

脂肪酸やテルペノイドを原料とした
反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾

大嶽 和久

2019年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

脂肪酸やテルペノイドを原料とした
反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾

大嶽 和久

物性・分子工学専攻

目次

第1章 序論	3
1.1 反応性高分子とその機能化	
1.2 反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾	
1.3 本研究の目的	
第2章 オレイン酸を原料とした反応性ポリオレフィンの合成と自動酸化による接着性の発現	10
2.1 緒言	
2.2 1-decene をモノマーとしたモデル重合	
2.3 オレイン酸を原料としたモノマー(M1)の合成	
2.4 M1 の重合反応と構造解析	
2.5 P1 の自動酸化反応及び接着性の評価	
2.6 結言	
2.7 実験項	
2.8 参考文献	
第3章 植物性脂肪酸を原料とした反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾	35
3.1 緒言	
3.2 ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸のオレフィンへの変換反応	
3.3 植物性脂肪酸オレフィンの重合検討	
3.4 反応性ポリオレフィンの化学修飾	
3.5 結言	
3.6 実験項	
3.7 参考文献	
第4章 テルペノイド由来の1,3-ジエン成分を原料とした反応性エラストマーの合成	70
4.1 緒言	
4.2 シトラールを原料とした1,3-ジエンの合成	
4.3 Citral-1,3-diene と Ocimene の重合検討	
4.4 得られたポリマーの自動酸化によって発現した接着性の評価	
4.5 結言	
4.6 実験項	
4.7 参考文献	
第5章 総論	86

第 1 章

序論

1.1 反応性高分子とその機能化

本研究では、植物性の脂肪酸やテルペノイドを原料とした新規反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾を行った。その背景として、本節では反応性高分子について概説する。

ポリエチレンやポリプロピレン等、これまでに多くの高分子材料が開発されてきた。近年、化学修飾により新たな性質を付与できる反応性高分子の研究が注目されている。反応性高分子とは、分子内にオレフィン等の反応性部位有し、その部位に官能基を導入することでポリマーに種々の性質を与えることが可能な高分子である。反応性高分子の大きな利点は、1つのポリマーをプラットフォームにして、種々の機能性ポリマーを合成できる点であり、反応性高分子の化学修飾は多くの試みがなされてきた¹⁻¹⁰。Kleijら はリモネンオキシドとCO₂の共重合体を合成し、リモネンオキシドユニットのオレフィン部位をチオール-エン反応で修飾し、共重合体のT_gやT_dの向上等を報告している¹¹⁻¹³。GreinerらもリモネンオキシドとCO₂の共重合体にチオール-エン反応で様々なチオール類を付加させ、ゴム弾性、対バクテリア性、親水性、海水への溶解性等をポリマーに付与したことを報告している¹⁴(Fig. 1-1)。

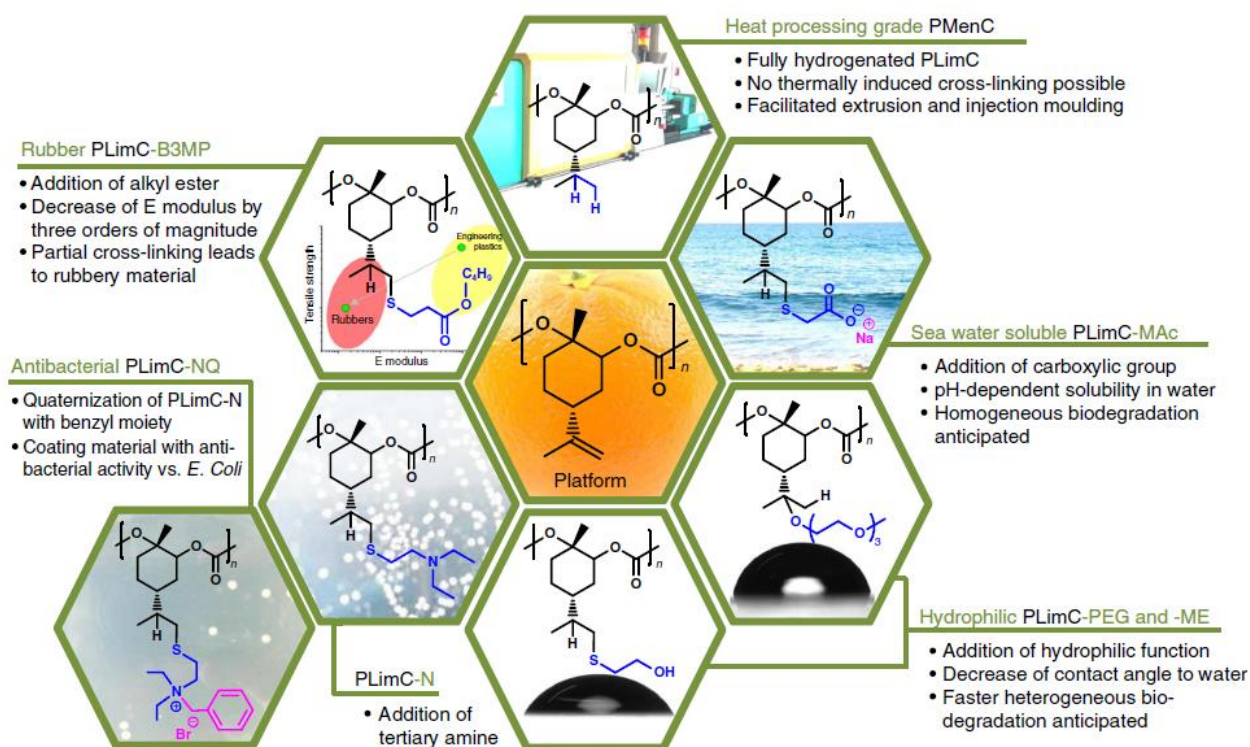


Fig. 1-1 Post functionalization reactions of copolymer¹⁴

化学修飾の手法は上述のチオール-エンに限らず、臭素化¹⁵、エポキシ化¹⁶、クロスメタセシス反応¹⁷等のアプローチも報告されている。高分子の化学修飾は、ポリマー自体の再設計や作り直し、重合反応系の見直しを必要とせず、任意の機能性を簡便にポリマーに付与できる汎用性の高い手法であると言える。

1.2 反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾

これまで、化学修飾に使用される高分子はポリエステルが多く報告されているが、非共役ジエンをモノマーとしたポリオレフィンが化学修飾可能な機能性ポリオレフィンとして注目されている。野村らは、両末端にオレフィン部位を有する 1,7-オクタジエンの片末端で重合反応を進行させ、側鎖に未反応のオレフィン部位を残したポリオレフィンの合成を報告している¹⁸。側鎖に残ったオレフィン部位でヒドロホウ素化を経たヒドロキシ基への変換を実施しており、高分子反応でポリオレフィンの化学修飾が可能であることを示した(Fig. 1-2)。野村らの報告は、無極性のポリオレフィンに極性基を簡便に導入した珍しい例であり、ポリオレフィンの他の材料との相溶性の向上等にも繋がるのが期待される。

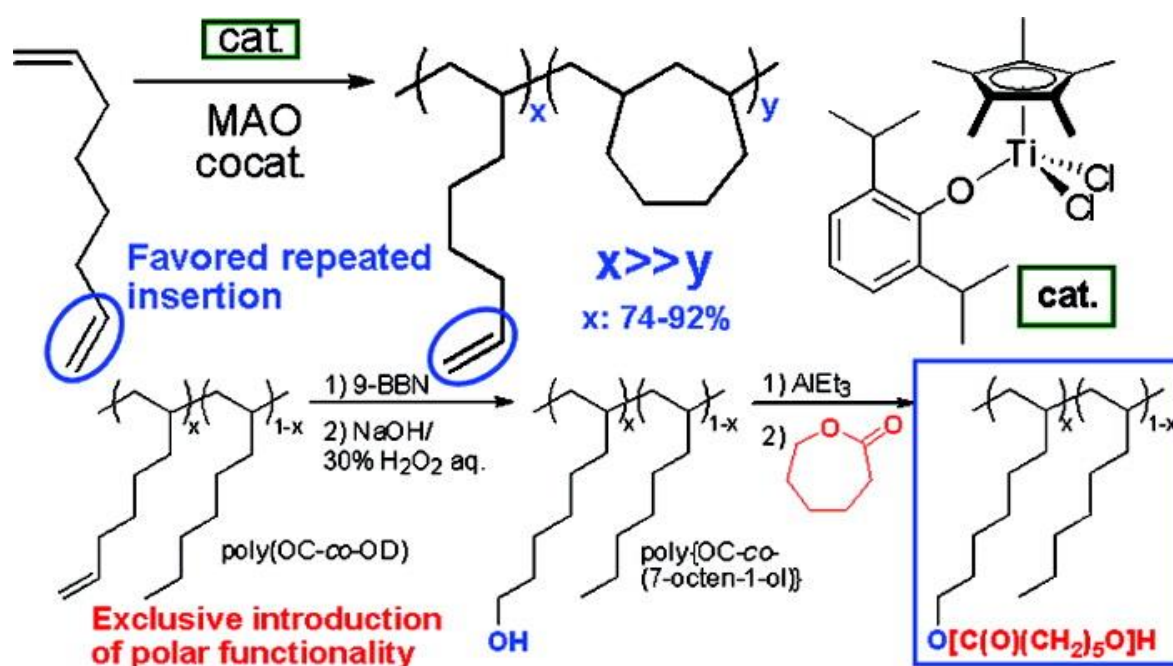
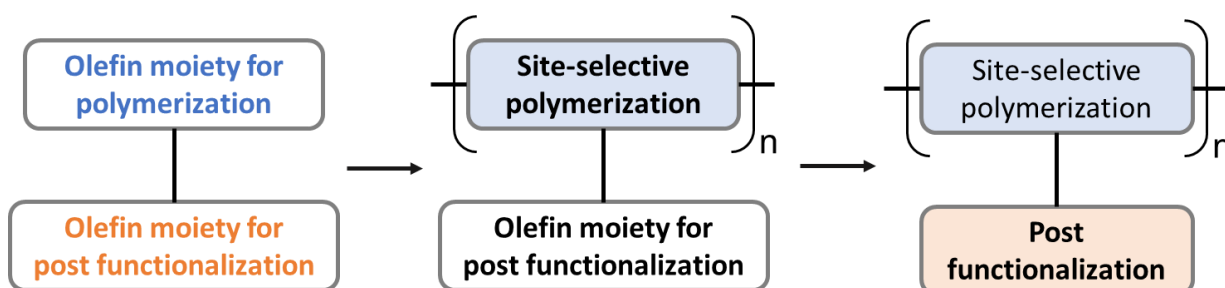


Fig. 1-2 Polymerization of 1,7-Octadiene and post functionalization of polymer¹⁸

しかし、1,7-オクタジエンの重合の際に副反応として環化反応が併発するため、構造選択性の高い重合反応には至っていない。これは、ポリマー側鎖の末端オレフィンとモノマーの末端オレフィンの反応性が極めて近いと考えられる。

1.3 本研究の目的

α, ω -ジエンを使用している限り、前節で述べた環化反応の併発を避けることは難しい。そこで、非共役ジエンモノマーのオレフィン部位に反応性の差を持たせ、重合反応に使用する部位と高分子反応に使用する部位を有するモノマーの設計をした。この様な非共役ジエンモノマーが得られれば、重合反応用のオレフィン部位選択的な重合反応を進行させ、高分子反応用のオレフィン部位での官能基変換（化学修飾）が可能になる。課題であった環化反応の併発が抑制でき、より高度に構造秩序が制御された反応性ポリオレフィンを得ること期待ができる (Scheme 1-1)。



Scheme 1-1 Design of non-conjugated diene monomer and reactive polyolefin.

そこで、重合反応に使用する部位として末端オレフィン、高分子反応に使用する部位として内部オレフィンを有するモノマーを想定した。その様な重合性のオレフィン部位と重合後に化学修飾可能なオレフィン部位の両方を有するモノマーを得るにあたり、ユニークな構造を有する植物由来の化合物に着目した (Fig. 1-3)。不飽和脂肪酸やテルペノイド等の植物由来の化合物は、生体内での代謝の過程で酵素によって内部オレフィン構造を付与されるためである。この内部オレフィン部位をポリオレフィンの反応性部位に利用できるものと考えた。また、不飽和脂肪酸やテルペノイドの構造自体はモノマーに適してはいないが、化学変換をすることで本研究に適したモノマーが得られる可能性があると考えた。

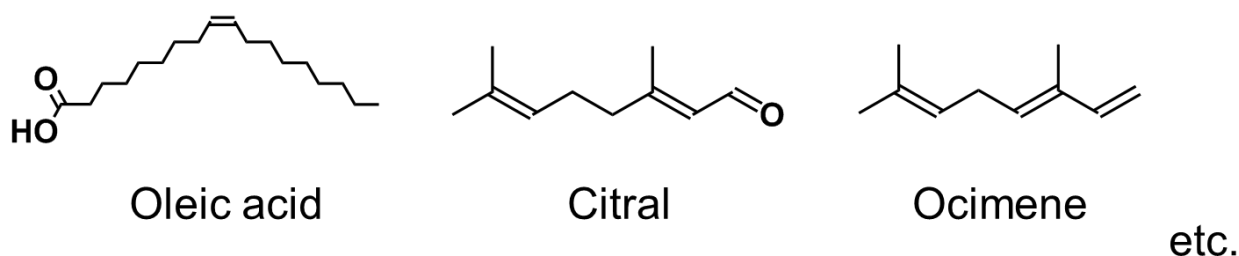
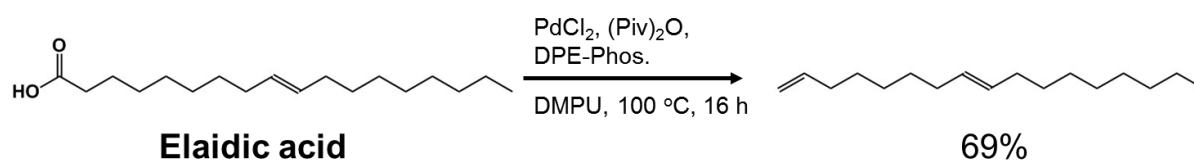
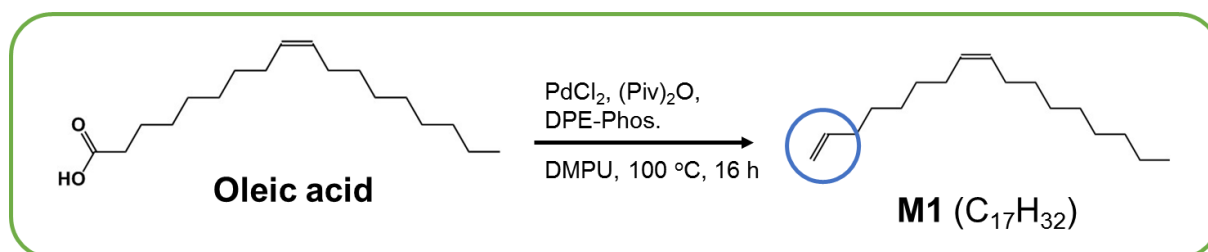


Fig. 1-3 Structures of oleic acid, citral and ocimene.

Gooben らはエライジン酸と言う不飽和脂肪酸の脱カルボキシル化反応で末端オレフィン部位と内部オレフィン部位を有するオレフィンの合成を報告している¹⁹。反応は一段階で、目的化合物は高収率で得られている。エライジン酸は天然に殆ど存在しない化合物であるが、この反応を利用すれば異性体である天然に豊富に存在するオレイン酸でもモノマー(M1)を得られる事が期待できる(Scheme1-2)。また、オレイン酸は石油化学資源(1-decyne)から合成しようとするると6段階の工程を必要とするため^{20,21}、そのオレイン酸から誘導されるM1も石油化学資源からは得難いモノマーと言える。

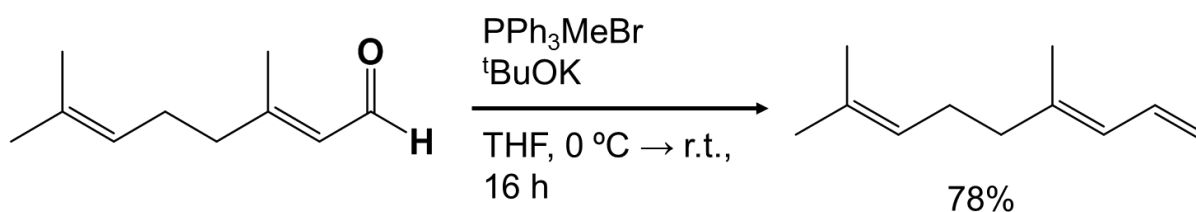


Gooben, L. J. et al. *Chem. Commun.* **2004**, 724–725



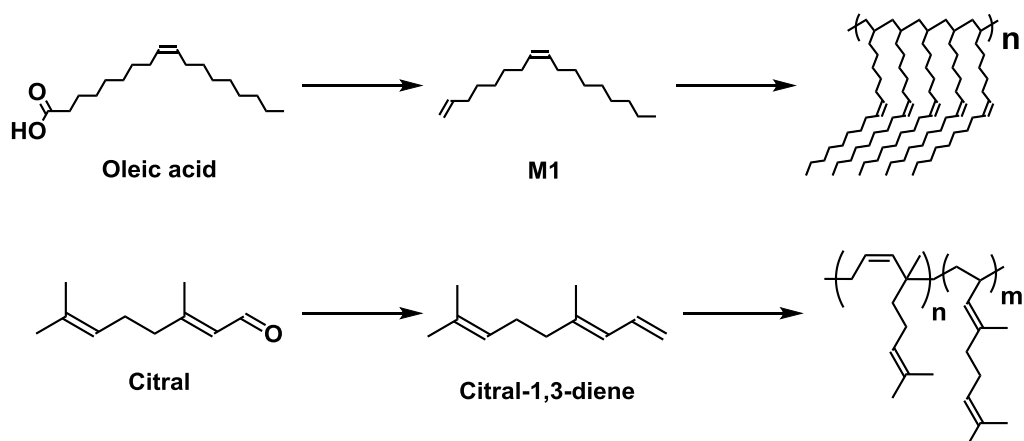
Scheme 1-2 Synthesis of target monomer (M1) from oleic acid.

また、Martin らはテルペノイドの1種であるシトラールを原料とし、Wittig 反応で1,3-ジエン部位と内部オレフィン部位を有するオレフィンの合成を報告している(Scheme 1-3)²²。また、ラベンダー精油中に含まれるオシメンは、それ自体が1,3-ジエン部位と内部オレフィン部位を有している(Fig. 1-3)。1,3-ジエン類はブタジエンやイソプレン等、合成もしくは天然ゴムの原料となる工業的に重要な化合物である。植物由来の反応性のポリ1,3-ジエンが合成できれば、これまでにないゴム材料になり得ると期待できる。テルペノイドはオレイン酸と同じく生体内での複雑な代謝経路を経て合成されるため、石油化学資源から得るのは難しい構造である。



Scheme 1-3 Synthesis of 1,3-diene monomer from citral.

本研究では、上述のオレフィンの末端オレフィンもしくは1,3-ジエン部位選択的な重合反応を起こすことで、側鎖に反応性のオレフィンを有する新たな機能性ポリオレフィンの合成を目指した(Scheme 1-4)。この内部オレフィン部位を架橋または官能基化させることで機能が付与できる。このようなポリマーは石化原料から得ることは難しく、植物油脂を原料にすることで得られる独自性の高い材料になると考えた。更に、植物由来のポリマーは生分解性ポリエステルが主流であったが、本研究ではこれまでに例のない反応性バイオプラスチックの開発が可能になるという側面もある。



Scheme 1-4 Synthesis of novel reactive polyolefins from bio-based resources.

第2章ではオレイン酸を原料とした反応性ポリオレフィンの合成と自動酸化による接着性の発現について述べる。また第3章では、原料をオレイン酸よりも内部オレフィンの数が多い不飽和脂肪酸を用いたポリオレフィン合成の試みと、第2章で合成したポリオレフィンの自動酸化とは異なる化学修飾について述べる。第4章ではシトラールから誘導した1,3-ジエンと、オシメンと言うラベンダー精油から得られる1,3-ジエンを原料に反応性エラストマーの合成を行った。

以上、本研究で開発した手法はこれまでに報告例がなく、これを実現するための重要な要素や方法論を明らかにすることを主目的とする。第5章では本論文の総括と今後の展望について述べる。

参考文献

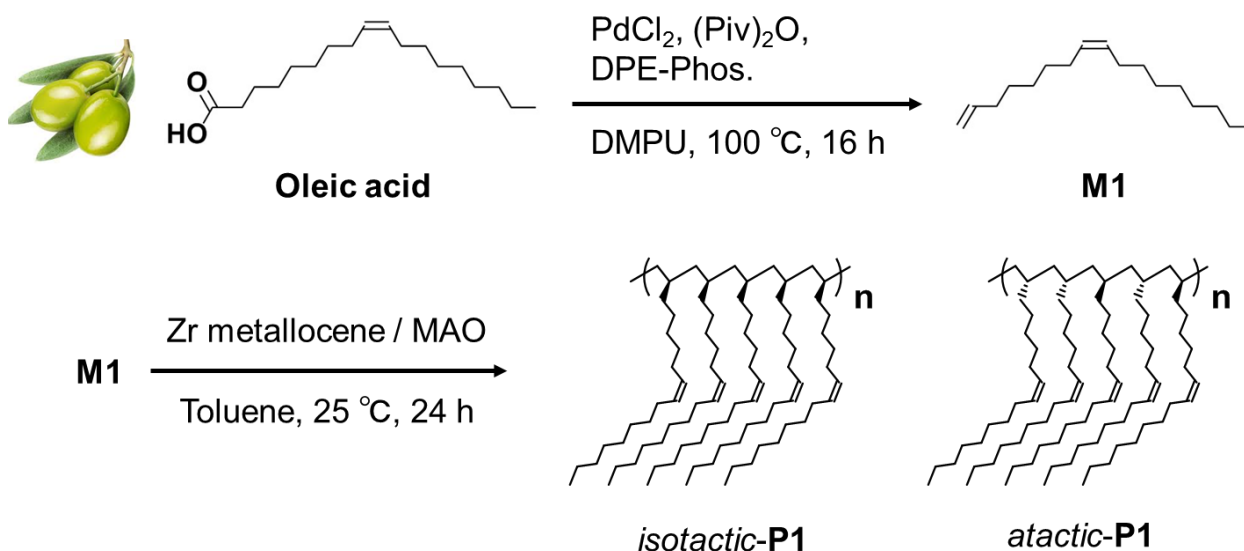
1. M.A. Gauthier, M.I. Gibson, H.A. Klok, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 48.
2. A.E. Cherian, F.C. Sun, S.S. Sheiko, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11350.
3. P. Schattling, I. Pollmann, P. Theato, *React. Funct. Polym.* **2014**, *75*, 16.
4. S. Ida, A. Katsurada, R. Yoshida, Y. Hirokawa, *React. Funct. Polym.* **2017**, *115*, 73.
5. B.Ö. Öztürk, E. Yakut, E. Ak, S.K. Şehitoğlu, *React. Funct. Polym.* **2017**, *111*, 22.
6. K. Nakabayashi, A. Tsuda, H. Otani, H. Mori, *React. Funct. Polym.* **2015**, *86*, 52.
7. E.M. Muzammil, A. Khan, M.C. Stuparu, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 55874.
8. T.J. Farmer, J.W. Comerford, A. Pellis, T. Robert, *Polym. Int.* **2018**, *67*, 775–789.
9. S.D. Morrison, R.M.J. Liskamp, J. Prunet, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2253.
10. S.D. Morrison, R.M.J. Liskamp, J. Prunet, F. Sinclair, L. Chen, B.W. Greenland, M.P. Shaver, *Macromolecules* **2018**, *51*, 6826.
11. C. Martín, A.W. Kleij, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6285.
12. N. Kindermann, À. Cristòfol, A.W. Kleij, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3860.
13. L. Peña Carrodegua, C. Martín, A.W. Kleij, *Macromolecules* **2017**, *50*, 5337.
14. O. Hauenstein, S. Agarwal, A. Greiner, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1.
15. K.L. Hubbard, J.A. Finch, G.D. Darling, *React. Funct. Polym.* **1999**, *39*, 207.
16. S.K. Gaddam, S.N. Raju Kutcherlapati, A. Palanisamy, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6447.
17. R.T. Mathers, G.W. Coates, *Chem. Commun.* **2004**, 422.
18. K. Nomura, J. Liu, M. Fujiki, A. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14170.
19. L. J. Gooßen, N. Rodríguez, *Chem. Commun.* **2004**, 724.
20. V. Martichonok, J. B. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1995**, 2927.
21. S. Poigny, M. Guyot, M. Samadi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 2175.
22. F. Juliá-Hernández, A. Ziadi, A. Nishimura, R. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9537.

第2章

オレイン酸を原料とした反応性ポリオレフィンの合成と
自動酸化による接着性の発現

2.1 緒言

第2章ではオレイン酸を原料とした反応性ポリオレフィンの合成を行った。末端オレフィンと内部オレフィンを有するオレフィンを得るにあたって、オレイン酸を原料として着目した。オレイン酸は入手容易な不飽和脂肪酸であり、1段階の簡便な脱カルボキシル化反応で収率良くオレフィンに変換できるためである¹⁻³。得られたオレフィン(**M1**)を末端オレフィン部位選択的に重合させることで側鎖に反応性オレフィンを有するポリオレフィンが期待できる。また、不飽和脂肪酸は内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応で架橋反応等が起きることが知られている。本章では、ポリマー側鎖に反応性オレフィン部位を有するポリオレフィンの合成と、内部オレフィン部位の自動酸化に伴う架橋反応の発現を目的とした。



Scheme 2-1 Synthesis of reactive polyolefins from oleic acid

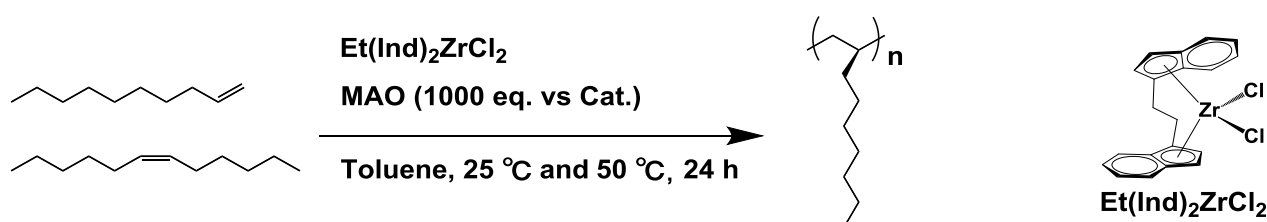
本章で目指す反応性ポリオレフィンを得るにあたって、以下の条件を満たす触媒系を探索する必要がある。

- ① 長鎖 α -オレフィンに対して高い重合活性を示す触媒系
- ② 内部オレフィン部位存在下で、末端オレフィン部位選択的に重合可能な触媒系
- ③ ポリオレフィンの物性に影響を与える立体選択性（タクティシティ）を制御可能な触媒系

本章ではまず上記①～③を満たす触媒系を調査、選定し、モデル反応を実施することで**M1**への適用が可能か検討を行った。次にモデル反応で得た知見を基に**M1**の重合反応を実施し、得られたポリオレフィンの構造解析を行った。最後に合成した反応性ポリオレフィンの自動酸化反応とそれに伴って発現した接着性について評価を行った。

2.2 1-decene をモノマーとしたモデル重合反応

オレフィン酸の脱カルボキシル化反応で得られる長鎖非共役ジエン（以降、**M1** と呼称する）は末端オレフィン部位と内部オレフィン部位を有している。構造的に明確なポリオレフィンを得るためには、立体選択的かつ **M1** の末端オレフィン部位選択的な重合反応が進行する必要がある。Kaminsky らは C_2 対称の架橋型ジルコノセン錯体とメチルアルミノキサン(MAO)の触媒系が立体選択的な重合反応を進行させることを報告している⁴。Wahner らは特に $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ が長鎖 α -オレフィンである 1-decene の isotactic 選択的な重合反応に有効な触媒であることを報告している⁵。これらの報告から、この触媒系が本研究目的にも有効と考え、内部オレフィンのモデル化合物である (6Z)-6-dodecene 存在下で $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ での 1-decene の重合反応を行った (Scheme 2-2)。



Scheme 2-2 Polymerization of 1-decene and (6Z)-6-dodecene with $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

Table 2-1 Polymerization of 1-decene and (6Z)-6-dodecene with $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$

Entry	Monomer ^a (mmol)	Cat. (μmol)	Monomer : Cat.	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Yield (%)	M_n	M_w / M_n
Model-1	16	0.5	32000 : 1	25	82	19,500	1.67
Model-2	16	0.5	32000 : 1	50	85	14,400	1.55

a : mixture of 1-decene (16 mmol) and (6Z)-6-dodecene (16 mmol)

solvent : toluene 1.9 mL

reaction time : 24 h

重合反応の結果、それぞれの条件で透明かつ粘度の高い油状のポリマーが得られた (Table 2-1)。分子量は $M_n = 15,000 \sim 20,000$ 程度であり、Wahner らが報告した 1-decene の単独重合で得られるポリマーの分子量とほぼ同等の値を示した (Table 2-1)。得られた化合物の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを解析した結果、Poly-1-decene に帰属できる 10 本の非等価なシグナルが観測された (Fig. 2-1)。従って、内部オレフィン部位に影響されることなく、末端オレフィン部位選択的に重合反応が進行した事が明らかになった。更に、得られたポリマーのタクティシティは $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルより *mmmm* 分率=90% の高い isotactic 選択性を示した。これらの結果から、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ の触媒系を用いることで **M1** の末端オレフィン部位選択的かつ isotactic 選択的な重合反応が進行する事が示唆された。

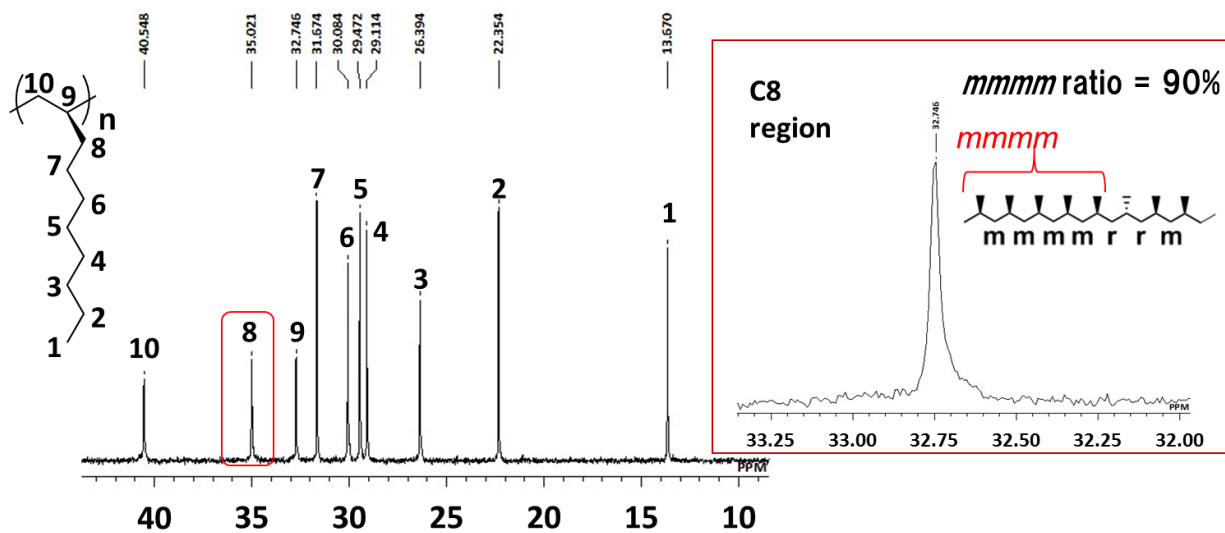
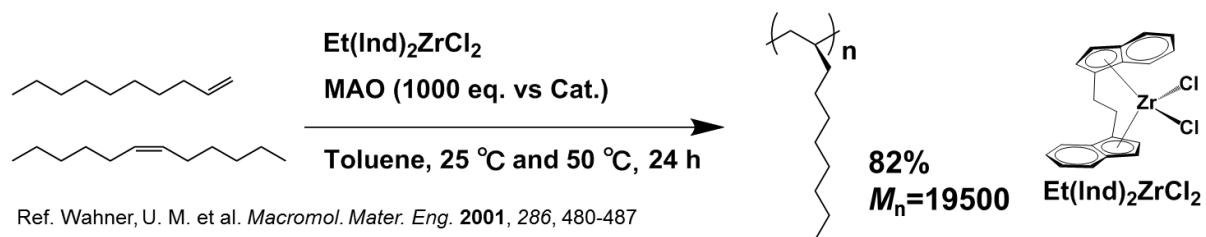
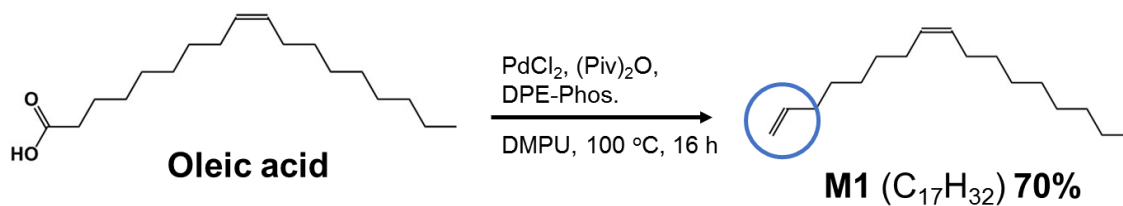


Fig. 2-1 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of isotactic poly-(1-decene) Model-1 (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

2.3 オレイン酸を原料としたモノマー(M1)の合成



Scheme 2-3 Synthesis of M1 from oleic acid

既報の論文の手法に従い、オレイン酸の脱カルボキシル化反応でモノマーM1を収率70%で得た¹⁻³。化合物の同定は¹H NMRスペクトルおよび、¹³C{¹H} NMRスペクトルにより、オレイン酸や1-decene等の構造が類似した化合物の帰属を参考に行った。反応中の副反応としてβ位にオレフィンが異性化した化合物由来のシグナルが1.6 ppm付近に若干確認できるが、沸点や極性がM1とかなり近いことからこれ以上の精製は困難と判断した。

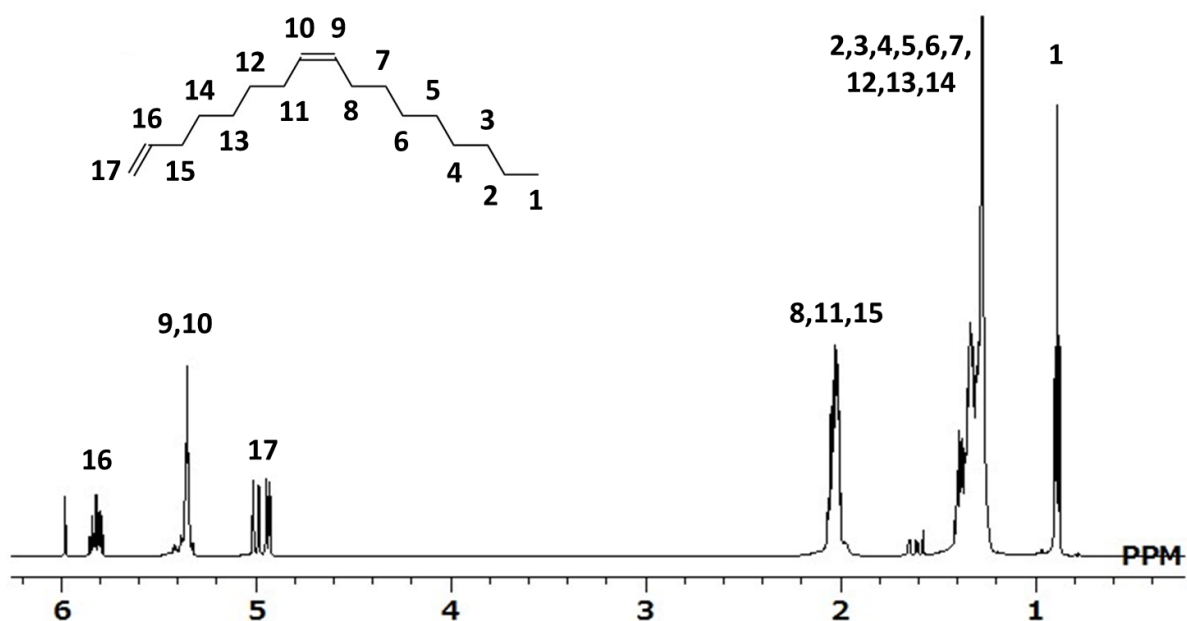


Fig. 2-2 ¹H NMR spectrum of M1 (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K).

