

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	パラジウムジイミン錯体を用いた極性モノマーと α -オレフィンの共重合とポリマー反応による変性
Title(English)	
著者(和文)	山田高義
Author(English)	Takayoshi Yamada
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11289号, 授与年月日:2019年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小坂田 耕太郎,穂田 宗隆,大塚 英幸,桑田 繁樹,庄子 良晃,竹内 大介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11289号, Conferred date:2019/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	山田 高義		指導教員 (主)： 小坂田 耕太郎 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「パラジウムジイミン錯体を用いた極性モノマーと α -オレフィンの共重合とポリマー反応による変性」と題し、ポリオレフィンに多様な置換基、多様なモノマーを導入する手法に関して述べたものであり、和文で書かれ、五章からなっている。

第一章「緒言」では、ポリオレフィンの一般的な合成法と用途、解決が望まれる課題を解説し、本研究の目的を述べている。ポリオレフィンの物性面での多機能化は、使用ポリマー量の低減、製品製造プロセスの簡略化、リサイクル性の向上に発展し、持続可能な社会の実現に貢献することを説明している。本研究の主な内容である、オレフィン重合体の多機能化を達成するため、ポリオレフィンに極性置換基を導入する技術の開発を行い、炭素間二重結合を有するポリオレフィンの合成と修飾反応による官能基化、含酸素 1,1-二置換オレフィンの共重合によるポリオレフィンの合成、の方針を要約している。

第二章「1,6-ヘプタジエン骨格を持つモノマーによる環化重合と α -オレフィンの共重合」では、ポリオレフィンに導入するコモノマーとして設計した、シクロペンテン-3,5-ジオン骨格を持つ 1,6-ヘプタジエンが、パラジウムジイミン錯体を触媒とすることによって、単独重合およびエチレン、 α -オレフィンとの共重合をすることを述べている。重合過程でコモノマーのビニレン部分は重合に関与せず、最大 29 mol%の導入率で共重合体に含まれることを明らかにしている。共重合体に導入されたビニレン基は、チオールマイケル付加反応をうけ、様々な極性の置換基を導入した高分子化合物の合成手法を与えている。この付加反応により、ポリマーは溶解性や熱物性が変化することから、チオール基導入によるポリオレフィンの物性制御が可能であることを明らかにしている。

第三章「パラジウムジイミン触媒を用いた含酸素 1,1-二置換オレフィンと α -オレフィンの共重合」では、パラジウムジイミン錯体が、エチレンや α -オレフィンと、メタリル基のような 1,1-二置換オレフィン構造をもつエーテル、アセテートとの共重合反応を触媒することを述べている。一般に立体的な要因で、1,1-二置換オレフィンは配位重合に不向きであるが、メタリルエーテルを 1-デセンとの共重合において最大 9.7 mol%導入でき、これを注目に値する結果であると評価している。得られた共重合体を ^1H NMR、 ^{13}C [^1H] NMR で解析した結果、メタリルエーテルや酢酸メタリルは、分岐したポリオレフィンの内部と末端に分布しており、コモノマーの触媒金属への 2 種類の配位方向によって重合体中の構造が決定されることを説明している。本反応の特異な点は、一般にビニルエーテルやアリルエーテルが配位重合を阻害する副反応である β -アルコキシ脱離をおこさないことであると説明し、この要因は、触媒金属にコモノマーが配位した中間体では、立体障害により β -位に syn の位置でアルコキシ基が配向する立体配座を取れないためであると考察をしている。

第四章「パラジウムジイミン触媒を用いた各種メタクリル酸エステルと 1-デセンの共重合」では、パラジウムジイミン錯体を用いることで、1-デセンと各種メタクリル酸エステルが共重合することを示している。1-デセンとメタクリル酸メチル(MMA)との共重合において、得られたポリマーの末端は、飽和エステル構造であり、既存の Pd 触媒を用いて得られるエチレン/MMA 共重合体とは異なることを示している。二種類の二重結合を持つメタクリル酸アリルを 1-デセンと共重合させると、アリル側の二重結合のみが重合し、その結果として、メタクリロイル基を持つポリオレフィンの合成を達成している。導入したメタクリロイル基に対し、チオールを始めとする各種反応剤で修飾することで、ポリオレフィンの末端官能基化に展開できることを述べている。

第五章「総括」では、本研究成果の要点を総括して述べ、今回見出した重合技術と修飾反応が、ポリオレフィンの多機能化に貢献することを明示している。本論文ではパラジウムジイミン錯体を用いることで、反応性ビニレン基やメタクリロイル基を有するポリオレフィンや、含酸素 1,1-二置換オレフィンを導入したポリオレフィンの合成手法を開発した。これらの手法は、パラジウムジイミン触媒が立体障害を緩和するようにチェーンウォーキングする性質と、モノマーの特異な構造、パラジウムジイミン触媒に対するオレフィンの反応差を利用することで達成した。こうして得られる特異なポリオレフィンは、融点を始めとする熱物性や極性を変化させており、多様な物性をもつポリオレフィンを可能とする技術として期待される。

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 1 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 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	応用化学	系
Department of, Graduate major in	応用化学	コース
学生氏名：	山田 高義	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	小坂田 耕太郎	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, it is mentioned that the method to incorporate the various functional groups or monomers to polyolefins.

At the chapter 1, it is explained that problems of polyolefins and the importance of multi-functional polyolefins.

At the chapter 2, it is revealed that palladium diimine complexes catalyze homopolymerization and copolymerization of 1,6-heptadiene having the cyclopentene-3,5-dione structure with ethylene or α -olefins. Vinylene groups of copolymer are not reacted during the copolymerization process, and the comonomer contents is 29 mol%. Various functional groups can be incorporated on the vinylene group of the polymer by Michael reaction with thiol reactant, and the solubility and thermophysical property are changed.

At the chapter 3, it is mentioned that palladium diimine complexes catalyze copolymerization of ether or acetate having 1,1-disubstituted olefin structure with ethylene or α -olefins. Although 1,1-disubstituted olefins are generally not suitable for metal catalyzed polymerization, methallyl ether contents of the copolymer with 1-decene is 9.7 mol%. The comonomers are located on either the main chain or the terminal of the copolymer. It is determined by insertion mode of them.

At the chapter 4, it is revealed that palladium diimine complexes catalyze copolymerization of 1-decene with MMA. The esters are located on the terminal of the copolymer having saturated ester structure ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{COOMe}$) with the content of 0.3 to 1.6 mol %. Allyl methacrylate reacts with 1-decene to produce the copolymer via insertion of C=C double bond of the allyl groups into the metal-polymer bond of the growing polymer and C=C double bond of methacryloyl groups is not reacted to obtain the polyolefins with methacryloyl groups. Some functional groups can be incorporated on the methacryloyl groups of the polymer by radical addition with thiol reactants.

At the chapter 5, it is summarized that the achievement of this thesis and indicated that the polymerization and modification technologies contribute the synthesis of multi-functional polyolefins.

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 1 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 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).