

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	パラジウム錯体によるトリエンの立体選択的ダブル環化異性化重合
Title(English)	
著者(和文)	元国献也
Author(English)	Kenya Motokuni
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9246号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹内 大介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9246号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:Daisuke Takeuchi
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学環境学	専攻	申請学位(専攻分野):	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学籍番号:			指導教員(主):	竹内 大介	
Student ID Number			Academic Advisor(main)		
学生氏名:	元国 献也		指導教員(副):	小坂田 耕太郎	
Student's Name			Academic Advisor(sub)		

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本研究では、パラジウム錯体を触媒として用い、種々の非共役トリエンのダブル環化重合の開発と生成ポリマーの立体構造制御について検討を行った。

第2章では、4位に非環状のエーテル基、エステル基を有する1,6-ヘプタジエンの環化重合について検討を行った。これらのモノマーは、従来用いられていた非環状モノマーであるジアリルマロン酸ジエチルよりも円滑に重合した。いずれの場合もジエンは定量的な環化を伴いながら重合反応が進行し、これらの官能基を有する *trans*-シクロペンタン環を含むポリマーが得られた。4位には、親水性のオリゴエチレングリコール基や、蛍光性を有するピレニル基、ATRP 重合の開始部位であるブロモイソブチリル基などを組み込むことが可能であり、それらの官能基側鎖を有するポリマーが得られることが分かった。

第3章では、1,6,11-ドデカトリエンのダブル環化重合について検討を行った。ジイミンパラジウム錯体触媒を用いることにより、1,6,11-ドデカトリエンは定量的なダブル環化を伴って重合した。ジエンの環化重合と同様に、生成ポリマーは *trans*-シクロペンタン環を含んでおり、一つの繰返し単位中の二つのシクロペンタン環同士の立体配置は選択的にラセモに制御されていることが明らかとなった。特に、トリメチルフェニル基を有するアセナフテンジイミンパラジウム錯体を用いることで、シンジオタクティシティーの高いポリマー(syndio = 91%)が得られることを見出した。擬 C₂ 対称構造を有する錯体を用いた場合にもシンジオタクティシティーに富んだポリマーが得られるが、その割合は減少した(iso = 51 - 53%)ポリマーが得られた。メルドラム酸構造やマロン酸エステル構造を有するモノマーに比べて、アセタール構造やエーテル構造を有するモノマーは、より円滑に重合することが分かった。ヒドロキシメチル基を有するモノマーの重合は全く進行しないが、アセタール構造を有するポリマーを酸性条件下で処理することで、ヒドロキシメチル基を有するポリマーへと誘導できる。得られたポリマーは水には溶解しないが、メタノールや DMSO、DMF などの極性溶媒に溶解することが分かった。

第4章では、片末端アルキル置換1,6,11-ドデカトリエンのダブル環化異性化重合について検討を行った。12位に種々の長さのアルキル鎖を有する4種類の1,6,11-トリエンは、いずれもジイミンパラジウム錯体触媒の存在下で選択的にダブル環化を伴って重合することが分かった。この場合もビスシクロペンタン環の立体構造はラセモに制御されている。また、アルキル置換ジエンの重合と同様に、モノマーのアルキル鎖はポリマー主鎖にオリゴメチレン鎖として組み込まれていることが分かった。本重合により得られたポリマーは、ビスシクロペンタン環とオリゴメチレン鎖が交互に連結した構造を有しており、モノマーのアルキル鎖の長さを変えることによりポリマー中のオリゴメチレン鎖の長さ

を制御することができる。ビスシクロペンタン環を有するポリマーは、同様の組成を有するアルキル置換ジェンのポリマーと比較して、高いガラス転移点を示すことが明らかとなった。

第 5 章では、二重結合環にオリゴメチレンスペーサーを導入した片末端アルキル置換トリエン(1,6,13-ヘプタデカトリエン)のダブル環化異性化重合について検討を行った。4 位にアセタール骨格を導入したモノマーは 11 位の置換基に関わらず円滑にダブル環化異性化重合することが明らかとなった。得られたポリマーは一つの繰り返し単位に二つのトランスシクロペンタン環を含んでいた。本重合を利用することにより、従来のジェンの重合では、ポリマー中に導入することが比較的困難であった、マロン酸エステル基、スルホンアミド基、さらに Boc 保護したアミノ基を容易に導入することができることが明らかとなった。本モノマーは、「アリルマロン酸エステル」「 ω -ブromo- β,γ -不飽和アルコール」「1 位に種々の置換基を有する 3-アルケン」を順次結合させることで合成でき、様々な長さのオリゴメチレンスペーサーやアルキル鎖を組み込むことが可能である。これによって、官能基を有する五員環が主鎖上に任意の密度で分布したポリマーを合成することが可能になると考えられる。

以上のように、ジイミン Pd 錯体触媒を用いることで、様々な置換基を導入したトリエンのダブル環化重合が円滑に進行することが明らかとなった。本重合はトリエンの重合において構造の制御されたポリマーを与えた初めての例である。また、ダブル環化異性化重合の例については全く報告例がなく、本研究で初めて達成された。

本重合反応は、既存の重合反応と比較して以下の特徴を有する。

- (1) ラセモに制御されたビスシクロペンタン環骨格を主鎖に有するポリマーを合成することができる。さらに、ビスシクロペンタン環を主鎖上に任意の間隔で導入することができる。
- (2) 異なる官能基を有する五員環を、主鎖上に任意の間隔で交互に配置した高分子を合成することができる。

このような、複数の官能基が主鎖上に任意の間隔で配置した高分子は、従来合成が比較的困難であった。今後、トリエンのダブル環化異性化重合を用いた機能性高分子の創出が期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	竹内 大介	
学生氏名 : Student's Name	元国 献也		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	小坂田 耕太郎	

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Cyclopolymerization of dienes is one of methods to synthesize polymers with cycloalkane groups on the polymer chain. It has been difficult to control the stereochemistry of the cyclic structure by using conventional catalyst. Polymerization of trienes having three C=C double bond is expected to afford two cycloalkane groups in one repeating unit, as a result of double-cyclization during the polymerization. However, there has been no report on successful controlled double-cyclopolymerization of trienes. Herein, we report stereoselective double-cyclopolymerization of functionalized trienes by Pd complexes.

Herein, the author reports stereoselective double cyclization, isomerization, polymerization of trienes by Pd complexes.

Diimine Pd complex in combination with NaBARF (BARF = $[B\{C_6H_3(CF_3)_2-3,5\}_4]^-$) promote polymerization of 1,6,11-dodecatriene with quantitative double cyclization of the monomer. The polymer contains two *trans*-fused five-membered rings in every repeating unit, and the stereochemistry of this bis-cyclopentane structure is controlled in racemo-configuration, selectively. The diimine Pd complexes is also effective for polymerization of 12-alkyl-1,6,11-trienes. The polymerization accompanies double-cyclization as well as isomerization of the monomer to give a polymer with alternating bis-cyclopentane and oligomethylene groups. Thus, the cyclopentanes with cyclic acetal and cyclic ester groups can be placed alternately along the polymer chain. 1,6,13-Heptadecatriene also undergoes isomerization double-cyclopolymerization. The formed polymer again contains two functionalized cyclopentane groups in alternating manner along the polymer chain, and the intervals between those groups can be controlled by the length of oligomethylene spacer and alkyl group of the monomer.

In summary, we have succeeded in stereoselective double-cyclopolymerization of functionalized trienes as well as isomerization double-cyclopolymerization of trienes with alkyl group and/or oligomethylene spacers.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).