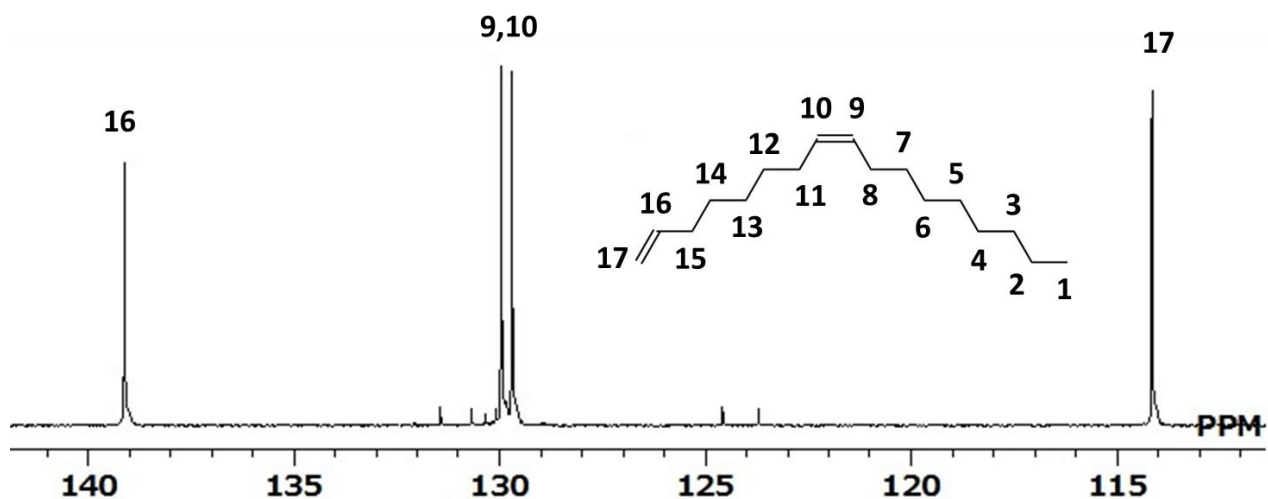


Fig. 2-3 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **M1** (olefinic region) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

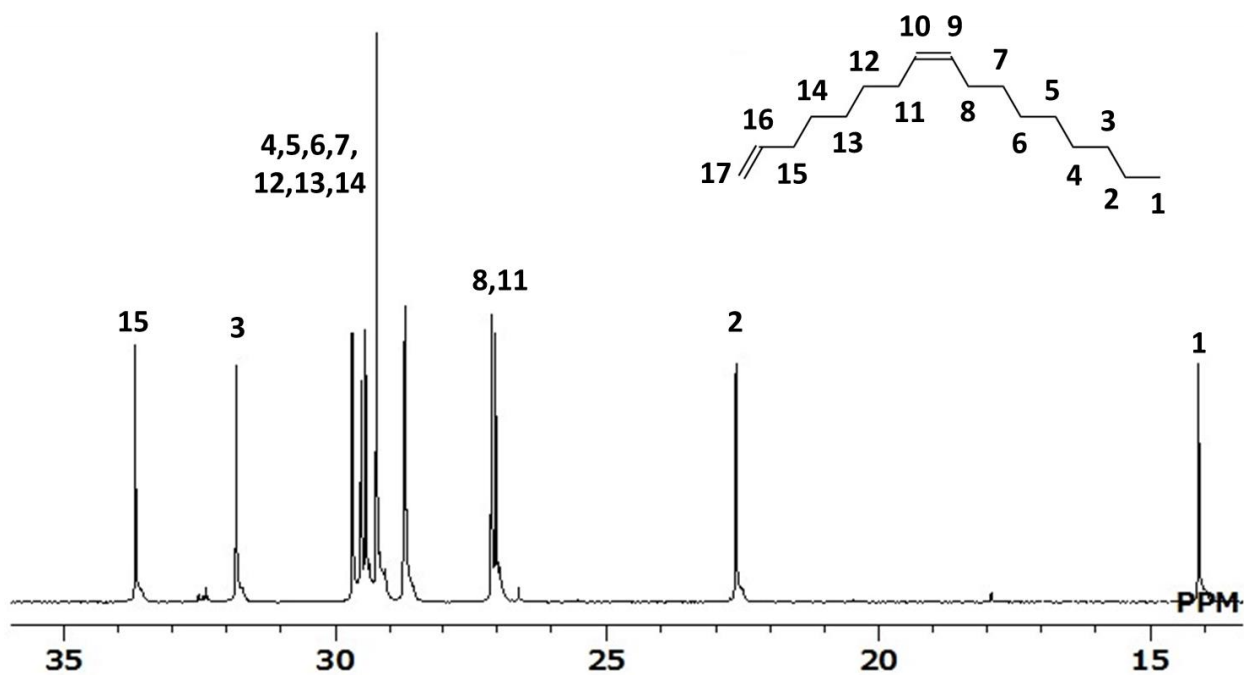
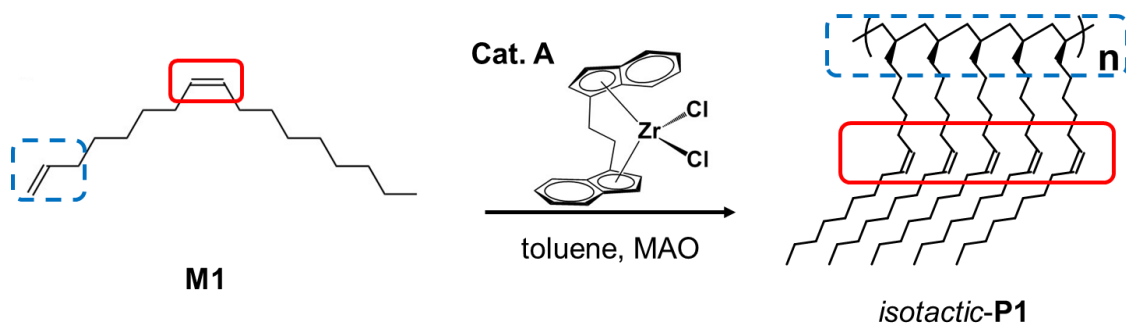
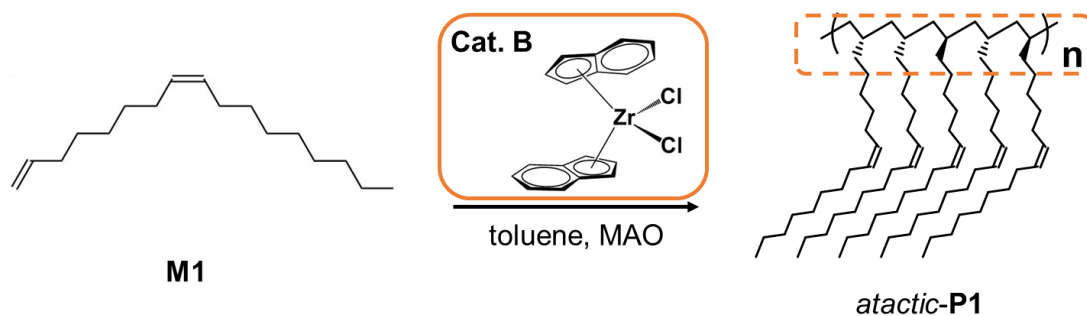


Fig. 2-4 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **M1** (aliphatic region) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

2.4 M1 の重合反応と構造解析



Scheme 2-4 Synthesis of **P1** from oleic acid with cat. A



Scheme 2-5 Synthesis of **P1** from oleic acid with cat. B

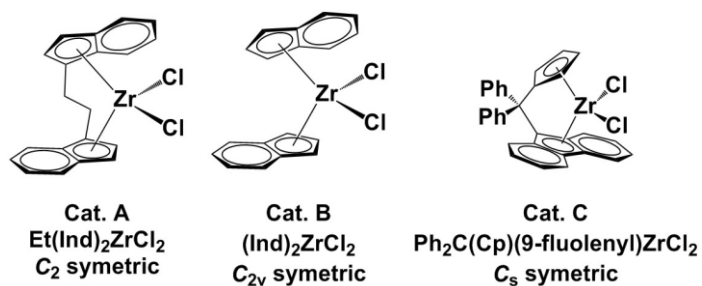


Fig. 2-5 Structures of Zr catalysts

Table 2-2 Results of polymerization reactions

Entry	M1 (mmol)	Cat. ^a	Cat. (μmol)	M1 /Cat.	Temp. (°C)	Yield (%)	$M_n \times 10^{-3}$ ^b	PDI	DP ^c
1	1.7	A	0.5	3400	25	90	12.8	1.54	54
2	1.7	A	0.2	8500	50	88	8.30	1.52	35
3	1.7	A	0.2	8500	25	82	11.2	1.69	47
4	3.4	A	0.2	17000	25	80	16.4	1.55	69
5	5.1	A	0.2	25500	25	45	15.6	1.69	66
6	3.4	B	0.2	17000	25	42	12.7	1.71	54
7	3.4	C	0.2	17000	25	0	—	—	—

^a A: Et(Ind)₂ZrCl₂ B: (Ind)₂ZrCl₂ C: Ph₂C(Cp)(9-fluolenyl)ZrCl₂. These structures were described in Fig. 2-5

^b Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards. ^c Degree of polymerization

2.2 での検討の結果を基に $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ での **M1** の重合反応を **M1** と触媒の比率を変えて実施した (Table 2-2)。全ての条件で重合反応は進行し、分子量は最大で $M_n = 16,400$ のポリマーが得られた (entry 4, Table 2-2)。 ^1H NMR 測定の結果、**M1** の末端オレフィン部位由来のシグナルが消失したのに対し、内部オレフィン由来のシグナルが残存している事が明らかになった (Fig. 2-6(a), (b))。従ってモノマーの内部オレフィン部位は重合反応には関与せず、ポリマー中に残存していることが分かった。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルにおいても、末端オレフィン部位由来のシグナルの消失と内部オレフィン由来のシグナルの残存が確認でき、末端オレフィン部位選択的な重合反応が進行した際に得られる 17 本の非等価なシグナルが得られた (Fig. 2-7, 8, 9)。更に、ポリマー主鎖から側鎖に分岐する位置の炭素に帰属される 34.8 ppm のシグナルに注目したところ、シャープなシグナルが 1 本のみ観測された。この結果から、isotactic 選択率 (*mmmm* 率) 99% 以上と判断した (Fig. 2-6(c))。比較のため、非架橋型の $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ で **M1** の重合反応を行った結果、 $M_n = 12,700$ のポリマーが得られた (entry 6, Table 2-2)。 ^1H NMR および $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 測定では同様に重合反応の進行が確認され (Fig. 2-10, 11, 12)、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルにおいては主鎖から側鎖に分岐する位置の炭素に帰属されるシグナルが複雑にブロード化することが明らかになった (Fig. 2-6(d))。これはポリマーの atactic 構造に起因するものであり、類似の長鎖 α -オレフィンの重合物においても同様のブロードなシグナルが観測されている⁶。観測されたブロードなシグナルの帰属は既報の文献^{6,7}を参考に行った (Fig. 2-13, Table 2-3)。従って、 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ での **M1** の重合反応において、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ での反応とは異なる atactic 体のポリマーが得られることが分かった (Scheme 2-5)。

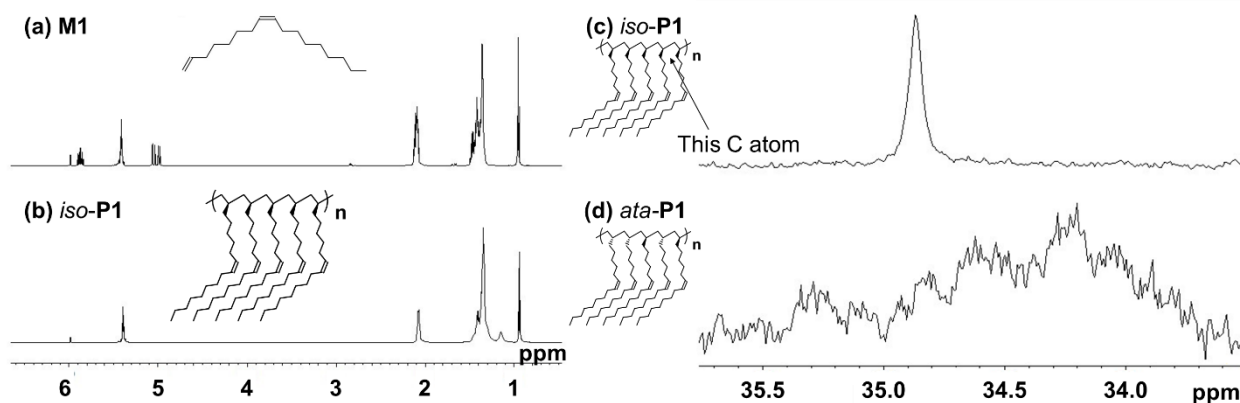


Fig. 2-6 ^1H NMR spectra of (a) **M1** and (b) *iso-P1* (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of (c) *iso-P1* (entry 4) and (d) *ata-P1* at the branched carbon atom regions (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

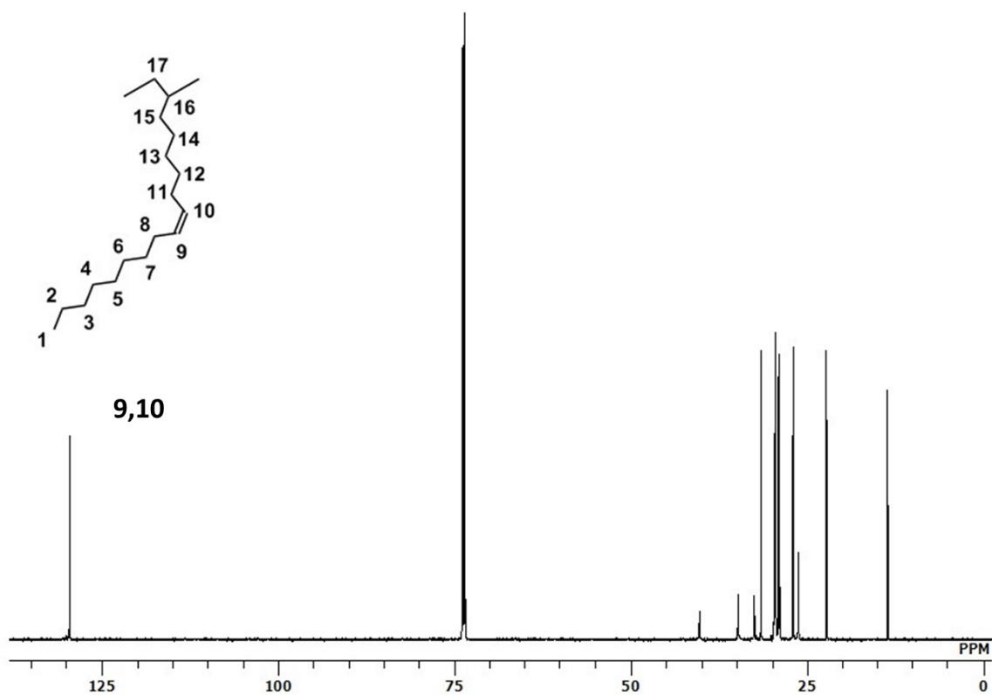


Fig. 2-7 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *iso*-P1 (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

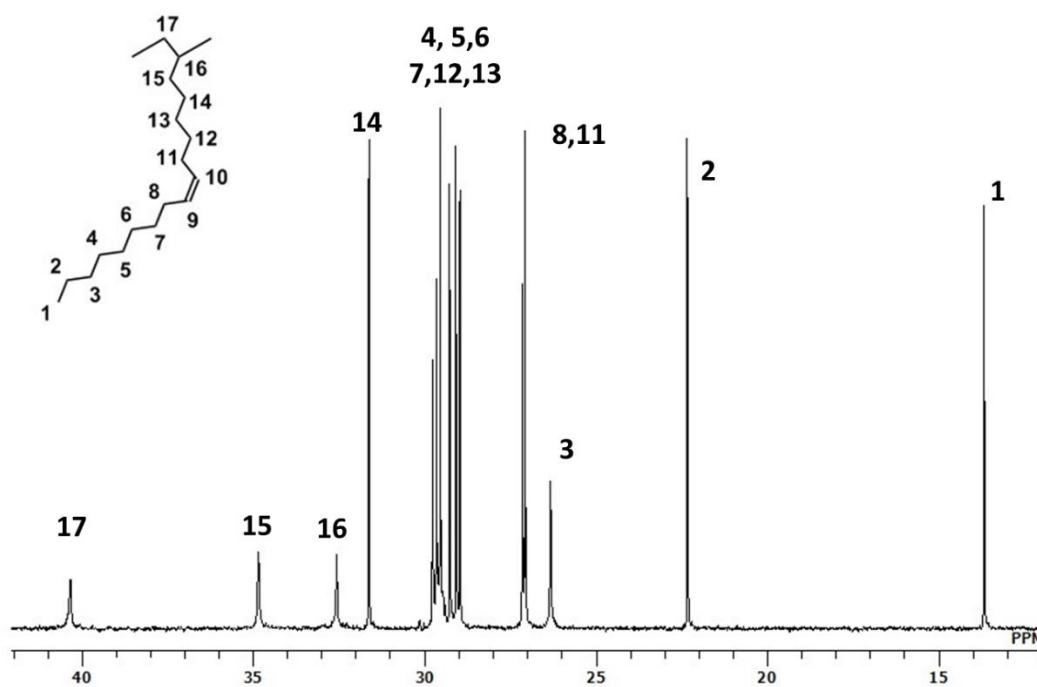


Fig. 2-8 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *iso*-P1 (aliphatic region) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

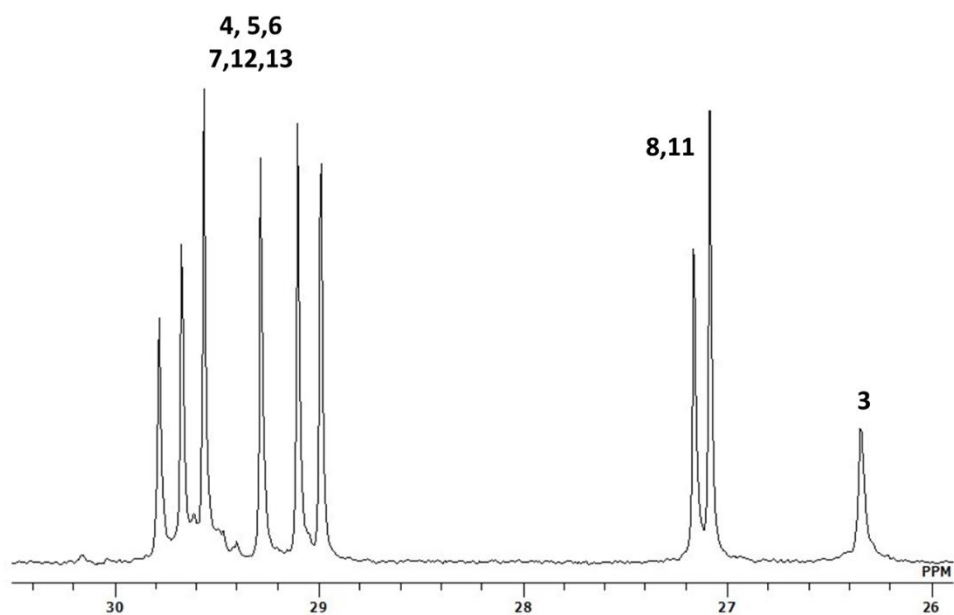


Fig. 2-9 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *iso*-P1 (aliphatic region) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

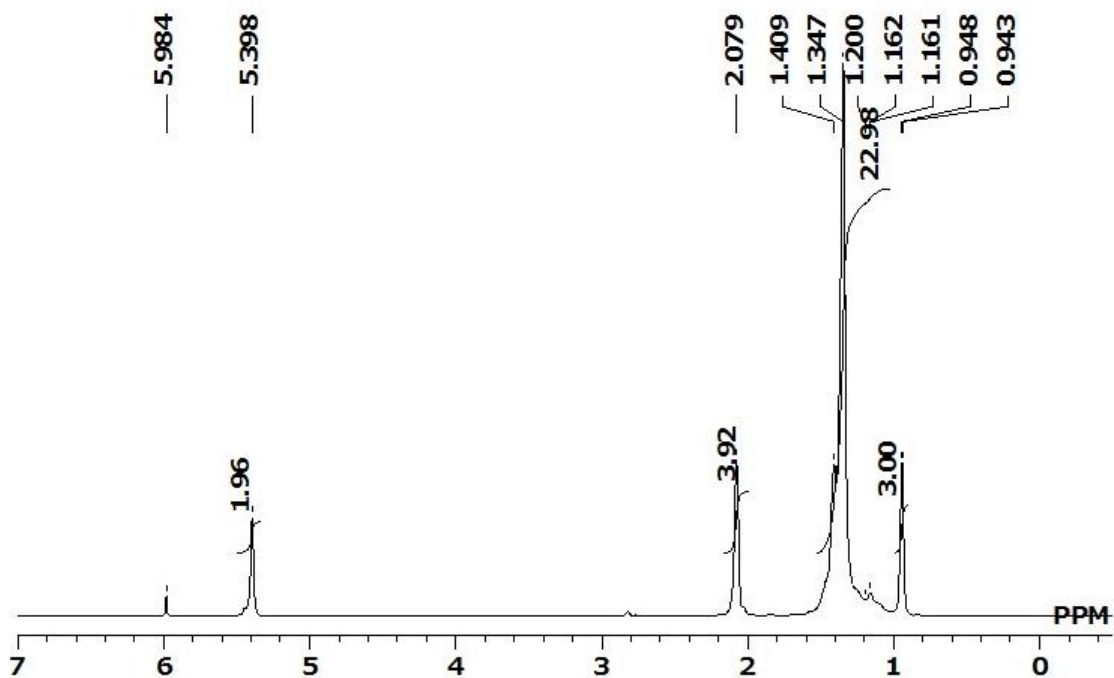


Fig. 2-10 ^1H NMR spectrum of *ata*-P1 (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

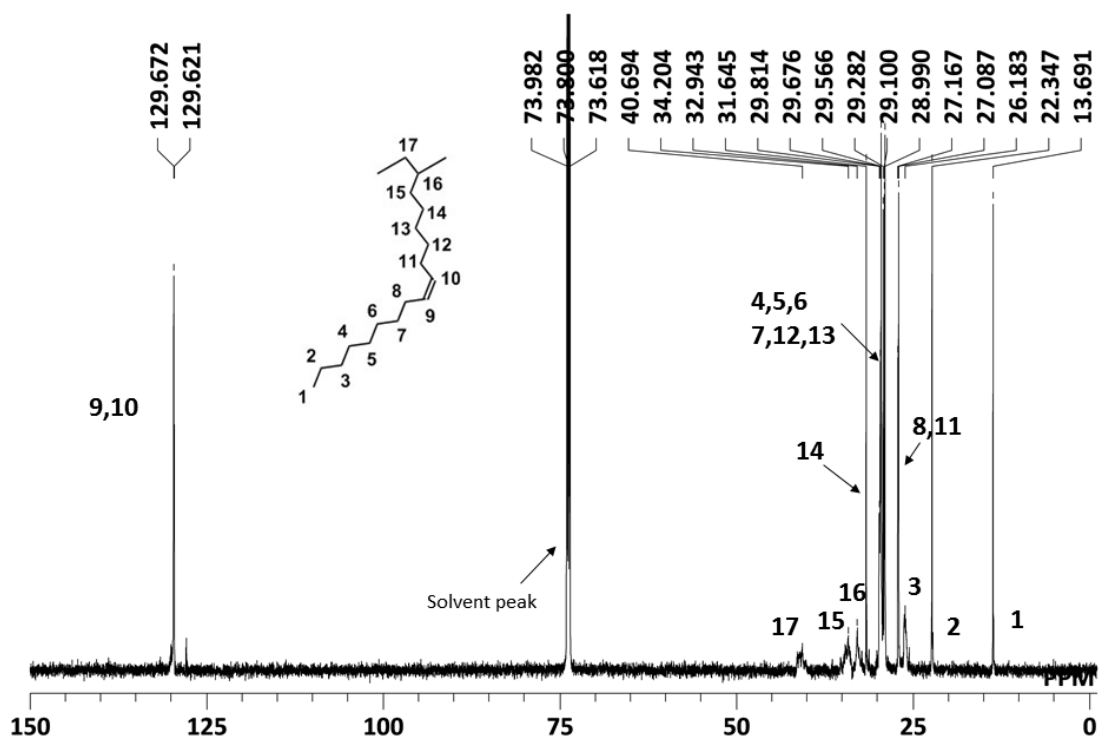


Fig. 2-11 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *ata*-P1 (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

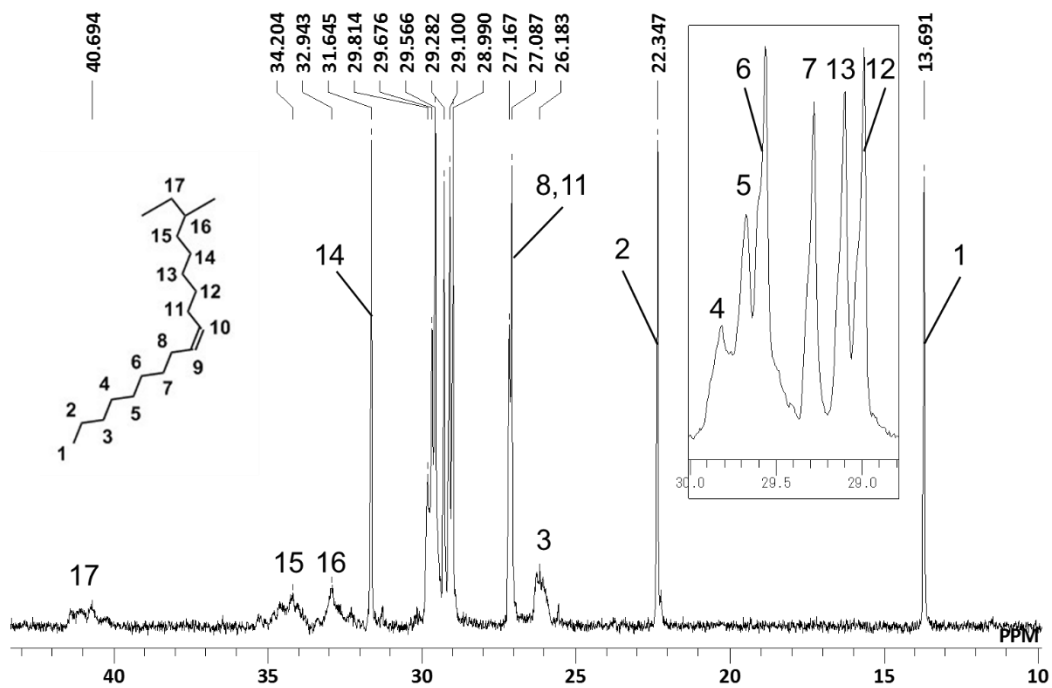


Fig. 2-12 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *ata*-P1 (aliphatic region) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

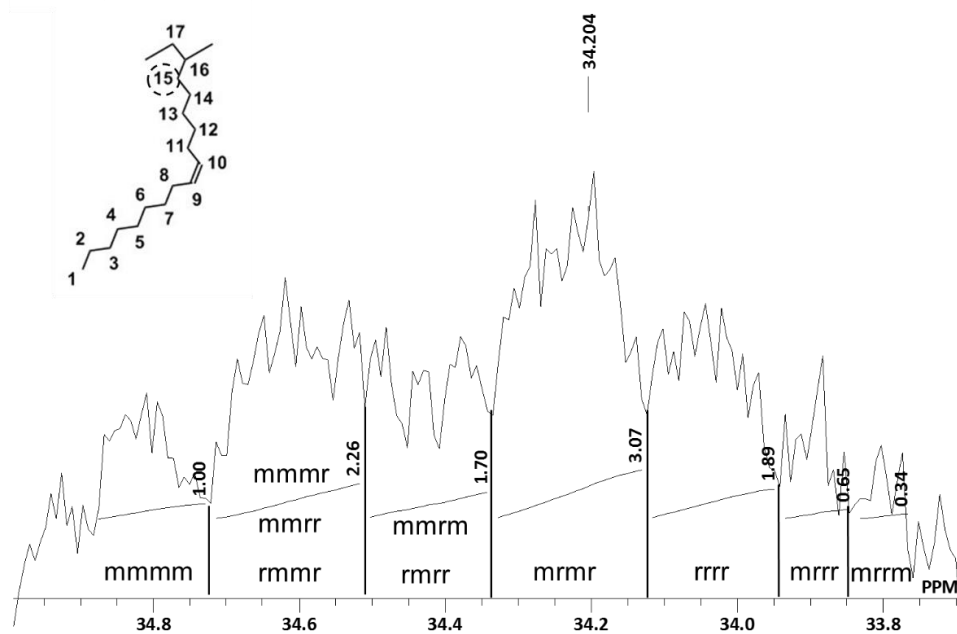
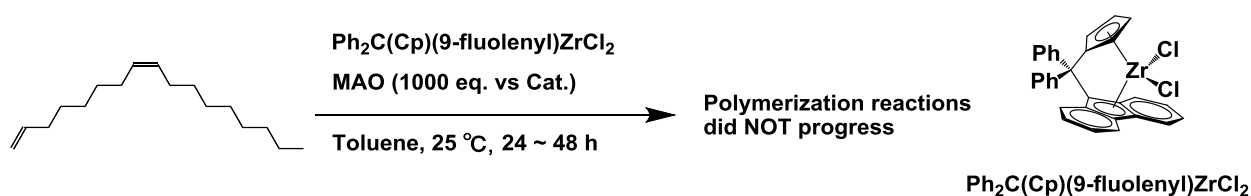


Fig. 2-13 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *ata*-P1 (C15 region) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

Table 2-3 Chemical shift pentad regions of the branch carbon atom (C15) of *ata*-P1

pentad	mmmm (isotactic)	mmmr rmmr mmrr	mrrm rmrr	mrrm	rrrr (syndiotactic)	mrrr	mrrm
Integration area (%)	9	21	16	28	17	6	3

これまでの検討で isotactic 体、atactic 体のポリマーが得られたため、syndiotactic 体の合成を目的に $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-fluolenyl})\text{ZrCl}_2$ 触媒⁵ を使用し **M1** の重合反応を行った (Scheme 2-6) (entry 7, Table 2-2)。しかし、**M1** の脱水と脱気を入念に行い、**M1** を合成し直す等して、繰り返し重合反応を試みたがポリマーを得られなかった (Table 2-4)。



Scheme 2-6 Polymerization of **M1** with $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-fluolenyl})\text{ZrCl}_2$.

Table 2-4 Polymerization of **M1** with $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-fluolenyl})\text{ZrCl}_2$

Entry	Monomer	Monomer (mmol)	MAO (mmol)	Cat. (μmol)	Monomer : MAO : Cat.	Time (h)	Yield (%)
Syn-1	Lot 1	3.4	0.2	0.2	17000 : 1000 : 1	24	Not reacted
Syn-2	Lot 1	3.4	0.2	0.2	17000 : 1000 : 1	48	Not reacted
Syn-3	Lot 2 ^a	3.4	0.2	0.2	17000 : 1000 : 1	24	Not reacted
Syn-4	Lot 2 ^a	3.4	0.2	0.2	17000 : 1000 : 1	48	Not reacted
Syn-5	Lot 2 (dried) ^b	3.4	0.2	0.2	17000 : 1000 : 1	24	Not reacted
Syn-6	Lot 2 (dried) ^b	3.4	0.2	0.2	17000 : 1000 : 1	48	Not reacted
Syn-7	Lot 3 ^c	3.4	0.2	0.2	17000 : 1000 : 1	24	Not reacted

^a **M1** was synthesized again.

^b **M1** was synthesized again. **M1** was dried with CaH_2 and stored in activated molecular sieve.

^c **M1** was synthesized from highly purified oleic acid (99%). **M1** was dried with CaH_2 and stored in activated molecular sieve.

