

## (論文内容の要旨)

本論文は、ルテニウムや他の触媒を用いたポリマー合成および機能性高分子の開発について検討したものであり、序論および2編8章からなっている。

序論では置換アセチレンの重合、ルテニウム系重合触媒、並びに高分子の気体透過性や有機ラジカル電池特性を検討する意義などについて考察し、本研究の概要を述べている。

第1編は、主としてルテニウム触媒を用いた置換アセチレンおよびノルボルネンの重合と生成ポリマーの性質についての検討結果をまとめたものである。

第1章ではルテニウムカルベン錯体の一つである Grubbs-Hoveyda 触媒を用いてプロピオール酸ヘキシルや1-フェニル-2-(*p*-トリメチルシリル)フェニルアセチレンを重合している。プロピオール酸ヘキシルのバルク重合、溶液重合はともに効率よく進行し、高いシス含率を有するポリマーが生成することを明らかにしている。1-フェニル-2-(*p*-トリメチルシリル)フェニルアセチレンはバルク重合でのみポリマーを生成し、得られたポリマーの立体構造は、タンタルやタングステン触媒を用いて得られたポリマーとは異なっていることを固体  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル測定により見出している。

第2章では様々な置換基を有するジフェニルアセチレンの Grubbs-Hoveyda 触媒による重合について検討している。比較的極性の低い置換基であるシリル基やシロキシ基だけでなく、アミド基やウレタン基などの高い極性基を有するモノマーの重合にも Grubbs-Hoveyda 触媒が有効であることを明らかにしている。生成ポリマーの気体透過性がタンタル触媒を用いて得られたポリマーよりも高いことを見出している。

第3章ではルテニウム触媒を用いた種々の置換基を有するフェニルアセチレンの重合について検討している。無置換のフェニルアセチレンの重合は全く進行しないが、オルト位にイソプロポキシ基を導入したフェニルアセチレンの重合は進行し、分子量1万程度のポリマーを生成することを明らかにしている。メタ位やパラ位にイソプロポキシ基を導入したフェニルアセチレンは重合せず、活性種を安定化することができる配位可能な置換基をオルト位に導入することがルテニウム触媒を用いたフェニルアセチレンの重合には重要であることを見出している。

第4章ではタンタル触媒を用いて三級アミノ基を有するジフェニルアセチレンを重合している。窒素原子上の電子密度が減少するにつれてモノマーの重合性は増大し、ジフェニルアミノ基やカルバゾリル基、インドリル基を有するモノマーからは高分子量のポリマーが生成することを明らかにしている。生成ポリマーは優れた熱安定性を有し、比較的高い二酸化炭素選択透過性を示すことを見出している。

第5章ではシロキサン基を有するノルボルネンの開環メタセシス重合(ROMP)および生成ポリマーの気体透過性や熱特性について調べている。種々のオリゴシロキサン部位を有するポリノルボルネンを、対応するモノマーのルテニウムカルベン触媒を用いる重合により収率よく合成している。直鎖オリゴシロキサンを有するポリマーのガラス転移温度は、シロキサン結合が長くなるに従い低下することを明らかにしている。また、トリス(トリメチルシロキシ)シリル基を有するポリマーの気体透過性は、これまでに報告されている ROMP 型ポリノルボルネン誘導体の中で最も高いことを見出している。

第2編は、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ(TEMPO)や 2,2,5,5-テトラメチルピロリジン-1-オキシ(PROXY)などの安定有機ラジカルを有する置換ポリアセチレン並びにポリノルボルネンの合成、および生成ポリマーの有機ラジカル電池特性についての検討結果をまとめたものである。

第6章ではルテニウム触媒を用いて TEMPO を側鎖に有するポリノルボルネンを合成している。このポリマーは有機ラジカル電池の正極活物質として利用可能で、理論値と同程度の電池容量を示すことを見出している。この有機ラジカル電池は 400 回以上充放電を繰り返しても、電池容量の減少は 10% 以下であることを明らかにしている。

第7章では TEMPO を有するプロピオール酸エステル、プロパルギルアミド、およびフェニルアセチレン誘導体をロジウム触媒により重合し、ラジカル部位を側鎖に有する高分子の合成に成功している。生成ポリマーは、二次電池材料としての特性を示すことを明らかにしている。

第8章では PROXY 部位を有する置換アセチレンおよびノルボルネンの合成を行い、遷移金属触媒を用いたこれらモノマーの重合により、ラジカル含有ポリマーを高い収率で合成することに成功している。生成ポリマーを正極の活物質の一部として用いた有機ラジカル電池は、理論容量とほぼ同程度の放電容量を示し、100 回以上充放電可能なことを明らかにしている。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、ルテニウム触媒を主に用いた高分子合成並びに機能性高分子の開発を目的として研究を行い、ルテニウム触媒の種々の置換アセチレンの重合に対する触媒活性、および種々の置換基を有する置換ポリアセチレンおよびポリノルボルネンの合成と生成ポリマーの諸性質、気体透過性、および有機ラジカル電池特性について検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ルテニウムカルベン錯体が種々の置換アセチレンの重合に対して触媒活性を示すことを見出し、これまで困難であった極性基を有する二置換アセチレンの重合に成功している。フェニルアセチレン誘導体の重合はオルト位に置換基を導入したときのみ進行し、生成ポリマーは高いトランス含率を有することを見出している。
2. かさ高い置換基を窒素原子に導入することによりアミノ基含有ジフェニルアセチレンの重合に成功し、得られた高分子量ポリマー膜が高い二酸化炭素選択透過性を示すことを明らかにしている。
3. 分岐または直鎖のジメチルシロキサンオリゴマーを側鎖に有するノルボルネンの開環メタセシス重合(ROMP)により、高分子量のポリマーを得ている。生成ポリマーのガラス転移温度はオリゴマー側鎖が長くなるにつれて低下すること、分岐型オリゴマーを有するポリマーは成膜性を有し、その自立膜の気体透過性は既知の ROMP 型ポリノルボルネンの中で最も高いことを見出している。
4. ロジウムまたはルテニウム触媒を用いた重合による 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシや 2,2,5,5-テトラメチルピロリジン-1-オキシなどの安定有機ラジカル部位を有する置換ポリアセチレンおよびポリノルボルネンの合成に成功している。それらのポリマーは有機ラジカル電池の正極活物質として応用でき、非常に短い時間で充放電を行っても高い電池容量を有することを見出している。

以上要するに本論文は、ルテニウムカルベン触媒が置換アセチレンの重合に有用であることを明らかにし、種々の置換基を有するポリアセチレンおよびポリノルボルネンの諸性質および気体分離や有機ラジカル電池特性を解明したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年2月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。