

審査の結果の要旨

氏名 畑澤 匡 広

学位論文研究において、「金属-サレン型触媒の酸化状態に注目した、エポキシドの共重合反応に関する研究」を題材として研究を行った。

第1章では、当該分野を外観し、論文の総括を述べた。はじめに、エポキシドの合成、反応性についての背景知識とエポキシドを用いたポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステル合成の歴史とポリマーの物性についての背景知識をまとめた。当該分野においては **Co(III)-Salen** 型の錯体が盛んに重合触媒として用いられているが、その触媒活性がどのような効果によって左右されるかについてはこれまでに限られた研究例しかなく、系統的な研究例は無かった。そこで本博士論文研究ではこれまでに活性向上が報告されているサレン配位子上の置換基からの電子供与性や、コバルト上の軸配位に注目し、それらのエポキシドを用いた共重合反応活性に与える影響について考察を行うことを試みた。

第2章では、プロピレンオキシドと二酸化炭素の共重合反応を用いて、異なる電子供与基を持つ **Co(III)-Salcy** 錯体の重合活性について違いを観察し、その違いについて考察を行った。電子供与基を付与した **Co(III)-Salcy** 型錯体は通常酸素による2価錯体の酸化という手法では合成が困難なため、これまでにこの重合系には用いられたことの無い、系中で2価錯体を温和な酸化剤を用いて酸化し、直接重合に用いるという系中酸化手法を採用し、*t*-Bu基、メトキシ基、ジメチルアミノ基を付与した錯体によって重合を行った。その結果、メトキシ基、*t*-Bu基を付与した錯体では *t*-Bu基を付与した錯体よりも高い活性が得られるが、ジメチルアミノ基を付与した錯体では全く重合活性が見られないということを見出した。この結果に基づき、適度な電子供与によって反応機構における各ステップの活性化エネルギーを下げるのが重要なのではないかという考察を行った。また、ジメチルアミノ基を付与した錯体が活性を示さない原因についても考察し、酸化後のジメチルアミノ基を付与した錯体が金属-配位子間の電子移動により、ラジカルカチオン錯体になっている事を確認した。このような錯体

の電子状態のエポキシドと二酸化炭素の共重合反応の活性に与える影響を詳細に調べ、報告したのは本博士論文研究が初である。

第3章では、シクロヘキセンオキシドとフタル酸無水物の共重合反応を用いて、Co-Salphen型錯体の軸配位子が触媒の重合活性に与える影響を考察した。その結果、軸配位子として4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を2つ有するCo-Salphen型錯体(Co-Salphen-DMAP₂錯体)がClを軸配位子として有する錯体よりも高い触媒活性を有することを見出した。さらに、剛直なπ共役構造によって繋がれたDMAPの配位した二核Co-Salphen型錯体が更に高い触媒活性を有していることも発見した。MALDI-TOF-MSを用いた観察により、DMAPがいずれの重合においても開始剤として働いている事が確認された。これらの結果より、Co-Salphen-DMAP₂錯体の高い重合活性は、重合の伸長反応の際の軸配位子の違いに依るのではないかと推測した。重合の伸長反応の際の軸配位子がCo-Salphen-DMAP₂ではアルコキシド、カルボキシレートとなり、Co-Salphen-Clの際にはClが軸配位子として存在していると考えられる。この際、アルコキシドやカルボキシレートはClよりも電子供与性が高いため、第2章で議論したモノマーの開環反応の際の活性化エネルギーの低下が起きているのではないかと考えられる。この仮説が正しければ軸配位子からの高い電子供与性によりエポキシドと二酸化炭素の共重合反応も同様に加速されると考え、Co-Salphen-DMAP₂錯体とCo-Salphen-Cl錯体を用いてシクロヘキセンオキシドと二酸化炭素の共重合反応を行った。その結果、仮説通り、Co-Salphen-DMAP₂錯体はCo-Salphen-Cl錯体よりも高い活性を示した。また、この重合反応に対しても二核のCo-Salphen-DMAP₂型錯体は単核錯体よりも高い活性を示し、予期していない二核錯体による活性向上効果が見られた。この錯体の活性向上のメカニズムはこれまでに提唱された二核錯体のメカニズムでは説明できず、非常に興味深い発見である。

第4章ではこれらの総括および、この研究のさらなる発展の可能性について提案をしている。第2章、第3章の結果から、本博士論文研究においてはCo-Salen型錯体の電子状態と重合活性の間には強い相関が見られた。これを用いた提案としては特に多核錯体を用いた重合について言及した。鍋島教授の作成した錯体を基にしたコバルトとランタノイド金属を含む多核錯体による触媒の高活性化、段階的酸化によるこれまでに無い多核錯体の電子状態と重合活性の相関を見るという提案を行った。

以上の成果はエポキシドを用いた共重合反応の活性に影響を与える配位子、錯体設計指針を明確に予測したという点において学術的に重要な知見である。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。