これは Cat. A と Cat. C の触媒の構造の違いに起因すると考えられる。Cat. A と Cat. C の触媒の結晶構造を Side View から比較すると、Cat. C の方が中心金属のジルコニウムが配位子よりせり出した構造を取っている (Fig.2-14)。よって、**M1** の末端オレフィンが Cat. C に挿入した後に、配位環境の僅かな違いで内部オレフィンの配位が起きてしまうことで、新しい **M1** が触媒に接近出来なくなるためと考えられる (Fig. 2-14)。従って、分子内に二箇所のおレフィン部位を有する **M1** の構造選択的な重合には、触媒の立体的な要因が大きく関わる事が示唆された。

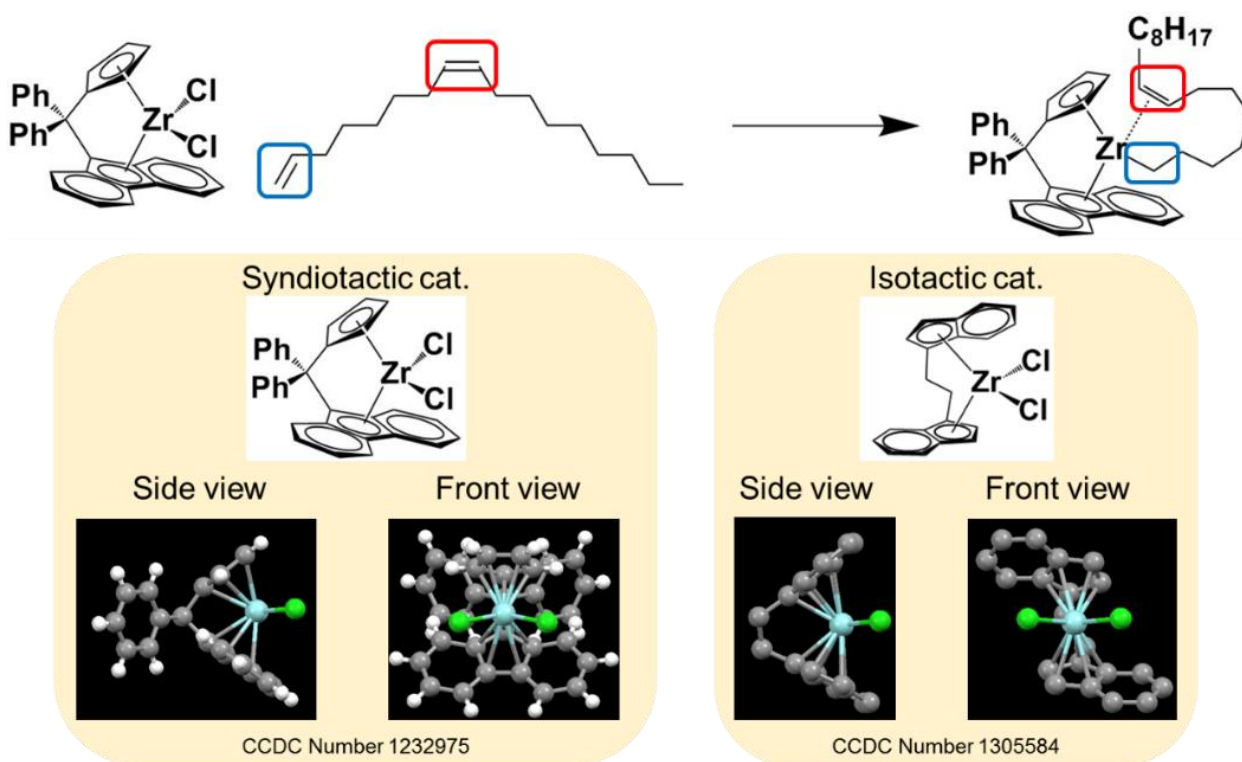


Fig. 2-14 Proposal mechanism of deactivation of cat. C by coordination of **M1**

これまで検討してきた配位重合との比較のため、**M1** を AIBN (azobisisobutyronitrile) を用いてラジカル重合を行ったが、重合反応は進行しなかった。

本節における一連の検討から、適切なビスインデニルジルコニウム系の触媒を使用することで **M1** の構造選択的かつ立体選択的な重合を達成した。

2.5 P1の自動酸化反応と接着性の評価

2.5.1 自動酸化反応の挙動

植物性の不飽和脂肪酸は、空気下で加熱すると内部オレフィン部位でオキシラジカルが発生し、別の不飽和脂肪酸のオレフィン部位と架橋をするといった自動酸化反応が起きることが知られている^{8,9}。得られたP1も類似の構造を有するため、自動酸化反応が起きうるかを確認すべく *iso*-P1 を空气中で熱処理を行った。熱処理前のポリマーは粘性が高いオイル状であるが、加熱すると寒天状に硬化する現象が確認できた。熱硬化によって得られたサンプルを *iso*-P1-CR と呼称する。IR スペクトルを測定した結果、加熱の前後で側鎖中のオレフィン C-H 結合由来の伸縮振動に帰属される 3050 cm^{-1} のピークが消失していること、そして $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ にエーテル由来のピーク、 1750 cm^{-1} にカルボニル由来のピークが新たに出現していることが明らかになった (Fig.2-15, left)¹⁰。 *ata*-P1 においても同様の挙動が確認された (Fig.2-15, right)。これはポリマーの側鎖に存在する内部オレフィン部位で種々の酸化反応が進行している事を示している。酸化によってカルボニル化合物等が生成するのに加えて、一部のオレフィン部位で酸化による架橋反応が進行し、ネットワーク構造を形成したためポリマーが熱硬化したと考えられる (Fig.2-16)。また、TGA 測定にて、空気下、 120°C で *iso*-P1 を加熱し続けた際の質量変化を追跡した結果、加熱開始から 30 分以降で質量増加が観測された (Fig.2-17)。これは空气中的酸素が P1 に取り込まれた事に起因すると考えられ、P1 の自動酸化反応の進行を支持している。

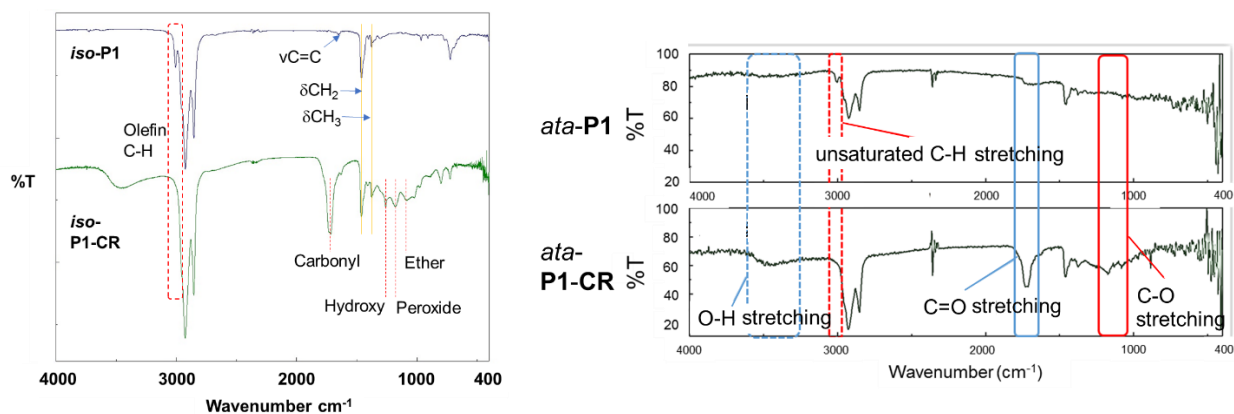


Fig. 2-15 IR spectra of *iso*-P1 and *iso*-P1-CR (left), *ata*-P1 and *ata*-P1-CR (right)

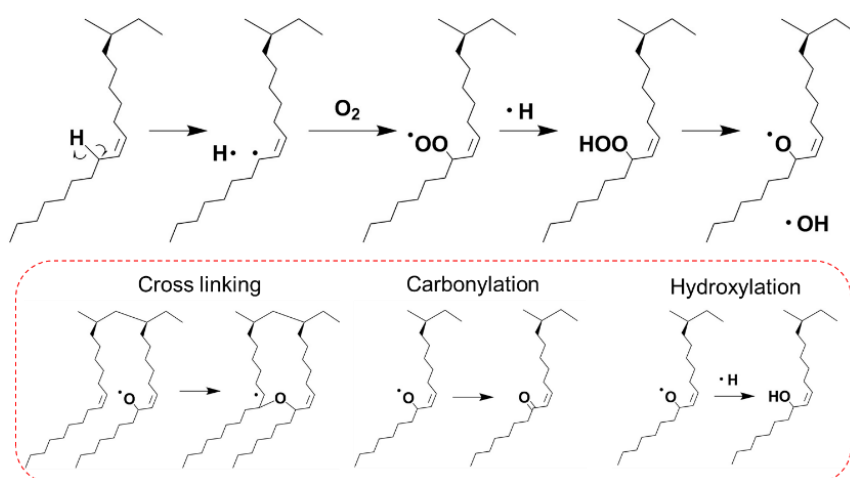


Fig. 2-16 Proposal mechanism of auto oxidation of P1

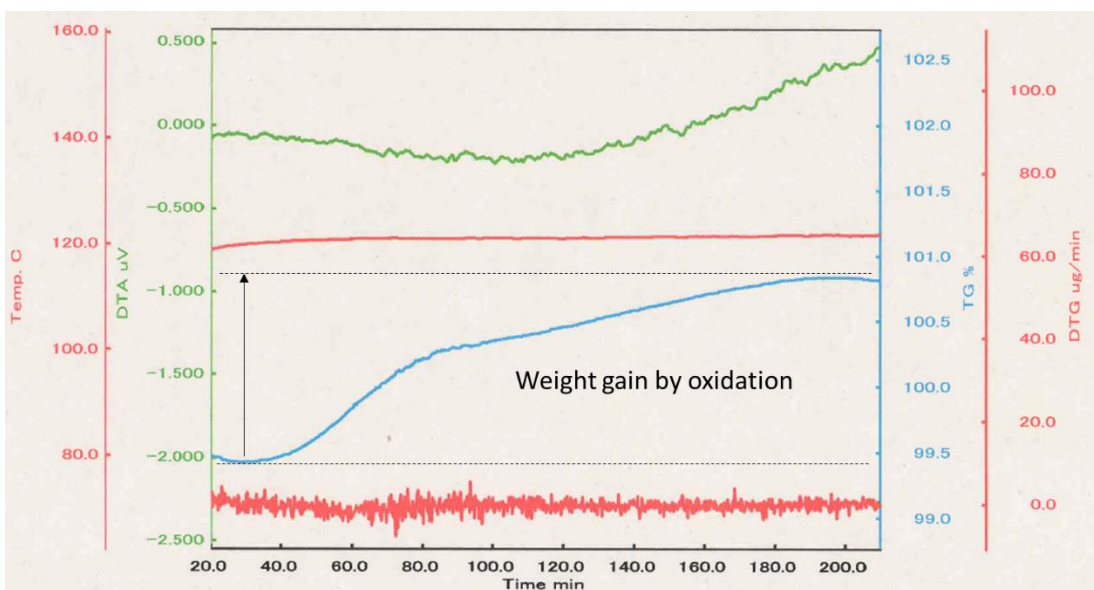


Fig. 2-17 TGA curves of *iso*-P1 (Air flow 200 mL/min., 120 °C, 4 h).

また、ポリマーを KBr ブロック上に塗布し、一晩加熱させた後、蒸留水に浸潤させて KBr ブロックを溶解させたところ、寒天状のシートを得る事ができた(Fig.2-18, left)。P1 をガラス基板に塗布し、別のガラス基板で挟み込んで加熱することで、ガラス基板同士を接着できる事が分かった(Fig.2-18, right)。接着面が透明であったことから、接着面の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、可視領域の透過率はほぼ 100%であることが分かった(Fig.2-19)。一般的に熱硬化性を示す樹脂はフェノール樹脂やエポキシ樹脂等、色がついた樹脂が多いが、P1-CR の様に無色透明な樹脂は非常に珍しい。この透明性を活かして、コーティング材や光学材料分野への展開も期待できると言える。

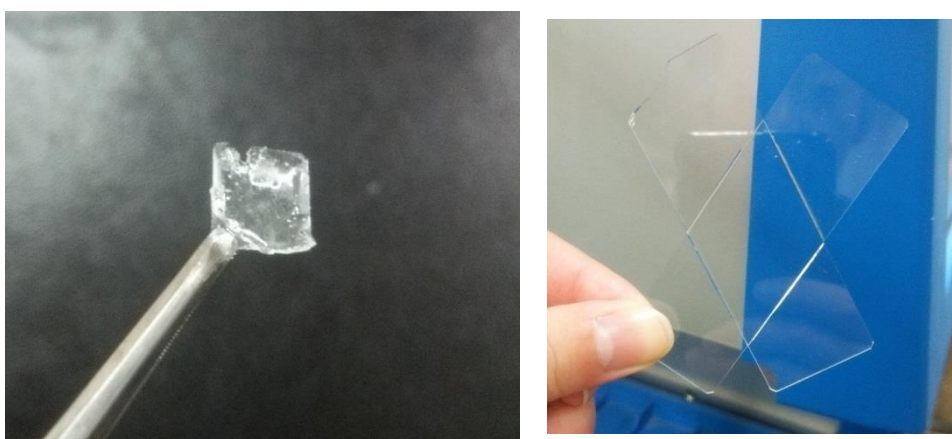


Fig. 2-18 A sheet of *iso*-P1-CR (right), *iso*-P1-CR (sandwiched with 2 glass plates) (left)

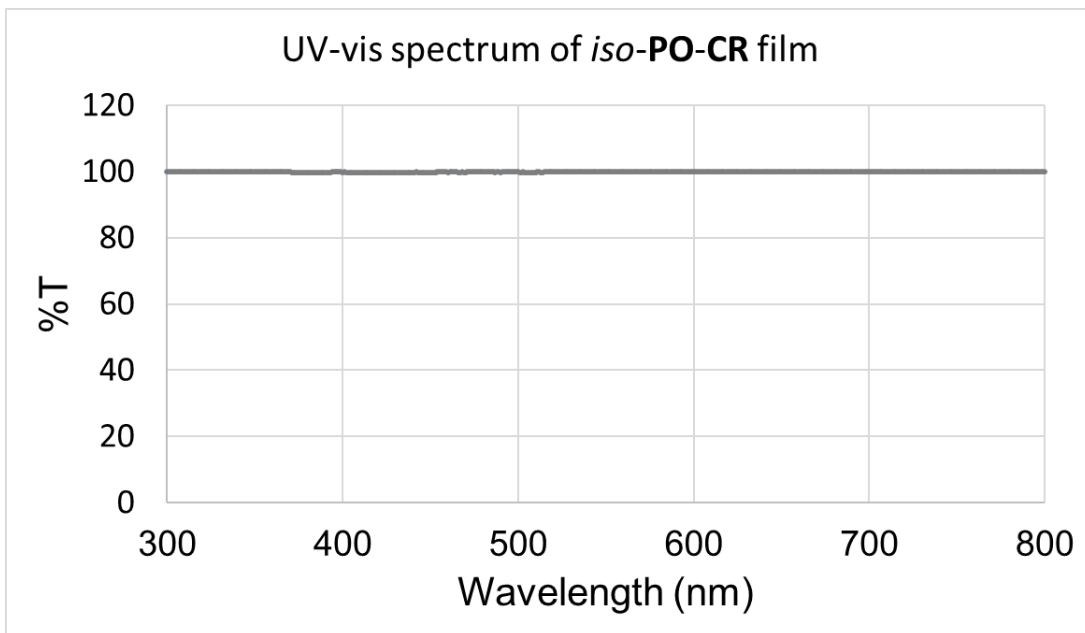


Fig. 2-19 UV-vis spectrum of *iso*-P1-CR film (sandwiched with 2 glass plates, thickness 21 μm).

2.5.2 自動酸化反応に起因する接着性の発現と接着力の評価

接着性を定量的に評価すべく、JIS規格(JISK6850)に沿った引張せん断接着強さ試験を行った^{11,12}。引張せん断接着強さとは、接着面の平行方向に荷重(N)を加えていき、破断した際の荷重を接着面積(mm²)で割った値である(N/mm²)。熱硬化の温度や硬化時間を変化させていき、硬化温度と時間が接着性の強さに及ぼす影響について調査した(Fig. 2-20)。その結果、硬化時間が長いほど、硬化温度が高いほど、高い接着性を発揮することが明らかになった。今回の検討では *iso*-P1 において 120 °C、20 時間の条件で最大で 0.16 N/mm² の接着性を発揮した。同条件で *ata*-P1 の接着性を評価したところ、*iso*-P1 の半分程度の 0.08 N/mm² の接着性であった。

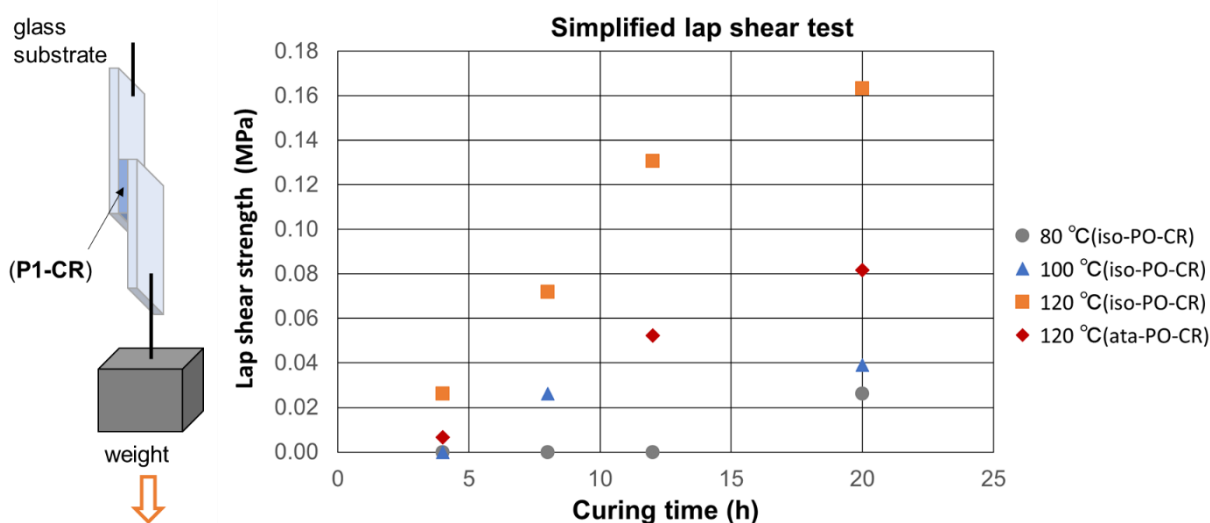


Fig. 2-20 Adhesion performance of *iso*-P1-CR and *ata*-P1-CR with glass plates

ガラス基板以外にもポリエチレン板、ポリプロピレン板、ステンレス鋼板、アルミ板で接着試験を行った。ステンレス鋼板とアルミ板が接着性を示したため、ガラス基板での最も高い接着性が発揮できた条件で、引張せん断接着強さを評価した(Fig.2-21)。その結果、アルミ板では 0.27 N/mm²、ステンレス鋼板では 0.33 N/mm² とガラス基板よりも高い接着性を示した。接着力の差は、ポリマーと基板の間に働く相互作用で考察ができる(Fig.2-22)。自動酸化反応で P1-CR にはヒドロキシ基やカルボニル基等の極性基が発現する。ポリエチレンやポリプロピレンには極性基と相互作用する部位が存在しないため、接着性が発現しなかったと考えられる。一方、ガラス基板表面にはシロキサン基が存在するため、P1-CR 中の極性基と水素結合をしたため、接着したと考えられる。また、ステンレス板は表面に酸化クロム皮膜、アルミ板は酸化アルミニウム皮膜が存在することが知られている。金属表面で、P1-CR と水素結合だけでなく、配位結合も形成し得るため、ガラス基板よりも高い接着性が発現したと考えられる。

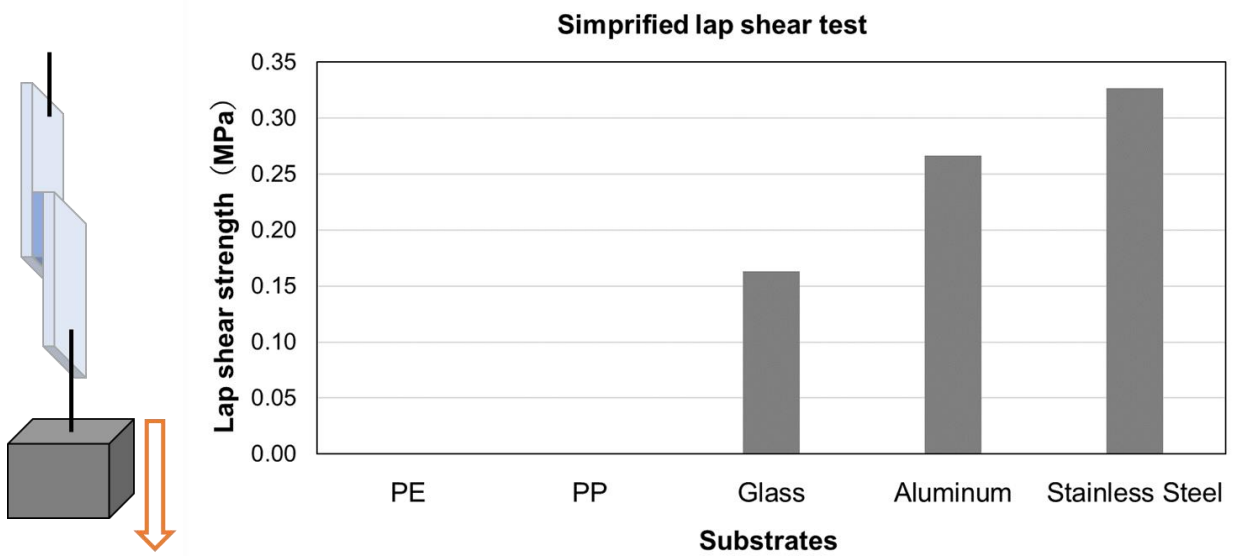


Fig. 2-21 Adhesion performance of *iso*-P1-CR with various substrates

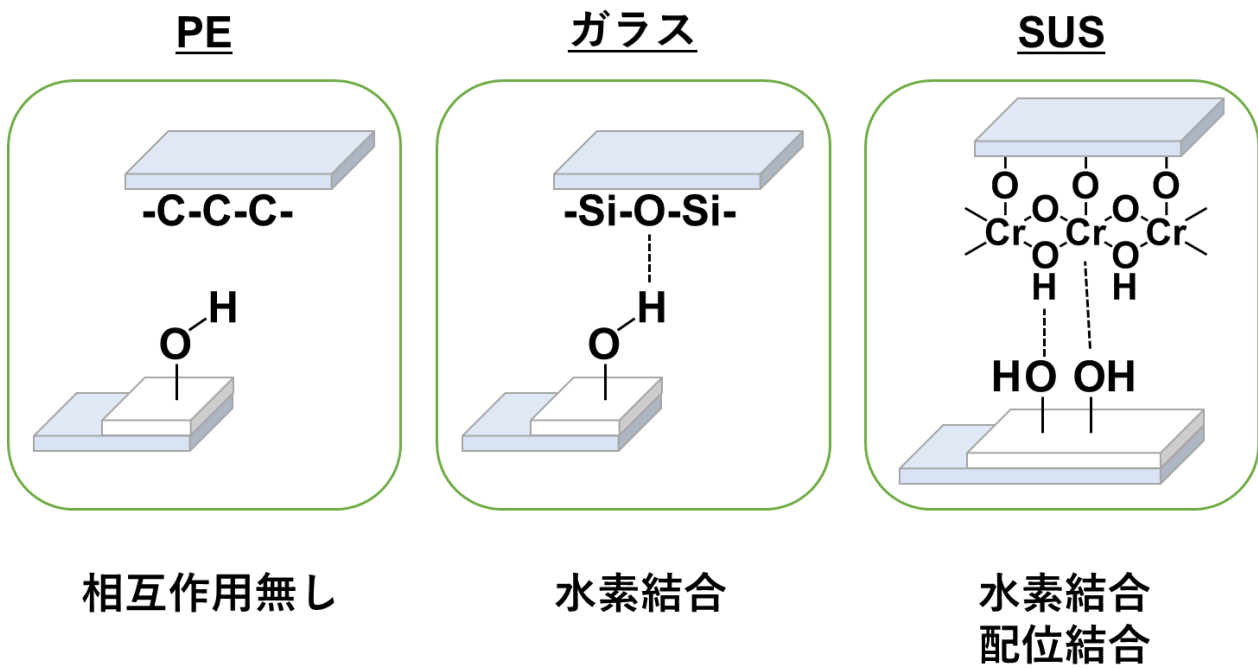


Fig. 2-22 Adhesion mechanism of *iso*-P1-CR with various substrates

P1-CRの接着力(0.16~0.33 N/mm²)を市販の熱硬化性接着剤と比較した。エポキシ樹脂系の接着剤は10 N/mm²以上、メラミン樹脂系の接着剤は1.5 N/mm²程度であり、P1-CRの接着力は弱い事が分かった。しかしながら、住宅用壁紙等の軽量物の接着には十分な接着力を有する。一般的な熱硬化性樹脂は製造の過程でシックハウス症候群の一因とされているホルムアルデヒドを使用しており、製品への残存は避けられない。一方でP1-CRは製造の過程でホルムアルデヒドを一切使用しないので、人体に優しいホルムアルデヒドフリーの接着剤としての展開も期待できる。ポリマーの熱硬化とガラスや金属基板への接着性が発現したことから、熱硬化性の接着剤としての用途を見出した。

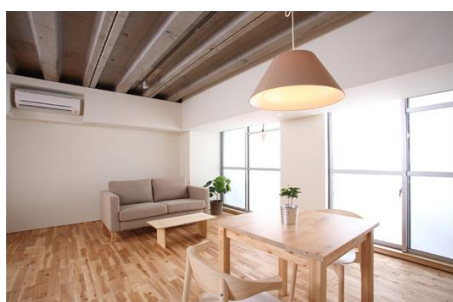
・引張せん断接着強さ **0.16 N / mm² ≒ 16 g / mm²**

参考 エポキシ樹脂系：10 N / mm²以上 (株式会社セメダイン様 HPより)
メラミン樹脂系：1.5 N / mm² (森林総研研報 No.369, 1995年, 153-163, 唐沢仁志 他)

・軽量物(住宅用壁紙)の1 mm²あたりの重量
サンゲツ SPクロス(92 cm × 50 m, 14 kg)* ... **0.3 mg / mm²**

* 株式会社サンゲツ様 HPより

・人体に優しいホルムアルデヒドフリーの接着剤になり得る。



壁紙向け接着剤

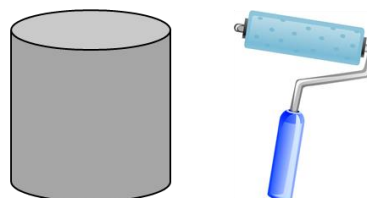


Fig. 2-23 Proposal applications of *iso*-P1-CR as formaldehyde free adhesives

2.6 結言

以上、本章ではオレイン酸を原料とした新規反応性ポリオレフィンの合成を行った。新規反応性ポリオレフィンを得るにあたり、まずオレイン酸の脱カルボキシル化反応で末端オレフィンと内部オレフィンを有する **M1** の合成を行った。内部オレフィンのモデル化合物である (6Z)-6-dodecene 存在下での 1-decene モデル重合反応を経て、**M1** の末端オレフィン部位選択的重合に $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ の触媒系 (Cat. A) が有効であると明らかにした。Cat. A を使用した **M1** の重合反応は、末端オレフィン部位選択的かつ isotactic 選択的に進行した。更に、 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ の触媒系 (Cat. B) を使い分けることで atactic 体が得られ、適切な Zr 錯体触媒を使い分けることで立体規則性の制御も達成した。

得られたポリオレフィン (**P1**) は粘性のあるオイル状の化合物であるが、空気下で加熱することで内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応が進行し、熱硬化が起きた。更に、ガラス板で挟み込んで加熱することでガラス板同士の接着も可能であり、その接着面は高い透明性を示した。ガラス以外にもアルミニウムやステンレスといった金属板も接着可能である。

以上のことから、得られたポリオレフィン **P1** は反応性ポリオレフィン材料として、光学材料やコーティング剤、接着剤等の用途に展開が期待できる。

2.7 実験項

Materials

Oleic acid was purchased from TCI chemical. Zirconium catalysts were purchased from WAKO chemical. Methylaluminoxane (MAO) (7 wt% aluminium in toluene) was purchased from Sigma-Aldrich. Other materials and solvents were purchased from Sigma-Aldrich and TCI. All of the reagents were used without further purification unless otherwise stated. All solvents were dried by CaH_2 before using.

General measurements and characterization

The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were collected on a Bruker AVANCEIII 600 spectrometer (600 MHz) at 100 °C with $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ as the solvent. FT-IR spectra were run on a JASCO FT-IR 6800 spectrometer with KBr discs. Molecular weight of polymers was estimated by a GPC system equipped with polystyrene gel columns, using CHCl_3 as an eluent after calibration with polystyrene standards. Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out using TG/DTA6300 systems from Seiko Instruments Inc. The UV-vis spectra were recorded on a JASCO V-630 spectrometer.

Polymerization procedure of 1-decene

$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 0.21 mg (0.50 μmol) was dissolved in 0.1 mL toluene. A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (1.8 mL), 1-decene 3.00 mL (2.22 g, 16.0 mmol), cis-6-dodecene 3.60 mL (16.0 mmol), MAO (0.50 mmol), and catalyst solution (0.1 mL, 0.5 μmol). 1-decene/MAO/catalyst ratio was 32000:1000:1. The reaction was carried out at 25 °C and was quenched after 24 h by addition of 1 mL methanol and 1 mL of HCl (3.5% in water). The reaction mixture was diluted with 20 mL of CHCl_3 and washed two times with 15 mL of distilled water. After drying the organic fraction over Na_2SO_4 , the solvent was removed under vacuum. Residual monomer was removed by dissolving the product in CHCl_3 followed by precipitation with 300 mL of methanol for overnight. Subsequently the product was dried in vacuum. 1.82 g of transparent viscous oily product was obtained (yield 82%).

^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 1.49–1.25 (br, 15H), 1.20–1.10 (br, 2H), 0.95 (t, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): δ = 40.5, 35.0, 32.7, 31.7, 30.1, 29.5, 29.1, 26.4, 22.4, 13.7.

Synthesis of M1 ((8Z)-1,8-heptadecadiene)

A dried 200 mL flask was charged with oleic acid (7.16 g, 25.0 mmol), pivalic anhydride (9.20 g, 50.0 mmol), palladium chloride(II) (133 mg, 0.750 mmol), bis[2-(diphenylphosphino) phenyl] ether (1.21 g, 2.25 mmol), and triethylamine (0.300 mL, 2.30 mmol). *N,N'*-dimethylpropyleneurea (50 mL) was added and degassed by 3 times of freeze-pump-thaw cycles. The reaction was stirred 15 h at 110 °C. After the reaction was complete (monitored by TLC), 200 mL of ethyl acetate was added and the organic layer was washed with 200 mL of saturated ammonium chloride aqueous solution and brine. The product was filtered through an amine functionalized silica gel pad ($\Phi 60 \times 50$ mm) using hexane as eluent. After concentrating to dryness, crude product was purified by silica column chromatography ($\Phi 50 \times 150$ mm) using hexane as eluent. After concentrating to dryness, pure product (4.2 g, 71%) was obtained as a transparent oil.

^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, δ): 5.84–5.79 (ddt, $J = 16.8, 10.0, 6.8$ Hz, 1H), 5.39–5.33 (m, 2H), 5.02–4.94 (m, 2H), 2.06–2.02 (m, 6H), 1.41–1.27 (m, 18H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, δ): 139.1, 130.0, 129.7, 114.2, 33.7, 31.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 28.8, 28.7, 27.1, 27.0, 22.6, 14.1.

Polymerization procedure of isotactic-P1 (entry 4 in Table 2-2)

$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (5.0 μmol) was dissolved in 2.5 mL toluene. A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (2.0 mL), **M1** 803 mg (3.40 mmol), MAO in toluene (0.2 mL, 0.20 mmol-Al), and catalyst solution (0.10 mL, 0.20 μmol). **M1**/MAO/catalyst ratio was 17000:1000:1. The reaction was carried out at 25 °C and was quenched after 24 h by addition of 1 mL methanol and 1 mL of HCl (3.5% in water). The reaction mixture was diluted with 10 mL of CHCl_3 and washed two times with 10 mL of distilled water. After drying the organic fraction over Na_2SO_4 , the solvent was removed under vacuum. Residual monomer was removed by dissolving the product in CHCl_3 followed by precipitation with 300 mL of methanol for 2 days. Subsequently, the product was dried in vacuum. 641 mg of transparent viscous oily product was obtained (yield 80%).

^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 5.42–5.37 (m, 2H), 2.08–2.06 (br, 4H), 1.51–1.21 (br, 21H), 1.20–1.10 (br, 2H), 0.94 (t, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 129.7, 129.6, 40.4, 34.9, 32.6, 31.6, 29.8, 29.7, 29.6, 29.3, 29.1, 29.0, 27.2, 27.1, 26.4, 22.3, 13.7.

Polymerization procedure of atactic-P1 (entry 6 in Table 2-2)

$(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ was synthesized referring to reported procedure.¹⁹ $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (5.0 μmol) was dissolved in 2.5 mL toluene. A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with **M1** 803 mg (3.40 mmol), MAO (0.20 mmol), and catalyst solution (0.10 mL, 0.20 μmol). **M1**/MAO/catalyst ratio was 17000:1000:1. Polymerization and purification were conducted with same procedure to above.

^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 5.43–5.37 (m, 2H), 2.08–2.06 (br, 4H), 1.58–1.10 (br, 23H), 0.94 (t, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 129.7, 129.6, 41.6–40.5(br), 34.9–33.6(br), 32.9, 31.6, 29.8, 29.7, 29.6, 29.3, 29.1, 29.0, 27.2, 27.1, 26.4–25.8(br), 22.3, 13.7.

Polymerization procedure (entry 7 in Table 2-2)

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-fluolenyl})\text{ZrCl}_2$ 0.28 mg (5.0 μmol) was dissolved in 2.5 mL toluene. A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (2.0 mL), **M1** 803 mg (3.40 mmol), MAO (0.20 mmol), and catalyst solution (0.10 mL, 0.20 μmol). **M1**/MAO/catalyst ratio was 17000:1000:1. The reaction was carried out at 25 °C and was quenched after 24 h by addition of 1 mL methanol and 1 mL of HCl (3.5% in water). The reaction mixture was diluted with 10 mL of CHCl_3 and washed two times with 10 mL of distilled water. After drying the organic fraction over Na_2SO_4 , the solvent was removed under vacuum. Residual monomer was removed by dissolving the product in CHCl_3 followed by precipitation with 300 mL of methanol for 2 days. Polymer was not obtained and **M1** was recovered.

Radical polymerization procedure

A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (3.0 mL), **M1** 400 mg (1.69 mmol), and azobisisobutyronitrile (AIBN) 18.0 mg (0.110 mmol). The reaction was carried out at 90 °C for 24 h. After the reaction, the solvent was removed under vacuum. Residual monomer was removed by dissolving the product in CHCl₃ followed by precipitation with 300 mL of methanol for 2 days. Polymer was not obtained and **M1** was recovered.

Preparation of thermoset polymer (*iso-P1-CR*)

100 mg of *iso-P1* was applied to top of KBr crystal cube. The sample was placed on petri dish and heated in oven at 120 °C under air for overnight. Cured sample was dipped into the distilled water, then *iso-P1-CR* sheet was obtained.

Simplified lap shear test

Lap shear tests were conducted referring to JISK6850. PE, PP, glass, aluminium and stainless steel plates were used as substrates with a size of 10 cm (length) × 2.5 cm (width) × 2.0 mm (thickness). The overlap area was 1.2 × 2.5 cm². All substrates were washed with CHCl₃ before use. 60 mg of **P1** was applied on the overlap area. The substrates were clamped and cured by heating in an oven for various time (4-20 h) and then placed at room temperature for 24 h. Lap shear adhesion measurements were conducted by adding various weight to the substrates. The maximum bonding force in Newtons was recorded. The lap share strength in MPa scales was calculated by dividing the maximum load at failure in N, by overlap area in square meters (N/mm²).

2.8 参考文献

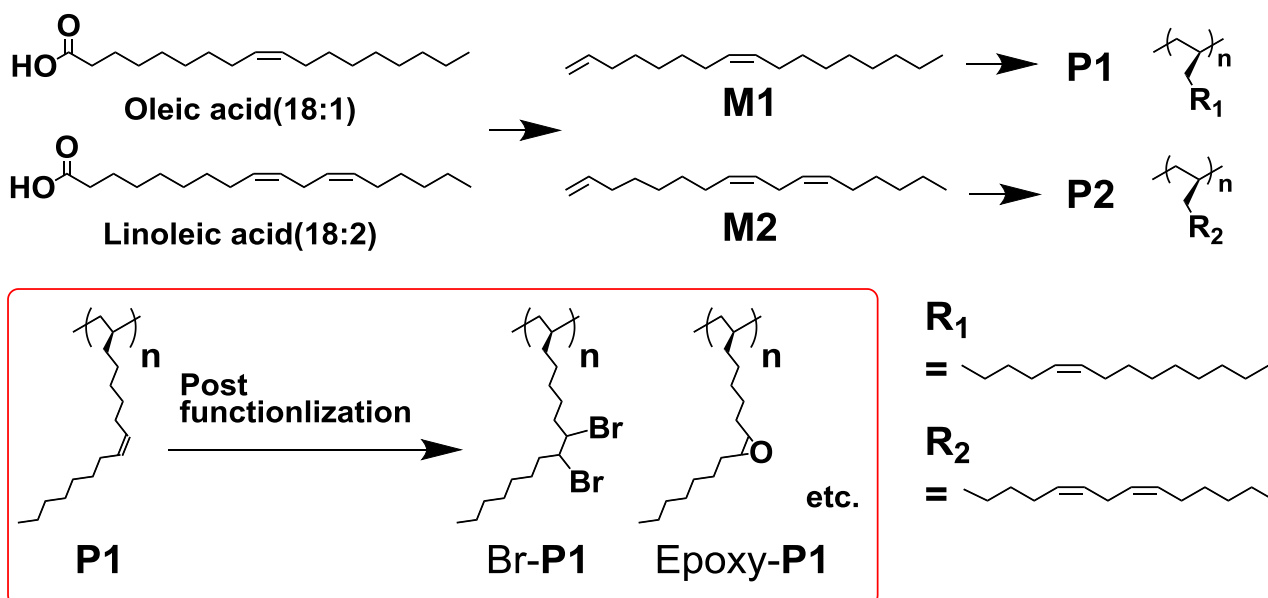
1. L. J. Gooßen and N. Rodríguez, *Chem. Commun.* **2004**, 724.
2. A. Chatterjee, S. H. Hopen Eliasson, K. W. Törnroos and V. R. Jensen, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7784.
3. A. Chatterjee and V. R. Jensen, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2543.
4. W. Kaminsky, *Dalton Trans.* **1998**, 1413.
5. V. Grumel, R. Brüll, H. Pasch, H. G. Raubenheimer, R. Sanderson and U. M. Wahner, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *2*, 480.
6. A. Łapczuk-Krygier, K. Baranowska, Ł. Ponikiewski, E. Matern, J. Pikies, *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *387*, 361.
7. G. B. Galland, L. F. Da Silva and A. Nicolini, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4744.
8. H. Wexler, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 591.
9. M. H. Brodnitz, *J. Agric. Food Chem.* **1968**, *16*, 994.
10. J. K. Agbenyega, W. Road and G. Ellis, *Spectrochim. Acta Part A.* **1991**, *47*, 1375.
11. S. Saito, S. Nobusue, E. Tsuzaka, C. Yuan, C. Mori, M. Hara, T. Seki, C. Camacho, S. Irle and S. Yamaguchi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1.
12. M. Han, X. Liu, X. Zhang, Y. Pang, P. Xu, J. Guo, Y. Liu, S. Zhang and S. Ji, *Green Chem.* **2017**, *19*, 722.

第3章

植物性脂肪酸を原料とした反応性ポリオレフィンの 合成と化学修飾

3.1 緒言

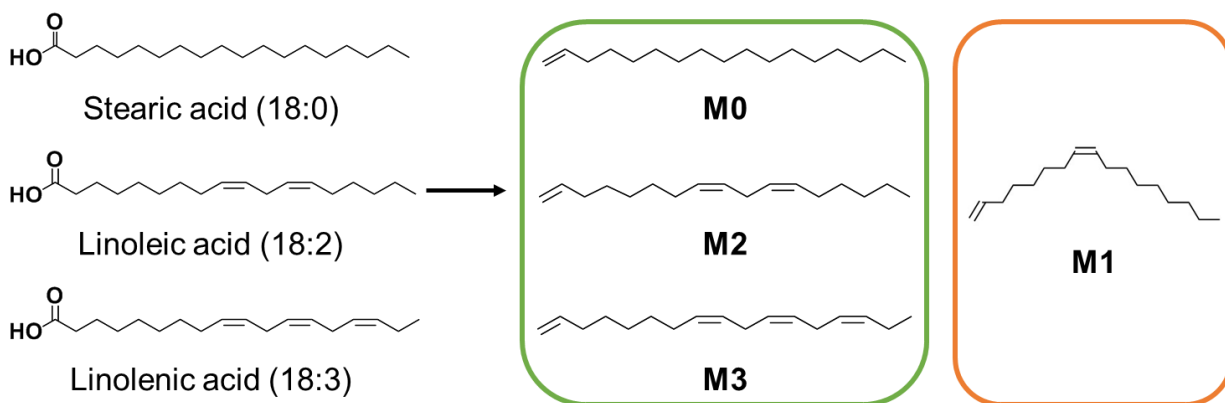
第2章ではオレイン酸を原料にした非共役ジエンモノマー**M1**の重合を行い、側鎖に内部オレフィンを一か所有する特異なポリオレフィン**P1**の合成を達成し、内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応で接着性が発現することを見出した。そこで本章では、①側鎖の内部オレフィン部位の数がポリオレフィンの物性にどのような影響を及ぼすかを検証すべく、内部オレフィンを2つ有するリノール酸、3つ有するリノレン酸を原料としたポリオレフィンの合成と第2章で合成した**P1**との物性の比較を目的とした。また、②自動酸化反応とは異なる内部オレフィン部位の化学修飾の手法の開発も目的とした (Scheme 3-1)。以下、①と②についてそれぞれ概説する。



Scheme 3-1 Synthesis of reactive polyolefins from various fatty acids and post functionalization of **P1**.

