

平成 19 年 2 月 28 日

氏名 高宮 郁子



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成18年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	たかみや いくこ	生年月日
	高宮 郁子	
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科 化学生命工学専攻 野崎研究室	
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1	
申請時点での 学年	博士課程 2 年	
研究題目	嵩高い電子供与性配位子を有する低配位型金属錯体の合成とその応用	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科 化学生命工学専攻 教授 野崎 京子	

I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

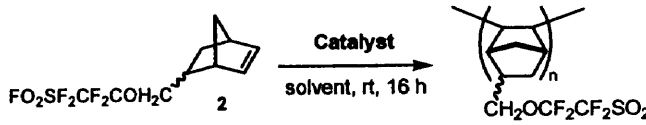
我々が開発した低配位型パラジウム錯体 $t\text{Bu}_3\text{P Pd (Me)Cl}$ (1) を NaBAR_4 ($\text{Ar}=3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) 存在下、極性官能基であるメトキシカルボニル基を有するノルボルネンとノルボルネンの共重合に用いると、高分子量、狭い分子量分布、高い官能基導入率を両立した共重合体が得られることが判っている。そこで 1 の重合触媒としてのさらなる応用を検討した。すなわち、1 を用いてフッ化スルホニル基を有する新規ノルボルネンモノマー 2 (Figure 1) の単独重合および 2 とノルボルネンの共重合を試みた。フッ化スルホニル基を有するポリノルボルネンは燃料電池などに用いられる高分子電解質膜としての応用が期待される。

$\text{FO}_2\text{SF}_2\text{CF}_2\text{COH}_2\text{C}$ 2

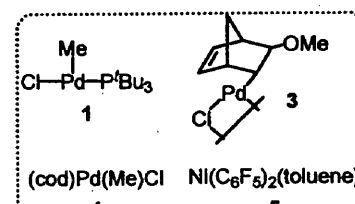
Figure 1. Structure of monomer 2

NaBAR_4 存在下、錯体 1 はモノマー 2 の単独重合反応に活性を示し、他のノルボルネン誘導体の重合に活性な既知の錯体 3-5 を用いた場合よりも高活性であった (Table 1)。今後、錯体 1 が高活性を示す理由を明らかにしていく予定である。

Table 1. Polymerization of 2

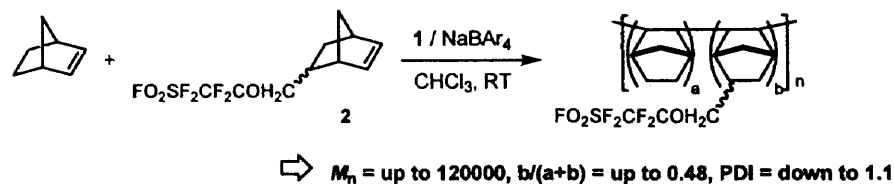


catalyst	Additive	Solvent	Yield (%)	M_n	M_w/M_n
1	NaBAR_4	CH_2Cl_2	72	22600	1.21
3	AgBF_4	CH_2Cl_2	18	6600	1.17
4	$\text{PPh}_3/\text{NaBAR}_4$	CH_2Cl_2	0		
5	none	CH_2Cl_2	34	65200	1.46



続いて 1/ NaBAR_4 を用いて 2 とノルボルネンの共重合を検討した。2 はノルボルネンよりも重合速度が遅いため、共重合反応ではノルボルネンの方が優先して反応することが予想された。実際、共重合体は得られるものの、共重合体における 2 の導入率は低かった。そこで、反応系中のノルボルネンの濃度を低く抑える反応条件を用いたところ共重合体中の 2 の導入率を向上させることに成功した。また、得られた共重合体は高い分子量と狭い分子量分布を有していた (Scheme 1)。この結果は、リン配位子がパラジウムに結合することによって錯体が安定化されており、反応中に触媒が失活しないためだと考えている。

Scheme 1. Copolymerization of norbornene and norbornene derivatives with sulfonyl fluoride groups



氏 名 高宮 郁子

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること.

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

Syntheses and Structures of Bulky Monophosphine-Ligated Methylpalladium
Complexes: Application to Homo- and Copolymerization of Norbornene and/or
Methoxycarbonylnorbornene

M. Yamashita, I. Takamiya, K. Jin and K. Nozaki

Organometallics, 2006, 19, 4588-4595.

新規錯体の構造決定、ノルボルネン誘導体の重合反応における錯体の触媒活性の検討

氏 名 高宮 郁子

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文
(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

口頭発表

1) ○高宮郁子・神絃一郎・山下誠・野崎京子

「低配位型パラジウム錯体を用いた極性官能基を有するノルボルネン誘導体の重合反応」
日本化学会第87春季年会、(関西大学・2007年3月) 発表番号2R1-35

ポスター発表

1) ○Takamiya, I.; Jin, K.; Yamashita, M.; Nozaki, K.

「Syntheses of Low-Coordinated Palladium Complexes and Application to Polymerization」4th COE 21 International Symposium on Human-Friendly Materials Based on Chemistry (東京大学弥生講堂・2006年10月10-11日)

2) ○Takamiya, I.; Jin, K.; Yamashita, M.; Nozaki, K.

「Syntheses of Low-Coordinated Palladium Complexes and Application to Polymerization」The Fifth International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-5) (東京大学弥生講堂・2006年11月19-20日)

3) ○Takamiya, I.; Jin, K.; Yamashita, M.; Nozaki, K.

「Syntheses of Low-Coordinated Palladium Complexes and Its Application to Polymerization」BK21 and COE Joint Seminar in Seoul 2006, (Seoul National University, 2006/12/11-12)