

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第	号
------	-------	---

氏 名 三澤 奈々

論 文 題 目

Theoretical Study of the Effect of Counteranions on Olefin  
Polymerization Reaction by (Pyridylamido)Hf Catalyst

( (Pyridylamido)Hf 触媒によるオレフィン重合反応における対  
アニオンの影響に関する理論的研究)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学教授 長岡 正隆

委 員 名古屋大学教授 古賀 伸明

委 員 名古屋大学准教授 張 賀東

三澤奈々君が提出した博士学位論文『Theoretical Study of the Effect of Counteranions on Olefin Polymerization Reaction by (Pyridylamido)Hf Catalyst ( (Pyridylamido)Hf 触媒によるオレフィン重合反応における対アニオンの影響に関する理論的研究) 』では、助触媒由来の対アニオン(Counter Anion, CA)が重合反応に及ぼす影響について着目し、その微視的機構を計算化学的手法で解明することを目的としている。そのために、量子力学 (Quantum Mechanics: QM) 法や分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法に加え、複合化学反応系を取り扱うことができる Red Moon (RM) 法など、計算化学的手法を総合的に用いた研究を展開した。

本学位論文は、こうした目的の下で、触媒重合反応を構成する各段階の詳細な分子機構から全重合反応過程までを取り扱った一連の研究成果を、四章構成としてまとめている。

第一章序論では、ポリオレフィンの材料としての利点とその広範な応用例を挙げ、今日、生産効率や特性改良が不可欠であることを述べた上で、計算化学的手法を用いて (pyridylamido)Hf 触媒によるオレフィン挿入過程、およびその重合反応における CA の“動的”および“電子的”な影響とその微視的な役割の重要性を述べると共に、それらに関する新たな知見を得ることが、本学位論文の主題であることを述べている

第二章では、(pyridylamido)Hf 錯体の初期構造における 1-オクテン挿入反応を対象とし、汎用的に用いられている 2 種類のホウ素系助触媒由来の CA、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$  及び  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  を対象に研究を行っている。とくに、後者の CA を用いた場合には、触媒活性が高いという実験的事実に着目し、QM 法および MD 法を用いて、それぞれ拡散過程および活性化過程における各 CA の影響に関する解析を行った。その結果、前者の CA に比べて、反応速度定数が、約 1.6 倍程度大きいという実験の傾向を説明することに成功した。特にこの大小関係を決定している要因が拡散過程における単量体配位頻度であることが判明し、CA の動的影響が反応速度に大きく寄与していることが明らかにされている。

第三章では、第二章の結果を展開して、同じ重合反応に対して、RM 法を用いた全原子シミュレーションを実行している。その結果、CA が  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  の場合には、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$  の場合に比べて重合反応が早く進行することが示され、実験の傾向を再現した。さらに、このシミュレーション結果をもとに、高分子の分子量分布に大きく寄与する停止反応に関して詳細な解析を行い、挿入反応に比べると、停止反応の方が CA の動的影響を受けやすいことを明らかにした。この結果は、生成される高分子の分子量分布が、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$  の系よりも  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  の系において大きいという実験的事実が CA の動的影響に起因していることが示唆された。

最後に第四章結論では、全体をまとめると共に、今後の課題と将来展望を述べている。

以上のように、本学位論文では、近年注目を浴びている (pyridylamido)Hf 触媒によるオレフィン重合における CA の影響を、電子的及び動的な側面から計算化学的に明らかにした。とくに第二章では拡散過程における触媒によるモノマー捕捉段階が CA の動的な影響を大きく受けることを示し、それが二種類のアニオン間での触媒活性の差の原因であることを明らかにした。また第三章では第二章の結果に基づき、RM 法による重合反応シミュレーションにおいて、二種の CA、 $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$  及び  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  間での異なる重合速度の再現に成功し、さらに成長反応のみならず停止反応にも CA が影響を与えるという新たな知見を得た。したがって、本学位論文の成果は、学術的にも応用的にも意義があり、触媒重合反応に対する理解とその進展に寄与するところが大きい。よって、審査委員会は、本学位論文の提出者である三澤奈々君が、博士 (情報学) の学位を受けるのに十分に適格であるものと判定した。