

氏 名	かわ しま やす とよ 川 島 康 豊
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2232 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Mechanism and Stereocontrol of Palladium Catalyzed Asymmetric Copolymerization and Terpolymerization of α -Olefins and Carbon Monoxide (パラジウム触媒を用いる α -オレフィンと一酸化炭素との不斉交互共重合の反応機構および立体化学制御に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

立体規則性高分子は、種々の機能性材料としての用途が期待されており、その合成法が注目されている。 α -オレフィンと一酸化炭素の交互共重合は、開始剤として用いるパラジウム触媒の配位子をかえることによって、生成する γ -ポリケトンの主鎖の立体規則性を制御することができる。また主鎖中に不斉炭素を新たに構築しながら重合が進むため、光学活性な配位子を用いると不斉交互共重合させることが可能である。本研究は、パラジウム触媒を用いる α -オレフィンと一酸化炭素の交互共重合について、重合過程での選択性発現の機構を調べるとともに、主鎖の立体規則性が物性に及ぼす影響を調べた結果をまとめたものである。

第1章緒論では、有機工業化学におけるC1資源としての一酸化炭素を用いるカルボニル化反応の重要性について概観し、オレフィンと一酸化炭素の共重合の発展の歴史および近年注目されている高分子の立体化学制御について概観したのち、本論文全体の要旨を述べている。

第2章では、光学活性ホスフィン・ホスファイト配位子(*R, S*)-BINAPHOSのパラジウム錯体を触媒に用いる α -オレフィンと一酸化炭素との不斉交互共重合における基質適用範囲拡大を検討した結果について述べている。種々の末端オレフィンを一酸化炭素と交互共重合させた結果、長鎖1-アルケンや立体障害の大きいオレフィンでも同様に重合が進行することを明らかにした。またケイ素官能基を含む α -オレフィンでは、ケイ素に直結したものやメチレン鎖一つ隔てた位置にあるものは重合しないが、これより離れたものは共重合体が得られることを示した。

第3章では、側鎖に液晶性メソゲン基をもつ側鎖型液晶ポリケトンの合成と得られたポリケトンの液晶性について述べている。これまで様々な主鎖をもつ側鎖型高分子液晶が数多く合成されているが、主鎖の立体規則性と液晶性との関係を調べた報告例は極めて少ない。さまざまな配位子をもつパラジウム触媒を用いてメソゲン基をもつ末端オレフィンと一酸化炭素とを共重合させて、主鎖の立体規則性が異なる側鎖型液晶ポリケトンを作成し、主鎖の立体化学が液晶性に与える影響を調べた。その結果、タクチシシーを変化させると、異なる液晶相や液晶性を示すこと、特にイソタクチックのものは液晶性と結晶性に優れていることを明らかにした。

第4章では、プロペン、スチレン誘導体および一酸化炭素による三成分不斉共重合について述べている。スチレン誘導体と一酸化炭素の共重合には、一般に窒素系配位子をもつパラジウム触媒が有効であるが、リン配位子は全く使えない。しかしリン配位子の一つ(*R, S*)-BINAPHOSをパラジウム触媒とともに用いると、プロペンだけでなくスチレンなどの α -オレフィンも一酸化炭素と不斉交互共重合させることができる。この特徴を利用して、プロペン、4-*t*-ブチルスチレンおよび一酸化炭素の三成分不斉共重合体を初めて合成した。また生じた高分子の構造について精査し、この三成分からなるポリマーの構造はpoly(propene-*alt*-CO)単位とpoly(4-*t*-butylstyrene-*alt*-CO)単位からなっており、オレフィンと一酸化炭素は完全に交互に挿入しているが各単位の配列には規則性はみられないこと、それぞれのオレフィンが高エナンチオ

選択的に挿入して生成した共重合体であることを明らかにした。

第5章では、窒素配位子を用いる交互共重合とは異なり、(R, S)-BINAPHOS を使うと、スチレンと一酸化炭素とが円滑に不斉共重合する理由を明らかにするため、常圧 NMR および高圧 NMR を用いて、パラジウムアシル錯体へのスチレンの挿入過程を調べた結果を述べている。まずパラジウムアセチル錯体とスチレンとの当量反応をリン NMR で観測し、複数の錯体が観測できること、ならびに重合開始段階では挿入の位置選択性もエナンチオ選択性も低いことを示した。重合過程におけるスチレンの挿入形式をより詳細に調べるため、アセチルパラジウム錯体に予めプロピレンと一酸化炭素を短時間反応させ、分子量1000程度の高分子鎖をもつアルキル錯体を調製し、ここにスチレンを加えて、再び一酸化炭素を作用させると、新たにスチレンが高選択的に1,2-挿入してアルキル錯体が生成していること、2,1-挿入由来のアルキル錯体は生成していないことを常圧 NMR で観測した。さらに高圧 NMR を用いて実際の重合条件下にパラジウム錯体の経時変化を観測し、上記1,2-挿入したアルキル錯体の生成を確認した。以上のことから、開始反応では立体選択性があまり高くないが、実際の重合過程ではパラジウム錯体上で成長した高分子鎖の立体化学的影響を受け、1,2-挿入選択的に重合が進行していることを明らかにした。窒素配位子の場合に見られる2,1-挿入とは逆の位置選択性を実現している点で極めて対照的である。

論文審査の結果の要旨

立体規則性高分子は、種々の機能材料としての用途が期待されており、その合成法に関心が集まっている。本論文は、パラジウム触媒を用いる末端オレフィン類と一酸化炭素との不斉共重合の反応機構および立体化学制御に関する研究をまとめたものであり、得られた成果の概要は大きく次の2点にまとめることができる。

(1)液晶性メソゲン基をもつ末端オレフィンと一酸化炭素をいろいろな配位子をもつパラジウム触媒を用いて共重合させ、主鎖の立体規則性が異なる側鎖型液晶ポリケトンを作成して、主鎖の立体化学が液晶性に与える影響を調べた結果、タクチシターを変化させると、液晶相や液晶性が変わること、特にイソタクチックのものは液晶性と結晶性に優れていることを明らかにした。

(2)スチレン誘導体と一酸化炭素の共重合には、一般に窒素系配位子をもつパラジウム触媒が有効であり、リン配位子は全く使えない。しかしキラルリン配位子の一つ(R, S)-BINAPHOS をパラジウム触媒とともに用いると、プロペンだけでなくスチレンなどの α -オレフィンと一酸化炭素の光学活性な立体規則性共重合体を得られる。この特徴を利用して、プロペン、スチレン誘導体および一酸化炭素による三成分不斉交互共重合体を初めて合成した。また、(R, S)-BINAPHOS を使うとスチレンと一酸化炭素とが円滑に不斉共重合する理由について、常圧 NMR および高圧 NMR を用いてパラジウムアシル錯体へのスチレンの挿入過程を調べ、重合開始段階では挿入の選択性は低いものの、重合がすすむにつれて、パラジウム錯体上で成長した高分子鎖の立体化学的影響を著しく受けるようになり、窒素配位子の場合に見られる2,1-挿入と異なる1,2-挿入選択的に重合が進行していることを明らかにした。

本論文は、パラジウム触媒を用いる α -オレフィンと一酸化炭素の交互共重合について、重合過程での選択性発現の機構を調べるとともに、主鎖の立体規則性が物性に及ぼす影響を調べた成果をまとめたものであり、その成果は学術上、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15年1月28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。