

## 【学位論文審査の要旨】

### 1 研究の目的

石油代替の再生可能な原料からのリサイクル可能なポリマーの開発は、高分子化学やグリーンサステイナブル化学、およびサーキュラーエコノミーの観点から重要な課題と認識されている。植物油（トリグリセリド等）やテルペンは炭素に富むバイオマスとして有望で、再生可能資源からの脂肪族ポリエステルの開発事例が知られている。天然ゴムとテルペンのモノマー単位であるイソプレンは、特に熱帯広葉樹に多く存在し、リモネンやピネン、カンフェン、ミルセン、ファルネセンなどは、天然に豊富に存在する有望な再生可能原料である。しかし、エチレンとテルペンの共重合体の合成に関する報告は極めて限定される。本博士論文では、遷移金属触媒による配位重合手法を用いて、特に報告例が希少なエチレンと共役ジエンモノマーであるイソプレン (IP) や  $\beta$ -ファルネセン (Fa) との共重合体の合成に取り組み、得られるポリマーの熱物性やフィルム特性への側鎖 (IP の繰り返し単位) の効果を明らかにした。

### 2 研究の方法と結果

1 記載の目的を達成するために、当研究室で既に開発したフェノキシドやケチミド配位子を有する非架橋型のハーフチタノセン触媒、 $\text{Cp}'\text{TiCl}_2(\text{Y})$  [ $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5$  ( $\text{Cp}^*$ ),  $\text{Y} = \text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**1**),  $\text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-}4\text{-Et}_3\text{Si-C}_6\text{H}_2$  (**2**);  $\text{Cp}' = 1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H}_2$ ,  $\text{Y} = \text{O}-2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**3**);  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{Cp}$ ),  $\text{Y} = \text{N}=\text{C}'\text{Bu}_2$  (**4**)], に注目した。比較として、エチレン共重合に広く使用される架橋型のハーフチタノセン触媒、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}'\text{Bu})\text{TiCl}_2$  (**5**)、一般的なメタロセン触媒  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (**6**)、も用いた。

トルエンを溶媒としたメチルアルミノキサン (MAO) 助触媒の存在下でのエチレンと IP との  $50^\circ\text{C}$  での反応の結果、フェノキシド配位触媒 (**1-3**) で得られたポリマーは、GPC (ゲルろ過クロマトグラフ) や示唆走査熱量計 (DSC) より、単峰性の分子量分布を有する比較的高分子量かつ均一組成の共重合体で、その IP 含量はエチレン圧力や初期 IP 濃度の影響を受けた。また、その触媒活性は MAO 助触媒量や重合温度の影響を受け、特に  $50^\circ\text{C}$  で高い触媒活性を示した。この共重合では、エチレン圧力を高めると触媒活性は向上し、得られるポリマーの分子量も増加した。また、初期 IP 濃度を高めると触媒活性や得られるポリマーの分子量が低下した。触媒 **1** と **2** で触媒性能に大きな違いは見られないものの、Cp 配位子上の置換基の異なる触媒 **3** では、得られるポリマー中の IP 含量は増加するものの、やや低分子量体を与えた。一方、同一条件下でのケチミド配位触媒 **4** や架橋型触媒 **5** で得られるポリマーの IP 含量は低く、メタロセン触媒 **5** では IP は取り込まれなかった。

この種の共重合で得られるポリマーは、既報の共重合で得られる共重合体よりも高いガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高く、その値は IP 含量の増加によりほぼ直線的に増加する傾向がみられた。この事実は、NMR スペクトルによるマイクロ構造解析より、得られるポリマーがシクロペンタンやシクロヘキサン環構造を有することに起因することを明らかにした。特に

環構造の割合は触媒 **1** や **2** で高く、**3** ではやや低下する傾向がみられた。このマイクロ構造は、IP 挿入後にエチレンが挿入次いで環化することにより生成する。このマイクロ構造の特徴故に、触媒 **1** や **2** で得られるポリマーフィルムは優れた引張特性および弾性特性を示した。特に、初期段階では IP 含量の増加に伴い引張強度の低下とともに破断伸びが増加し、さらに IP 含量が増加すると、破断伸びは変化せずに引張強度が増加した。これはポリマーのマイクロ構造が深く関与することを明らかにした。

触媒 **1** や **2** によるエチレンと Fa との共重合でも、IP との共重合と同様、単峰性の分子量分布を有する高分子量ポリマーを与え、その組成は DSC より（単一の融点やガラス転移温度を有することから）均一であった。得られるポリマーの Fa 含量はエチレン圧力や初期 Fa 濃度の影響を受け、初期 Fa 濃度を高めると触媒活性や得られるポリマーの分子量が低下した。触媒活性は MAO 助触媒量や重合温度の影響を受け、特に 50 °C で高い触媒活性を示し、エチレン圧力を高めると触媒活性は向上し、得られるポリマーの分子量も増加した。NMR スペクトルによるマイクロ構造解析より、得られるポリマーはシクロペンタン構造を有し、IP との共重合と同様、Fa の挿入とつづくエチレンの挿入後に環化することで、従来困難であった共役ジエンとの共重合が進行することを明らかにした。このマイクロ構造故に、得られるポリマーは高い  $T_g$  値を有し、その値は共重合体中の Fa 含量（環構造の割合）に依存した。IP との共重合体と同様、このマイクロ構造の特徴故に、触媒 **1** や **2** で得られるポリマーフィルムは優れた引張特性および弾性特性を示した。特に低含量領域では、Fa 共重合体がミルセンや IP との共重合体よりも優れた引張特性を示した。

### 3 審査の結果

Guo Lijuan（郭麗娟）氏は、特に石油代替の再生可能資源として、天然に豊富に存在するイソプレンを単位とする共役ジエンに注目し、報告例の希少なエチレンとイソプレンやファルネセンとの共重合体の合成に成功した。この研究を通じて、得られるポリマーが高いガラス転移温度を有し、そのポリマーフィルムが優れた引張特性と弾性特性を示すことを明らかにした。さらに NMR スペクトルによる構造解析により、この物性発現がポリマーのマイクロ構造（環構造の存在）に起因することを明らかにし、共役ジエンの挿入とエチレンとの挿入後に環化することで、従来触媒では極めて困難な反応が進行することを明らかにした。この成果は学術的・実用的に興味深く、高分子化学のみならず材料科学分野での今後の展開が大いに期待される。既に主要な成果が学術論文として受理され、国内開催の複数の討論会での発表実績もある。

以上の理由により、本研究は博士（理学）の学位に十分値するものと判定した。

### 4 最終試験の結果

本学の学位規定に従い、最終試験を行った。公開の席上で論文内容の発表を行い、化学専攻委員による質疑応答をもって論文および関連分野の最終試験とし、合格と判定した。