3.1.1 ①内部オレフィンの数が異なる反応性ポリオレフィンの合成と接着性の比較

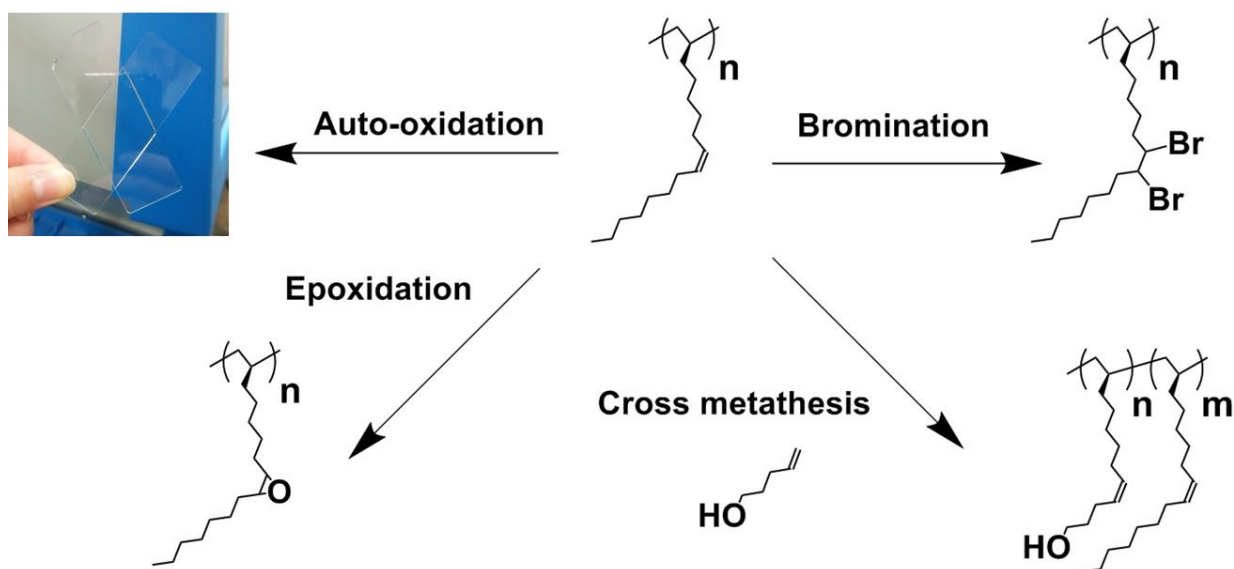
不飽和脂肪酸には、内部オレフィンを1つ有するオレイン酸 (不飽和度 1) 以外にも、リノール酸 (不飽和度 2) やリノレン酸 (不飽和度 3) の物が知られている。生体内で脂肪酸デサチュラーゼという酵素の働きにより、オレイン酸 (不飽和度 1) からリノール酸 (不飽和度 2) へ、リノール酸 (不飽和度 2) からリノレン酸 (不飽和度 3) へと炭化水素鎖の脱水素反応を起こすことで生成される。一般的に内部オレフィンの数が多い脂肪酸ほど反応性が高く、容易に自動酸化が進行する。そこで、確立した **M1** の合成手法を基に、オレイン酸と同じ長さの炭素鎖で、内部オレフィンの数が異なるステアリン酸 (不飽和度 0)、リノール酸 (不飽和度 2)、リノレン酸 (不飽和度 3) からモノマー (**M0**、**M2**、**M3**) をそれぞれ合成し (Scheme 3-2)、重合を試みた。得られたポリオレフィンを **P1** と同じ条件で自動酸化反応を行い、内部オレフィンの数の違いが接着性にどのような影響を及ぼすのかを考察を行った (



Scheme 3-2 Synthesis of reactive polyolefins from various fatty acids

3.1.2 ②自動酸化とは異なるアプローチでの P1 の化学修飾

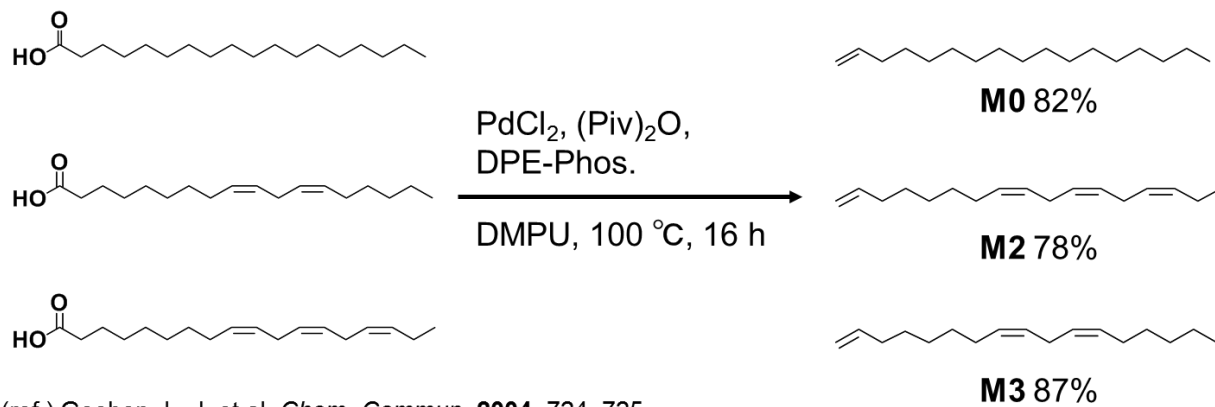
第2章では P1 の内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応を達成し、ポリオレフィン側鎖の内部オレフィン部位が反応性を示すことを明らかにした。そこで、本章の目的の2つ目として、P1 の化学修飾に利用できる反応の拡大を目指し、自動酸化とは異なるアプローチでの P1 の化学修飾を行った。反応は化学修飾後も種々の基質との反応を期待し、臭素化¹とエポキシ化²を行った。更に、ポリオレフィンに種類の異なる複数の官能基を導入できれば、化学修飾のバリエーションが拡大すると考えた。内部オレフィン部位を残しながら側鎖の末端への官能基の導入を目指し、4-penten-1-ol とのクロスメタセシス反応³を行った (Scheme3-3)。



Scheme 3-3 Various types of post functionalization of P1.

3.2 ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸のオレフィンへの変換反応

まずは第2章での確立した **M1** 合成手法⁴⁻⁷を基に、ステアリン酸 (18:0)、リノール酸 (18:2)、リノレン酸 (18:3) から対応する α -オレフィンである **M0** (18:0)、**M2** (18:2)、**M3** (18:3) をそれぞれ高い収率で合成した (Scheme 3-4)。化合物の同定は原料化合物や **M1** を参考に、それぞれ ¹H NMR 測定にて行った (Fig. 3-1~3)。



Scheme 3-4: Decarboxylation of fatty acids.

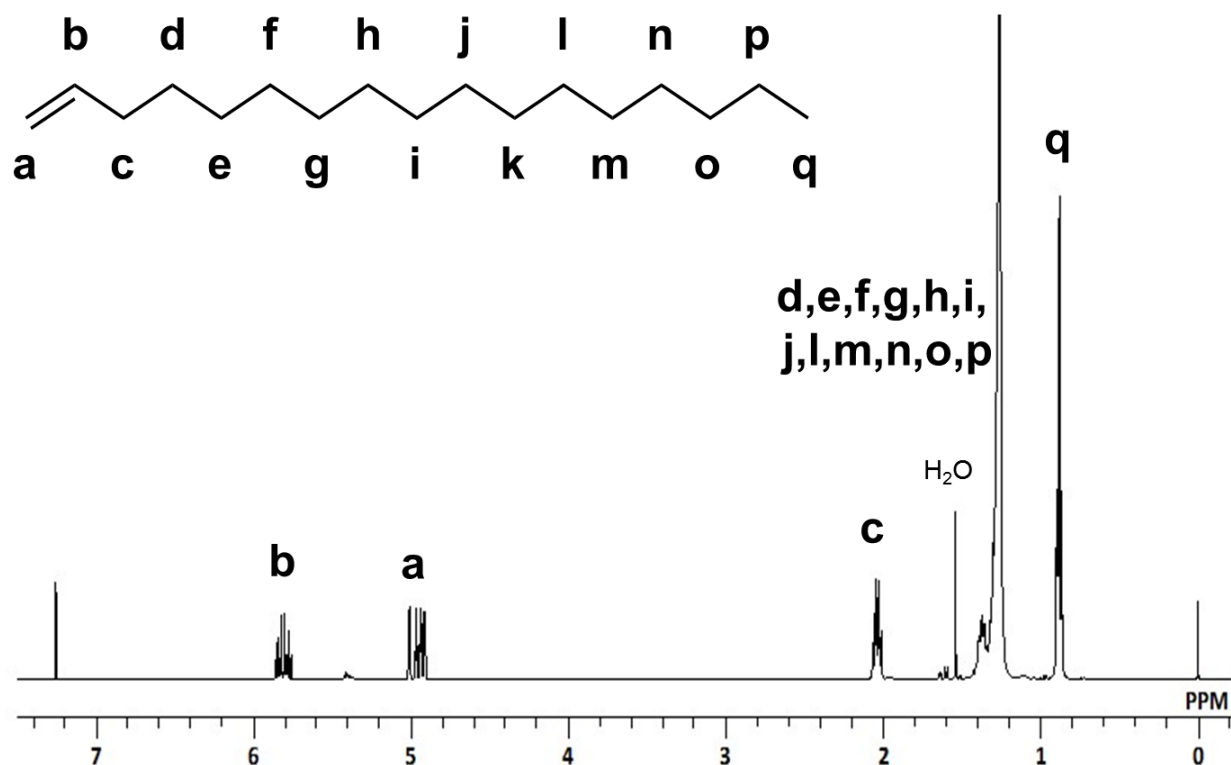


Fig. 3-1 ¹H NMR spectrum of **M0** (400 MHz, CDCl₃, r.t.).

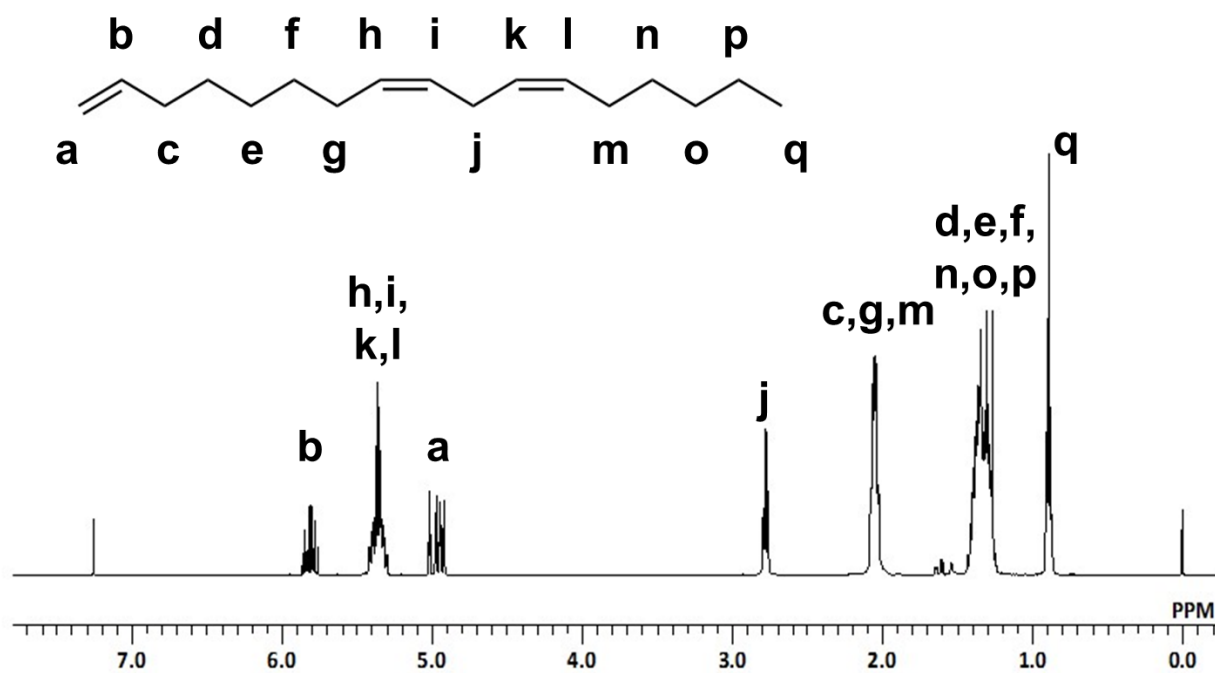


Fig. 3-2 ¹H NMR spectrum of M2 (400 MHz, CDCl₃, r.t.).

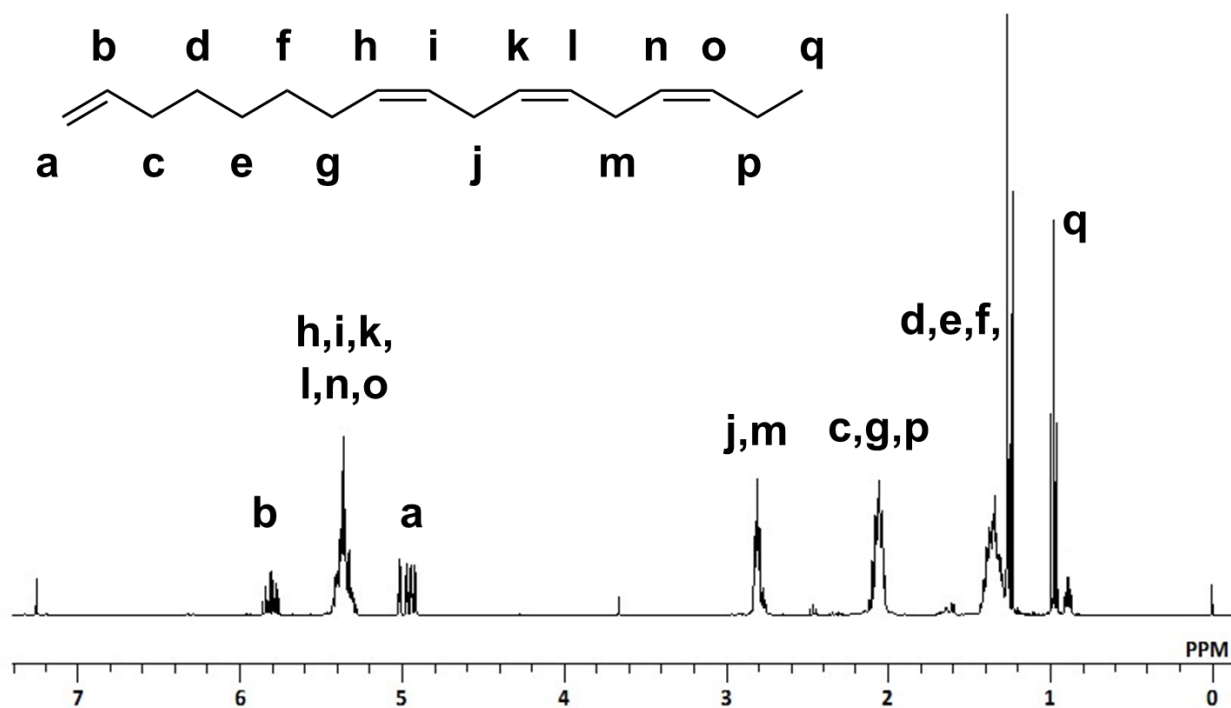
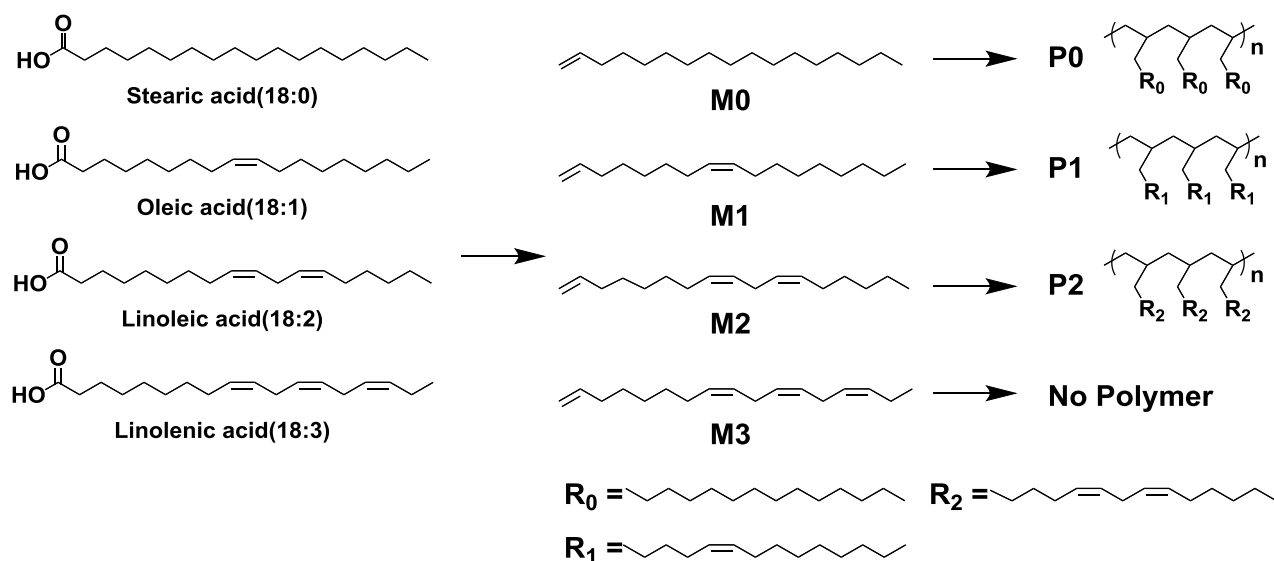


Fig. 3-3 ¹H NMR spectrum of M3 (400 MHz, CDCl₃, r.t.).

3.3 植物性脂肪酸オレフィンの重合検討

3.3.1 植物性脂肪酸オレフィンの重合検討



Scheme 3-5 Synthesis and polymerization of monomers from various fatty acids

Table 3-1 Results of polymerization reactions

Entry	Catalyst ^{a)}	Monomer	Yield (%)	$M_n \times 10^{-3}$ ^{b)}	PDI	DP ^{c)}
1	A	M0	90	19.8	1.67	83
2 ^{d)}	A	M1	80	16.4	1.55	69
3	A	M2	42	21.6	1.52	92
4	A	M3	0	—	—	—
5 ^{d)}	B	M1	42	12.7	1.71	54
6	B	M2	0	—	—	—
7	B	M3	0	—	—	—
8 ^{d)}	C	M1	0	—	—	—
9	C	M2	0	—	—	—
10	C	M3	0	—	—	—

Reaction temperature 25 °C, reaction time 24 h, Monomer:MAO:catalyst = 17000:1000:1

^{a)} A: Et(Ind)₂ZrCl₂, B: (Ind)₂ZrCl₂ C: Ph₂C(Cp)(9-fluorenyl)ZrCl₂.

^{b)} Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards.

^{c)} Degree of polymerization based on M_n calculated by GPC.

^{d)} From Table 2-2 (chapter 2.4)

^{e)} Molar ratio.

得られたオレフィン類に対して、第2章で見出した **M1** の重合での最適条件にて Cat. A, B, C を使用して重合反応を実施した⁷⁻⁹ (Table 3-1)。Cat. A での重合の結果、**M0** では収率 90% で $M_n=19,800$ の白色固体のポリマー (entry 1, Table 3-1)、**M2** では収率 42% で $M_n=21,600$ のオイル状のポリマーがそれぞれ得られた (entry 3, Table 3-1)。一方で **M3** では重合反応が進行しなかった (entry 4, Table 3-1)。これらの結果から、モノマーの内部オレフィンの数が増えるほど重合活性は下がるという傾向が明らかになった。一方、Cat. B での重合反応も併せて実施したが、**M2**、**M3** においては重合反応が進行しなかった (entry 6, 7, Table 3-1)。Cat. C ではどのモノマーも重合反応は進行しなかった (entry 8-10, Table 3-1)。

得られた **P0** (entry 1, Table 3-1)、**P2** (entry 3, Table 3-1) は NMR 測定にて帰属を行った。**P0** は ¹H NMR スペクトルにおいて、モノマーの末端オレフィン部位由来のシグナルの消失が見られ、重合反応の進行が確認できた (Fig. 3-4)。**P2** も同じく ¹H NMR スペクトルにおいて、モノマーの末端オレフィン部位由来のシグナルの減少と内部オレフィン由来のシグナルの残存が確認できたことから、末端オレフィン部位選択的な重合反応の進行が確認できた (Fig. 3-5)。また、¹³C{¹H} NMR スペクトルにおいて 17 本の非等価なシグナルを確認し、末端オレフィン部位選択的な重合反応が進行した際に得られるポリマーの構造に帰属することが出来た (Fig. 3-6 (a))。更に ¹³C{¹H} NMR スペクトルにおいて、主鎖から側鎖に分岐する位置の炭素に帰属されるシグナルが 1 本のシャープなシグナルを示したことから、立体的な構造欠陥は殆ど無いものと考えられるため、isotactic 選択率 (*mmmm* 率) は 99% 以上と判断した (Fig. 3-6 (b))。**M3** において全く反重合反応が起きなかった原因は第2章の Fig. 2-14 での考察と同じく、モノマーの末端オレフィン部位が Zr 触媒に挿入した後に、複数存在する内部オレフィン部位が Zr 触媒に配位することで、別のモノマーの接近を阻害しているためであると考えられる。よって、本重合反応は、内部オレフィン部位の数に影響を受けるものの、ステアリン酸(18:0)、オレイン酸 (18:1)、リノール酸 (18:2) 由来のモノマーであれば重合可能であることが分かった。

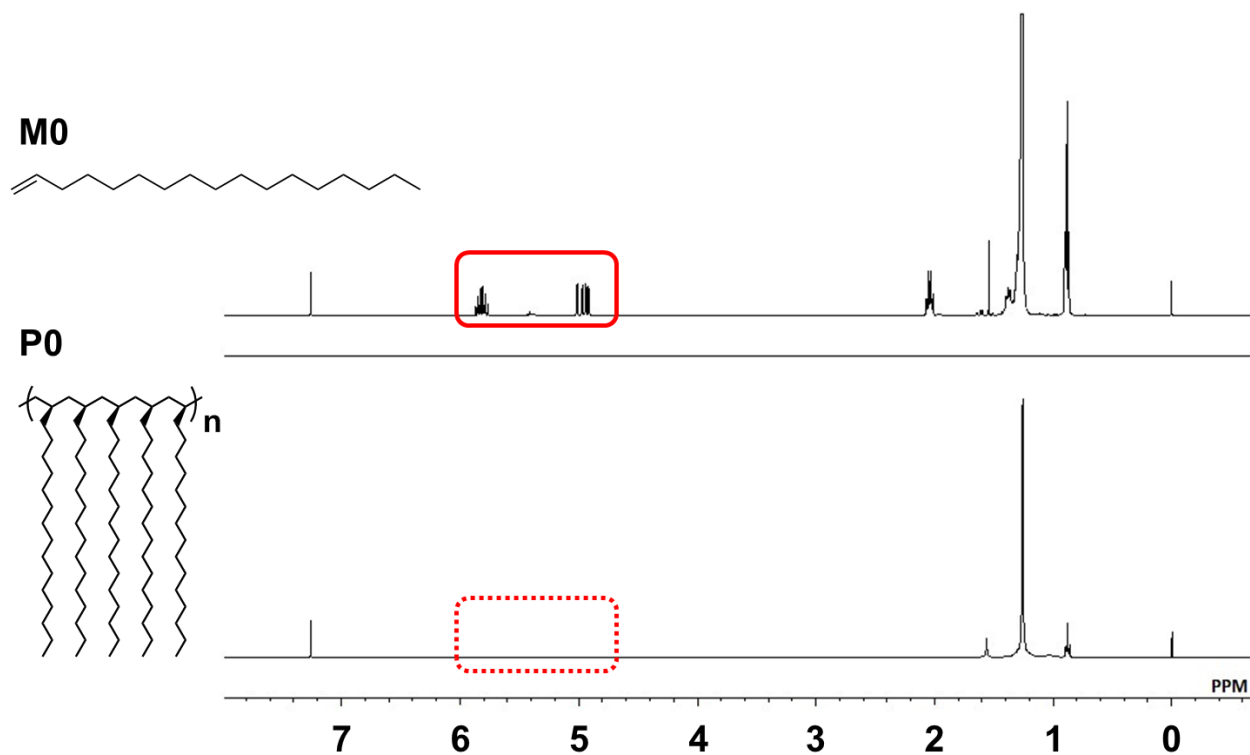


Fig. 3-4 ^1H NMR spectra of **M0** and **P0** (400 MHz, CDCl_3 , r.t.).

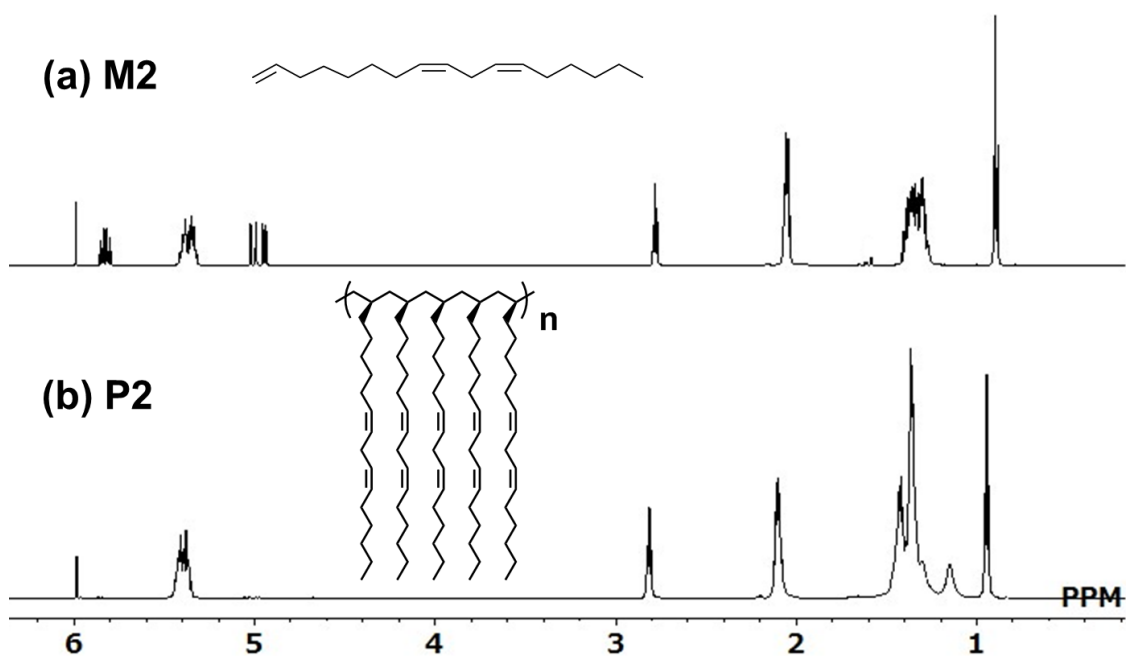


Fig. 3-5 ^1H NMR spectra of **M2** (a) and **P2** (b) (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

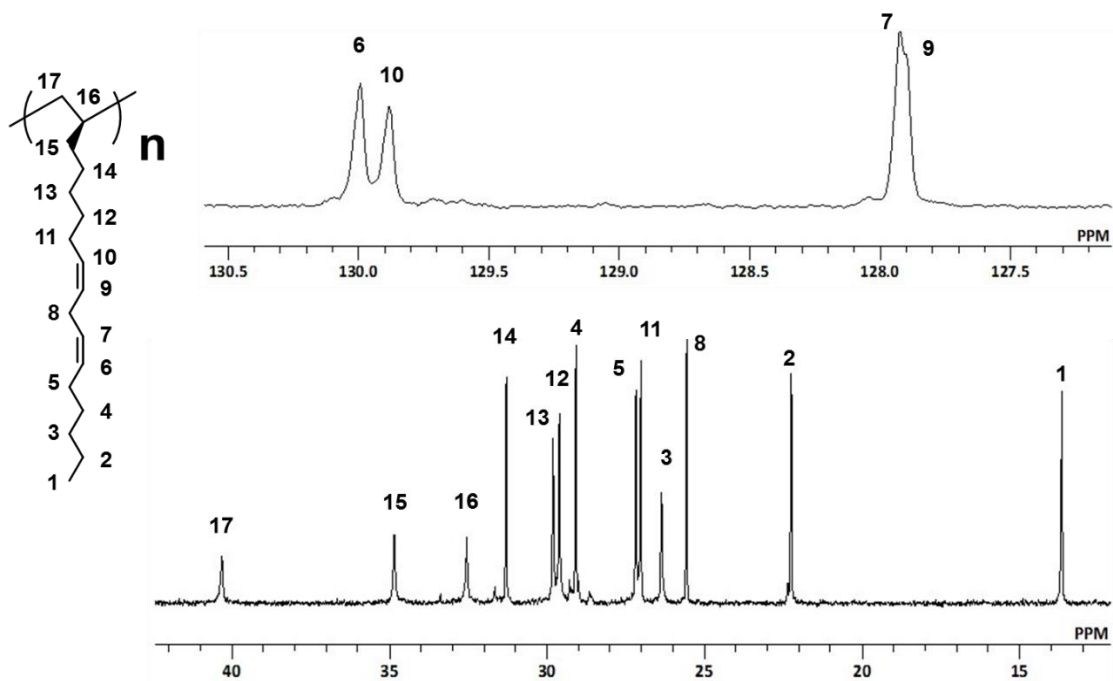


Fig. 3-6 (a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **P2** (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

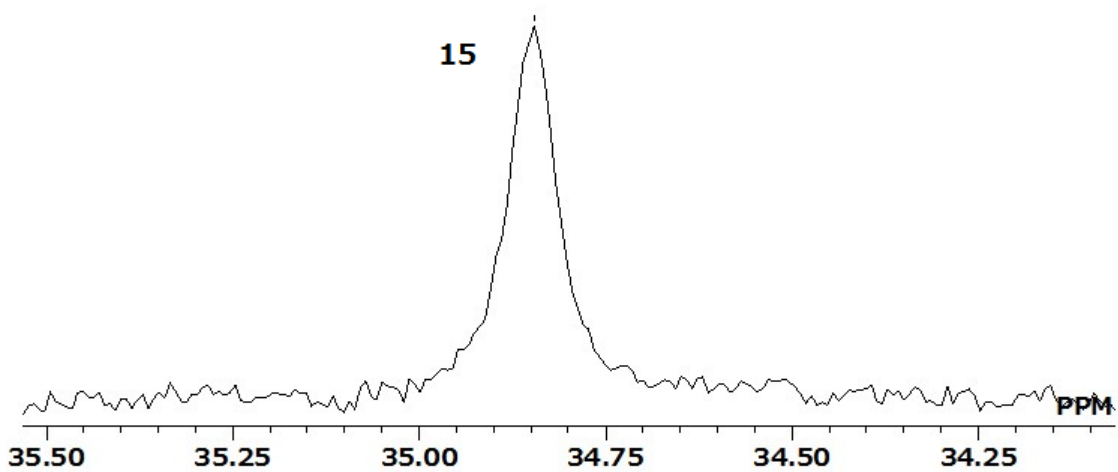


Fig. 3-6 (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **P2** at the branched carbon atom region (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

M0 の単独重合が進行した事から、**M1** と共重合を起こせる可能性があると考えた。触媒は Cat. A が重合に最も有効な触媒と判断し、Cat. A で **M0** と **M1** の共重合反応を行った (Scheme 3-6)。反応性オレフィン部位を持つ **M1** と持たない **M0** を様々な割合で混合し、共重合を行うことで反応性オレフィン部位の導入率を制御できるか検討を行った (entry 1~3, Table 3-2)。**M1**、**M0** をそれぞれ、仕込み比 5:5、8:2、3:7 の割合で共重合反応を行った結果、それぞれ分子量 20000 程度のポリマーを高い収率で得ることが出来た (Table 3-2)。

仕込み 5:5 の条件で得たポリマーの ^1H NMR スペクトルより、末端オレフィン部位選択的に重合が進行した (Fig. 3-7)。また、 ^1H NMR スペクトルより、**M1** の導入率は側鎖末端のメチル基の積分値と **M1** ユニットの含まれる内部オレフィンの積分値の比より算出でき、**M1** の仕込み比がポリマーへの導入率に反映されていることが分かった (Fig. 3-7)。 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルではポリマー中の **P1** ユニットの **P0** ユニットのメチレン基由来のシグナルは化学的な環境が似ているためシグナルのオーバーラップが見られるが、共重合体の合成が確認できた (Fig. 3-8, 9)。仕込み比 8:2、3:7 の割合で得た共重合体においても ^1H NMR スペクトルより、**M1** の仕込み比がポリマーへの導入率に反映されていることが分かった (Fig. 3-10, 11)。全ての条件において **M1** の仕込み比がポリマーの導入率に反映されていることが明らかになった。この結果から、モノマーの仕込み比でポリマーの組成のコントロールが可能であると言える。



Scheme 3-6 Copolymerization of **M0** and **M1** with Cat. A ($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$).

Table 3-2 Copolymerization of **M0** and **M1** with Cat. A ($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$)

Entry	Monomer (mmol)	M1 : M0 : Cat. A	Yield (%)	$M_n \times 10^{-3}$	PDI	M1 ratio (%)
1 (5:5)	M1 (1.7) M0 (1.7)	8500 : 8500 : 1	90	19,800	1.65	54
2 (8:2)	M1 (2.7) M0 (0.7)	13600 : 3400 : 1	89	21,800	1.64	79
3 (3:7)	M1 (1.0) M0 (2.4)	5100 : 11900 : 1	83	21,900	1.64	31

Cat. A: $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (0.2 μmol), Toluene 2.0 ml, MAO (1000 eq. vs cat. A),
Reaction time 24 h, Temp. 25 °C.

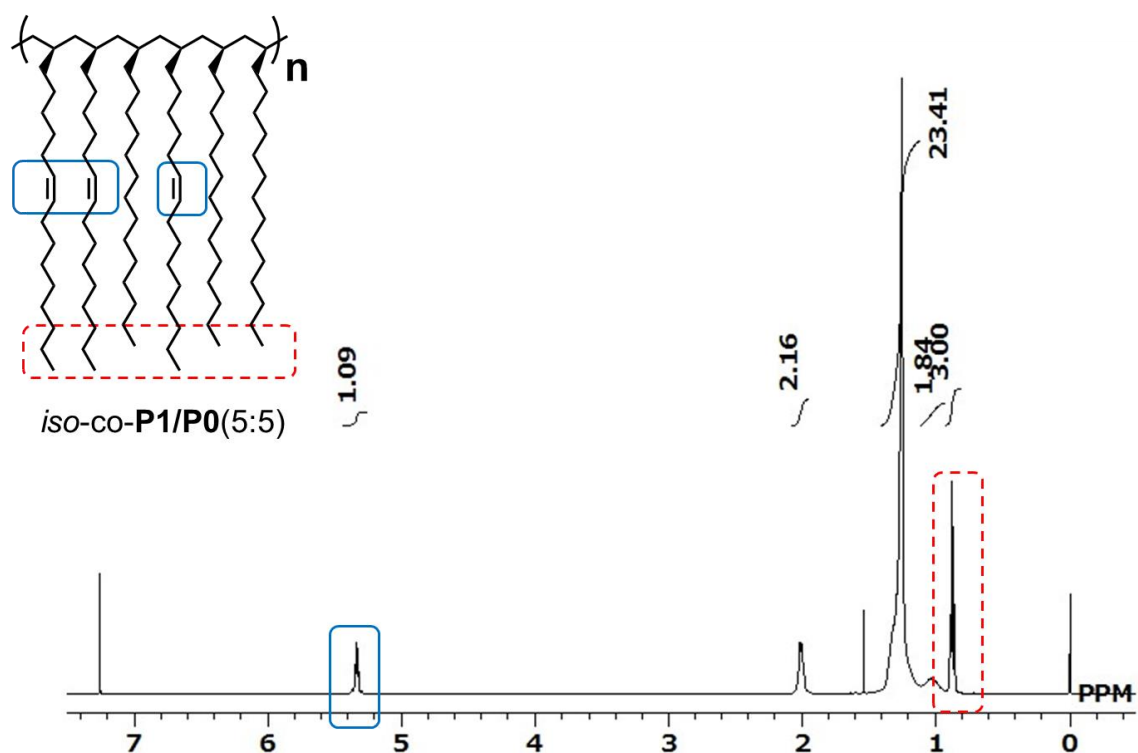


Fig. 3-7: ^1H NMR spectrum of *iso-co-P1/P0*(5:5) (entry 1, table 3-2) (400 MHz, CDCl_3 , r.t.).

