

氏名	鶴谷滋 つるや しげる
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第 267 号
学位授与の日付	昭和 46 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科燃料化学専攻
学位論文題目	<b>Studies on the Oxidative Coupling and the Oxidative Displacement Reactions of Phenol Derivatives with Copper Complexes</b> (銅錯体によるフェノール類の酸化カップリング及び酸化置換反応に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 米澤貞次郎 教授 多羅間公雄 教授 福井謙一

### 論文内容の要旨

本論文は銅錯体によるフェノール類の酸化カップリングおよび酸化置換反応についての研究を行なった結果をまとめたもので 3 編 10 章からなっている。

第 1 編では、いくつかの銅錯体による 2, 6-ジメチルフェノールの酸化カップリング反応について、その反応結果および銅錯体触媒の性質が論じられている。

まず第 1 章においてこの分野における研究の動向がまとめられている。第 2 章においては従来用いられてきた塩化銅 (I)-アミン錯体のかわりに、塩化銅 (I)-ジメチルスルホキンド、塩化銅 (I)-ジメチルホルムアミド、塩化銅 (I)-ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) 系によっても 2, 6-ジメチルフェノールの酸化カップリング反応が進行することが明らかにされ、特にこれらの反応の C-C および C-O カップリング様式が反応条件に依存することが見い出されている。

第 3 章は均一系の塩基性銅 (II) 錯体 (塩化銅 (II)-ピリジン-KOH 系) による 2, 6-ジメチルフェノールの酸化カップリング反応の結果を示したもので、種々の反応条件下におけるこの反応様式が、生成物収率の点から論じられている。また電子スピン共鳴 (ESR) の測定により、この塩基性銅 (II) 錯体が一電子酸化剤として作用することが明らかにされている。さらにこの塩基性銅 (II) 錯体の吸収スペクトル、および ESR の吸収強度の測定の結果から、この銅錯体の性質が論じられている。

第 4 章においては、ピリジンなどのアミン類を用いない不均一な塩基性銅 (II) 錯体 (銅 (II) 塩-KOH 系) が 2, 6-ジメチルフェノールの酸化カップリング反応に対して有効な触媒系となりうることが指摘されている。その反応条件と生成物収率の関連性については、KOH を銅 (II) 塩に対して当量以上用いると C-O カップリングが支配的になり逆に当量以下においては C-C カップリングが優先する。

これよりアルカリの濃度がカップリング様式を支配する重要な因子であることが示された。またこの不均一系の塩基性銅 (II) 錯体の ESR スペクトルにもとづき、錯体構造、ならびに物理化学的性質が論じられている。

第5章においては、フェノール類の酸化カップリング反応に対する触媒としての二、三の銅錯体の性質が統一的にいらべられている。すなわち ESR および吸収スペクトルから得られた実験結果から Maki らの理論にもとづいて求められたこれら銅錯体の結合性パラメーターが、反応の初期段階における触媒作用との関連において論じられている。

さらに仮定された銅錯体のモデル化合物の拡張ヒュッケル法による計算結果から見積られる結合性パラメーターは、実験結果と並行関係があり、さらに軌道エネルギー、電荷密度の計算結果も実験結果をよく説明しうることが明らかにされている。

これらより銅錯体の銅イオンと配位子との間の結合性パラメーターが、触媒活性の一つの尺度となることが明らかにされた。

第2編では、新らしく見いだされた銅錯体系によるハロゲノフェノールの酸化的置換反応の結果がまとめられている。第1章の序論につづいて、第2章では塩化銅(II)-ナトリウムメトキシド系によるハロゲノフェノール類の酸化的置換反応についての結果が報告されている。この系ではハロゲノフェノールは容易に反応し、ポリフェニレンオキシドを与えること、適当な条件下で反応の中間状態と考えられるフェノキソ-メトキシ-銅(II)錯体が単離され、この錯体の熱分解により相応するポリマーが得られることが確かめられる。さらに得られたポリ-(ジハロゲノフェニレンオキシド)の NMR スペクトルにもとづき、これらのポリマーは完全な鎖状でなく、分岐構造を有することが示されている。

