

氏 名	なが お まさ と 長 尾 将 人
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2664 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies of Transition-Metal-Catalyzed Reactions for Precise Control of Primary Structures of Functional Polymers (機能性高分子の一次構造制御のための遷移金属触媒反応の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 澤 文 幸 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

高分子化合物の化学的、物理的性質は、ポリマー繰り返し単位の構造と配列、分子量と分子量分布、末端構造、分岐構造などの一次構造に強く依存する。小分子の有機化合物が比較的容易に精製できるのに対して、高分子化合物の主鎖中に生じた構造欠陥を取り除くことは本質的に不可能である。従って、高分子化学の分野では、一次構造を高度に制御してポリマーを合成する手法の開拓が最重要課題の一つとされている。本論文は、新たに開発した遷移金属触媒反応を用いてこの課題に取り組んだものであり、序論および本論7章より構成されている。

序論では、本研究の背景、目的、および内容について概説している。

第1章から第4章では、ルテニウム触媒を用いる末端アセチレンの(*E*)-および(*Z*)-選択的ヒドロシリル化反応を利用して、ポリマー EL などへの応用が期待されているポリ(アリーレンビニレン)(PAV)を、主鎖の幾何構造を制御して合成する方法について検討している。

第1章では、ルテニウム触媒による末端アセチレンの立体選択的ヒドロシリル化反応と檜山型重縮合を組み合わせたポリ(フェニレンビニレン)(PPV)の立体制御合成について検討している。まず、1,4-ジエチルベンゼンのヒドロシリル化反応が $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPr}_3)_2$ 触媒を用いることより92%の(*Z,Z*)選択性で、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 触媒を用いることによって99%以上の(*E,E*)選択性でそれぞれ進行することを見いだしている。続いて、得られたビス(2-シリルエテニル)ベンゼンと2,5-ジオクチロキシ-1,4-ジヨードベンゼンとの重縮合によるPPV合成について検討し、*cis*-PPVを66%のシス純度で、*trans*-PPVをほぼ完全な立体選択性でそれぞれ合成している。

第2章では、*cis*-PAVの立体選択性のさらなる向上をめざして、鈴木-宮浦型重縮合による合成を企画し、その合成原料となる(*Z,Z*)-ビス(2-プロモエテニル)アレーン類の合成について、ヒドロシリル化反応を経由する新たな方法を開発している。まず、1,2-ビス(4-メトキシフェニル)-3,4-ビス(ホスフィニデンシクロブテン)配位子(DPCB-OMe)をもつ新規ルテニウム錯体 $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{DPCB-OMe})]_2$ を利用することにより96%以上の立体選択性で種々のビス(2-シリルエテニル)アレーン類を合成している。この結果は、触媒活性と立体選択性の両面において、従来のホスフィン触媒系をはるかに凌ぐものである。続いて、得られたアルケニルシランをNBSとの反応によって対応するプロモアルケンへと立体特異的に変換し、種々の(*Z,Z*)-ビス(2-プロモエテニル)アレーン類を立体選択的に合成することに成功している。

第3章では、第2章で得られた(*Z,Z*)-ビス(2-プロモエテニル)アレーン類と2,5-ジオクチロキシ-1,4-ベンゼンジボロン酸との鈴木-宮浦型重縮合によって、95%以上の立体規則性をもつ種々の*cis*-PAVを合成している。またこの方法によって合成された*cis*-PAVが対応するトランス体に片道光異性化することを見いだしている。特に、薄膜中において光異性化とともにポリマーの不溶化が起こることを見だし、この現象を利用してPPVの微細パターンをガラス基板上に簡便に発生できることを明らかにしている。

第4章では、第3章で見いだした光異性化反応の解析を目的として、PPVのモデル化合物である *cis*- および *trans*-オリゴ(フェニレンビニレン)(OPV)の立体制御合成について検討している。その結果、鈴木—宮浦カップリングにより *cis*-OPVを、また檜山カップリング反応により *trans*-OPVを、それぞれ繰り返し単位別に合成することに成功している。さらに、OPVの光異性化挙動について検討し、フェニレンビニレン単位が2つ以上のOPVが片道光異性化反応を起こすことを明らかにしている。

