

論文の要約

報告番号	甲 第 1031 号	氏名	山本 敦
学位論文題目	C-H結合活性化反応を連鎖移動反応とした希土類触媒による スチレンのシンジオタクチック重合		
論文の要約			
第一章 序論			
<p>シンジオタクチックポリスチレン(sPS)は耐熱性、耐薬品性に優れており、高い弾性率を示すためエンジニアリングプラスチックとして利用されている。しかしながら、粘着性や着色性、極性物質との親和性が低いため、用途が限られている。この欠点を解決する1つの方法としてチタン触媒を用いたスチレンの重合系に連鎖移動剤(CTA)を添加した、sPSの末端官能基化が報告されている。しかし、CTAはアルキルシランとアルキルボランに限られており、いずれも連鎖移動効率が非常に低い。本学位申請者はsPSの効率的官能基化を目的とし、この課題に対して希土類触媒によるアニソール類やピリジン類のC-H結合活性化反応を連鎖移動反応とした新たなスチレン重合反応の開発を行った。</p>			
第二章 アニソール類を連鎖移動剤として用いたスカンジウム触媒によるスチレンの重合			
<p>本申請者はハーフサンドイッチ型スカンジウムジアルキル錯体とボレートの触媒系がスチレンに対してシンジオタクチック重合活性を示すだけでなく、アニソール類のオルト位C_{sp2}-H結合によるオレフィン類への付加反応に対して高い活性を示すことに着目した。これらの反応を組み合わせ、スカンジウム触媒によるスチレンの重合反応にアニソールを添加することにより、アニソールが連鎖移動剤として働き、末端アニシル官能基化sPSの触媒的合成に成功した。詳細な反応機構の検討により、アニソールのオルト位C_{sp2}-H結合活性化反応が連鎖移動反応として働き、カチオン性ハーフサンドイッチ型スカンジウムモノアニシル錯体が重合活性種であることを明らかにした。パラ位にハロゲンや炭素-炭素二重結合などの置換基を有するアニソール誘導体も連鎖移動剤として適用可能であり、それにより新たな機能性sPSの合成が期待される。</p>			
第三章 アルキルピリジンを連鎖移動剤として用いた希土類触媒によるスチレンの重合			
<p>ハーフサンドイッチ型希土類(Gd, Sc)触媒とボレートの触媒系によるスチレンの重合反応に2-<i>tert</i>-ブチルピリジン(1)を添加したところ、末端にピリジル基を有するsPSの触媒的合成に成功した。反応機構の検討により反応初期ではピリジン1のオルト位C_{sp2}-H結合によるスチレン1分子への付加反応が選択的に進行し、2-<i>tert</i>-ブチル-4-フェネチルピリジン(2)が生成されることを明らかにした。また、重合反応ではピリジン2が連鎖移動剤として働き、ピリジン2のC_{sp3}-H結合活性化反応が連鎖移動反応として機能することを明らかにした。さらに、末端構造解析により、触媒の中心金属によって異なる位置選択性を示すことを明らかにした。</p>			
第四章 総括			
<p>以上のように希土類触媒によるスチレンのシンジオタクチック重合において、アニソール類およびアルキルピリジンのC-H結合活性化反応が連鎖移動反応として機能し、末端にアニシル基やピリジル基を有するsPSの触媒的かつ高い原子効率での合成に成功した。これらの手法は高分子合成だけでなく、ポリマー材料開発や有機金属化学分野のさらなる発展に貢献出来ると考えられる。</p>			