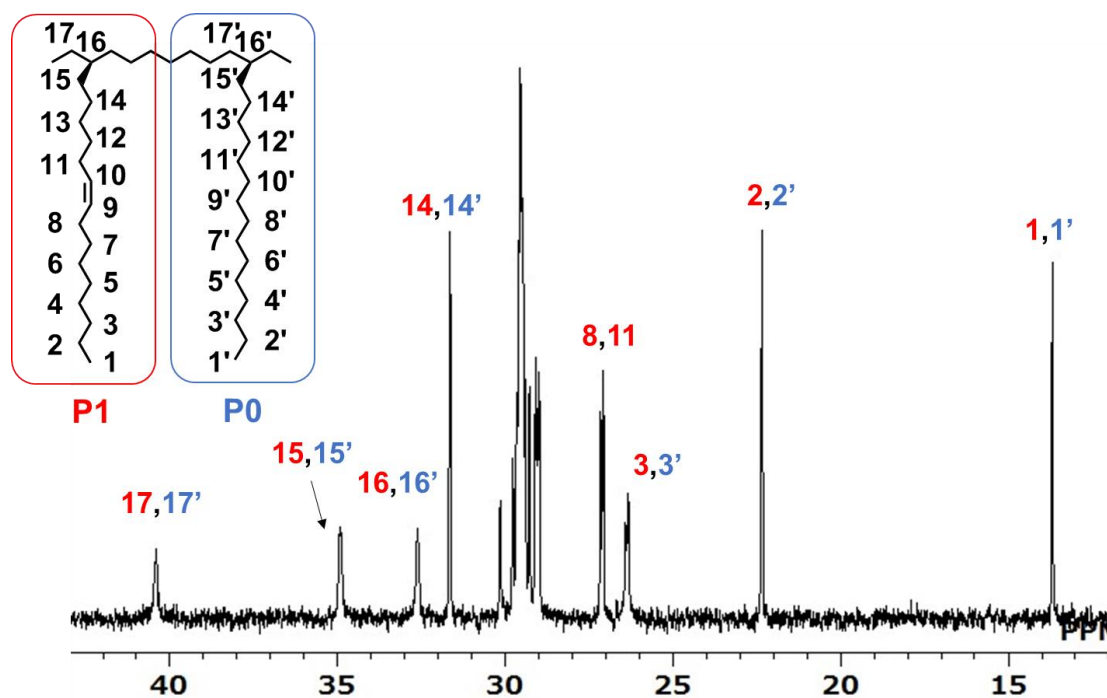


Fig. 3-8 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *iso-co-P1/P0*(5:5) (entry 1, table 3-2) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

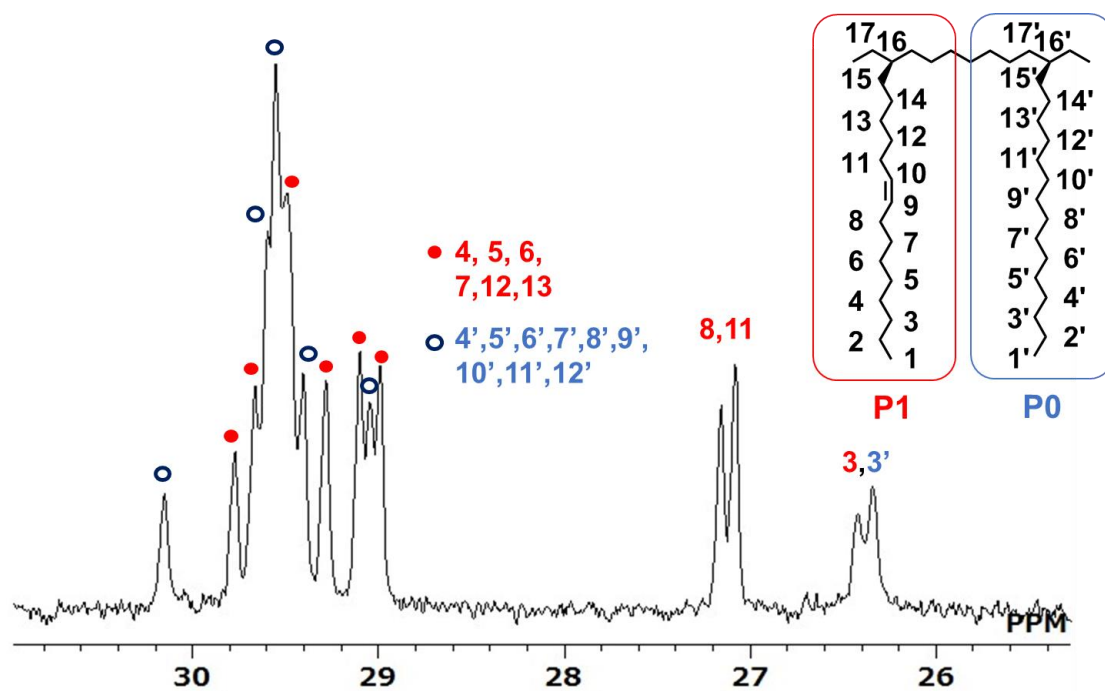


Fig. 3-9 $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *iso-co-P1/P0*(5:5) (entry 1, table 3-2) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

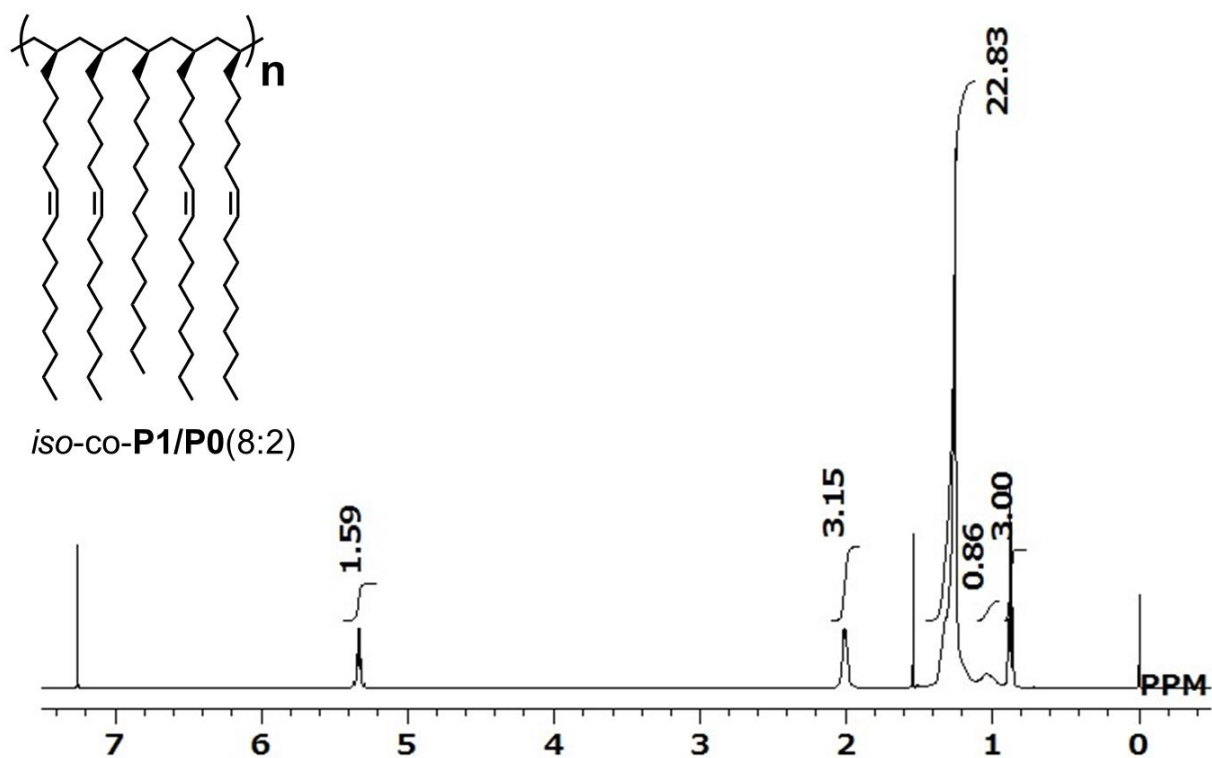


Fig. 3-10 ^1H NMR spectrum of *iso-co-P1/P0*(8:2) (entry 2, table 3-2) (400 MHz, CDCl_3 , r.t.).

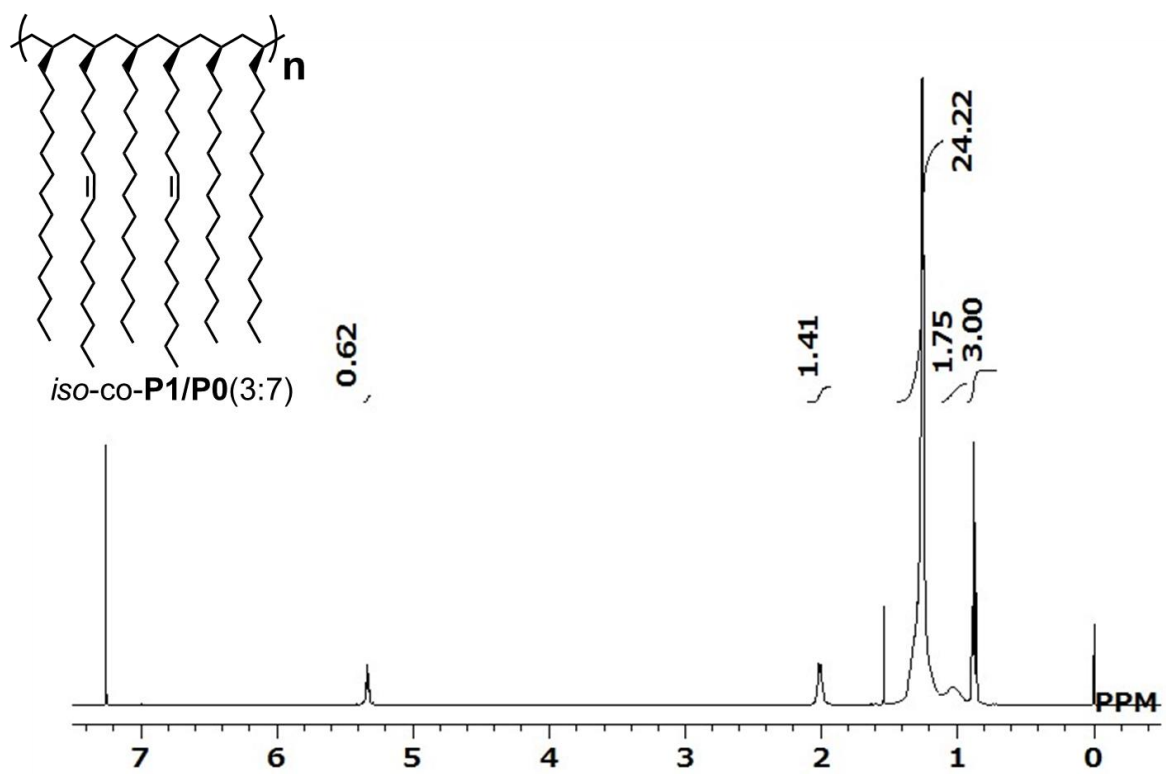


Fig. 3-11 ¹H NMR spectrum of *iso-co-P1/P0*(3:7) (entry 3, table 3-2) (400 MHz, CDCl₃, r.t.).

3.3.2 P2の自動酸化反応と接着性の評価

得られた **P2** もオレイン酸から得た **P1** と同様に空気下で加熱することで自動酸化反応を起こす事が IR スペクトルから確認でき⁹⁻¹² (Fig. 3-12)、ガラス基板に対する接着性を示した。*iso-P1*、*ata-P1* と同条件で熱処理を行った結果、接着したガラス基板の引張せん断接着強さは *iso-P1*、*ata-P1* よりも高い値を示した (Fig. 3-13)。これは側鎖の内部オレフィンの数が増えることにより、自動酸化で生じる極性基が増えるためと考えられる。また、内部オレフィン部位の間に位置するメチレン炭素は自動酸化による酸化反応を受けやすいことが知られている。*iso-P1* は 120 °C で 20 時間加熱した際に引張せん断接着強さ 0.16 MPa を示したが、**P2** は 120 °C で 12 時間加熱した際に 0.15 MPa の接着力を示し、**P2** は早く自動酸化反応が進行することが分かった。比較のため内部オレフィンを含まない **P0** の自動酸化反応を行ったが、接着性を示すことは無かった。この事からも、内部オレフィンの有無そして数が接着力に強く影響することが明らかになった。

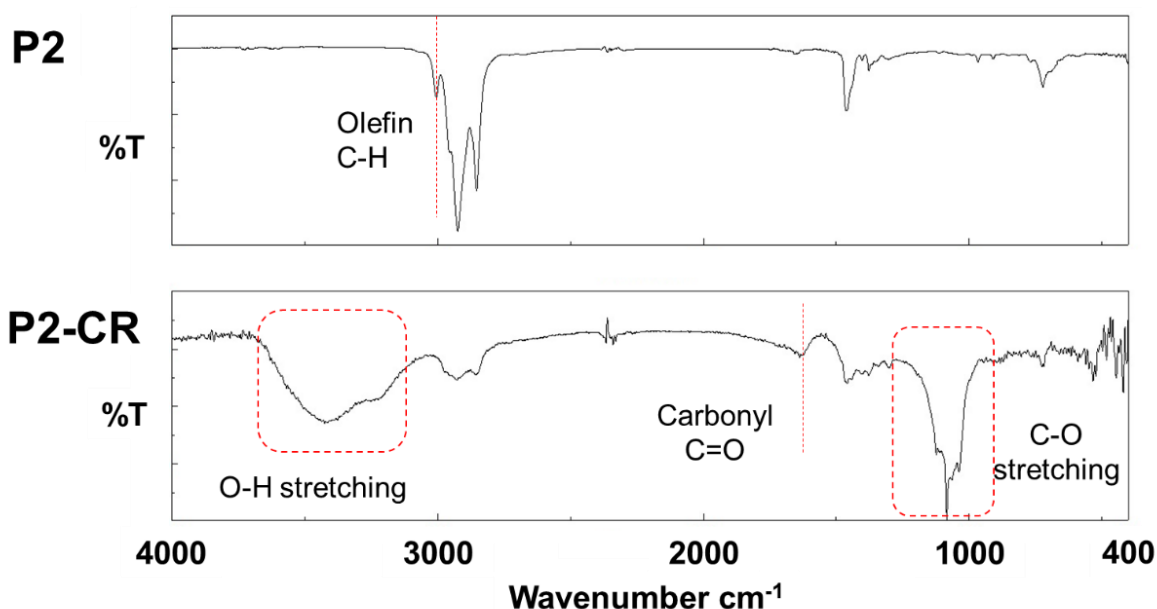


Fig. 3-12 IR spectra of **P2** and **P2-CR**.

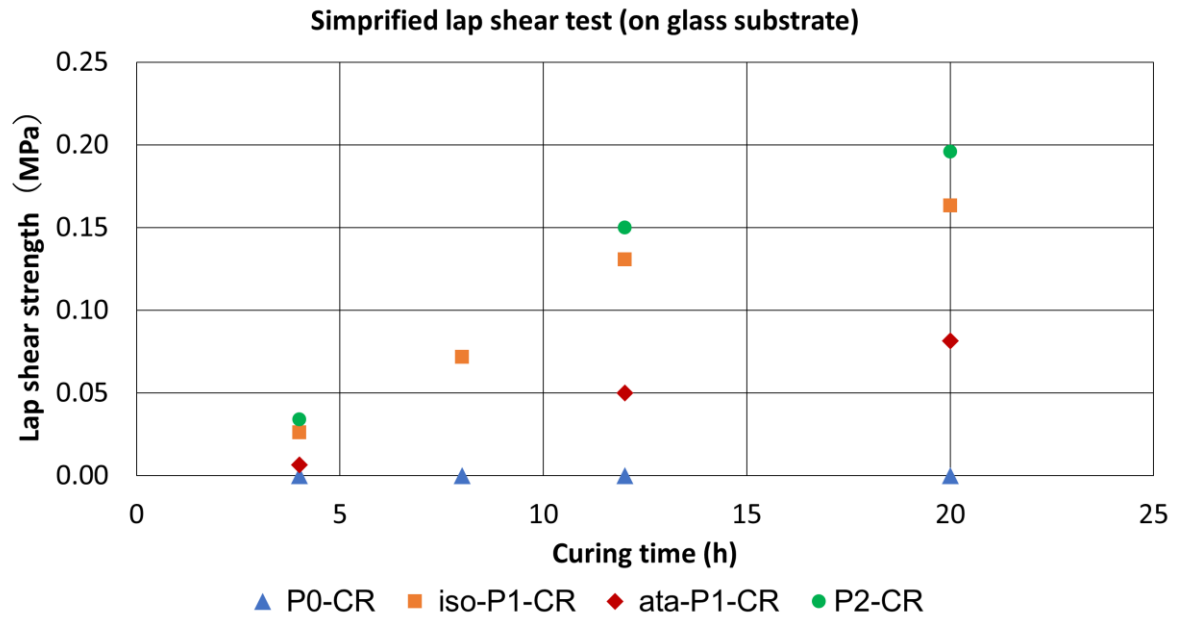
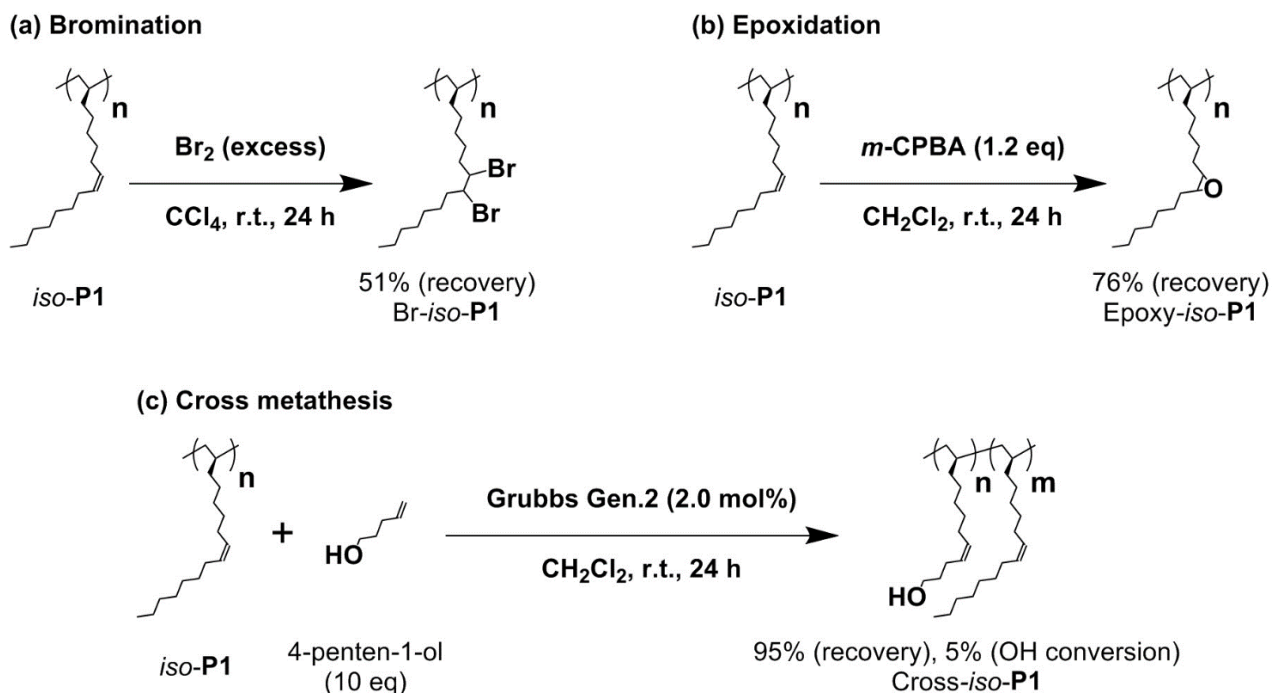


Fig. 3-13 Adhesion properties of **P1-CR** and **P2-CR** (at 120 °C)

3.4 反応性ポリオレフィンの化学修飾

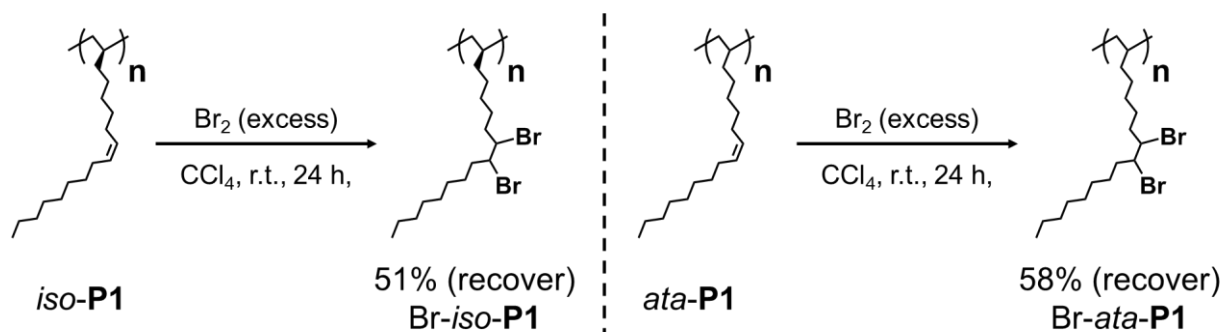


Scheme 3-7 Post functionalization of P1

自動酸化反応の検討から、P1 側鎖の内部オレフィン部位は反応性を示すことが明らかになったため、内部オレフィン部位の官能基化を行うことで化学修飾の幅の広がりが期待できると考えた。P1 を自動酸化とは異なる方法で化学修飾することで、機能性材料としての更なる展開を目指した。化学修飾した後も様々な化合物と反応できるように、オレフィン部位の水素化反応は除外した。

新たなアプローチの化学修飾は、まずは側鎖に内部オレフィンを 1 箇所有する P1 で行った。P1 は側鎖の向きが同一方向に制御されたアイソタクチックのポリマー (*iso*-P1) と、側鎖の方向が制御されていないアタクチックのポリマー (*ata*-P1) を使用した。

3.4.1 P1 の臭素化反応



Scheme 3-8 Bromination of *iso*-P1 and *ata*-P1

Darling らはジビニルベンゼン系のポリマー側鎖のビニル基の臭素化反応を報告している¹。その文献¹を参考に分子臭素を使用し、*iso*-P1 側鎖の内部オレフィン部位の臭素化反応を行った。反応前の *iso*-P1 の ^{13}C NMR スペクトルでは 129 ppm に側鎖の内部オレフィンに帰属されるシグナルが確認できるが、臭素化反応後の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルでは内部オレフィン由来のシグナルは消失し、新たにハロゲン化アルキル由来のシグナルが 59 ppm に出現したことから反応はほぼ定量的に進行していることが確認できた (Fig. 3-14)。また、側鎖に分岐した部分の炭素原子の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルより、反応後もアイソタクチックが保持されていることが明らかになった (Fig. 3-15)。また、*ata*-P1 も *iso*-P1 と同様の手順で臭素化反応が進行した (Fig. 3-16)。臭素化したポリマーは溶解性が非常に低く atactic 構造に起因するブロードなシグナルの判断が難しいが、Br-*iso*-P1 で観測された isotactic 由来の 34.9 ppm のシグナルがブロード化していることから、反応の前後でアタクチック構造が保持されていると思われる (Fig. 3-17, 18)。従って、タクテシティに依存しない P1 側鎖の内部オレフィンの臭素化の進行が示唆されたため、側鎖にアミン等の求核性の化合物を反応させる等して、ポリマーに種々の機能を付与することが期待できる。

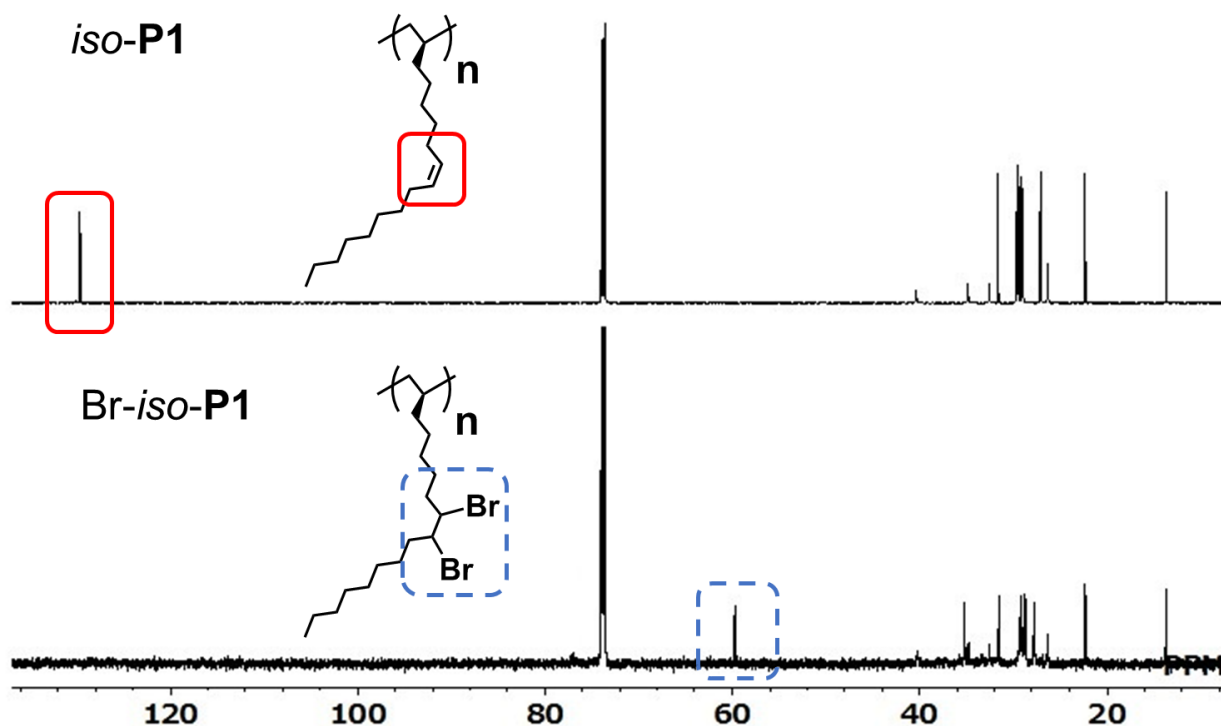


Fig. 3-14 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of *iso*-P1 and Br-*iso*-P1 (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

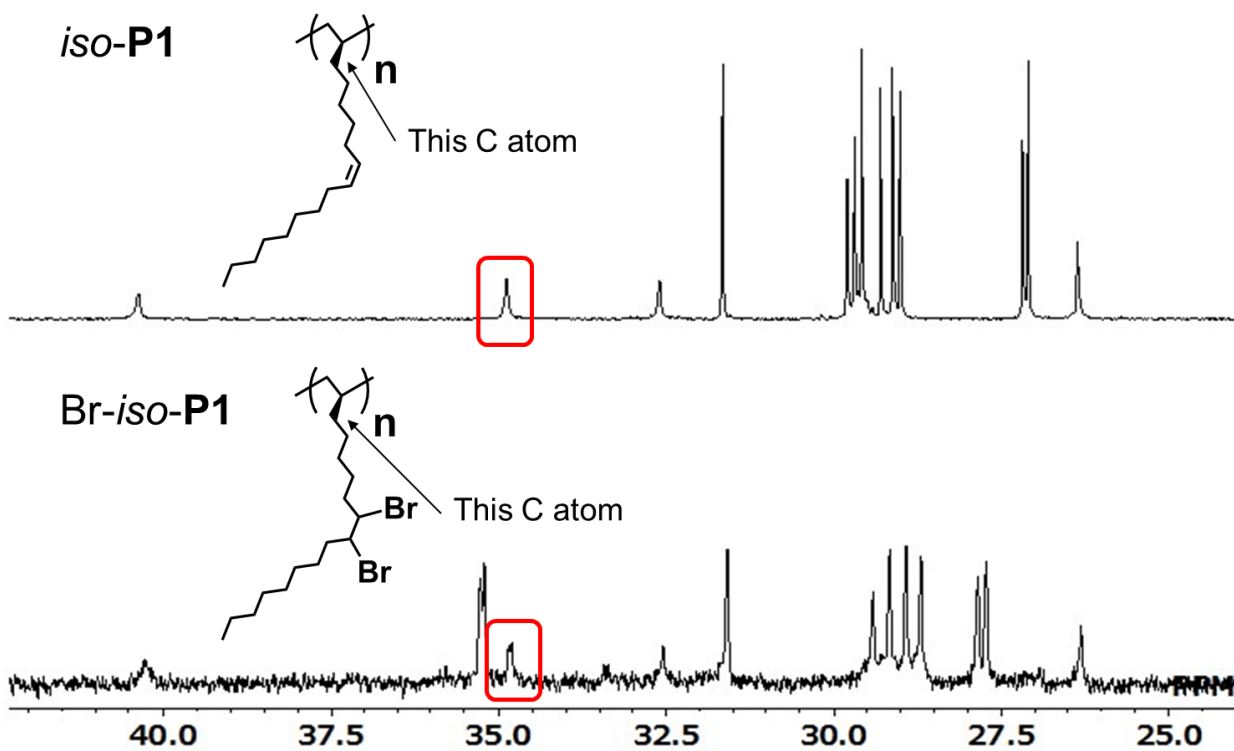


Fig. 3-15 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of *iso-P1* and *Br-iso-P1* (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

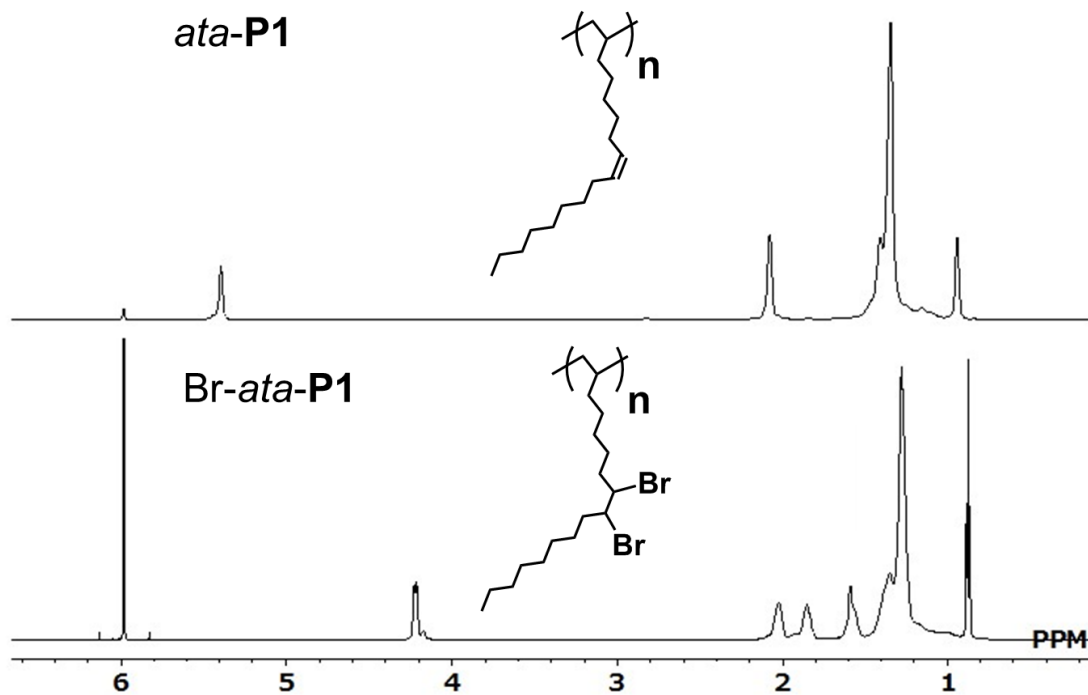


Fig. 3-16 ^1H NMR spectra of *ata-P1* and *Br-ata-P1* (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

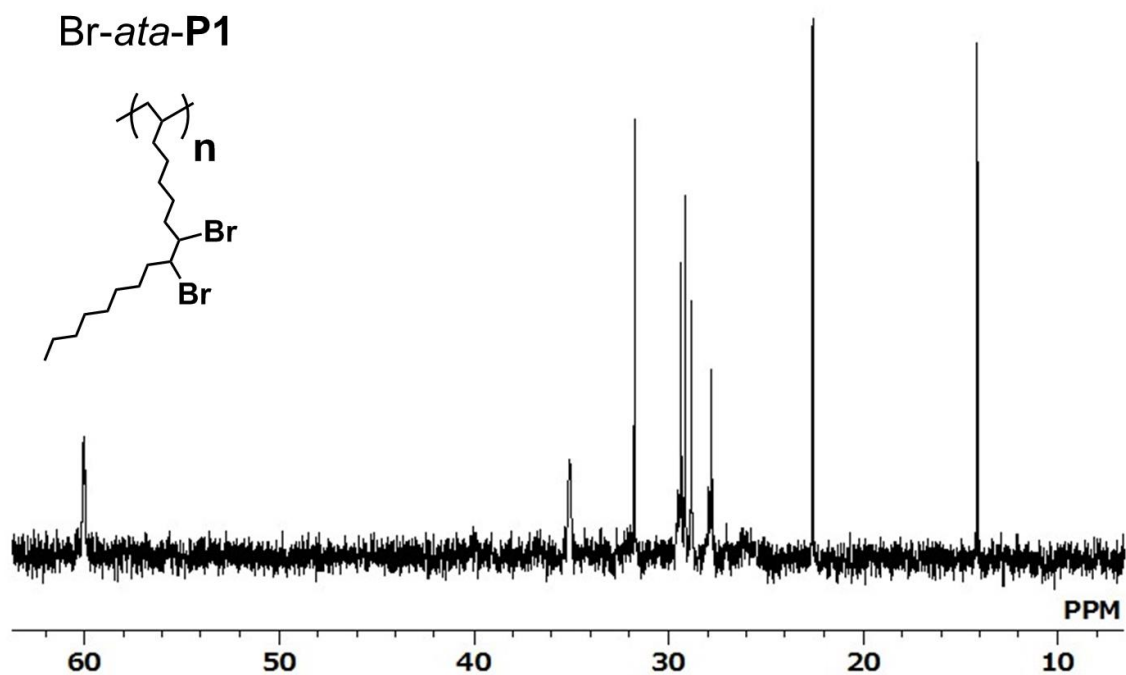


Fig. 3-17 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of Br-ata-P1 (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

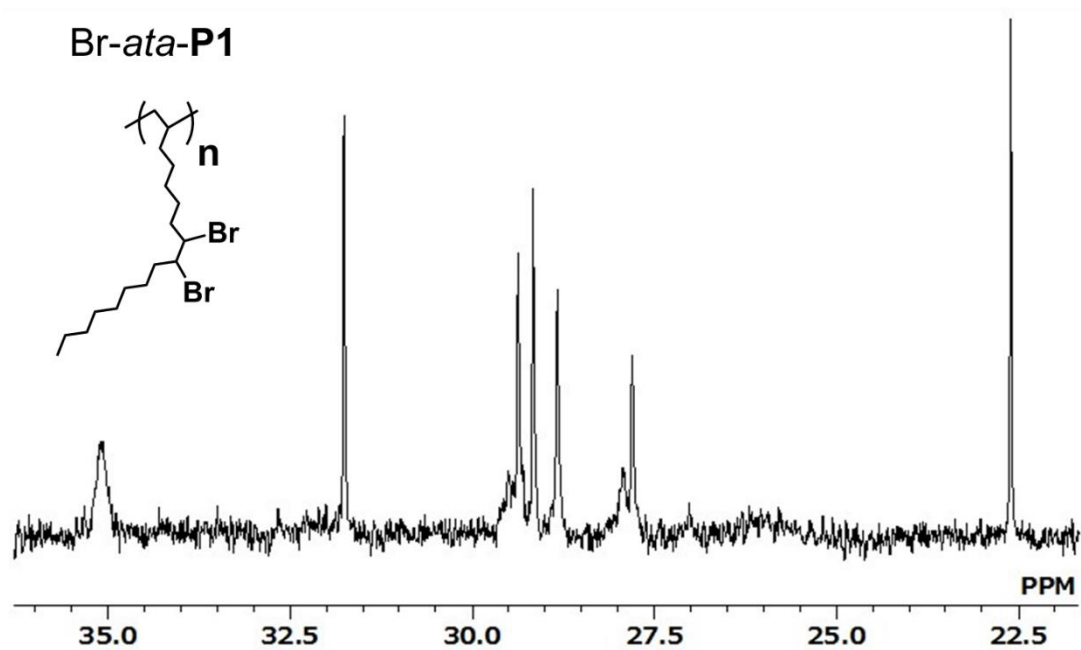
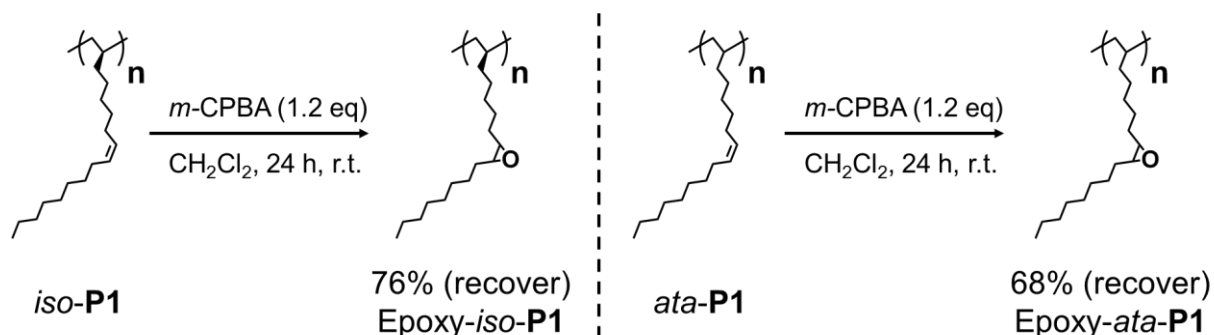