第5章から第7章では、開環メタセシス反応に対するFischer型カルベンルテニウム錯体の特異な反応性を発見し、この知見をもとに高精度な開環クロスメタセシス触媒反応を開発するとともに、末端官能基化ポリ(ノルボルネン)の精密合成へと応用している。

第5章では、 α 位にカルコゲン原子をもつFischer型カルベンルテニウム錯体を触媒中間体として利用することにより、ノルボルネン類とビニルカルコゲニドとの開環クロスメタセシス(ROCM)が、極めて高い選択性で進行することを見いだしている。

第6章では、上記のFischer型カルベンルテニウム錯体の簡便合成法について検討し、その前駆体となるRu(*p*-cymene)(cod)とFischer型カルベン錯体を、簡便かつ高収率で合成できる方法を確立している。また、ROCMについても詳しい基質適用範囲を示している。

第7章では、Fischer型カルベンルテニウム錯体を鍵触媒中間体とする連鎖移動型開環メタセシス重合(ROMP)を用いて、末端官能基化ポリ(ノルボルネン)の選択的合成について検討している。その結果、市販の(2-ヒドロキシエチル)ビニルエーテルから容易に合成できる種々のビニルエーテル類を連鎖移動剤として用いることによって、両末端が非対称に官能基化されたポリ(ノルボルネン)を、分子量を制御しながら合成することに成功している。合成されたポリマーは、従来のROMPでは得られないものであり、ABおよびABC型ブロック共重合体を合成するためのマクロ開始剤として有用である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新たに開発した遷移金属触媒反応を用いて、ポリ(アリーレンビニレン)および末端官能基化ポリ(ノルボルネン)を構造制御合成する方法についての研究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. 2種類のルテニウム錯体を触媒に用いて、種々のジエチルアレーンの二つのアセチレン部位を、(*E,E*)および(*Z,Z*)選択的にそれぞれヒドロシリル化できることを明らかにした。また、得られた(*E,E*)-および(*Z,Z*)-ビス(2-シリルエチル)アレーンを檜山型クロスカップリング重縮合の反応基質として用いることにより、*trans*-および*cis*-ポリ(アリーレンビニレン)を99%以上および66%の立体規則性でそれぞれ合成できることを示した。

2. (*Z,Z*)-ビス(2-シリルエチル)アレーンを(*Z,Z*)-ビス(2-プロモエチル)アレーンに変換したのち、1,4-ジヨードベンゼンとの鈴木—宮浦型クロスカップリング重縮合を行なうことにより、99%以上の立体規則性をもつ*cis*-ポリ(アリーレンビニレン)を合成できることを示した。

3. *cis*-ポリ(アリーレンビニレン)が紫外線照射下に片道光異性化することを明らかにした。特に薄膜状態では、光異性化と同時にポリマーの不溶化が起これ、この現象を利用してガラス基板上に*trans*-ポリ(アリーレンビニレン)の微細パターンを、簡便に発生できることを示した。

4. Fischer型カルベンルテニウム錯体を触媒として用いることにより、ノルボルネンとビニルカルコゲニドとの開環クロスメタセシス反応を、従来になく高い選択性で進行できることを示し、あわせて、Fischer型カルベンルテニウム錯体の簡便合成法を開発した。

5. 以上の知見をもとに、ビニルエーテル類を連鎖移動剤とするノルボルネンの開環メタセシス重合反応を開発するとともに、得られた末端官能基化ポリ(ノルボルネン)をマクロ開始剤として用いることにより、ブロック共重合体を精度よく合成できることを示した。

以上、要するに、本論文は、遷移金属触媒反応を用いて、機能性高分子の一次構造を精密に制御して合成する新たな方法を開発し、さらに得られた高分子の特異な性質と利用法を明らかにしたものであり、学術上、實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18年2月22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。