



| | |
|--------------|---|
| Title | 白金－アセチリドを基本骨格とした新規な分岐型有機金属高分子の合成と多点活性なイソシアニド重合触媒への応用 |
| Author(s) | 大城, 伸明 |
| Citation | 大阪大学, 1999, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/41569 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|---------------|---|
| 氏 名 | おお しろ のぶ あき 大 城 伸 明 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (理 学) |
| 学 位 記 番 号 | 第 1 4 3 9 0 号 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成11年 3 月 25 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 | 白金-アセチリドを基本骨格とした新規な分岐型有機金属高分子の合成と多点活性なイソシアニド重点触媒への応用 |
| 論 文 審 査 委 員 | (主査) 教 授 高 橋 成 年 (副査) 教 授 小 田 雅 司 教 授 植 田 育 男 |

論 文 内 容 の 要 旨

近年、機能性材料の開発を目指して高度な分子設計に基づく新しい高分子の精密合成が注目を集めているが、そのターゲットの一つにデンドリマーやスターポリマー、ハイパーブランチポリマーなどの多分岐高分子が挙げられる。デンドリマーとは中心から最外殻に向かって規則的に枝分かれしていく三次元状高分子であるが、そのデンドリマーに有機金属化合物を組み込むことにより、デンドリマーとしての機能に加えて有機金属化合物特有の機能の発現が期待される。そこで私は、当研究室で研究されてきた剛直一次元状のポリインポリマーを三次元状に拡張して、白金-アセチリドを基本骨格とする新規な有機金属デンドリマーを合成し、その特異な分子構造に基づく機能の探索を行った。

白金-アセチリドデンドリマーの合成にはダイバージェント法を採用し、銅塩触媒を用いる金属エチニル化法を利用した。まず、メシチレンを出発物質として、デンドリマーのコアとなるトリエチニルメシチレンを3段階で合成し、これにジクロロビス(トリブチルホスフィン)白金を銅塩触媒存在下アミン溶媒中で反応させることにより第0世代デンドリマーである白金3核アセチリド錯体を合成した。次に、コアに対して過剰量の3核錯体を反応させ、続けてフェニルアセチレンで処理し、白金9核の第1世代デンドリマーを合成・単離することができた。さらに、フェニルアセチレンの代わりに過剰量のトリエチニルメシチレンを反応させ、これにクロロ(フェニルエチニル)ビス(トリブチルホスフィン)白金錯体を反応させて、白金21核を含む第2世代デンドリマー(分子量: 15700)に導くことに成功した。

次に、 AB_2 型モノマーの自己縮合を利用したハイパーブランチポリマーの合成を行った。有機金属の特徴を生かして分子設計した AB_2 型モノマーとして2つの白金-塩素部と1つの末端アセチレン部から成る白金2核錯体を合成し、それを銅塩触媒を用いた白金-炭素結合形成反応によって自己縮合させ、重量平均分子量24000(ポリスチレン換算値)、多分散度1.30のポリマーを得た。このポリマーは有機溶媒に易溶であり、その多分岐構造を ^{31}P -NMR スペクトルから推定した。このように自己縮合法によってもデンドリマー類似の高度に枝分かれした構造を持つ有機金属ポリマーを収率よく一段階で合成することができた。

さらに、本研究で合成した多分岐有機金属高分子の機能研究として、多点活性触媒としての利用を検討した。当研究室で以前見出された白金-パラジウム μ -エチンジイル錯体によるアリールイソシアニドのリビング重合をモデル反応として、アセチリドデンドリマーの多点活性重合触媒としての機能を調べた。まず、第0世代デンドリマーの末

端に μ -エチンジールパラジウムを3ユニット導入した錯体を合成し、これに種々のアリールイソシアニドを THF 溶媒中加熱還流下で反応させたところ、全ての反応点においてリビング重合が進行し、分子量分布が狭いイソシアニドスターポリマーが高収率で得られた。さらにこの多点重合触媒の全ての活性点がリビング重合活性を保持していることを確認するために、第2モノマーのイソシアニドを反応させると、全ての反応点で重合が再開し、スター型ブロックポリマーを与えた。これらの実験結果は、有機金属 dendrimer が多点重合活性触媒としても有効に作用することを示唆している。有機金属 dendrimer を用いることで任意の数に、且つ正確に活性点数を制御できることから、この研究結果は新しい錯体触媒の分子設計に役立つ知見であると考えている。

論文審査の結果の要旨

本論文では、主鎖が10族金属とアセチレン結合および芳香環から構成される有機金属 dendrimer およびハイパーブランチポリマーの合成に成功し、更に、パラジウムと白金からなる dendrimer がイソシアニドスターポリマーの合成触媒として有効であること、従って多分岐有機金属高分子が多点活性触媒として利用できることを明らかにした。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。