

氏名	イルファン サイド Irfan Saeed
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2760号
学位授与の日付	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Development of Novel Rhodium Catalyst Systems for the Polymerization of Substituted Acetylenes (置換アセチレンの重合のための新規ロジウム触媒系の開発)
論文調査委員	(主査) 教授 増田俊夫 教授 赤木和夫 教授 辻康之

論文内容の要旨

本論文は、置換ポリアセチレンの重合に対する新規ロジウム触媒系について検討したものであり、序論および2編6章からなっている。

序論では、種々のモノマーの遷移金属触媒重合の特徴、および置換アセチレンの重合に対する様々な遷移金属触媒の検討について論じている。

第1編は、種々のロジウム触媒を用いた一置換アセチレンの重合、それらの触媒活性の比較、様々な共触媒(アミンやアルカリ金属アミド)、窒素配位子の役割、新規ジェン配位子の開発、などについて検討したものである。

第1章では、一置換アセチレンの重合における数種のロジウム触媒の活性を比較し、主触媒 $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$ (nbd: 2,5-ノルボルナジエン) と組み合わせた場合の種々のアミンの共触媒効果について検討した。その結果、ツビッターイオンロジウム触媒、 $\text{Rh}^+(\text{nbd})[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ が、 $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$ 、 $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{OPh-}o\text{-Me})]_2$ (cod: 1,5-シクロオクタジエン)、 $[(\text{nbd})\text{Rh}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{CPh}_2\}\{(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}]$ など他の触媒よりも高い活性を示した。また、フェニルアセチレンの重合において $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$ と組み合わせたとき多様なアミンが共触媒として効果的であった。重合速度やポリマーの分子量はアミンの塩基性の強さや立体的なかさ高さに依存することを明らかにした。

第2章では、アルカリ金属アミド存在下での $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$ を用いたフェニルアセチレンの重合について述べている。この重合反応はほぼ瞬間的に定量的に進行し、その重合速度は、典型的な触媒系である $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ (同重合条件下での1時間後の収率は75%) の場合に比べ、非常に速いことが明らかとなった。生成ポリマーの分子量 ($M_n=270000\text{--}396000$) は、 $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$ 系の分子量 ($M_n=118000$) よりも明らかに高かった。 $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$ と $\text{LiN}(\text{CHMe}_2)_2$ の組み合わせは、触媒の濃度が非常に低い場合でも高活性を示し、定量的に高分子量のポリマーを生成した。

第3章では、置換アセチレン類の重合に対する、フェノキシイミン、 β -ジイミネート、アンモニアなどの含窒素配位子を有するロジウム錯体の触媒活性について検討した。これらすべての触媒が一置換アセチレンの重合に対して効果的であり、高い収率で高分子量のポリマーが得られた。従来の $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2$ 、 $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ (cod: 1,5-シクロオクタジエン) 触媒と異なり本研究の重合系は共触媒を必ずしも必要としなかった。フェノキシイミン系触媒の場合、nbd 配位子が cod 配位子より有効であり、これは Rh 触媒の一般的傾向であるが、 β -ジイミネート系触媒では逆の傾向が見られた。nbd とフェノキシイミンを配位子として有する触媒が、本研究の触媒の中で最も高い活性を示し、高分子量を有するポリ(フェニルアセチレン)を定量的に生成した。

第4章では、ロジウム触媒を用いたフェニルアセチレンの重合における様々なジェン配位子、即ち、cod, nbd, *endo*-ジシクロペンタジエン (dcp), テトラフルオロベンゾバレレン (tfb), テトラクロロベンゾバレレン (tcb) の効果について検討し、新しい高活性な触媒の開発を目的とした。tfb および tcb のようにジェン配位子の π -酸性度を上げると触媒活性が向上した。これらの配位子における π 酸性度の増大は、 ^1H NMR における化学シフトおよび半経験的分子軌道計算により

確認した。tfb および tcb を含有する触媒は、従来の nbd 含有触媒である [(nbd)RhCl]₂ よりも高い活性を示した。その要因として、配位子の π 酸性度が高くなるとロジウムの充填 4d 軌道からジェン配位子の LUMO へ強い逆供与が起り、ロジウム金属が電子不足状態になり、そのためモノマーのロジウム金属への配位が容易になり、触媒活性の向上へ繋がったと結論した。

