

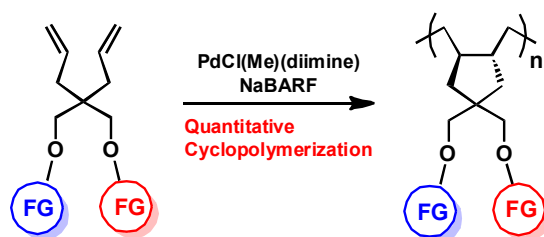
論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|--|
| 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,穠田 宗隆,山元 公寿,小坂田 耕太郎,石谷 暖郎 |
| 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:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 要約 |
| Type(English) | Outline |

本論文は、ジイミン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ものである。

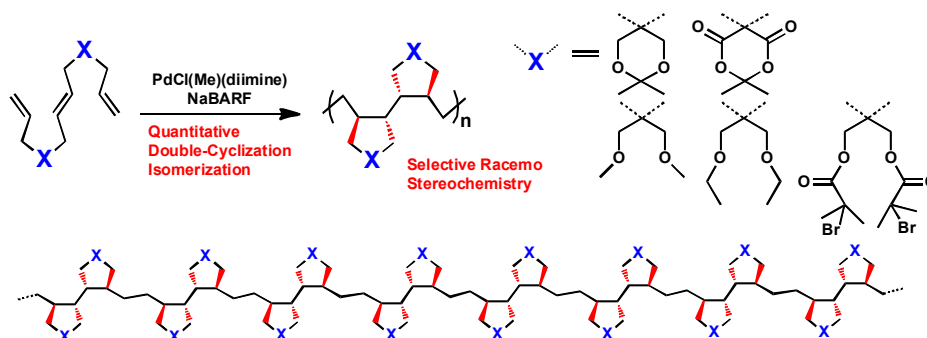
第1章「序論」では、ジイミンパラジウム錯体を用いたオレフィンの重合および、遷移金属錯体を用いた非共役ジエンおよびトリエンの環化重合について概説し、本論文の目的について述べた。

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、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。エトキシ基を有するジエンの重合については、擬 C_{2v} 対称構造を有する錯体を用いた場合にはシンジオタクティシティーに富んだ (syndio = 66%) ポリマーが得られるが、擬 C_2 対称構造を有する錯体を用いた場合にはややアイソチックな (iso = 60%) 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。

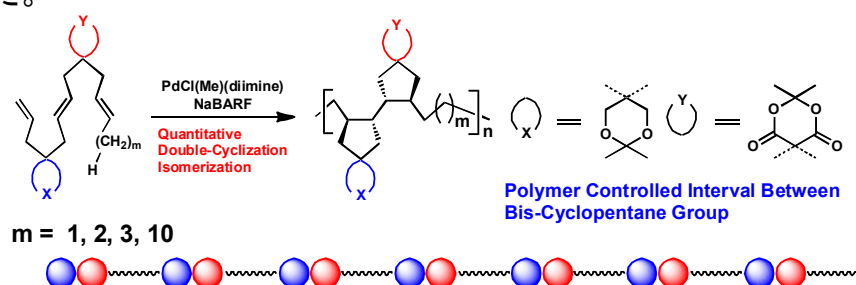


第3章「Pd 錯体を用いた末端-内部-末端型トリエンのダブル環化重合」では、1,6,11-ドデカトリエンのダブル環化重合について検討を行った。ジイミンパラジウム錯体触媒を用いることにより、1,6,11-ドデカトリエンは定量的なダブル環化を伴って重合した。ジエンの環化重合と同様に、生成ポリマーは *trans*-シクロペンタン環を含んでおり、一つの繰返し単位中の二つのシクロペンタン環同士の立体配置は選択的にラセモに制御されていることが明らかとなった。特に、トリメチルフェニル基を有するアセナフテンジイミンパラジウム錯体を用いることで、シンジオタクティシティーの高いポリマー (syndio = 91%) が得られることを見出した。擬 C_2 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。一方、フルオレン構造を有するモノマ

一の重合では、構造の制御されていないポリマーが得られた。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。

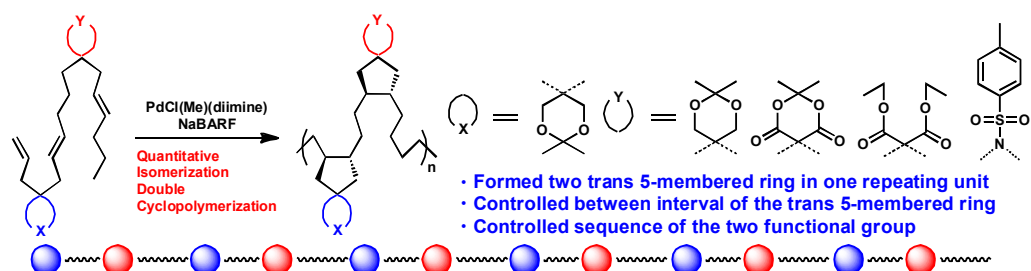


第4章「片末端アルキル置換トリエンのダブル環化異性化重合」では、片末端アルキル置換 1, 6, 11-ドデカトリエンのダブル環化異性化重合について検討を行った。12 位に種々の長さのアルキル鎖を有する 4 種類の 1, 6, 11-トリエンは、いずれもジイミンパラジウム錯体触媒の存在下で選択的にダブル環化を伴って重合することが分かった。この場合もビスシクロペンタン環の立体構造はラセモに制御されている。また、アルキル置換ジエンの重合と同様に、モノマーのアルキル鎖はポリマー主鎖にオリゴメチレン鎖として組み込まれていることが分かった。本重合により得られたポリマーは、ビスシクロペンタン環とオリゴメチレ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エ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「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検討を行った。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が明らかとなった。得られたポリマーは一つに繰り返し単位に二つの *trans*-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 -ブロモ- 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。



第6章「総括」では、本論文を総括した。