

Title	Studies on Cyclocopolymerization Combining Isocyanide with Unsaturated Hydrocarbons and Synthesis of π -Stacked Polymer
Author(s)	片岡, 裕貴
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76401
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">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

論文内容の要旨

氏 名 (片 岡 裕 貴)	
論文題名	Studies on Cyclocopolymerization Combining Isocyanide with Unsaturated Hydrocarbons and Synthesis of π -Stacked Polymer (イソシアニドと不飽和炭化水素を組み合わせた環化共重合及び π スタック型高分子の合成に関する研究)
論文内容の要旨 近年, 新規機能性高分子材料の創成を目指し, 従来のモノマーや重合法に依らない新たな反応に基づく高分子合成法に関する研究が注目されている. イソシアニドは一酸化炭素と等電子構造を有し, 類似した性質を示すことが知られている. しかし高分子合成のためのモノマーとして見た場合, 一酸化炭素が遷移金属錯体を触媒として様々な不飽和炭化水素と共重合しポリケトンを与える一方で, 基本的にその単独での重合しか進行せず, 低分子反応において様々な反応に用いられていることを鑑みるとそのポテンシャルが十分に活かされているとは言えない. イソシアニドの他のモノマーとの共重合が困難な理由としてその高い反応性が挙げられる. そこで本論文ではイソシアニドと異種不飽和炭化水素モノマーの交互の反応が進行しやすいようそれらをベンゼン環のオルト位に配置したモノマーを用いることで, イソシアニド-不飽和炭化水素の新規環化重合系の構築を目指した. また, 得られるポリマーの特徴的な構造を利用してπスタック型ポリマーの合成についても検討した. 第2章ではイソシアニドとアルキンの環化反応に基づく重合系の開発を行った. 新たに設計したイソシアニド-アルキン二官能性モノマーと金属錯体触媒の当量反応における速度論的解析の結果, 金属錯体触媒の配位子の解離性がその反応性に大きく影響を与えることを見出した. この素反応レベルでの検討をもとに, パラジウムトリフェニルホスフィン錯体を用いその重合を試みたところ, 高分子量体の生成を確認した. 精製し得られたポリマーの詳細な構造解析の結果, 目的とするイソシアニドとアルキンの交互反応に基づくインドール骨格をその主鎖中に66%有していることがわかった. この反応はイソシアニドと他の基質の交互反応に基づく初めての重合例である. 第3章ではこのイソシアニドの新規の環化重合によって得られるポリマーの機能化として, πスタック型ポリマーの合成を行った. π電子系が主鎖中に安定に積層した高分子をπスタック型ポリマーと呼び, 特異な光電子物性を示すことから新たな分子エレクトロニクス of 基盤材料として期待される. 第2章で示したイソシアニドとアルキンの環化重合をもとに開発されたイソシアニド-アレンの環化共重合反応によって得られるポリ(キノリレン-2,3-メチレン)はπ電子系であるキノリンがメチレンで架橋された構造をとっている. そこでポリマーの側鎖にアミド基を導入し, 隣接側鎖間での水素結合を形成することでキノリン主鎖のスタック構造の構築を試みた. アミノ酸由来のアミド基を導入したイソシアニド-アレン二官能性モノマーはパラジウム錯体開始剤によって重合し, 任意の分子量でポリマーを与えた. 得られたポリマーの各種スペクトル測定, 及び理論計算の結果, ポリマーは溶液中で主鎖キノリンが2₁らせん様にスタックした構造を側鎖水素結合によって安定に形成していることがわかった. ポリマー全体では緩やかに右巻きらせんを構築しており, この構造は原子間力顕微鏡測定によっても確認することができた. 第4章ではイソシアニド-アレン環化共重合系の適応範囲の拡大を目指し, イソシアニドと3位置換アレンを有するモノマーの設計と重合を行った. アリール基をアレン部位に有するモノマーは自発的な環化異性化が速やかに進行したため単離を行うことができなかったが, 直鎖アルキル基をアレン部位に有するモノマーについては単離, 及びパラジウム錯体を用いた重合の進行を確認した. 開始剤錯体とモノマーとの化学量論的な反応によるオリゴマー合成とその解析の結果, 重合によって得られるポリマーは目的の構造であるキノリンと置換メチレンが交互に配列したポリマーであることが示された. また, 用いるモノマーにキラルなアレンを導入することによって, ポリマー中に存在する不斉中心の立体を制御できることが示唆された. 以上のように本論文ではいくつかのイソシアニドと不飽和炭化水素を組み合わせた重合系について示した. これらの結果はイソシアニドのモノマーとしての新たなポテンシャルを示すだけでなく, 同様の概念に基づき素反応レベルからの反応理解に基づき系を設計することで, 従来困難と考えられてきた様々な化合物を新規の重合系へと展開できる可能性を示している. またポリ(キノリレン-2,3-メチレン)のπスタック型ポリマーとして応用は, 新規重の重合によって得られるポリマーはその今までにない構造に基づく新たな機能や性質を有しうることを意味している. このように本研究は高分子合成化学だけではなく, 触媒化学, 有機合成化学, 高分子材料科学など様々な分野へ有用な知見を与えると考えられる.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (片 岡 裕 貴)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	鬼塚清孝
	副 査	教 授	青島貞人
	副 査	教 授	高島義徳
	副 査	准教授	岡村高明

