を有する錯体(I)が1-ヘキサデセンなどの長鎖1-アルケンのリビング重合に有効であることを述べている。			
第3章では、 <i>N</i> -(2,6-Ph <sub>2</sub> -4-XC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )基 (X = H, Me, <i>n</i> -Bu, F, Cl) を有する $\alpha$ -ジイミン Ni 錯体を合成し、DEAC を助触媒としてエチレン重合を行った結果、4位の置換基の電子吸引力が高いほど高活性を示すことを明らかにしている。			
第4章では、第2章および第3章で合成した Ni 錯体を MMAO で活性化しオクテンの重合を行った結果について述べている。2-オクテンの重合では錯体 I が最も高活性を示すこと、モノマーの重合性はオクテンの二重結合の位置に依存し、1- > 4- > 2- >> 3- の順に低下すること、側鎖の構造はモノマーの種類ならびに重合温度に依存すること、0 °Cでは2-オクテンおよび4-オクテンの重合がリビング的に進行することを明らかにしている。			
第5章では、 <i>N</i> -(2-R <sup>1</sup> -4-Me-6-R <sup>2</sup> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )基 (R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = CH(Me)Ph, CH(Me)Ph; CH(Me)Ph, Me; CH(Me)Ph, H; Me, Me) を有する $\alpha$ -ジイミン Ni 錯体を合成し、MMAO を助触媒として4-オクテンの重合を行った結果について述べている。重合活性は2,6-位の置換基が嵩高くな			

るとともに低下するが、生成ポリマーの分子量と側鎖プロピル基の割合は増加し、2,6-位に *sec*-フェネチル基を有する錯体は、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ において4-オクテンの1,5-位が選択的に結合したプロピル側鎖のみを有するポリマー、ポリ(1-プロピルペンタン-1,5-ジイル)、を与えることを明らかにしている。

第6章では、側鎖に分岐を有する4-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンをI-MMAO触媒により重合した結果について述べている。前者は後者より高収率で高分子量ポリマーを与えるが、いずれのモノマーもリビング的に重合が進行し、多分岐構造を有するポリマーが生成することを確認している。

第7章では、ビニル、プロペニルおよびブテニルシクロヘキサンをMMAOで活性化した $\alpha$ -ジイミンNiおよびPd錯体を用いて重合した結果について述べている。いずれのモノマーもこれらの触媒により1,4-シクロヘキサン単位がメチレン鎖で繋がった主鎖構造を有するポリマーを与えるが、1,4-シクロヘキサン単位は、Pd触媒では従来の報告と同様 *trans* であるのに対し、Ni触媒では配位子や重合温度により *trans* から *cis* まで幅広く制御できることを明らかにしている。

第8章では、I-MMAO触媒を用いてプロピレンと長鎖1-アルケンとのブロック共重合体を合成した結果について述べている。

第9章では各章で得られた結果をとりまとめ、本論文を総括している。

これを要するに、本論文は、新規ポリオレフィン開発のための鍵技術として期待される第10族錯体触媒について、新規10族 $\alpha$ -ジイミン錯体を合成し様々なモノマーに対する重合能を詳細に調べることにより、従来モノマーとして顧みられなかった直鎖内部アルケンや分岐1-アルケンを高活性でリビング的に重合させる系を見いだすとともに、その分岐構造を制御する手法を提示しており、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(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。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。