Fig. 3-18 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of Br-ata-P1 (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

3.4.2 P1のエポキシ化反応



Scheme 3-9 Epoxidation of *iso*-P1 and *ata*-P1

既報の文献^{2, 13, 14}を参考に酸化剤として *m*-CPBA を使用して *iso*-P1 側鎖の内部オレフィン部位のエポキシ化反応を行った。反応前の *iso*-P1 の ^1H NMR スペクトルでは 5.4 ppm に側鎖の内部オレフィンに帰属されるシグナルが確認できるが、エポキシ化反応後の ^1H NMR スペクトルでは内部オレフィン由来のシグナルは消失し、新たにエポキシド由来のシグナルが出現したことから、反応はほぼ定量的に進行していることが確認できた (Fig. 3-19)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルにおいてはメチレン炭素のシグナルがいくつかオーバーラップしているものの、同様にエポキシ化反応の進行を確認した (Fig. 3-20, 21)。更に反応後も側鎖の分岐した炭素原子の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルに着目すると、シグナル自体は若干のシフトはしているものの、構造欠陥に起因するシグナルは観測されなかったことから、反応後もアイソタクチックが保持されていることが明らかになった (Fig. 3-22)。

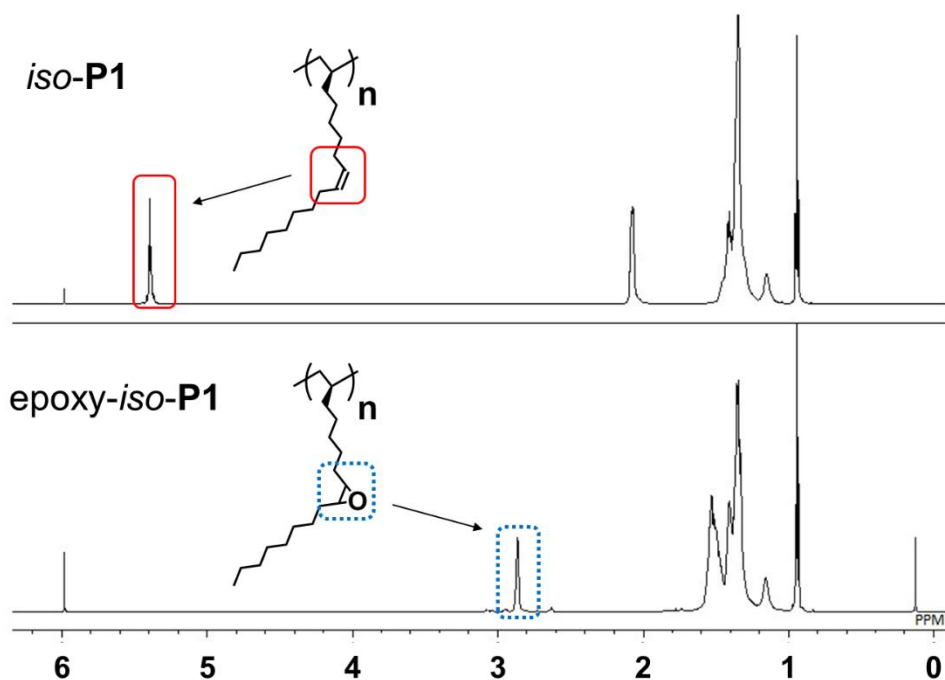


Fig. 3-19 ^1H NMR spectra of *iso*-P1 and Epoxy-*iso*-P1 (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

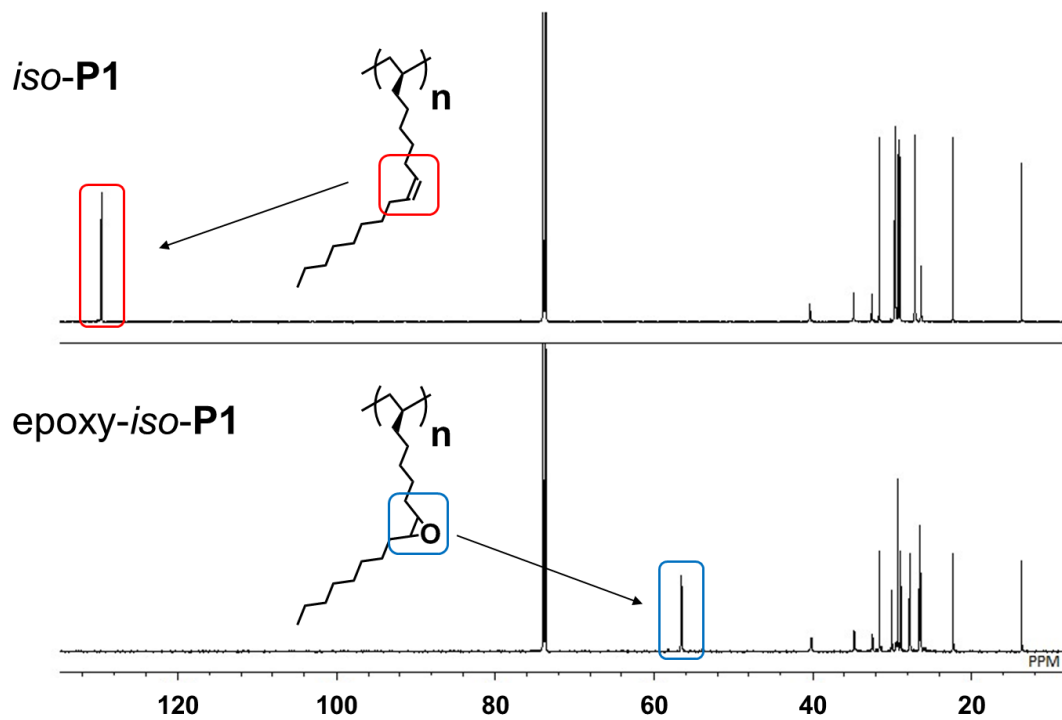


Fig. 3-20 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of *iso-P1* and Epoxy-*iso-P1* (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

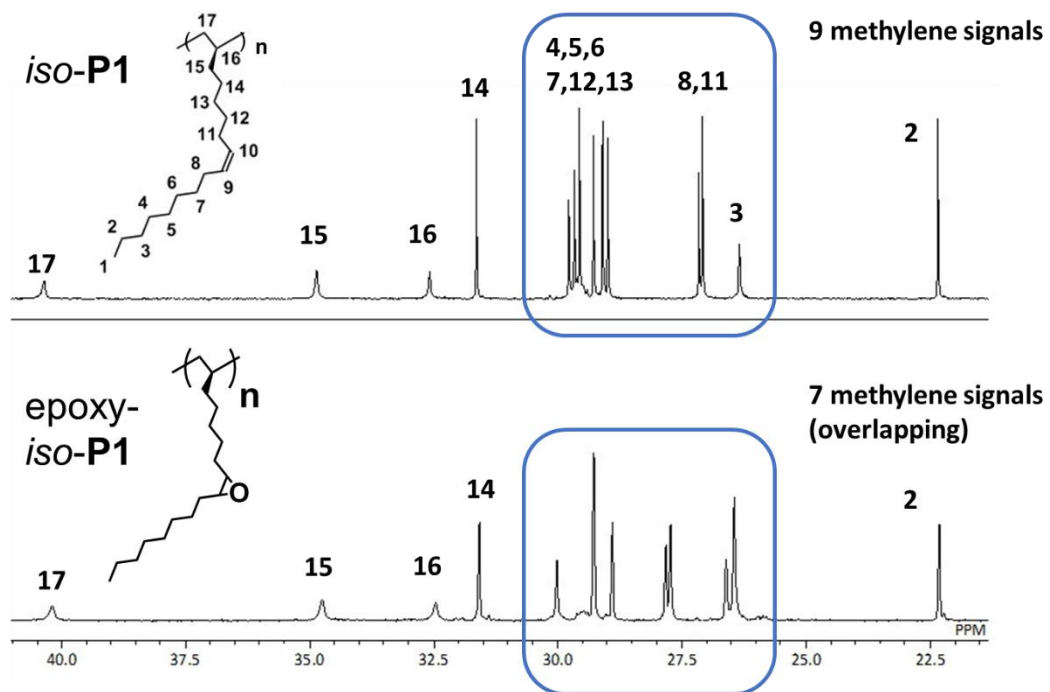


Fig. 3-21 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of *iso-P1* and Epoxy-*iso-P1* (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

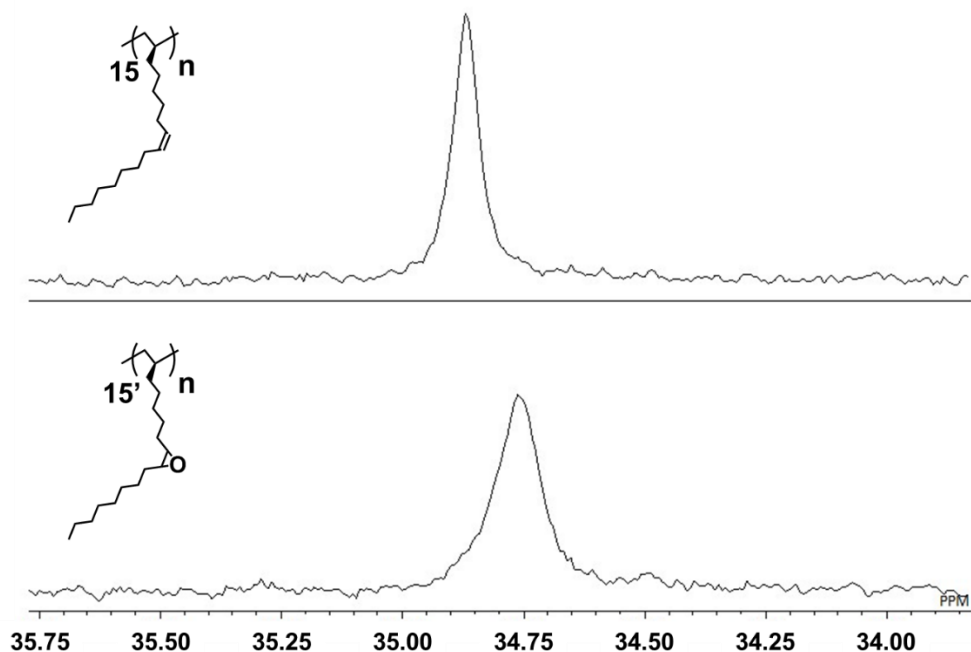


Fig. 3-22 ^{13}C NMR spectra of *iso*-P1 and Epoxy-*iso*-P1 (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

また、*ata*-P1 も *iso*-P1 と同様に *m*-CPBA を使用しエポキシ化反応が定量的に進行したことが ^1H NMR および $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 測定から明らかになった (Fig.3-23, 24)。また、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルの脂肪族領域より、反応の前後でアタクチック構造が保持されていることも明らかになった (Fig.3-25)。従って、タクティシティに依存しない P1 側鎖の内部オレフィンのエポキシ化を達成したため、側鎖に導入できる置換基の選択枝が広がり、ポリマーに対して種々の機能を付与することが期待できる。一方で、*iso*-P2 でも同様にエポキシ化を試みたところ、不溶の固形物が得られた。これはエポキシ基がより高密度に密集したため、エポキシ化反応の際にエポキシ基の開環反応に伴う架橋反応が進行したためと考えられる。これらの結果から、エポキシ化はタクティシティの影響を受けずに反応が進むこと、さらに内部オレフィン部位が残る事なくエポキシ基に変換可能であることが明らかになった。

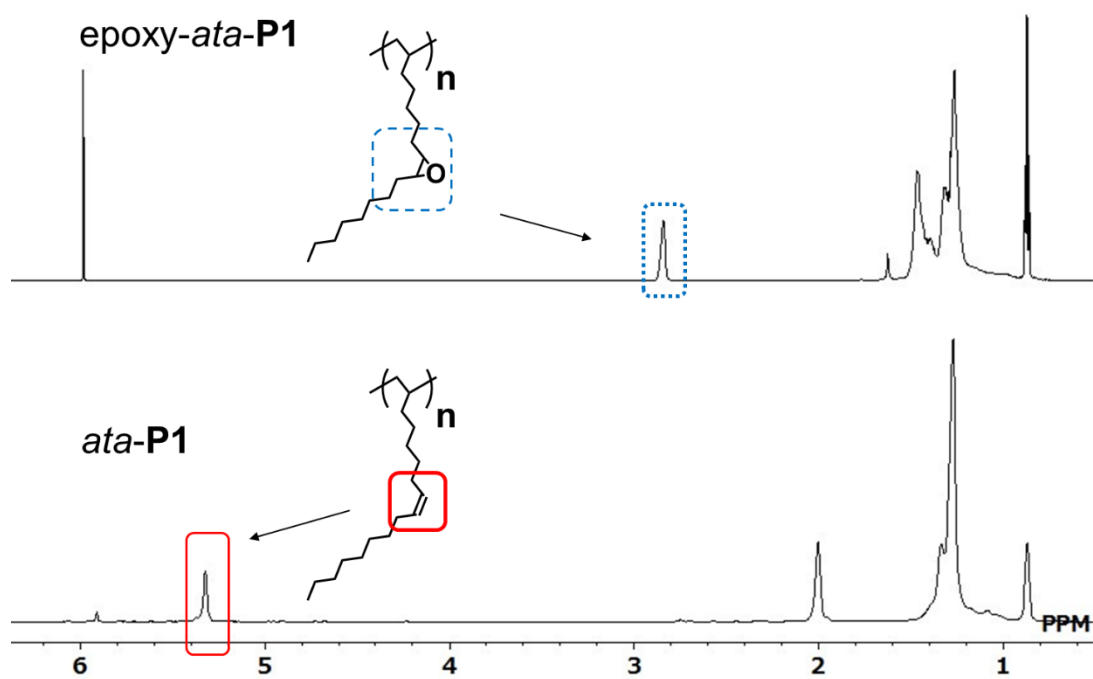


Fig. 3-23 ^1H NMR spectra of *ata*-P1 and Epoxy-*ata*-P1 (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

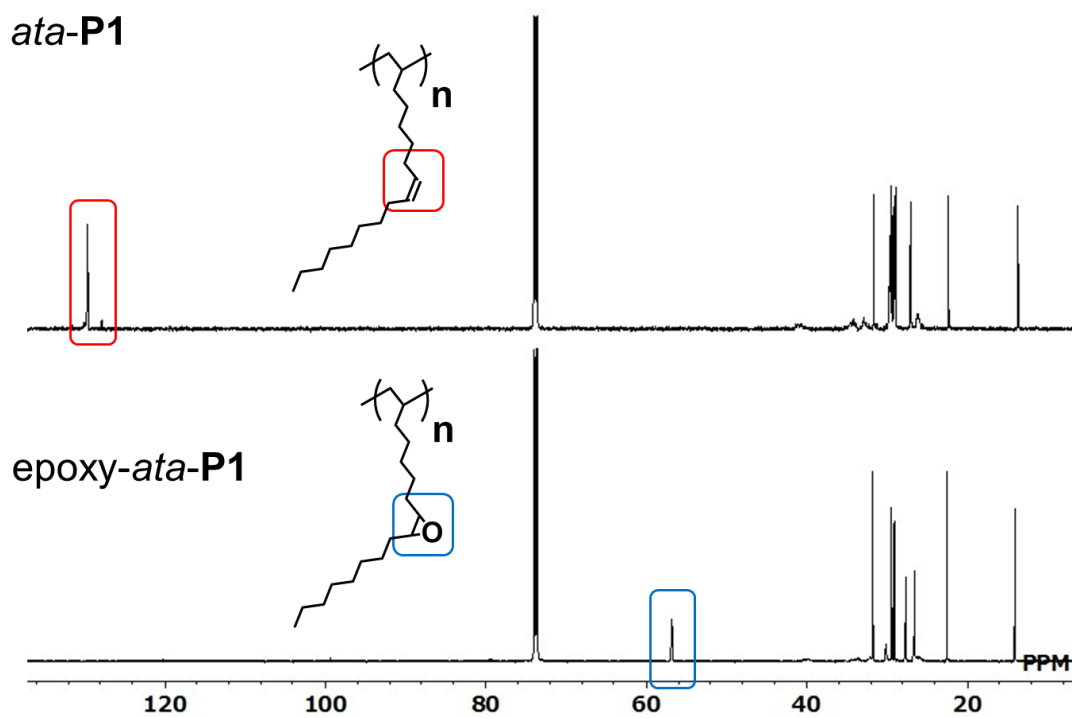


Fig. 3-24 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of *ata*-P1 and Epoxy-*ata*-P1 (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

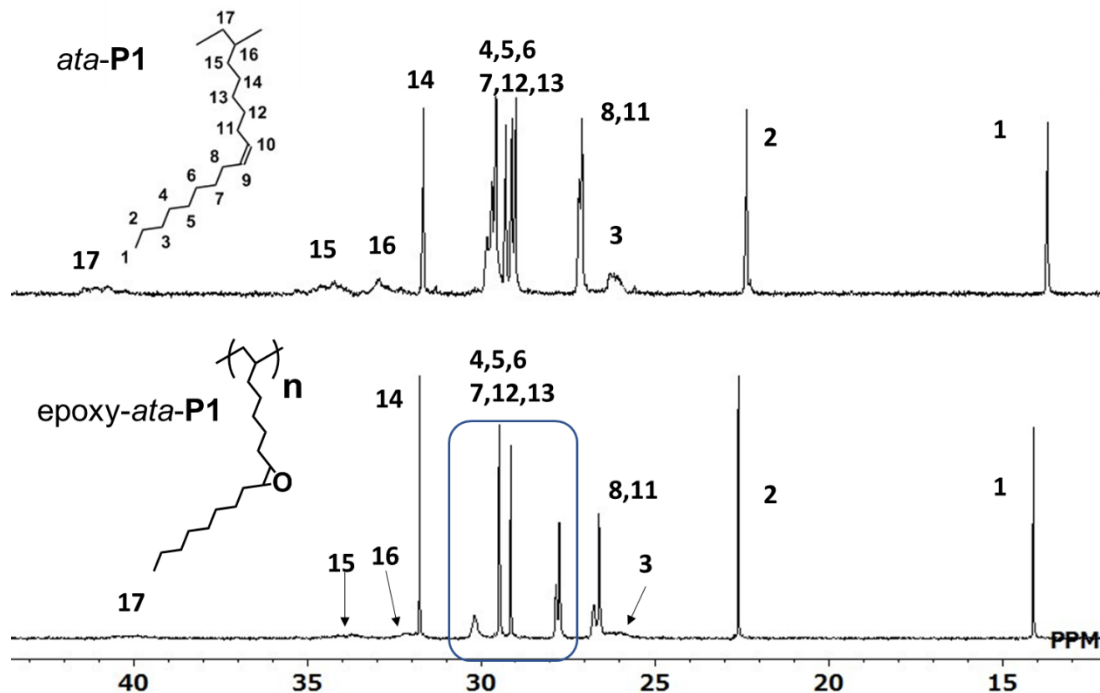
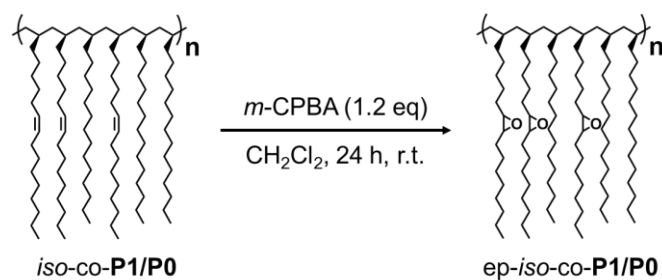


Fig. 3-25 ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of *ata-P1* and Epoxy-*ata-P1* (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

前節で合成した共重合体でもエポキシ化を実施した。共重合体の内部オレフィン比を基準に *m*-CPBA を 1.2 等量加えて反応を行った。*iso-P1* のエポキシ化反応と同じく、反応は定量的に進行し、高い回収率でエポキシ化体が得られた (Table 3-3)。得られたエポキシ化体の ^1H NMR 測定を行ったところ、オレフィン由来のシグナルの消失とエポキシド由来のシグナルの出現が確認できた (Fig. 3-26)。従って、共重合体を化学修飾することで、任意の割合でポリオレフィンの官能基導入が可能であることが分かった。



Scheme 3-10 Epoxidation of *iso-co-P1/P0*

Table 3-3 Epoxidation of *iso-co-P1/P0*

Entry	Polymer ^a	Internal olefin (mmol) ^b	<i>m</i> -CPBA	Yield(recover)
1	<i>iso-co-P1/P0</i> (5:5)	0.21	1.2 eq. ^c	78%
2	<i>iso-co-P1/P0</i> (8:2)	0.34	1.2 eq. ^c	72%
3	<i>iso-co-P1/P0</i> (3:7)	0.13	1.2 eq. ^c	81%

Time: 24 h, room temperature, solvent: CH_2Cl_2 (10 ml)

^a 100 mg, ^b as internal olefin moiety of copolymer (100 mg), ^c vs internal olefin moiety of copolymer

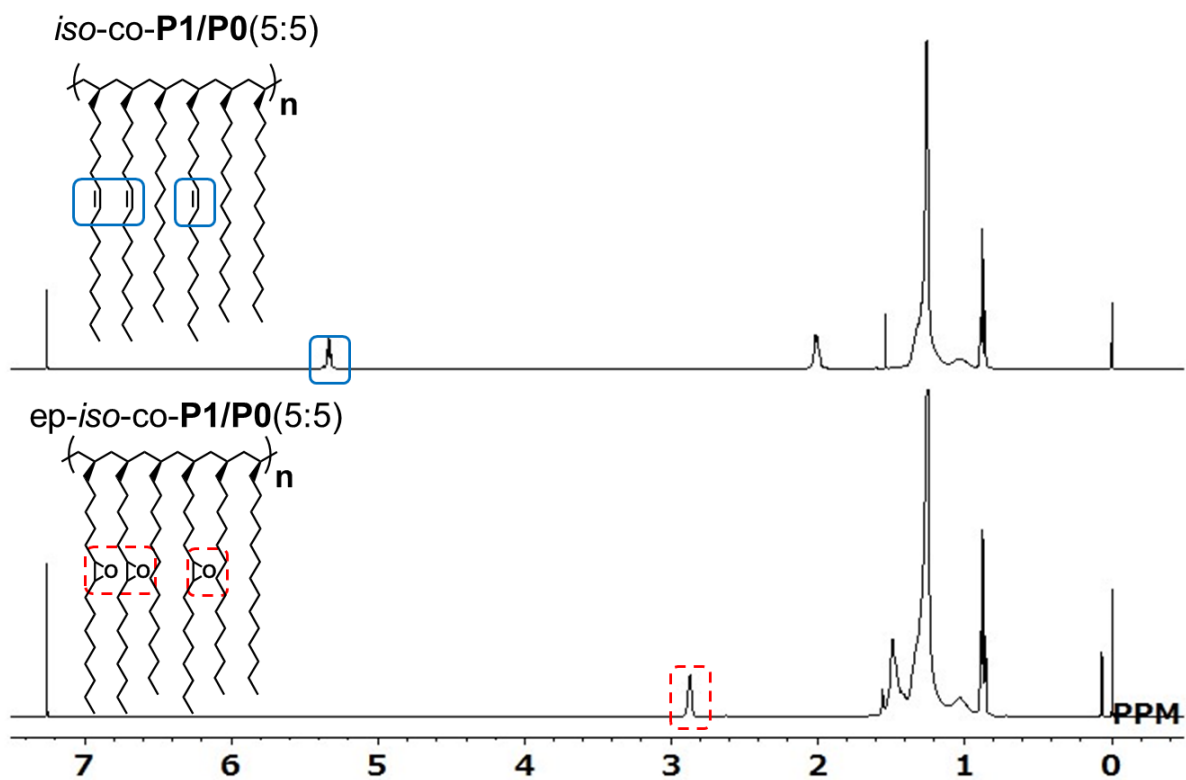
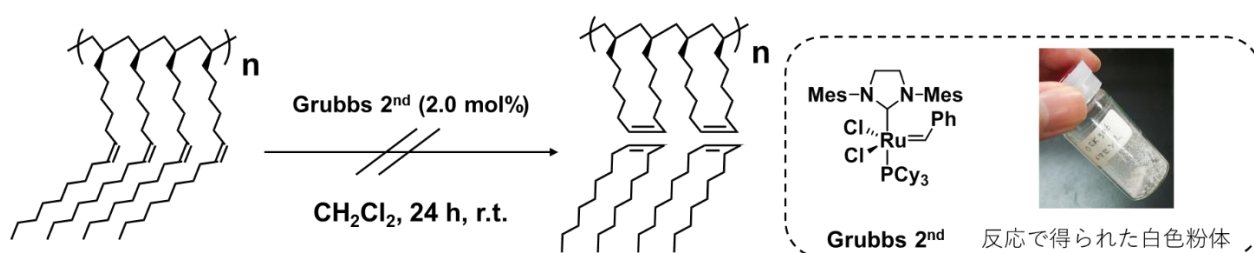


Fig. 3-26 ¹H NMR spectra of *iso-co-P1/P0*(5:5) and Epoxy-*iso-co-P1/P0*(5:5) (400 MHz, CDCl₃, r.t.).

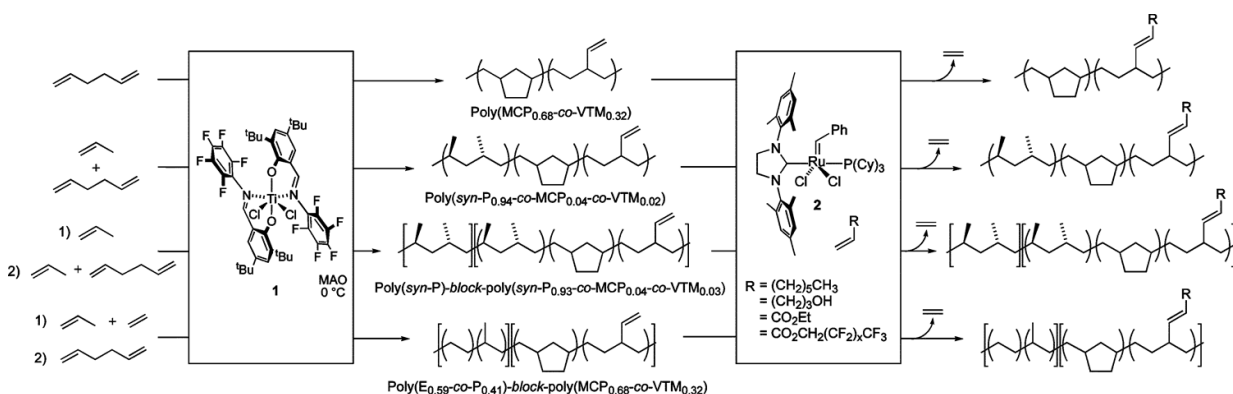
3.4.3 P1 のクロスメタセシス反応

第2世代グラブス触媒を使用し、*iso*-P1 のオレフィンメタセシス反応で分子内に脂環式骨格を有するポリマー（シクロオレフィンポリマー）合成を試みた。シクロオレフィンポリマーは一般的に耐熱性や透明性が高く、光学材料にも利用されるポリマーであることが知られており、P1 の側鎖内部オレフィン同士のメタセシスからシクロオレフィンポリマーの誘導を期待して反応を行った。しかし、期待していた反応は進行せず、P1 の分子間でのメタセシス反応が起こり不溶の白色粉末が得られた。当初期待していた反応は進行しなかったが、この検討から P1 側鎖の内部オレフィン部位はメタセシス反応に対して活性を有する事が示唆された。



Scheme 3-11 Olefin metathesis reaction of *iso*-P1

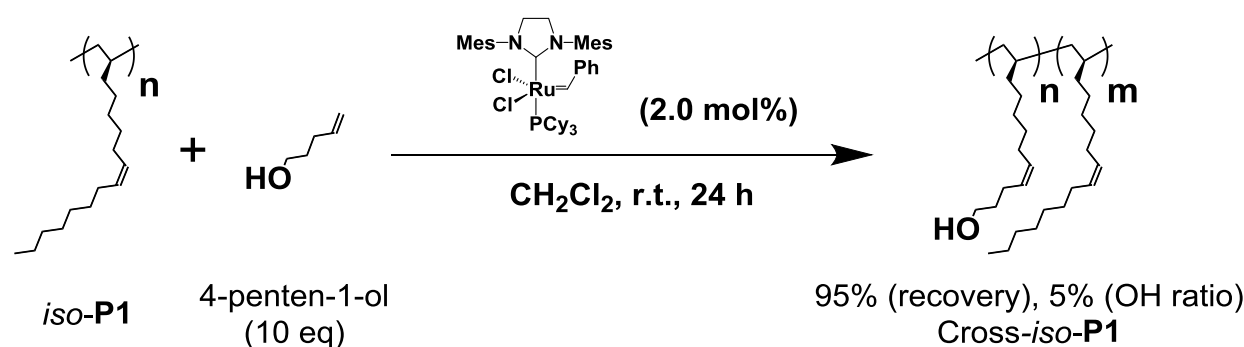
Coates らは α,ω -ジエンの重合で得たポリオレフィンの側鎖の末端オレフィン部位を、クロスメタセシス反応で官能基を導入した事を報告した³。反応させる基質の種類にも依存するが、45~70%程度の割合で官能基の導入を達成している。クロスメタセシス反応はオレフィン部位を消費することなく、基質との組み換えを起こすため、P1 でクロスメタセシス反応が進行すれば反応性の内部オレフィンを有しながら、側鎖に別の官能基を導入することが可能になる。クロスメタセシス反応後に、残った内部オレフィンの化学修飾を行えば分子内に複数の官能基を有する極めて珍しいポリオレフィンの合成が期待できる。Coates らの報告はクロスメタセシス反応で気体であるメチレンが副生物として排出されるが、P1 では構造上、クロスメタセシス反応でメチレンが副生する系ではないため、導入率が低いことが予想される。従って、反応させる基質の量を多くする事を視野に入れて検討を行った。



Coates, G. W. *et al. Chem. Commun.* **2004**, 422–423

Scheme 3-12 Synthesis of various polymer architectures and cross metathesis functionalization reactions³

そこで、Coates らの報告³を参考に **P1** に対して、ビニル基を有する 4-penten-1-ol とクロスメタセシス反応させることで官能基の導入を狙った。**P1** の内部オレフィン部位に対して 4-penten-1-ol を 1~10 等量まで段階的に増やしてクロスメタセシス反応を行った。4-penten-1-ol を 1~5 等量加えて行った反応では白色の不溶な粉末の沈殿が確認できた。これは、メタセシス反応が **P1** のポリマー鎖間で進行し、架橋が起きたためではないかと考えられる。そこで、クロスメタセシス反応を進行させるために 4-penten-1-ol を 10 等量まで増やした。その結果、ポリマーの不溶化は起きなかった。得られた化合物の ¹H NMR スペクトルを測定したところ、ヒドロキシ基が置換したメチレン水素(-CH₂-OH)と思しきシグナルが 3.64 ppm に確認できた。メタノールで再沈させているため、残存の 4-penten-1-ol の可能性は低いと思われる。また、メタノールは 3.49 ppm にシグナルが出現するため、残存のメタノールでもないと考えられる。¹H NMR スペクトルの積分比から-OH 基導入率は 5%であった。この結果より、部分的ではあるがクロスメタセシス反応による官能基の導入が示唆された。



Scheme 3-13 Cross-metathesis reaction of *iso-P1* with 4-penten-1-ol

Table 3-4 Cross-metathesis reaction of *iso-P1* with 4-penten-1-ol

Entry	Polymer ^a	4-penten-1-ol	Temp.	Time (h)	OH conversion (%)
1	<i>iso-P1</i>	1.0 eq ^b	r.t.	24	0 (insoluble powder)
2	<i>iso-P1</i>	3.0 eq ^b	r.t.	24	0 (insoluble powder)
3	<i>iso-P1</i>	5.0 eq ^b	r.t.	24	0 (insoluble powder)
4	<i>iso-P1</i>	10.0 eq ^b	r.t.	24	5.0

Time: 24 h, room temperature, solvent: CH₂Cl₂ (10 ml), cat: 2.0 mol%

a : 100 mg b : as internal olefin moiety of copolymer (100 mg)

c : vs internal olefin moiety of copolymer

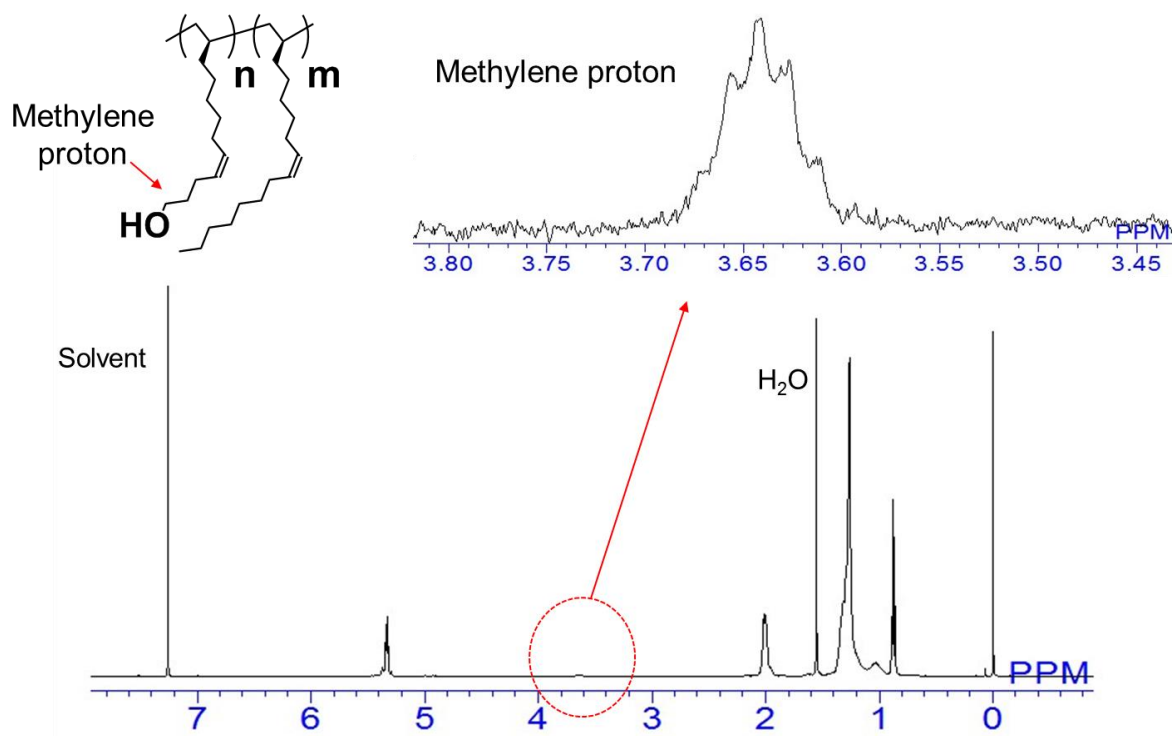


Fig. 3-27 ^1H NMR spectrum of cross-*iso*-P1 (400 MHz, CDCl_3 , r.t.).

3.5 結言

以上、本章では2章で合成した **P1** よりも側鎖の内部オレフィンの数が多い反応性ポリオレフィンの合成を試み、側鎖に内部オレフィン部位を2つ有するポリオレフィン **P2** の合成を達成した。空気下で加熱することで、**P2** も内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応が進行し、熱硬化が起きた。**P2** は内部オレフィンに挟まれたメチレンが自動酸化に対して高い反応性を持つため、**P1** よりも迅速な熱硬化と高い接着性が発現した。また、**P1** の内部オレフィンは自動酸化反応以外でも化学修飾が可能であり、エポキシ化、臭素化、クロスメタセシス反応による官能基導入を達成した。以上のことから、得られたポリオレフィンは高い汎用性を持つ反応性ポリオレフィン材料として期待できる。

3.6 実験項

Materials

Stearic acid, oleic acid, linoleic acid and linolenic acid were purchased from TCI chemical. Et(Ind)₂ZrCl₂ (cat.A) and Ph₂C(Cp)(9-fluolenyl)ZrCl₂ (cat. C) were purchased from WAKO chemical. (Ind)₂ZrCl₂ (cat.B) was synthesized referring to reported procedure [23]. Methylaluminoxane (MAO) (7 wt% aluminium in toluene) was purchased from Sigma-Aldrich. Other materials and solvents were purchased from Sigma-Aldrich and TCI. All of the reagents were used without further purification unless otherwise stated. All solvents were dried by CaH₂ before using.

