

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		元国 献也	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	竹内 大介	准教授	審査員	石谷 暖郎	講師	
	審査員	穂田 宗隆	教授				
		山元 公寿	教授				
		小坂田耕太郎	教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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」と題し、ジイミン配位子を有するパラジウム錯体を用いた多様な置換基を有するトリエンのダブル環化異性化重合について述べたもので、和文で書かれ6章よりなっている。

第1章「序論」では、ジイミンパラジウム錯体を用いたオレフィンの重合および、遷移金属錯体を用いた非共役ジエンおよびトリエンの環化重合について概説し、本論文の目的について述べている。

第2章「Pd 錯体を用いた非環状の置換基を有する 1,6-ヘプタジエンの環化重合」では、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述べている。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ることを明らかにしている。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 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を得ることに成功している。

第3章「Pd 錯体を用いた末端-内部-末端型トリエンのダブル環化重合」では、1,6,11-ドデカトリエンのダブル環化重合について述べている。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、一つの繰返し単位中の二つの *trans*-シクロペンタン環を含むポリマーが得られ、シクロペンタン環同士の立体配置が選択的にラセモに制御されていることを明らかにしている。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て得られたポリマーは、シンジオタクティシティーが高い(syndio = 91%) ことを見いだしている。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を明らかにしている。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することに成功している。

第4章「片末端アルキル置換トリエンのダブル環化異性化重合」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述べている。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し、ラセモ型のこの場合もビスシクロペンタン構造を含むポリマーが得られることを見いだしている。また、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、モノマーのアルキル鎖の長さを変えることによりオリゴメチレン鎖の長さを制御することができることを明らかにしている。

第5章「片末端アルキル置換トリエンのダブル環化異性化重合による官能基配列の精密に制御された高分子の合成」では、二重結合間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述べている。4 位にメルドラム酸骨格を有するトリエンの重合は円滑には進行しないが、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を明らかにしている。本重合を利用することにより、従来のジエ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ポリマー中に導入することに成功している。

第6章「総括」では、全ての研究成果を総括している。

これを要するに、本論文はジイミンパラジウム錯体を用いてアルキル鎖やオリゴメチレンスペーサーを有するトリエンの選択的なダブル異性化重合を達成し、生成するポリマーの詳細な構造を明らかにしたものであり、それによって様々な官能基を有する複数の五員環が繰返し構造上の任意の位置に導入されたポリマーを合成することを可能にしたものであり、工学上貢献するところが大きい。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。