

氏 名	なか はし あき こ 中 橋 明 子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2823 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	Synthesis of Polymers and Heterocycles Containing Main-group Elements by Bismetallation of Acetylenic Compounds (アセチレン化合物のビスメタル化反応による典型元素含有高分子および環 状化合物の合成)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 條 善 樹 教 授 増 田 俊 夫 教 授 大 寫 幸 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

炭素—炭素不飽和結合への無機元素間結合を有する化合物のビスメタル化反応は、温和な条件下、容易な無機元素の導入法の一つであるが、今まで高分子合成に利用されたことはなかった。本論文は、無機元素を主鎖に有する高分子の新規合成法としてビスメタル化反応を用いた重合法を確立および一般化することを目的とした論文であり、3部9章より構成されている。

序章では、無機元素を主鎖に有する高分子の例とビスメタル化反応の説明、本論文において高分子主鎖に導入することに成功した15, 16族元素の化合物の特徴、本論文の背景として環崩壊ラジカル交互共重合 (RCRAC) について、そして各章の概要が述べられている。

第1章では、環状ヒ素化合物と種々のアセチレン類とのRCRACによって、重合機構の検討とその妥当性を評価した。その結果、置換基が電子受容性であり、反応中間体であるビニルラジカルを安定化する構造のアセチレンを用いた場合ほど重合が速く進行し、また、生じたビニルラジカルがある程度以上安定であるとヒ素ラジカルとの反応性が低くなり逆に重合が進行しなくなることを明らかにし、提唱している環崩壊を駆動力とした重合機構が妥当であることを示している。

第2, 3章ではRCRACを他の15族元素に展開した結果が述べられている。それぞれ対応する無機環状化合物を用いて、第2章では主鎖にアンチモンを有するポリ (ビニレン-スチビン) の合成に、また、第3章においては主鎖にリンを含むポリ (ビニレン-ホスフィン) の合成に成功したことが記されている。また、第1章から第3章までのラジカル反応の結果を比較することによって軽元素ラジカルの方がアセチレンに対して付加しやすく、また重元素ラジカルあるいは重元素間の結合のビニルラジカルの捕捉が速い、という無機元素ラジカルの反応性の差を見出している。

第4章では第3章までで得られた無機元素ラジカル反応性の知見に基づき、三元共重合を試みている。ヒ素ラジカルとアンチモンラジカルを比較するとアセチレンに対してはヒ素ラジカルの方がアンチモンラジカルより付加が速く、またビニルラジカルに対してはアンチモンラジカルあるいはアンチモン-アンチモン結合が優先的に付加する。その反応性の差によって環状アンチモン化合物、環状ヒ素化合物とアセチレンジカルボン酸ジメチルとの三元共重合において、(ビニレン-アルシン-ビニレン-スチビン) を繰り返し単位とした周期コポリマーを合成できたことが示されている。

第5章ではペンタメチルシクロペンタアルシンとアセチレン化合物とのラジカル反応を、RCRACによって高分子が得られる場合よりも希薄な条件で、また電子受容性の強い置換基を有するアセチレンを用いて行い、1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニンを得ている。新規化合物である得られた1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニンの構造をFAB-MASS, ^1H -および ^{13}C NMRと元素分析、またX線結晶構造解析を行うことによって明らかにしている。この合成法は、従来合成の原料に使用されていた塩化ヒ素やヒ化水素などの毒性が高い揮発性物質を用いずに有機ヒ素化合物を合成することができるという利点がある。

第6, 7章では先の章で得られたポリ (ビニレン-アルシン) 及び1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニンの遷移金属への配

位能を調べている。第6章においては、ポリ（ビニレン－アルシン）の金属ナノ粒子の安定化効果、及びコバルトイオン、ルテニウムイオンとの錯形成が示されている。第7章では1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニンとパラジウムイオンとの反応により、2:1及び2:2錯体が合成できることを示している。

パラジウム触媒存在下、ジスルフィド化合物がアセチレンに付加してZ-ジチオアルケンを生成することが知られており、第8章ではこの反応を素反応としてジエチニルジスルフィド誘導体をモノマーとしたジチオアルケン骨格を有する分岐高分子の合成が可能であることを明らかにしている。

第9章においては、ラジカル反応によってもジスルフィド化合物がアセチレンに付加することが知られていることから、AIBNを開始剤としたジエチニルジスルフィド誘導体の重合を検討している。単独重合の場合、パラジウム触媒を用いた場合と異なってE-ジチオアルケンを主骨格とした分岐高分子が得られることが示されている。また、ジフェニルジセレンドやジフェニルジテルリドが共存する場合、単独重合の場合よりも少量のAIBNでラジカル重合が進行し、主にチオセレン、あるいはチオテルロアルケン骨格を形成して高分子鎖をのばしていることがわかり、16族元素ラジカルを用いた場合も15族の場合と同様に反応性の差から高分子鎖の構造が制御できる可能性が示唆されている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、無機元素環状化合物とアセチレン誘導体との反応による環崩壊ラジカル交互共重合（RCRAC）をはじめとしたビスメタル化反応を用いた重合の開拓、確立と一般化を目指し、その重合機構、反応性などの検討結果を詳細に述べたものである。得られた結果の概要は以下の通りである。

(1) 種々のアセチレン化合物と環状ヒ素化合物とのRCRACを検討した結果、アセチレン化合物の置換基が電子受容性であり、反応中間体であるビニルラジカルを安定化する構造のアセチレンを用いた場合ほど律速段階であるビニルラジカルを形成する反応が速くなり重合が速く進行することを示した。またこれによって提唱している環崩壊を駆動力とした重合機構の妥当性が示された。

(2) 環状アンチモン化合物及び環状リン化合物を用いたアセチレン化合物とのRCRACによりポリ（ビニレン－スチビン）や、ポリ（ビニレン－ホスフィン）の合成に成功した。また、このことによってRCRACの一般性が示された。

(3) 無機元素ラジカルあるいは無機元素間の結合の、アセチレン及びビニルラジカルとの反応性は元素によって差があり、その違いを利用することによってビニレン－アルシン－ビニレン－スチビンを繰り返し単位とした周期コポリマーの合成に成功した。ラジカル反応によってA-B-A-C型に構造が規制されたポリマー合成の報告例はこの研究が初めてである。

(4) RCRACと同じ原料を用い、希薄条件下、電子受容性の強い置換基を有するアセチレンを用いることで新規化合物である1,4-ジヒドロ-1,4-ジアルシニンを合成した。この反応は有機ヒ素化合物の容易な合成法として注目に値する。

(5) ジチオ化反応を素反応としたジエチニルジスルフィド誘導体の重合による新規16族元素含有分岐高分子の合成に成功した。ジセレンド、ジテルリドが共存したラジカル重合においてはジセレンドあるいはジテルリドがラジカル生成を助長し、また反応性の違いによって主にチオセレン、あるいはチオテルロアルケン骨格を有する高分子が得られた。

以上、本論文は無機元素含有高分子の合成手法に新たな設計指針を与え、学術上、また實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2月20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。