論文審査の結果の要旨

新しい高分子の合成は新規機能性材料の開発の鍵であり、近年従来の高分子合成に利用されてきたオレフィン以外のモノマーからの高分子合成が注目されている。イソシアニドは一酸化炭素と等電子構造を持つ化合物で一酸化炭素同様に有機金属錯体の代表的な配位子で、金属-炭素結合間に容易に挿入することが知られている。一酸化炭素は単独重合することができないので、一酸化炭素を利用した高分子合成として、一酸化炭素と不飽和炭化水素の交互共重合が開発されている。一方、イソシアニドは単独で重合し、様々なポリイソシアニドが合成され、その機能についても盛んに研究されている。しかし、イソシアニドの場合、不飽和炭化水素等のモノマーとの共重合についての研究は皆無である。その原因としてイソシアニドの強い配位性と高い反応性が挙げられ、イソシアニドの単独重合を抑制することが困難であることが挙げられる。

本学位申請者は、イソシアニドに続く不飽和炭化水素の反応を加速する手法として、ベンゼン環のオルト位にイソシアノ基と不飽和炭化水素が配置したモノマーを設計し、イソシアニドと不飽和炭化水素の交互挿入に基づく、新規環化重合反応の開発に取り組んだ。得られるポリマーが特徴的な構造を有していることに着目し、 π スタック型ポリマーの合成について検討した。

まず、オルト位にイソシアノ基とアルキニル基を有するモノマーを合成し、連続的な反応による環化反応を検討した。有機パラジウム錯体と *o*-アルキニルフェニルイソシアニドの反応について検討した結果、金属からの配位子の解離が鍵であることを見出した。そこで、比較的容易に解離することが知られているトリフェニルホスフィン配位を持つパラジウム錯体を用いて重合を行うと高分子が生成した。得られたポリマーは予期したようにイソシアノ基とアルキニル基のパラジウム-炭素結合間への交互挿入に基づく構造を取っていた。

次にイソシアニドとアレンの環化共重合によって得られるポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の機能化を目指して、主鎖キノリン環の積層について検討し、新しい π スタック型ポリマーを合成した。ポリマーの側鎖にアミド基を導入し、隣接する側鎖間で水素結合を形成することで、2₁らせん様にキノリン環が積層した構造を取ることを明らかにした。

また、3 位置換アレンを不飽和炭化水素として用いた環化共重合反応の開発について検討した。まず、設計したモノマーと有機パラジウム錯体との反応について検討した結果、アレン部位に直鎖アルキル基を有するモノマーでは重合反応が進行した。パラジウム錯体とモノマーの量論反応でオリゴマーを合成し、その構造について詳細に検討した結果、予期したキノリンと置換メチレンが交互に配列した構造を取っていることを確認した。また、光学活性なアレニル基を用いることで、ポリマーの不斉炭素の立体化学を制御可能であることを明らかにした。

本論文ではイソシアニドと不飽和炭化水素の共重合が可能であることが明らかにされている。イソシアニドのモノマーとしてのポテンシャルを大きく広げただけでなく、様々なモノマーとの共重合の道を開き、従来困難と考えられてきた様々な分子をモノマーとして利用するきっかけとなる研究成果が報告されており、大きな波及効果を与え、新しい研究分野を切り開くことも考えられる。よって、本論文が博士(理学)の学位論文としての価値がある論文であることを認める。