第2編は、リビング重合触媒の開発におけるジェン配位子の重要性と、*N*-プロパルギルアミドのリビング重合について述べている。

第5章では、高分子量および狭い分子量分布を有するポリ(フェニルアセチレン)(例, $M_n=195000$, $M_w/M_n=1.06$)の合成を可能にする高活性ロジウム系リビング重合触媒の開発について述べている。例えば, [(tfb)RhCl]₂, Ph₂C=C(Ph)Li, およびトリフェニルホスフィン(Ph₃P)(モル比1:5:10)からなるロジウム系3成分触媒がほぼ100%の開始効率でフェニルアセチレンのリビング重合を誘起した。さらに、よく定義されたビニルロジウム錯体 [(tfb)Rh {C(Ph)=CPh₂} (Ph₃P)] を用いた場合も、ロジウムに対して5当量以上の Ph₃P の存在下で定量的な開始効率のもとフェニルアセチレンの重合反応がリビング的に進行することが示された。これらのリビング性は、多段階重合、一次プロット、分子量と分子量分布に対するモノマー初濃度の影響などの結果から確認した。上記単離触媒の特徴は、低触媒濃度でも高活性を示し([M]₀/[Rh]=4000, [Rh]=0.125 mM), その結果非常に高い分子量 ($M_n=401000$) と狭い分子量分布 ($M_w/M_n=1.12$) を同時に達成できることである。生成高分子は立体規則性の高いシーストランソイド構造を有していた(シス含率 $\geq 99\%$)。

第6章では、ビニルロジウム錯体, [(nbd)Rh {C(Ph)=CPh₂} {(4-FC₆H₄)₃P}]], を用いて *N*-プロパルギルアミドの重合を行った。重合溶媒としてクロロホルムを用い Ph₃P を添加した場合、比較的狭い分子量分布を有する高分子が得られた。0°C での重合における反応時間に対する一次プロットは直線となり、多段階重合において二回目に添加したモノマーも完全に消費された。これらの結果からこの重合はリビング的な性質をすることが分かった。さらに二種類のモノマーを用いてブロック共重合体を合成することに成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、置換アセチレンの重合のための新規ロジウム(Rh)触媒の開発および共触媒効果について検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 従来の二成分系重合触媒である [(nbd)RhCl]₂/Et₃N (nbd: 2,5-ノルボルナジエン, Et₃N: トリエチルアミン)において主触媒と組み合わせて使用される共触媒の役割に注目し、共触媒として様々なアミンを検討した。生成ポリマーの分子量や重合速度は添加したアミンの塩基性によって影響を受けることが明らかとなった。さらに、塩基性の高いアルカリ金属アミドを共触媒として用いた場合には、フェニルアセチレンの重合反応において分子量の非常に高いポリマーを与えることが示された。
2. 置換アセチレンの重合に対して、窒素配位子を含有するロジウム錯体を単一成分系触媒として用いた。 β -ジイミネート、フェノキシイミン、アンモニアなどの配位子を有するロジウム錯体は共触媒の非存在下においても一置換アセチレンの重合に対して活性を示した。環状ジェン配位子の存在はロジウム系重合触媒の不可欠な要素であり、比較的高い π -酸性度を示す nbd 配位子は他のジェン配位子よりも高活性な重合触媒を与えることが知られている。そこで、より π -酸性度の高い新規ジェン配位子としてテトラフルオロベンゾパレレン (tfb) やテトラクロロベンゾパレレン (tcb) を配位子として有するロジウム触媒を新たに合成した。これらの触媒を用いることにより高収率で高分子量の置換ポリアセチレンが得られることを明らかにした。
3. tfb 配位子を有するロジウム系三成分触媒を開発し、これを用いることによってフェニルアセチレンのリビング重合を達成した。その結果、高分子量で狭い分子量分布を有するポリ(フェニルアセチレン)の合成が可能となった。さらに、nbd を有するビニルロジウム触媒を用いた *N*-プロパルギルアミドの重合はリビング的に進行することを明らかにし、二種類のモノマーを用いてブロック共重合体の合成を達成した。

以上、要するに本論文は、置換アセチレン重合のための電子求引性配位子を有する新規高活性ロジウム触媒および共触媒の開発を達成したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文と

して価値あるものと認める。また、平成19年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。