General measurements and characterization

The ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were collected on a Bruker AVANCEIII 400 spectrometer (400 MHz) at room temperature with CDCl₃ as the solvent and Bruker AVANCEIII 600 spectrometer (600 MHz) at 100 °C with C₂D₂Cl₄ as the solvent. FT-IR spectra were run on a JASCO FT-IR 6800 spectrometer with KBr discs. Molecular weight of polymers was estimated by a GPC system equipped with polystyrene gel columns, using CHCl₃ as an eluent after calibration with polystyrene standards.

General procedures for conversion of fatty acids to corresponding olefins

A dried 200 mL flask was charged with fatty acid (25.0 mmol), pivalic anhydride (9.20 g, 50.0 mmol), palladium chloride(II) (133 mg, 0.750 mmol), bis[2-(diphenylphosphino) phenyl] ether (1.21 g, 2.25 mmol), and triethylamine (0.300 mL, 2.30 mmol). *N,N'*-dimethylpropyleneurea (50 mL) was added and degassed by 3 times of freeze-pump-thaw cycles. The reaction was stirred 15 h at 110 °C. After the reaction was complete (monitored by TLC), 200 mL of ethyl acetate was added and the organic layer was washed with 200 mL of saturated ammonium chloride aqueous solution and brine. The product was filtered through an amine functionalized silica gel pad (Φ60 x 50 mm) using hexane as eluent. After concentrating to dryness, crude product was purified by silica column chromatography (Φ50 x 150 mm) using hexane as eluent. After concentrating to dryness, pure product was obtained.

M0 (1-heptadecene)

M0 was obtained (4.9 g, 82%) as a white powder. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 5.84–5.79 (ddt, *J* = 16.8, 10.0, 6.8 Hz, 1H), 5.02–4.94 (m, 2H), 2.06–2.02 (m, 6H), 1.41–1.27 (m, 18H), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

M1 ((8Z)-1,8-heptadecadiene)

M1 was obtained (4.2 g, 71%) as a transparent oil. ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, δ): 5.84–5.79 (ddt, *J* = 16.8, 10.0, 6.8 Hz, 1H), 5.39–5.33 (m, 2H), 5.02–4.94 (m, 2H), 2.06–2.02 (m, 6H), 1.41–1.27 (m, 18H), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H); ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, δ): 139.1, 130.0, 129.7, 114.2, 33.7, 31.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 28.8, 28.7, 27.1, 27.0, 22.6, 14.1.

M2 ((8Z,11Z)-1,8,11-heptadecatriene)

M2 was obtained (4.6 g, 78%) as a transparent oil. ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, δ): 5.87–5.77 (ddt, *J* = 17.0, 10.0, 6.8 Hz, 1H), 5.45–5.28 (m, 6H), 5.04–4.91 (m, 2H), 2.82(t, *J* = 6.0 Hz, 4H), 2.11–2.03 (m, 6H), 1.42–1.24 (m, 6H), 0.99 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 139.1, 130.2, 130.0, 128.0, 127.9, 114.2, 33.7, 31.4, 29.4, 29.3, 28.8, 28.7, 27.2, 27.1, 25.6, 22.5, 14.1.

M3 ((8Z,11Z,14Z)-1,8,11,14-heptadecatetraene)

M3 was obtained (5.0 g, 87%) as a transparent oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 5.85–5.79 (ddt, *J* = 17.1, 10.8, 6.6 Hz, 1H), 5.39–5.33 (m, 4H), 5.02–4.92 (m, 2H), 2.77(t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.07–2.03 (m, 6H), 1.40–1.26 (m, 12H), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

General procedure of polymerization of olefin monomers

Zr catalyst (cat.A-C) (5.0 μmol) was dissolved in 2.5 mL toluene and catalyst solution (0.10 mL, 0.20 μmol) was activated with MAO in toluene (0.10 mL, 0.10 mmol-Al). A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (2.0 mL), olefin monomer (3.4 mmol) and MAO in toluene (0.10 mL, 0.10 mmol-Al). Mixture was stirred for 15 minutes at room temperature and then activated catalyst solution was added. Corresponding monomer/MAO/catalyst ratio was 17000:1000:1. The reaction was carried out at 25 °C and was quenched after 24 h by addition of 1.0 mL methanol and 1.0 mL of HCl (3.5% in water). The reaction mixture was diluted with 10 mL of CHCl₃ and washed two times with 10 mL of distilled water. After drying the organic fraction over Na₂SO₄, the solvent was removed under vacuum. Residual monomer was removed by dissolving the product in CHCl₃ followed by precipitation with 300 mL of methanol for 2 days. Subsequently, the product was dried in vacuum.

P0 (entry 1, Table 3-1)

730 mg of white powder was obtained (yield 90%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, δ): 1.35–1.15 (br, 28H), 1.15–0.91 (br, 2H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H).

isotactic-**P1** (entry 2, Table 3-1)

641 mg of transparent viscous oily product was obtained (yield 80%). ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 5.42–5.37 (m, 2H), 2.08–2.06 (br, 4H), 1.51–1.21 (br, 21H), 1.20–1.10 (br, 2H), 0.94 (t, 3H); ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 129.7, 129.6, 40.4, 34.9, 32.6, 31.6, 29.8, 29.7, 29.6, 29.3, 29.1, 29.0, 27.2, 27.1, 26.4, 22.3, 13.7.

atactic-**P1** (entry 5, Table 3-1)

337 mg of transparent viscous oily product was obtained (yield 80%). ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 5.43–5.37 (m, 2H), 2.08–2.06 (br, 4H), 1.58–1.10 (br, 23H), 0.94 (t, 3H); ¹³C{¹H} NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 129.7, 129.6, 41.6–40.5(br), 34.9–33.6(br), 32.9, 31.6, 29.8, 29.7, 29.6, 29.3, 29.1, 29.0, 27.2, 27.1, 26.4–25.8(br), 22.3, 13.7.

P2 (entry 3, Table 3-1)

334 mg of transparent viscous oily product was obtained (yield 42%). ^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 5.50–5.31 (m, 4H), 2.813 (t, $J = 6.6$, 2H), 2.18–2.02 (br, 4H), 1.54–1.21 (br, 17H), 1.20–1.10 (br, 2H), 0.93 (t, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 130.0, 129.9, 127.9, 127.8, 40.3, 34.8, 32.5, 31.3, 29.8, 29.6, 29.1, 27.2, 27.0, 26.4, 25.6, 22.3, 13.7.

Copolymerization procedure of M0 and M1

$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (5.0 μmol) was dissolved in 2.5 mL toluene. A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (2.0 mL), **M0** and **M1** (total 3.40 mmol), MAO in toluene (0.2 mL, 0.20 mmol-Al), and catalyst solution (0.10 mL, 0.20 μmol). **M0** and **M1**/MAO/catalyst ratio was 17000:1000:1. The reaction was carried out at 25 °C and was quenched after 24 h by addition of 1 mL methanol and 1 mL of HCl (3.5% in water). The reaction mixture was diluted with 10 mL of CHCl_3 and washed two times with 10 mL of distilled water. After drying the organic fraction over Na_2SO_4 , the solvent was removed under vacuum. Residual monomer was removed by dissolving the product in CHCl_3 followed by precipitation with 300 mL of methanol for 2 days. Subsequently, the product was dried in vacuum. Transparent viscous oily product was obtained.

iso-co-P1/P0(5:5) (entry 1, Table 3-2)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , r.t.): $\delta = 5.42$ – 5.37 (m, 1.1H), 2.08–2.06 (br, 2.2H), 1.49–1.25 (br, 23H), 1.20–1.10 (br, 2H), 0.95 (t, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K): $\delta = 40.5$, 35.0, 32.7, 31.7, 30.1, 29.5, 29.1, 26.4, 22.4, 13.7.

iso-co-P1/P0(8:2) (entry 2, Table 3-2)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , r.t.): $\delta = 5.42$ – 5.37 (m, 1.6H), 2.08–2.06 (br, 3.2H), 1.49–1.25 (br, 23H), 1.20–1.10 (br, 1H), 0.95 (t, 3H)

iso-co-P1/P0(3:7) (entry 3, Table 3-2)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , r.t.): $\delta = 5.42$ – 5.37 (m, 0.6H), 2.08–2.06 (br, 1.2H), 1.49–1.25 (br, 24H), 1.20–1.10 (br, 2H), 0.95 (t, 3H)

Simplified lap shear test

Lap shear tests were conducted referring to JISK6850. Glass plates were used as substrates with a size of 10 cm (length) × 2.5 cm (width) × 2.0 mm (thickness). The overlap area was 1.2 × 2.5 cm². All substrates were washed with CHCl₃ before use. 60 mg of **P2** was applied on the overlap area. The substrates were clamped and cured by heating in an oven for various time (4-20 h) and then placed at room temperature for 24 h. Lap shear adhesion measurements were conducted by adding various weight to the substrates. The maximum bonding force in Newtons was recorded. The lap share strength in MPa scales was calculated by dividing the maximum load at failure in N, by overlap area in square meters (N/mm²).

General procedure of bromination of P1

A 50 mL dried Schlenk tube was charged with 10 mL CCl₄ solution of **P1** (100 mg, 0.42 mmol as internal olefin) and bromine (1.0 mL, mmol). The reaction was carried out at room temperature and was quenched after 24 h by addition of 20 mL of 20wt% of NaHSO₃ aqueous solution. The mixture was stirred for 5 h, and then the organic phase was extracted into CH₂Cl₂ (2x10 mL). The combined organic layers were washed with a 20 % NaHCO₃ (3x10 mL) and distilled water (1x30 mL). After drying the organic fraction over Na₂SO₄, the solvent was removed under vacuum. Residual impurities were removed by dissolving the product in CHCl₃ followed by precipitation with 200 mL of methanol for 1 day. Subsequently, the product was dried in vacuum.

Brominated-*iso*-P1

85 mg of yellow viscous oily product was obtained (yield 51%).¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 4.27 (m, 2H), 2.15–2.07 (br, 2H), 1.98–1.89 (br, 2H), 1.71–1.61 (br, 2H), 1.55–1.10 (br, 19H), 0.95 (t, 3H); ¹³C {¹H} NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 59.8, 59.7, 40.6–39.8(br), 34.9–33.2(br), 32.9–31.9(br), 31.8, 30.2, 29.5, 29.4, 29.1, 27.8, 27.7, 26.8, 26.6, 26.3, 22.6, 14.1.

Brominated-*ata*-P1

97 mg of yellow viscous oily product was obtained (yield 58%).¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 4.22 (d, 2H), 2.06–1.98 (br, 2H), 1.85–1.81 (br, 2H), 1.65–1.53 (br, 2H), 1.49–1.15 (br, 19H), 0.88 (t, 3H); ¹³C {¹H} NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 62.9, 62.8, 40.6–39.8(br), 37.5–36.1(br), 35.1, 31.8, 29.5, 29.4, 29.2, 28.8, 27.9, 27.8, 26.8, 26.5–25.5(br), 22.6, 15.8

General procedure of epoxidation of P1

A 50 mL dried Schlenk tube was charged with 10 mL CH₂Cl₂ solution of **P1** (100 mg, 0.42 mmol as internal olefin) and *m*-CPBA (0.50 mmol). The reaction was carried out at 25 °C and was quenched after 24 h by addition of 10 mL of 20wt% Na₂S₂O₃ aqueous solution. The mixture was stirred for 2h, and then the organic phase was extracted into CH₂Cl₂ (2x10 mL). The combined organic layers were washed with a 20 % NaHCO₃ (3x10 mL) and distilled water (1x30 mL). After drying the organic fraction over Na₂SO₄, the solvent was removed under vacuum. Residual *m*-CPBA was removed by dissolving the product in CHCl₃

followed by precipitation with 200 mL of methanol for 1 day. Subsequently, the product was dried in vacuum.

Epoxy-*iso*-P1

81 mg of transparent viscous oily product was obtained (yield 76%). ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 2.83 (m, 2H), 2.08–2.06 (br, 4H), 1.58–1.10 (br, 23H), 0.94 (t, 3H); ¹³C {¹H} NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 56.6, 56.5, 40.2, 34.8, 32.5, 31.6, 30.0, 29.3, 28.9, 27.8, 27.7, 26.6, 26.5, 22.3, 13.7.

Epoxy-*ata*-P1

72 mg of transparent viscous oily product was obtained (yield 68%). ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 2.83 (m, 2H), 2.08–2.06 (br, 2H), 1.58–1.10 (br, 19H), 0.94 (t, 3H); ¹³C {¹H} NMR (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K, δ): 56.9, 56.8, 40.2, 34.8, 32.5, 31.6, 30.0, 29.3, 28.9, 27.8, 27.7, 26.6, 26.5, 22.3, 13.7.

General procedure of cross metathesis reactions

iso-P1 (0.42 mmol as internal olefin) was dissolved with 10 mL CH₂Cl₂, and 4-penten-1-ol (10 equivalents, 0.2 mmol, 0.024 mL) in a 50 ml dried Schlenk tube. The Grubbs 2nd catalyst was added by syringe (0.02 equivalents, 0.0004 mmol, 0.34 mg in 1.0 mL of CH₂Cl₂). The reaction was stirred under a slight dynamic vacuum. The reaction was carried out at room temperature. After 24 hours, the polymer was precipitated into 200 mL of methanol, filtered and dried under vacuum. 95 mg of transparent viscous oily product was obtained (yield 95%)

Cross-*iso*-P1

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, δ): 5.42–5.37 (m, 2H), 3.70–3.57 (br, 0.2H), 2.08–2.06 (br, 4H), 1.51–1.21 (br, 21H), 1.20–1.10 (br, 2H), 0.94 (t, 3H).

3.7 参考文献

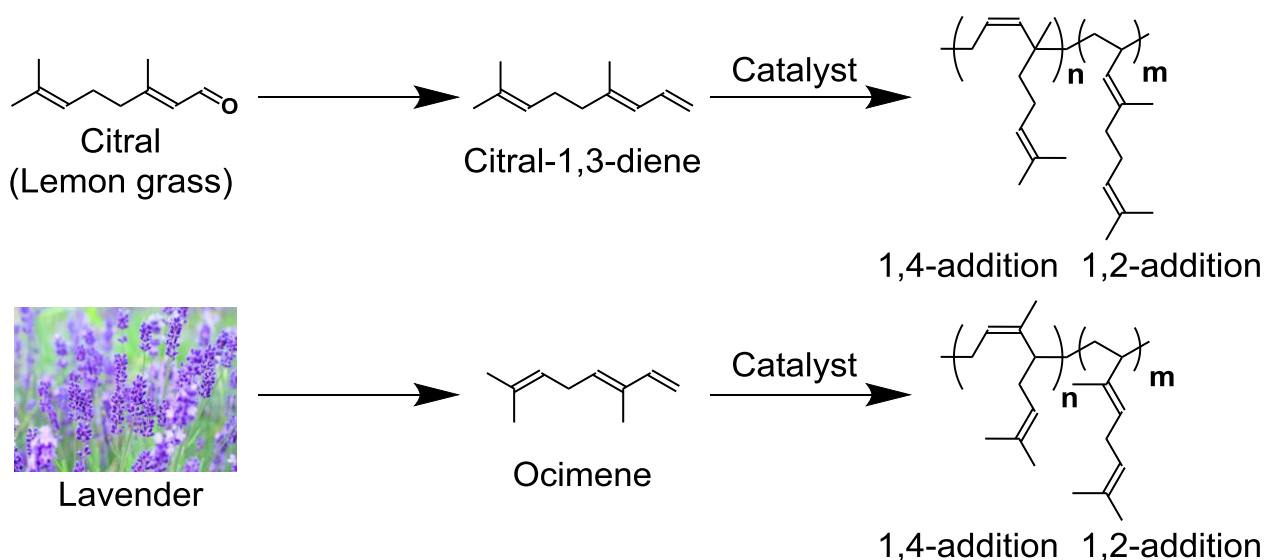
1. K.L. Hubbard, J.A. Finch, G.D. Darling, *React. Funct. Polym.* **1999**, *39*, 207.
2. S.K. Gaddam, S.N. Raju Kutcherlapati, A. Palanisamy, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6447.
3. R.T. Mathers, G.W. Coates, *Chem. Commun.* **2004**, 422.
4. L. J. Gooßen, N. Rodríguez, *Chem. Commun.* **2004**, 724.
5. A. Chatterjee, S. H. Hopen Eliasson, K. W. Törnroos and V. R. Jensen, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7784.
6. A. Chatterjee and V. R. Jensen, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2543.
7. K. Ohtake, Y. Onose, J. Kuwabara, T. Kanbara, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2019**, *57*, 85.
8. G. B. Galland, L. F. Da Silva and A. Nicolini, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4744.
9. V. Grumel, R. Brüll, H. Pasch, H. G. Raubenheimer, R. Sanderson and U. M. Wahner, *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *2*, 480.
10. H. Wexler, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 591.
11. M. H. Brodnitz, *J. Agric. Food Chem.* **1968**, *16*, 994.
12. J. K. Agbenyega, W. Road and G. Ellis, *Spectrochim. Acta Part A.* **1991**, *47*, 1375.
13. M. Tavasli, D.O. Hagan, M.C. Petty, *Chem. Commun.* **2002**, 1226.
14. H. Uyama, *Polym. J.* **2018**, *50*, 1003.

第4章

テルペノイド由来の 1,3-ジエン成分を原料とした 反応性ポリオレフィンの合成

4.1 緒言

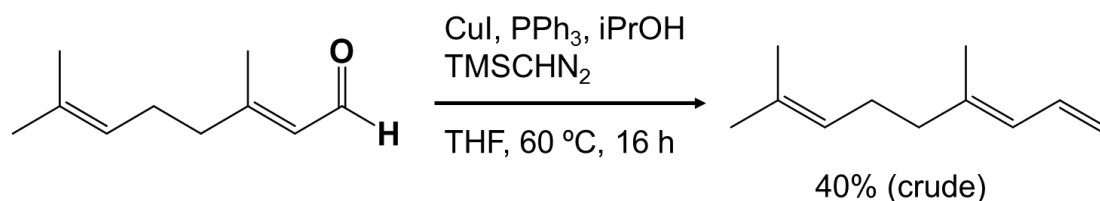
第2章、第3章では不飽和脂肪酸を原料にしたオレフィン重合し、側鎖に内部オレフィンを有する反応性ポリオレフィンの合成と様々なアプローチでの化学修飾を達成した。本章では、植物性テルペノイドに着目した。植物性テルペノイドは石化資源からは得られない内部オレフィン部位を有し、不飽和脂肪酸からは誘導が出来ない 1,3-ジエン構造を容易に誘導できる化合物が存在する。1,3-ジエン類はブタジエンやイソプレン、1,3-ペンタジエン等、合成ゴムや ABS 樹脂の原料となるモノマーとして使用される工業的に非常に有用な化合物である。植物性テルペノイドとして知られるシトラール（レモングラス精油の主成分）は Wittig 反応等で内部オレフィンを有する 1,3-ジエンを得ることが出来る¹⁻⁵。また、花の香気成分として知られるオシメンも同様に内部オレフィンを有する 1,3-ジエンである。このような化合物を 1,3-ジエン部位選択的に重合した例は有機希土類触媒を使用した数報のみ^{6,7}と非常に少なく、また得られたポリマーの化学修飾に関しては殆ど検討が行われていない。本章では、植物性テルペノイド由来の 1,3-ジエンを原料に側鎖にオレフィンを有する反応性エラストマーの合成と、ポリマーの自動酸化を行う。(Scheme 4-1)。



Scheme 4-1 Synthesis of reactive elastomer from terpenoids

4.2 シトラールを原料とした 1,3-ジエンの合成

LebelらはN-ヘテロ環状カルベン Cu 錯体を触媒とし、アルデヒドやケトン類の効率的なオレフィン変換反応を報告している⁵。一般的には Wittig 反応で行われるが、大量のリン化合物が副生するため、触媒反応である本反応はよりクリーンであると言える。文献を参考にシトラールの 1,3-ジエンへの変換反応を行った (Scheme 4-2)。しかし、反応自体は進行するものの、1.4 ppm と 0.4 ppm に出現する不純物由来のシグナルがカラムによる精製を繰り返しても除くことが困難であった。また、文献を参考に触媒をヨウ化銅(I)に切り替えて反応を行ったが、反応は進行するものの不純物由来のシグナルが出現し、こちらも精製が困難であった (Fig. 4-1)。アルキル化剤として使用しているトリメチルシリルジアゾメタン (TMSHN₂) のトリメチルシリル基のプロトンは 0.4 ppm に出現する事から、精製できない不純物はアルキル化剤由来の物と考えられる。そこで、多量の副生成物が生じてしまうが、アルキル化剤を使用しない Wittig 反応に切り替えて 1,3-ジエンへの変換反応を行った。



Scheme 4-2 Synthesis of citral-1,3-diene with Cu catalyst

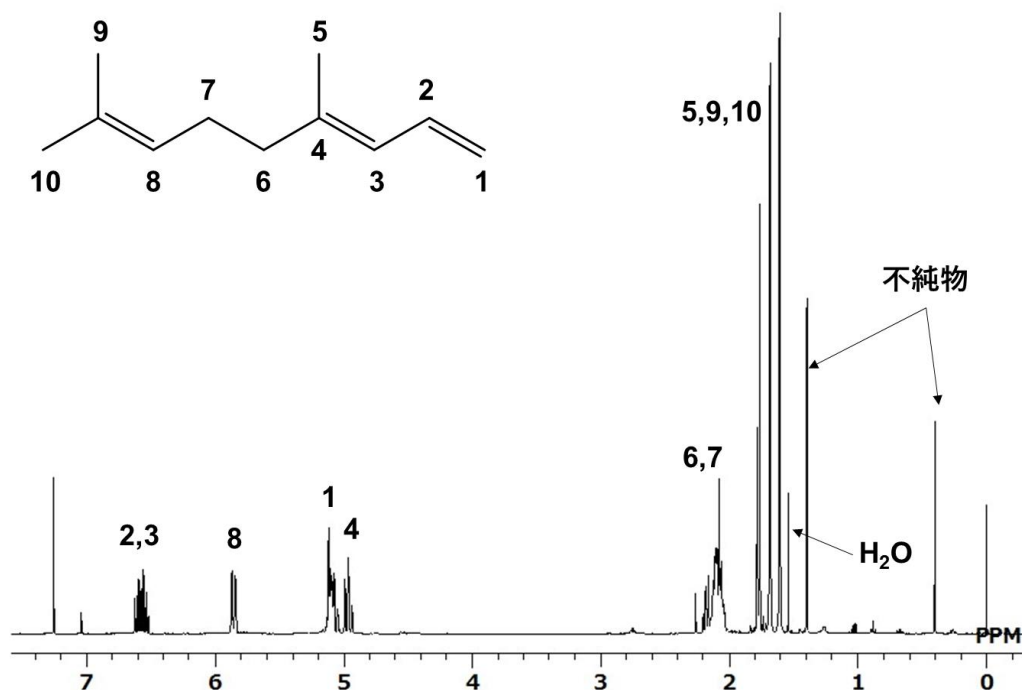
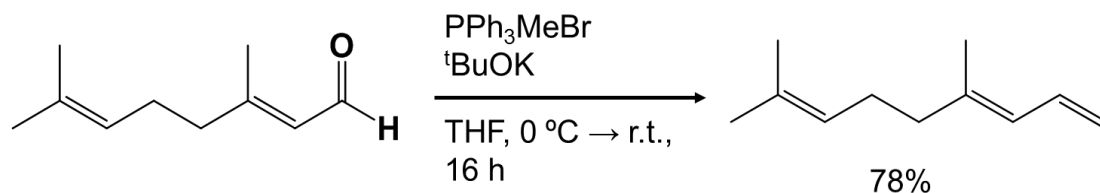


Fig. 4-1 ¹H NMR spectrum of crude product of citral-1,3-diene (400 MHz, CDCl₃, r.t.)

Wittig 反応でのシトラールの 1,3-ジエンへの変換反応を行った (Scheme 4-3)。既報の文献¹⁻⁴の手法を参考に、収率 78% で化合物を得た。¹H NMR スペクトルでは不純物のシグナルも殆ど観測されず、目的の 1,3-ジエンが得られた (Fig. 4-2)。スケールを上げて合成を試みたところ、収率は 51% まで落ちた。Wittig 反応はアルデヒドを加える際に低温にする必要があるが、反応容器だけでなく溶媒の THF を予め冷却しておくことで収率は改善すると考えられる。



Scheme 4-3 Synthesis of citral-1,3-diene by Wittig reaction

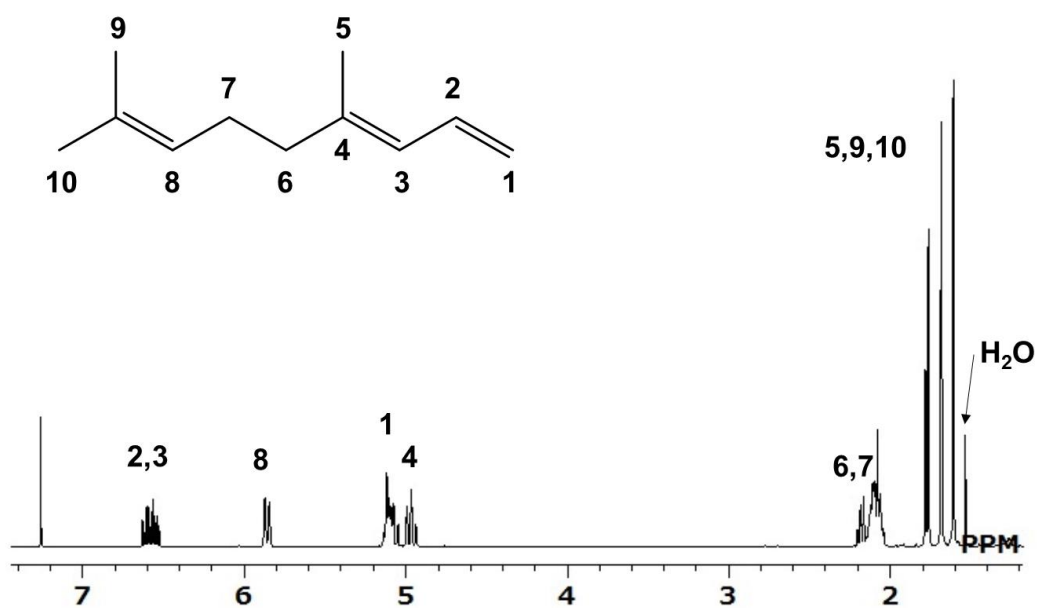
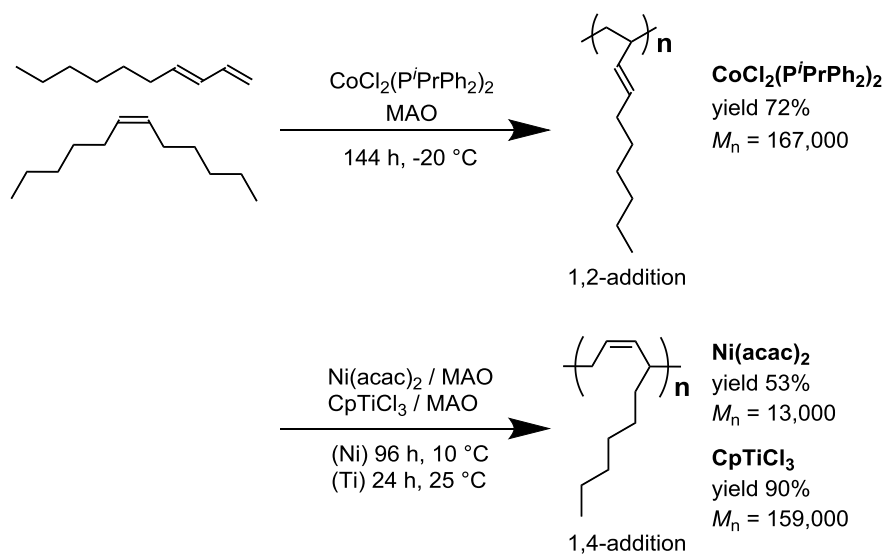


Fig. 4-2 ¹H NMR spectrum of citral-1,3-diene (400 MHz, CDCl₃, r.t.)

4.3 Citral-1,3-diene と Ocimene の重合検討

4.3.1 1,3-decadiene をモノマーとしたモデル重合

本節では、簡便に合成もしくは入手可能で 1,3-ジエンに対して重合活性のある $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 触媒⁸、 $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$ 触媒^{9,10}、 CpTiCl_3 触媒¹¹ を利用した 1,3-decadiene の重合を行った (Scheme 4-4)。第 2 章と同じく、まずは 1,3-ジエンのモデル化合物として 1,3-decadiene を内部オレフィンのモデル化合物として (6Z)-6-dodecene を共存させ、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 触媒、 $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$ 触媒、 CpTiCl_3 触媒の各触媒で内部オレフィンの影響を受けず 1,3-decadiene の選択的な重合反応が進行した事が当研究室の先行研究で既に確認されている。 $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$ 触媒では 1,2-構造選択的なポリマーが、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 触媒、 CpTiCl_3 触媒からは 1,4-構造選択的なポリマーが得られた。この結果から、植物性テルペノイド由来の 1,3-ジエンにおいても 1,3-ジエン部位選択的な重合反応が進行する事が示唆された。



Scheme 4-4 Polymerization of 1,3-decadiene and (6Z)-6-dodecene with various catalysts

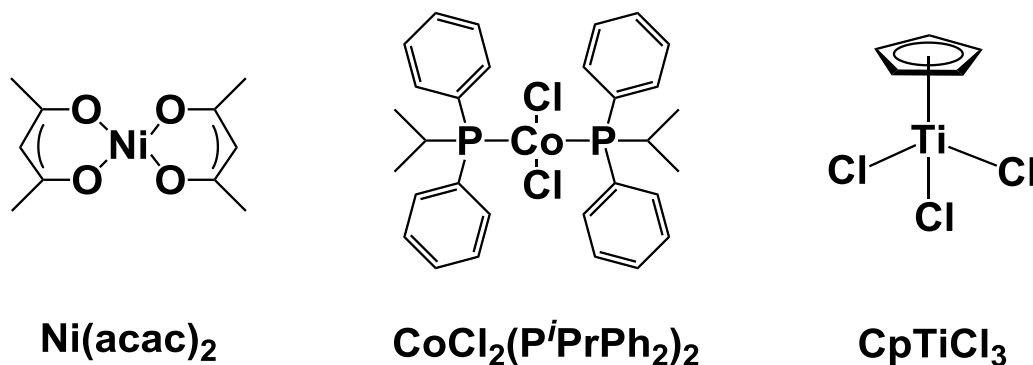
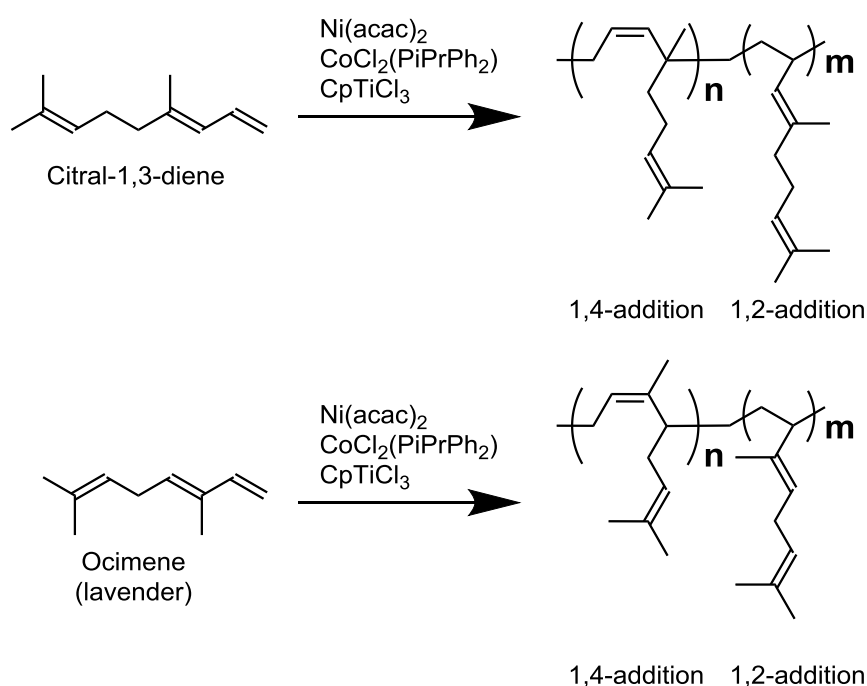


Fig.4-3 Structures of polymerization catalysts

4.3.2 金属錯体を触媒とした Citral-1,3-diene と Ocimene の重合検討



Scheme 4-5 Polymerization of 1,3-diene from terpenoids

Table 4-1 Polymerization of 1,3-diene from terpenoids

Entry	Monomer	Cat.	Time (h)	Temp. (°C)	Yield (%)	M_n^d	PDI	cis-1,4 : 1,2
1 ^a	Citral-diene	Ni(acac) ₂	96	10	0	—	—	—
2 ^b	Citral-diene	CoCl ₂ (P ⁱ PrPh ₂) ₂	144	-20	0	—	—	—
3 ^c	Citral-diene	CpTiCl ₃	24	70	50	2.3	1.4	0:100
4 ^c	Citral-diene	CpTiCl ₃	48	70	—	—	—	Insoluble ^e
5 ^a	Ocimene	Ni(acac) ₂	96	10	0	—	—	—
6 ^b	Ocimene	CoCl ₂ (P ⁱ PrPh ₂) ₂	144	-20	0	—	—	—
7 ^c	Ocimene	CpTiCl ₃	24	70	—	—	—	Insoluble ^e
8 ^c	Ocimene	CpTiCl ₃	24	70	63	123	1.7	55:45

Entry 7 and 8 are same reaction conditions. Precipitation time of entry 7 was longer than entry 8.

^{a)} Monomer:MAO:catalyst = 500:500:1, solvent: toluene 3.0 mL

^{b)} Monomer:MAO:catalyst = 650:150:1, solvent: toluene 3.0 mL

^{c)} Monomer:MAO:catalyst = 500:450:1, solvent: toluene 3.0 mL

^{d)} Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards.

^{e)} Obtained polymer was insolubilized during the precipitation.

シトラールから得た 1,3-ジエンとオシメンをモノマーに、上述の 3 種類の金属錯体を触媒とした重合反応を行った (Table 4-1)。その結果を Table 4-1 に示す。シトラール-1,3-ジエンでは 1,2-構造選択的な $M_n = 2,300$ のオイル状のオリゴマーが得られた (entry 3, Table 4-1)。オシメンでは、cis-1,4-構造が 55%、1,2-構造が 45% $M_n = 123,000$ のポリマーが得られた (entry 8, Table 4-1)。詳しくは後で述べるが、得られたポリマーの構造の帰属については同じくテルペノイド由来の 1,3-ジエンであるファルネセンやミルセンのポリマーの NMR スペクトルを参考に行った^{6,7}(Fig. 4-4~8)。高分子量のポリオシメンの性状はタイヤのゴムやチューイングガムに近く、硬めで粘りがあり、有機溶媒に対する溶解性は低い。ポリオシメンが示すエラストマー性はポリマーの cis-1,4-構造に起因する。それぞれのモノマーから得られたポリマーは酸化されやすく、再沈の時間を長く取りすぎると不溶化するという傾向が見られた (entry 4, 7, Table 4-1)。一方で、1,3-ジエンの重合に活性がある Ni(acac)₂ 触媒、CoCl₂(PPrPh₂)₂ 触媒で重合反応を実施したが、シトラール-1,3-ジエン、オシメン共に全く重合反応が起こらなかった (entry 1, 2, 5, 6, Table 4-1)。これは Ni 触媒、Co 触媒共に金属周りの配位環境が狭いため、1,3-ジエン部位にメチル基が置換したモノマーのが触媒の活性中心に接近できないため重合反応が進行しなかったと考えられる。よってテルペノイド由来の 1,3-ジエンの重合には、CpTiCl₃ 錯体のような金属周りの配位環境が広い錯体が有効であることが明らかになった。

得られたポリマーの構造解析について述べる。1,3-ジエン系のポリマーの ¹H NMR スペクトルはブロードなシグナルが観測されるため、¹³C{¹H} NMR スペクトルから構造解析を行った。ポリシトラール-1,3-ジエンの ¹³C{¹H} NMR スペクトルは非等価なシグナルの数が少なく高い構造選択性を示す事が分かった。ファルネセンやミルセンのポリマーの ¹³C{¹H} NMR スペクトルを参考にして解析した結果、1,4-構造に帰属されるシグナルが全く観測されず、1,2-構造選択的であることが分かった (Fig.4-4, 5)。更に C3 に帰属されるシグナルは C8 と重なってはいるが、非常にシャープなシグナルである事と、付近に構造欠陥に起因するシグナルが殆ど観測されないことから rrrr 分率=99%の高い syndiotactic 選択性を示した (Fig.4-4)。33 ppm 近辺に 1,2-構造にも 1,4-構造にも帰属出来ないブロードなシグナルが若干観測されたが、1,2-構造選択的かつ syndiotactic 選択的な重合反応が進行した。

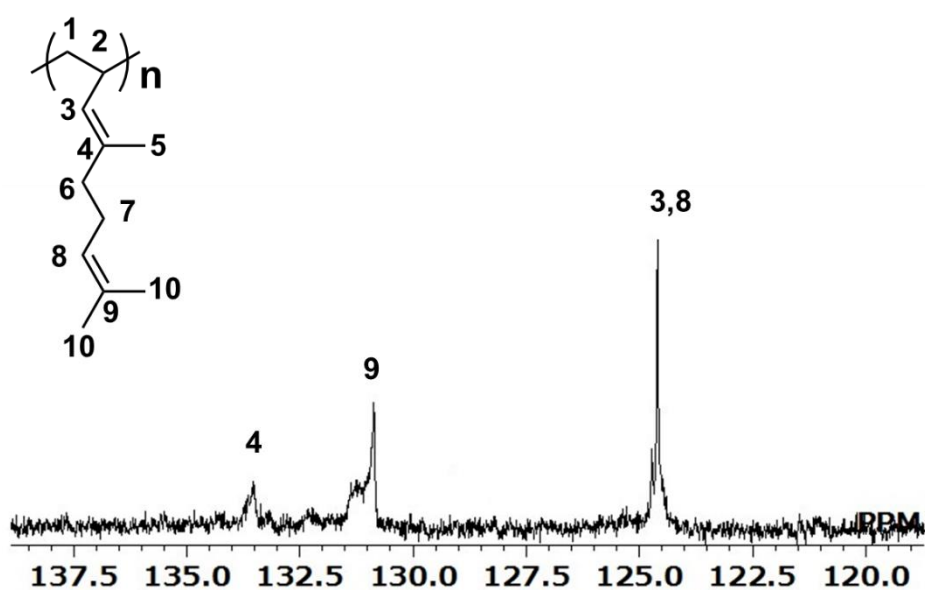


Fig. 4-4 ¹³C{¹H} NMR spectrum of poly-citral-1,3-diene (entry 8, Table 4-1) (150 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K).

