



Title	後周期遷移金属錯体によるイソシアニドの精密重合に関する研究
Author(s)	山本, 真理
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3183860
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	山本真理
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第15968号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	後周期遷移金属錯体によるイソシアニドの精密重合に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 高橋 成年 (副査) 教授 楠本 正一 教授 笹井 宏明

論文内容の要旨

近年、後周期遷移金属錯体による重合反応が、新しい高分子材料の創製と同時に、機能の発現が期待される高度に構造を制御した高分子合成を目的に活発に研究されている。その背景には、遷移金属錯体触媒による精密有機合成で培った錯体化学的な基礎研究がある。私は、イソシアニドを基質とした後周期遷移金属錯体触媒による新しい精密重合反応の開発を目指し、その基礎となる素反応を錯体化学的に検討すると共に重合反応へと展開した。

イソシアニドと不飽和炭化水素の交互共重合反応の開発を目指し、その素反応となる有機パラジウム錯体へのイソシアニドと不飽和炭化水素の連続挿入反応について錯体化学的な検討を行った。その結果、2-(エチニル)フェニルイソシアニドのような分子内にイソシアニドと不飽和炭化水素を有する基質との反応で、パラジウム-炭素結合間へのイソシアニドとアセチレンの連続挿入が進行し、インドール骨格を有する錯体が生成することを見い出した。アセチレン挿入過程では、(E)-体と(Z)-体の両異性体が生成し、反応条件やパラジウム錯体の構造に依存して、その生成比は大きく変化した。反応経路を考察し、アセチレンの効果的な挿入には、空き配位座を持つ中間体の生成が重要であることを明らかにした。また、有機パラジウム錯体と2-(エチニル)フェニルイソシアニドとの反応では、パラジウム-炭素結合間へイソシアニドとオレフィンが連続的に挿入し、新規な η^2 -あるいは η^3 -インドール錯体が生成することを見いだした。

次に、有機ロジウム錯体と2-(エチニル)フェニルイソシアニドとの反応を検討した結果、イソシアニドのみの連続挿入が起こり、ポリイソシアニドが生成することを見い出した。反応系にトリフェニルホスフィンを添加することによって、重合活性種の失活を防いでリビング重合に進展させることができた。効率的な重合反応には、有機ロジウム開始剤の有機配位子とアリールイソシアニドのオルト位置換基の両方に嵩高さが必要であり、有機配位子の嵩高さは開始段階で、オルト位置換基の嵩高さは成長段階で大きな影響を与えていたことを明らかにした。更に、速度論的研究から反応機構を考察した。

嵩高い置換基を有するポリイソシアニドはらせん構造を探ることが分かっているので、上記の重合反応を、らせん方向選択性のポリイソシアニドの精密合成に展開した。光学活性なオルト置換アリールイソシアニドを有機ロジウム開始剤を用いて重合させたところ、一方向巻きのらせんポリマーが優先的に生成した。また、アキラルイソシアニドとキラルイソシアニドとのランダムあるいはブロック共重合では、パラ位に嵩高い置換基を持つコポリマーの方が高いらせん方向選択性を示すことが分かった。オルト位に置換基を持たないアリールイソシアニドポリマーと比較して、

らせん方向選択性が向上していることから、主鎖近傍の嵩高い置換基がらせんの安定性に寄与していることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

オルト位にエチニル基をもつフェニルイソシアニドは、パラジウム錯体上でそれらの官能基が交互に反応してインドール骨格を形成し、オルト位にt-ブチル基のような嵩高い置換基をもつフェニルイソシアニドは、嵩高い有機基をもつロジウム錯体触媒により重合し、高分子量のポリマーを与えることを見いだした。また、後者は反応条件の選択によりリビング重合系に誘導できることも示した。更に、オルト位に嵩高い置換基を、パラ位に光学活性置換基をもつイソシアニドの重合により、らせんキラルなポリイソニトリルの合成にも成功した。この重合法は、らせん状ポリイソシアニドの新しい合成法を提供するものであり、これらの研究成果は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。