

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 乙 第	号
------	-------	---

氏 名 福 島 里 佳

論 文 題 目

Theoretical Study on Mechanism of Ethylene and  
Butadiene Polymerization Catalyzed by Cationic  
Gadolinium Metallocene

(Gd メタロセンカチオン触媒によるエチレンおよび  
ブタジエン重合機構の理論的研究)

論文審査担当者

主 査 名 古 屋 大 学 教 授 古 賀 伸 明

委 員 名 古 屋 大 学 教 授 長 岡 正 隆

委 員 名 古 屋 大 学 教 授 吉 田 紀 生

福島里佳氏が提出した博士学位論文『Theoretical Study on Mechanism of Ethylene and Butadiene Polymerization Catalyzed by Cationic Gadolinium Metallocene (Gd メタロセンカチオン触媒によるエチレンおよびブタジエン重合機構の理論的研究)』では、次世代合成ゴムの創製を目指し、高活性・高選択の特徴を有する Gd メタロセンカチオン触媒に注目した配位重合触媒設計に向けて、エチレンとブタジエンの重合機構を計算化学で理論的に解明することを目的としている。

本学位論文は、こうした目的で展開された、Gd メタロセンカチオン触媒を用いたエチレン重合機構とブタジエン重合機構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、次世代合成ゴム創出のベースとなる触媒としての本触媒系の有用性を論じた上で、計算化学が重合反応研究においても実用的なアプローチになりつつある現状を踏まえ、計算化学を用いて重合機構に基づいた触媒設計指針の構築を目指すことを述べている。そのためには、重合機構の理解が最も重要であるが、本触媒系は従来の重合機構では説明できない重合挙動を示すため、その重合機構を理論的に解明し、Gd メタロセンカチオン触媒の役割について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。

第二章は、本触媒系の重合機構解明に主眼を置き、最もシンプルなモノマーであるエチレンの重合反応を対象としている。密度汎関数法を用いた量子化学計算によって活性種を同定し、その活性種および活性種の構造変化において従来の配位重合機構に必須な Gd-アルキル結合が存在しないことを計算化学的に確認し、従来とは異なる重合機構で重合が進行している可能性を示した。次に、この活性種へのエチレン配位・挿入反応を解析し、 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ が配位したエチレンモノマーが四中心遷移状態を経由して  $\text{Al}(\text{Bu})_3$  の Al-C 結合に挿入するという、従来とは異なる新規な重合機構を見出した。この重合機構に基づくと、“Aufbau” reaction として知られる Al-C 結合への単純なエチレン直接挿入機構と比べて、本触媒系では温和な反応条件でエチレン重合が可能である事実を説明でき、その要因として、Gd の空の 5d 軌道とエチレンの  $\pi$ 、 $\pi^*$  および  $\sigma_{\text{CC}}$  軌道の相互作用が活性化エネルギーを低下させることを明らかにしている。

第三章では、第二章で理論計算により示したエチレン重合機構をブタジエン重合に拡張し、本触媒系を用いたブタジエン重合機構の解析を行っている。その結果、開始反応においては、エチレン重合と同様に  $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$  が配位したブタジエンモノマーが四中心遷移状態を経由して  $\text{Al}(\text{Bu})_3$  の Al-C 結合に挿入するが、その挿入生成物は容易に  $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$  から解離して異性化し、生長反応においては、 $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$  が配位したブタジエンモノマーが八員環遷移状態を経由してその異性体の Al-C 結合に挿入することを明らかにした。これは従来とは異なる新規な重合機構であり、この重合機構に基づくと、アルキルアルミニウムのアルキル基が嵩高いほど、1,4-*cis* 選択性が高いという実験結果を説明可能であることも明らかにされている。さらに  $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$  の役割を解析し、エチレン重合同様に、Gd の空の 5d 軌道とブタジエンの  $\pi$ 、 $\pi^*$  軌道の相互作用が八員環遷移状態を安定化させ、Al-C 結合への挿入反応の活性化エネルギーを減少させることを明らかにしている。

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

以上の様に、本学位論文では、次世代合成ゴムの創製を目指して、その開発のベースとなる Gd メタロセンカチオン触媒を用いたエチレンおよびブタジエンの重合機構を理論的に解明し、“Al-C 結合へのモノマー挿入を Gd メタロセンカチオン ( $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$ ) がアシストする”という従来の重合機構とは異なる新規な重合機構を提案した。さらに  $[\text{Cp}^*_2\text{Gd}]^+$  の役割と、ブタジエン重合におけるアルキルアルミニウムのアルキル鎖の影響に対する新たな知見を導き出した。本成果は、Gd メタロセンカチオン触媒を用いた重合反応に対する重合制御指針や触媒設計指針を提供することで次世代合成ゴムの開発に貢献しており、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福島里佳氏が、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。