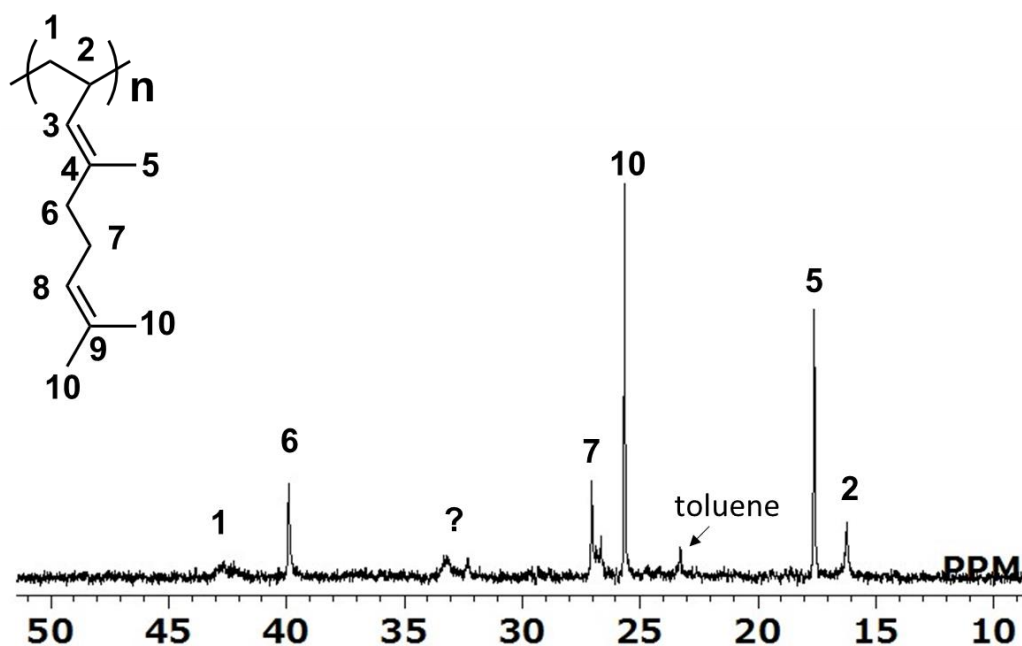


Fig. 4-5 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of poly-citral-1,3-diene (entry 8, Table 4-1) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

ポリオシメンの $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルはポリシトラール-1,3-ジエンと対称的に、非等価なシグナルの数が多く、ポリマー中に複数の構造が存在することが示唆された。ファルネセンやミルセンのポリマーの $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを参考にして解析した結果、ポリマーの溶解度が非常に低いため、不明瞭なシグナルも存在するが、*cis*-1,4-構造由来のシグナルと 1,2-構造由来のシグナルにそれぞれ帰属した (Fig.4-6,7)。タクティシティについては、*cis*-1,4-構造の C6 に帰属されるシグナル、1,2-構造の C3' に帰属されるシグナルに着目したがシグナル強度が弱いため、信頼性の高い数値を出すことは難しいと判断した。*cis*-1,4-構造と 1,2-構造の割合は ^1H NMR スペクトルから求めることが出来る。類似のポリマーの構造解析を参考にすると、*cis*-1,4-構造の C6 に帰属されるシグナルと、1,2-構造の C6' に帰属されるシグナルはそれぞれ 2.5 ppm (*cis*-1,4)、2.7 ppm(1,2)に観測される (Fig.4-8)。*cis*-1,4-構造、1,2-構造'のシグナルの積分比を求めたところ *cis*-1,4-構造が 55%、1,2-構造が 45%である事が明らかになった。

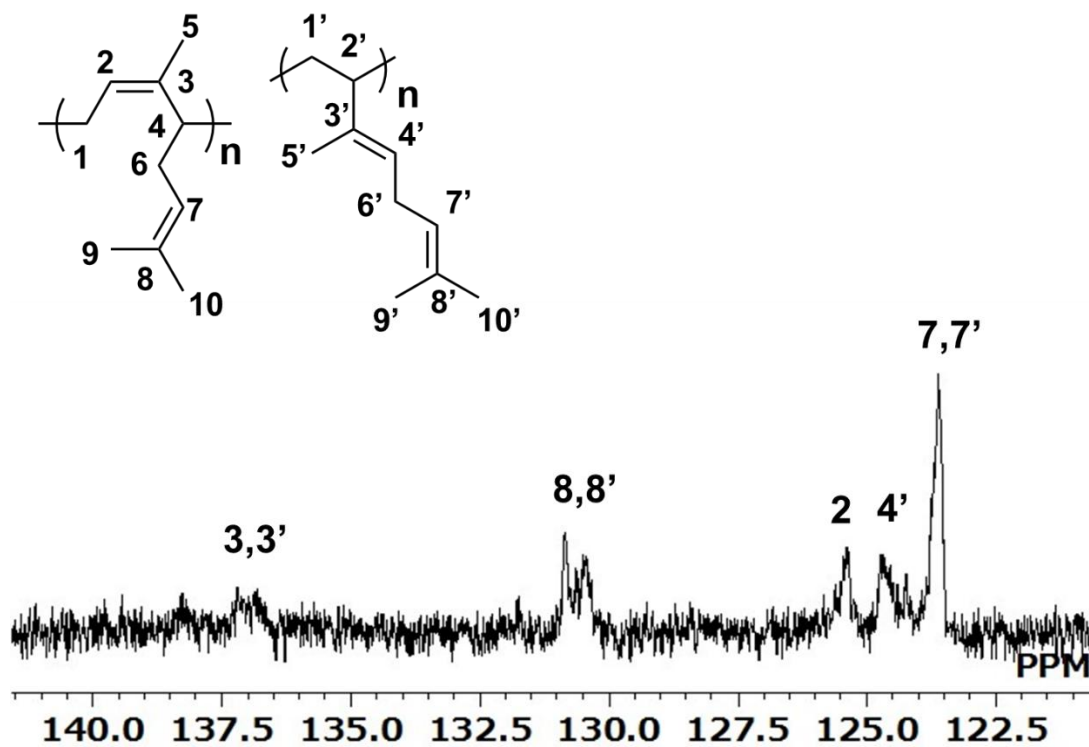


Fig. 4-6 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of poly-ocimene (entry 8, Table 4-1) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

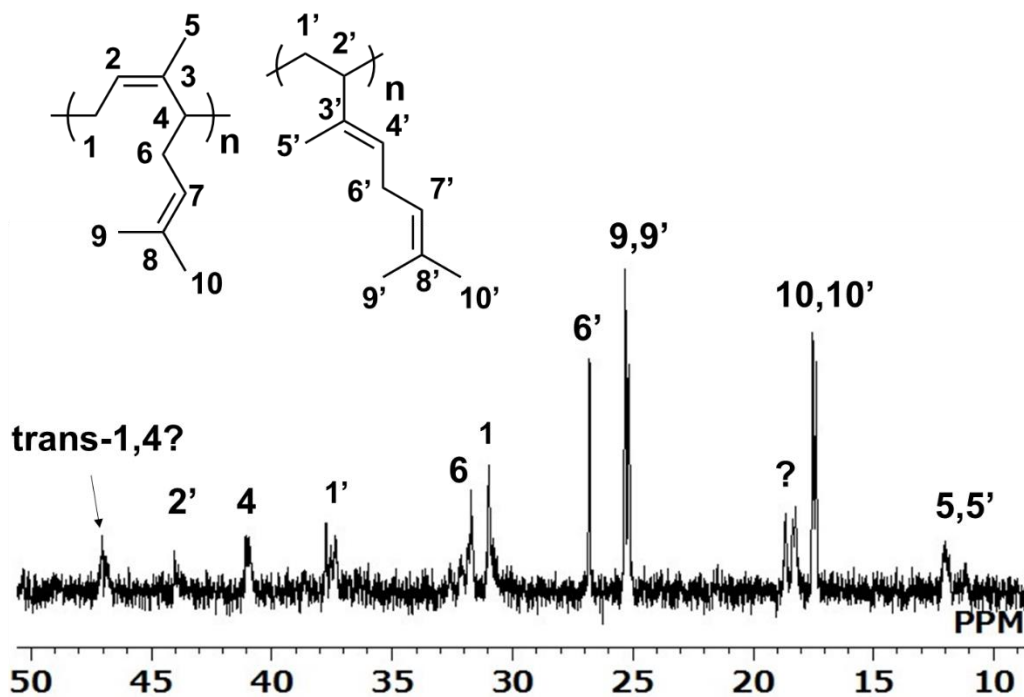


Fig. 4-7 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of poly-ocimene (entry 8, Table 4-1) (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K).

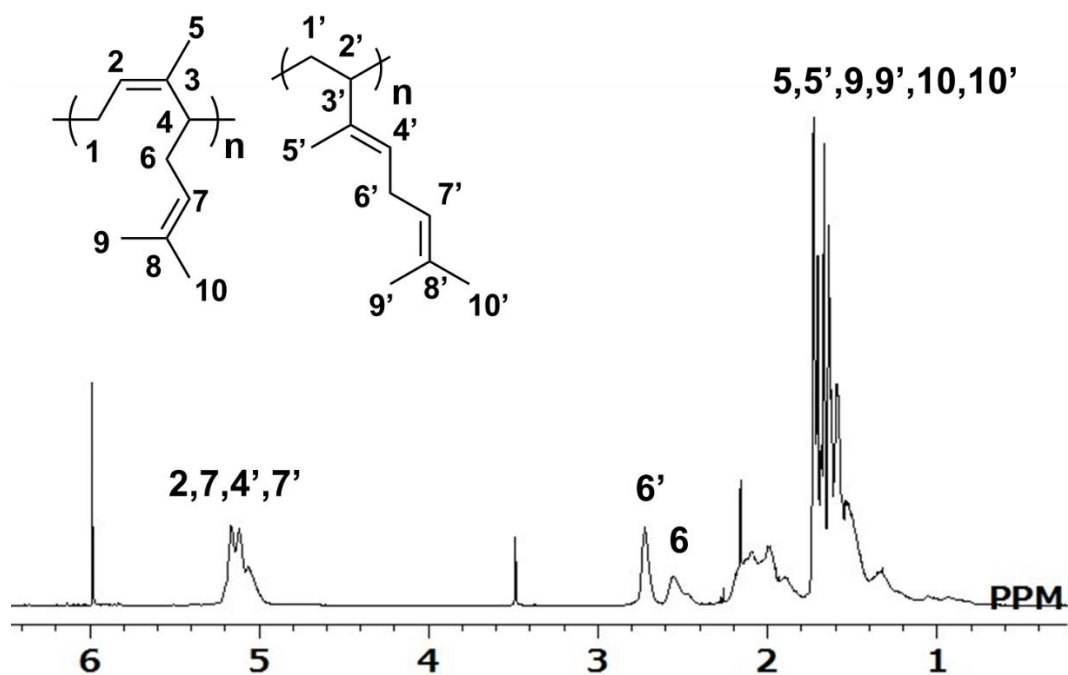
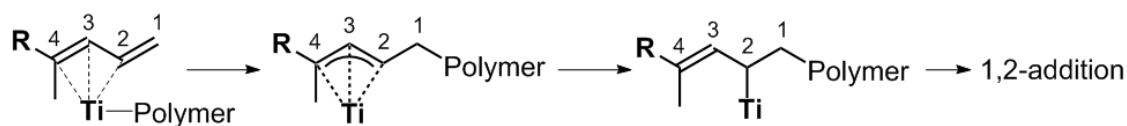


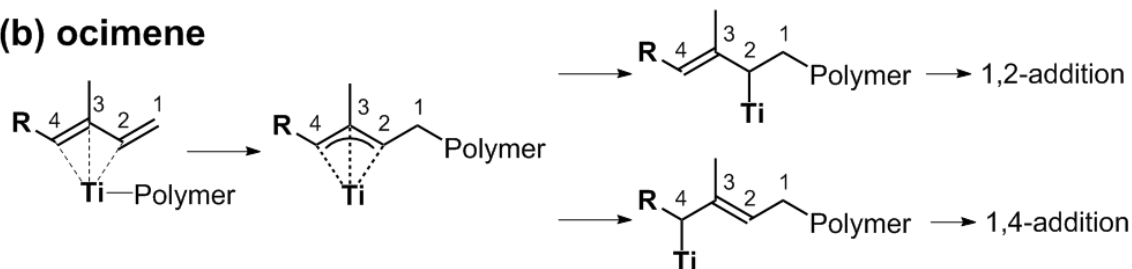
Fig. 4-8 ^1H NMR spectrum of poly-ocimene (entry 8, Table 4-1) (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K)

シトラール-1,3-ジエンから 1,2-構造選択的なオリゴマーが、オシメンからは *cis*-1,4-構造が 55%、1,2-構造が 45% のポリマーが得られた事について考察を行った (Scheme 4-6)。シトラール-1,3-ジエンは C4 の炭素にメチル基が置換しており、 π -allyl 錯体を経てより立体障害の小さい C2 側に Ti が配位するため、1,2-構造選択的に反応すると考えられる (Scheme 4-6 (a))。一方、オシメンの場合は C3 の炭素にメチル基が置換しており立体障害の影響を受けないため、 π -allyl 錯体を経た後に C2 側にも C4 側にも Ti が配位できる (Scheme 4-6 (b))。従って、*cis*-1,4-構造と 1,2-構造がほぼ同じ割合になったと考えられる。

(a) citral-1,3-diene

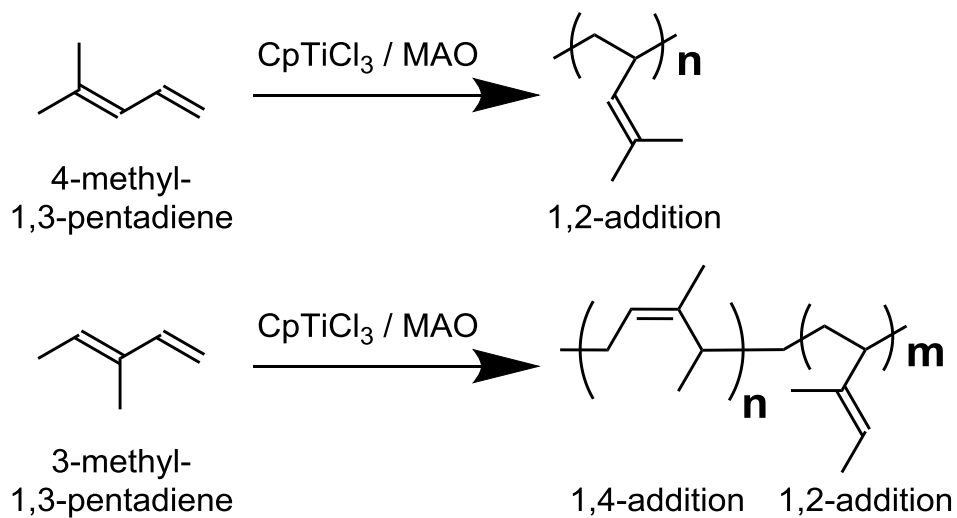


(b) ocimene



Scheme 4-6 Proposal mechanism of stereoselective polymerizations

過去の報告でも類似の傾向が観測されている。Ricci らは $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ の触媒系で様々な構造の 1,3-ジエン類の重合を報告している¹¹。4-methyl-1,3-pentadiene からは 1,2-構造選率 98%のポリマーを、3-methyl-1,3-pentadiene からは cis-1,4-構造 50%、1,2-構造 50%のポリマーをそれぞれ得ている (Scheme 4-7)。従って、この実験結果も、1,3-ジエン部位に置換したメチル基が及ぼす構造選択性の違いに関する考察を支持している。



Scheme 4-7 Polymerization of 4-methyl-1,3-pentadiene and 3-methyl-1,3-pentadiene¹¹

4.4 得られたポリマーの自動酸化によって発現した接着性の評価

得られたポリマーを使用した機能化を試みた。これまでに当研究室で実績のある自動酸化を本ポリマーで行うこととした。まず、シトラールから得られたポリマーは無色透明であるが空気下 120 °Cで 20 時間加熱したところ、黄色に変色した。クロロホルムに溶解させ、カプトンシート上にキャストし同様に空气中で加熱したところ、黄色のシートを得た。しかし、得られたシートは脆いため、カプトンシート上から剥離する際に碎けてしまった。自動酸化による接着性試験 (ガラス基板) も行った。その結果、*iso*-P1 よりも高く、P2 に近い接着性を発揮した。これはポリマー鎖中の内部オレフィンの数が多いためと考えられる。(接着性試験はガラス基板にポリマーを直接塗布して行うが、オシメンから得たポリマーはガム状のため、均一な塗布が困難であった。)

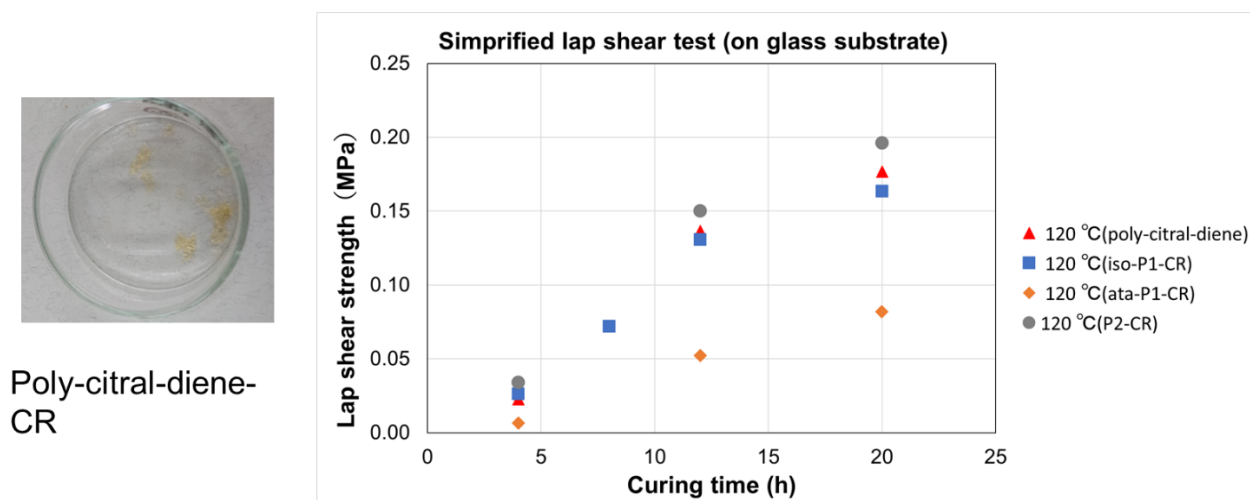


Fig. 4-9 Adhesion performance of poly-citral-1,3-diene

4.5 結言

本章では、植物性のテルペノイドから側鎖に内部オレフィンを持つ反応性エラストマーの合成を行った。オシメンから得たポリマーは *cis*-1,4-構造を有しており、これに起因する弾性が見られた。シトラールから得たポリマーは空気中で加熱することにより、内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応が起きることが明らかになった。このことから、更なる化学修飾を行うことで、植物由来の反応性エラストマーとして幅広い分野での展開が期待できる。

4.6 実験項

Materials

Citral was purchased from TCI chemical. Ocimene and Ni(acac)₂ were purchased from Sigma-Aldrich. Titanium catalysts were purchased from WAKO chemical. Co catalyst was synthesized referring to reported procedure⁹. Other materials and solvents were purchased from Sigma-Aldrich and TCI. All of the reagents were used without further purification unless otherwise stated. All solvents were dried by CaH₂ before using.

General measurements and characterization

The ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were collected on Bruker AVANCEIII 400 spectrometer (400 MHz) at room temperature with CDCl₃ as the solvent and a Bruker AVANCEIII 600 spectrometer (600 MHz) at 100 °C with C₂D₂Cl₄ as the solvent. Molecular weight of polymers was estimated by a GPC system equipped with polystyrene gel columns, using CHCl₃ as an eluent after calibration with polystyrene standards.

Synthesis of citral 1,3-diene (2,6-dimethyl-nona-2,6,8-triene) by Cu-catalyzed methylenation

A 200 mL dried Schlenk tube was charged with dry THF (50 mL), triphenylphosphine 1440 mg (5.5 mmol), Chloro[1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]copper(I) 121 mg (0.25 mmol), 2-propanol 0.42 mL (5.5 mmol), citral 0.86 mL (5.0 mmol) and the trimethylsilyldiazomethane ether solution 12 mL (7.0 mmol) under inert atmosphere. The resulting mixture was then heated at 60 °C and the reaction was stirred for 16 h. Afterward, 3% H₂O₂ (50 mL) was added and the organic layer was extracted three times with ether (50 mL). The combined organic layers were washed three times with brine (50 mL). The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by silica gel chromatography with hexane as eluent. 533 mg of crude product was obtained.

Synthesis of citral 1,3-diene (2,6-dimethyl-nona-2,6,8-triene) by Wittig reaction

A mixture of methyltriphenylphosphonium bromide 2.76 g (7.78 mmol) and potassium tert-butoxide 873 mg (7.78 mmol) were stirred at 0 °C in anhydrous THF 20 mL for 5 min and then citral 1.2 mL (6.49 mmol) was added dropwise. After the addition, the reaction was stirred at room temperature overnight. The mixture was diluted by ether (30 mL). Precipitated white solid was filtered. The filtrate was evaporated to dryness and the residue was purified by silica gel chromatography with hexane as eluent. 761 mg of colorless oil was obtained (78%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 6.63–6.54 (dt, *J* = 17.0, 10.3, 0.7 Hz, 1H), 5.26–5.33 (m, 2H), 5.02–4.91 (m, 1H), 2.23–2.04 (m, 4H), 1.78 (s, 1H), 1.76 (s, 2H), 1.69 (s, 3H), 1.61 (s, 3H).

General polymerization procedure with Ni(acac)₂ (entry 1, 5 in Table 4-1)

Ni(acac)₂ (20 μmol) was dissolved in 10 mL toluene. A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (3.0 mL), 1,3-diene monomer (1.0 mmol), MAO in toluene (1.0 mL, 1.0 mmol-Al), and catalyst solution (1.0 mL, 2.0 μmol). Monomer /MAO/catalyst ratio was 500:500:1. The reaction was carried out at 10 °C and was quenched after 96 h by addition of 2 mL methanol and 2 mL of HCl (3.5% in water). The reaction mixture was diluted with 10 mL of CHCl₃ and washed two times with 10 mL of distilled water. After drying the organic fraction over Na₂SO₄, the solvent was removed under vacuum.

General polymerization procedure with $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$ (entry 2, 6 in Table 4-1)

A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (3.0 mL), 1,3-diene monomer (6.5 mmol), MAO in toluene (1.5 mL, 1.5 mmol-Al), and $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$ (10 μmol). Monomer /MAO/catalyst ratio was 650:150:1. The reaction was carried out at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ and was quenched after 144 h by addition of 2 mL methanol and 2 mL of HCl (3.5% in water). The reaction mixture was diluted with 10 mL of CHCl_3 and washed two times with 10 mL of distilled water. After drying the organic fraction over Na_2SO_4 , the solvent was removed under vacuum.

General polymerization procedure with CpTiCl_3 (entry 3, 4, 7, 8 in Table 4-1)

CpTiCl_3 (0.27 mmol) was dissolved in 5.4 mL toluene. A 20 mL dried greaseless Schlenk tube was charged with dry toluene (3.0 mL), 1,3-diene monomer (5.0 mmol), MAO in toluene (4.5 mL, 4.5 mmol-Al), and catalyst solution (0.20 mL, 10.0 μmol). Monomer /MAO/catalyst ratio was 500:450:1. The reaction was carried out at $25\text{ }^\circ\text{C}$ and was quenched after 24 h by addition of 1.0 mL methanol and 1.0 mL of HCl (3.5% in water). The reaction mixture was diluted with 20 mL of CHCl_3 and washed two times with 20 mL of distilled water. After drying the organic fraction over Na_2SO_4 , the solvent was removed under vacuum. Residual monomer was removed by dissolving the product in CHCl_3 followed by precipitation with 300 mL of methanol for 1 day. Subsequently, the product was dried in vacuum.

Poly-citral-1,3-diene

^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 5.23–4.95 (br), 2.80–2.62(br), 2.60–2.40(br), 2.31–1.78(br), 1.78-1.22 (br); ^{13}C { ^1H } NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 133.7, 130.9, 124.6, 124.5, 43.8-41.0(br), 39.8, 27.1, 25.6, 17.8, 16.3.

Poly-ocimene

^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 5.23–4.95 (br), 2.80–2.62(br), 2.60–2.40(br), 2.31–1.78(br), 1.78-1.22 (br); ^{13}C { ^1H } NMR (150 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 373 K, δ): 137.2, 136.8, 130.8, 130.4, 125.5, 124.6, 123.8, 47.1, 43.8, 40.7, 36.4, 31.7, 31.0, 26.7, 25.3, 25.0, 17.6, 17.3, 13.1, 11.2.

Preparation of thermoset polymer (Poly-citral-1,3-diene-CR)

100 mg of Poly-citral-1,3-diene was applied to top of KBr crystal cube. The sample was placed on petri dish and heated in oven at 120 °C under air for overnight. Cured sample was dipped into the distilled water, then yellowish poly-citral-1,3-diene-CR sheet was obtained.

Simplified lap shear test

Lap shear tests were conducted referring to JISK6850. Glass plates were used as substrates with a size of 10 cm (length) × 2.5 cm (width) × 2.0 mm (thickness). The overlap area was 1.2 × 2.5 cm². All substrates were washed with CHCl₃ before use. 60 mg of poly-citral-1,3-diene was applied on the overlap area. The substrates were clamped and cured by heating in an oven for 20 h and then placed at room temperature for 24 h. Lap shear adhesion measurements were conducted by adding various weight to the substrates. The maximum bonding force in Newtons was recorded. The lap share strength in MPa scales was calculated by dividing the maximum load at failure in N, by overlap area in square meters (N/mm²).

4.7 参考文献

1. F. Julia-Hernandez, A. Ziadi, A. Nishimura, R. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9537.
2. R. G. Cornwall, B. Zhao, Y. Shi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 796.
3. K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1698.
4. D. L. Trumbo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1343.
5. H. Lebel, M. Davi, S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 144.
6. M. Naddeo, A. Buonerba, E. Luciano, A. Grassi, A. Proto, C. Capacchione, *Polymer* **2017**, *131*, 151.
7. D. Peng, G. Du, P. Zhang, B. Yao, X. Li, S. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 987.
8. L. Olivia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, C. Pellicchia, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 519.
9. G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, T. Motta, G. Zannoni, M. Canetti, F. Bertini, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1064.
10. G. Ricci, A. Fornib, A. Bogliaa, T. Motta, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2005**, 226, 235.
11. G. Ricci, S. Italia, A. Giarrusso, L. Porri, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 67.

第 5 章

総論

総論

本論文では、植物資源より誘導したオレフィンもしくは1,3-ジエンの部位選択的な重合反応によって、側鎖に反応性のオレフィンを有する新たな機能性ポリオレフィンの合成を目指した。

第2章ではオレイン酸を原料とした新規反応性ポリオレフィンの合成を行った。新規反応性ポリオレフィンを得るにあたり、まずオレイン酸の脱カルボキシ化反応で末端オレフィンと内部オレフィンを有する **M1** の合成を行った。内部オレフィンのモデル化合物である(6Z)-6-dodecene 存在下での1-decene モデル重合反応を経て、**M1** の末端オレフィン部位選択的の重合に Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO の触媒系(Cat. A)が有効であると明らかにした。Cat. A を使用した **M1** の重合反応は、末端オレフィン部位選択的かつ isotactic 選択的に進行した。更に、(Ind)₂ZrCl₂/MAO の触媒系(Cat. B)を使い分けることで atactic 体が得られ、Zr 錯体触媒を使い分けることで立体規則性の制御も達成した。

得られたポリオレフィン(**P1**)は粘性のあるオイル状の化合物であるが、空気下で加熱することで内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応が進行し、熱硬化が起きた。更に、ガラス板で挟み込んで加熱することでガラス板同士の接着も可能であり、その接着面は高い透明性を示した。ガラス以外にもアルミニウムやステンレスといった金属板も接着可能である。以上のことから、得られたポリオレフィン **P1** は反応性ポリオレフィン材料として、光学材料やコーティング剤、接着剤等の用途に展開が期待できる。

第3章では第2章で合成した **P1** よりも側鎖の内部オレフィンの数が多い反応性ポリオレフィンの合成を試み、側鎖に内部オレフィン部位を2つ有するポリオレフィン **P2** の合成を達成した。空気下で加熱することで、**P2** も内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応が進行し、熱硬化が起きた。**P2** は内部オレフィンに挟まれたメチレンが自動酸化に対して高い反応性を持つため、**P1** よりも迅速な熱硬化と高い接着性が発現した。また、**P1** の内部オレフィンは自動酸化反応以外でも化学修飾が可能であり、エポキシ化、臭素化、クロスメタセシス反応による官能基導入を達成した。以上のことから、得られたポリオレフィンは高い汎用性を持つ反応性ポリオレフィン材料として期待できる。

第4章では、植物性のテルペノイドから反応性エラストマーの合成を行った。空気下で加熱することにより、内部オレフィン部位を起点とした自動酸化反応が起きることが明らかになった。このことから、不飽和脂肪酸以外の原料でも反応性のポリオレフィンの合成が可能となり、植物由来の反応性ポリオレフィンの材料として広い分野での展開が期待できる。

本研究に関する論文および学会発表等

① 紙上発表

1. Kazuhiisa Ohtake, Yusuke Onose, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
“Synthesis and characterization of a thermally crosslinkable polyolefin from oleic acid”
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2019**, 57, 85-89.
2. Kazuhiisa Ohtake, Yusuke Onose, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
“Post functionalization of reactive polyolefins derived from fatty acids”
Reactive and Functional Polymers, **2019**, submitted

② 国際学会

- 1 Kazuhiisa Ohtake, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
“Synthesis of novel polyolefins from oleic acid”
2017.10.17. 13th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, A-IL-03 (invited lecture)
- 2 Kazuhiisa Ohtake, Yusuke Onose, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
“Synthesis of a thermo-cross-linkable polyolefin from oleic acid by Zr metallocene catalysts”
2018.3.8. 2018 Joint Symposium on Energy Materials Science and Technology (poster presentation)
- 3 Kazuhiisa Ohtake, Yusuke Onose, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara
“Synthesis of a thermo-cross-linkable polyolefin from oleic acid by organometallic catalysts”
2018.7.31. 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (poster presentation)

③ 国内学会

- 1 大嶽和久、桑原純平、神原貴樹
“オレイン酸を原料とした新規ポリオレフィンの創出”
2017.09.20. 第 66 回高分子討論会, 愛媛大学, 1W05. (口頭発表)
- 2 大嶽和久、桑原純平、神原貴樹
“植物油を原料とした新規ポリオレフィンの創製” ポスター発表優秀賞
2017.10.30. 第 32 回高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会, つくばセミナーハウス, 25.
(ポスター発表)

3 大嶽和久、桑原純平、神原貴樹

“オレイン酸を原料とした新規ポリオレフィンの創出”

2017.12.1. 平成 29 年度第 2 回 ABES 研究発表会（口頭発表）

4 大嶽和久、小野瀬悠佑、桑原純平、神原貴樹

“植物油脂を原料としたポリオレフィンの化学修飾と機能性材料への展開”

2018.05.23. 第 67 回高分子年次大会, 名古屋国際会議場, 2F12.（口頭発表）

④ 競争的資金

平成 29 年度笹川科学研究助成（研究番号 29-312）

「藻類生産オイルを原料とした、新規化成品の創出」

⑤ その他

大嶽和久、小野瀬悠佑、桑原純平、神原貴樹

“オレイン酸を原料とした新規ポリオレフィンの創出”

（一社）藻類産業創成コンソーシアム ニュースレター第 9-1 号 P.3

以上

謝辞

本論文は、筆者が筑波大学数理物質科学研究科物性・分子工学専攻神原・桑原研究室において行った研究をまとめたものです。研究を遂行するにあたり、多くの方々に御指導、御協力を賜りました。この場をお借りして御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、手厚いご指導を賜りました筑波大学数理物質系物質工学域神原貴樹教授に心より御礼申し上げます。神原先生のご指導により、私が発案した研究テーマを論文にまとめる事ができ、研究者として成長する事が出来ました。特に、研究助成の申請書類や論文等の文章の書き方について非常に丁寧にご指導いただき、目的と結論の繋がりや文章全体のストーリーの構成の仕方に至るまで多くのことを学ばせていただきました。また、研究が行き詰まった際は、私には無い柔軟な発想で幾度となく有意義なアドバイスを賜りました。先生のご指導無くしては研究をまとめ上げることはできませんでした。先生からお教え頂いた多くのことを今後活かしていきたいと思っております。

本研究を進めるにあたり、丁寧なご指導を賜りました筑波大学数理物質系物質工学域桑原純平准教授に心より御礼申し上げます。常に親身になって研究のご相談に乗っていただき、研究が困難な状況に陥った際は的確なアドバイスで幾度も助けていただきました。桑原先生からは、化合物の合成からデータの解釈に至るまで、丁寧かつ高い精度で行うことの重要性を教えてくださいました。先生に感謝申し上げます。

産業技術総合研究所触媒化学融合研究センター研究チーム長崔準哲准教授には本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受け頂き、御助言を頂くことができました。また、研究室内の研究報告会においても日頃より数多くの御助言をいただきました。心より御礼申し上げます。

筑波大学数理物質科学研究科物性・分子工学専攻木島正志教授には本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受け頂き、御助言を頂くことができました。心より御礼申し上げます。

筑波大学数理物質科学研究科物性・分子工学専攻大石基准教授には本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受け頂き、御助言を頂くことができました。心より御礼申し上げます。

小山工業高等専門学校物質工学科西井圭准教授には、オレフィン重合の触媒の提供や重合のノウハウをお教えいただきました。心より感謝申し上げます。

各種測定と分析においてお世話になりました、筑波大学研究基盤総合センター分析部門の権田様はじめスタッフの皆様心より感謝申し上げます。

私の成長に期待し、博士課程で学ぶことを応援してくださいました丸善石油化学株式会社の研究所、研究戦略室、人事部をはじめとした関係各部署の皆様にご心より感謝申し上げます。

神原・桑原研究室の齋藤仁志博士には、私が研究室に加入した当初より、早く研究室に馴染めるようご気遣いをしていただきました。また研究に関して多くの有意義な助言をいただきました。心より感謝申し上げます。

同研究室の後輩である小野瀬悠佑氏には、3年間に渡り共に研究活動を行っていただきました。研究についての議論や、論文の執筆に至るまで多くのサポートを賜りました。小野瀬氏の存在無くして研究の遂行は出来なかったと感じております。また、同研究室の江幡篤氏と東和広氏にも同じ研究チームのメンバーとして研究に関する有意義な議論をさせていただきました。心より感謝申し上げます。

同研究室で共に研究を行った修士課程や四年生の学生の皆様には、研究生活において様々な面で助けていただきました。特に、市毛明斗氏と丸山啓輔氏には分析装置のメンテナンスや諸々の業務を引き受けてくださり、円滑な研究室の運営に尽力してくださりました。心より感謝申し上げます。

研究室事務の染矢香代氏には事務処理等でお世話になりました。心より感謝申し上げます。

最後に、私をいつも支え、深い理解と、励ましをくださいました家族にご心より感謝申し上げます。

大嶽 和久
平成31年1月18日