第3章においては、銅(II)-アセトニトリル系による2,4,6-トリブromフェノールの酸化置換反応の結果がまとめられている。この系では、温和な条件で2,4,6-トリブromフェノールの酸化置換反応に対する触媒系が形成されることが見いだされ、銅錯体の ESR および吸収スペクトルなどより、硝酸銅(II)-アセトニトリル系が最も有効な触媒系を形成することが明らかにされている。またこの系による2,6-ジメチルフェノールの酸化反応では、選択的に C-C カップリング生成物であるジフェノキノンが得られることが示された。

第3編ではフェノール類の酸化カップリングおよび酸化置換反応の中間体と考えられるフェノキソ-銅(II)錯体についての実験結果がまとめられている。

第2章では、2,4,6-トリクロルフェノキソ-HMPA-銅(II)錯体の合成とその物性について検討した結果が報告されている。すなわちこの錯体は従来報告されているフェノキソ-銅(II)錯体と異なり、HMPA を橋かけとする2核構造を有していること、およびこの銅(II)錯体の熱分解により相応するポリマーが得られることが明らかにされた。さらに ESR の測定より、この銅(II)錯体の熱分解反応の初期段階においては一電子移動がおり、フェノキシラジカルの生成していることが、確かめられている。

### 論文審査の結果の要旨

近時金属錯体を用いる合成反応が開発され、多くの研究者の関心を集めている。本論文はフェノール類の酸化カップリング反応、および酸化置換反応をその対象に選び、新しい銅錯体触媒の検索と、その金属錯体の構造、作用機構について研究した結果をまとめたもので、主なる成果は次の通りである。

- (1) 従来2,6-ジメチルフェノールの酸化カップリング反応に用いられた塩化銅(I)-アミン系以外に、

塩化銅 (I)-ジメチルスルホキシド, 塩化銅 (I)-ジメチルホルムアミド, 塩化銅 (I)-ヘキサメチルホスホルアミド系の銅錯体が有効であり, 特にヘキサメチルホスホルアミドを用いた場合には選択的に C-O カップリング反応が起こり, ポリフェニレンオキシドを生成することを見いだしている。

(2) 均一系塩基性銅 (II) 錯体 (塩化銅 (II)-ピリジン-KOH系) を用いる2, 6-ジメチルフェノールの酸化カップリング反応においては, C-O カップリング反応が支配的で, C-C カップリング反応はほとんどおこらないこと, ポリマー収率がピリジンと塩化銅 (II) の濃度比, KOH と塩化銅 (II) の濃度比に依存することを見いだすと共に, 電子スピン共鳴の測定より, 塩基性銅 (II) 錯体が一電子酸化剤として作用することを明らかにした。

(3) アミンを用いない不均一系塩基性銅 (II) 錯体 (銅 (II) 塩-KOH系) が2, 6-ジメチルフェノールの酸化カップリング反応に対して有効な銅錯体触媒であることを初めて見だし, アルカリ濃度がカップリング様式を支配する因子であることを示した。

(4) フェノール類の酸化カップリング反応に対する銅錯体の構造, 電子状態を ESR, 吸収スペクトル, 分子軌道法にもとづいて検討し, 銅-配位子間の結合に共有結合性が少ないほど, 触媒活性が大きいことなどを結論した。

(5) ハロゲンフェノール類の酸化置換反応の新らしい錯体触媒として塩化銅 (II)-ナトリウムメトオキシド系, 硝酸銅 (II)-アセトニトリル系が有効であることを初めて見だし, 前者の銅錯体にフェノール類を加えることによって生成するフェノキソ銅 (II) 錯体の単離に成功し, この錯体の熱分解によってポリマーが得られることを確かめることによって, フェノキソ銅 (II) 錯体が反応系における中間体として重要な役割を演じていることを明らかにし得た。

(6) 反応の中間体であるフェノキソ銅 (II) 錯体の構造についても研究をおこない, 2, 4, 6-トリクロルフェノキソ-HMPA-銅 (II) 錯体が従来報告されてきた錯体とことなると2核錯体であり, 熱分解によってフェノキシラジカルが生成し, ポリマーが得られることを見出した。

以上要するにこの論文はフェノール類の酸化カップリング反応, および酸化置換反応における新らしい銅錯体触媒を見いだすと共に, その構造, 作用機作について多くの新らしい知見を加えたものであって, 学術上, 工学上貢献することが少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。