

氏 名	堀 口 貞 茲 ほり ぐち さだ しげ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 461 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 5 月 24 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 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	Polymerization by Organocopper Complexes and Related Reactions (有機銅錯体による重合および関連反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機銅錯体によってひきおこされるビニルモノマーの重合および関連する反応に関するもので、6章から成っている。

第1章は緒論であって、著者がこの研究を行なうに至った動機を述べている。金属銅や銅塩は、今までに若干の有機反応の触媒として用いられている。それらの反応のうちで、有機銅錯体が反応中間体として主役を演じているものがいくつかあるが、有機銅錯体が直接に有機反応に用いられるようになったのはごく最近のことである。本研究は、有機銅錯体を重合反応の触媒として用い、かつ、関連する反応をしらべたものである。

第2章は、 Cu_2O -アルキルイソシアナイド ($t\text{-BuNC}$ を使用) 二元系触媒がアクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびアクリル酸エステルの重合をひきおこすことをのべている。そして、共重合実験の結果、これらの重合がアニオン機構で進むことをあきらかにした。少量の活性メチレン化合物を重合系に添加すると重合がはやくなるが、それは、重合開始種である有機銅錯体が容易に生成するためで、前記のアニオン重合機構を支持するものである。

第3章は、pentahapto-cyclopentadienylcopper (I) の錯体によるビニル重合をのべている。配位子として、アルキルイソシアナイド ($t\text{-BuNC}$) やトリフェニルホスフィン、トリアルキルホスファイト ($\text{P}(\text{OMe})_3$) を有する上記の銅錯体はアクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびアクリル酸エステルの重合をひきおこす。配位子が存在しない場合には重合はおこらない。配位子の作用は、銅に結合するシクロペンタジエニル基や生長末端炭素の電子密度を増大させることにある。

第4章は銅の第3ブトキシド (以下 $t\text{-BuOCu}$ と略記) のビニル重合の触媒作用をしらべている。第3章で用いた配位子の存在するときに、 $t\text{-BuOCu}$ は低温(たとえば 0°C) でもアクリロニトリル等のアニオン重合をひきおこすが、配位子の存在しないときには、高温(たとえば 80°C) でラジカル重合をひきおこす。これらの重合機構を共重合実験の結果からあきらかにしている。

第5章は上記の重合反応と関連して、pentahapto-cyclopentadienylcopper (I) の t-BuNC 錯体と過剰の t-BuNC との反応をしらべている。まず、シクロペンタジエニル基と銅との間に t-BuNC が末端炭素で挿入したのち、転位がおこり、ホルムイミドイル基をもつ monohapto 構造の cyclopentadienylcopper (I) 錯体が生成する。これは、新しいタイプの錯体で、分光分析や水素添加生成物をしらべて構造を確立した。

第6章では t-BuOCu と一酸化炭素や t-BuNC との錯体を合成、単離している。これらの錯体は、銅 (I) のアルコキシ錯体のはじめてのものであって、t-BuO 基の構造のために比較的安定で、昇華によって単離、精製することが出来る。また、重合反応との関連において、これらの錯体とシクロペンタジエンやフルオレンとの反応を行ない、相当する有機銅錯体が生成することを見出している。

論文審査の結果の要旨

いわゆる遷移金属錯体を触媒とする重合反応については、チーグラー触媒に関するものをはじめ、極めて多くの研究があるが、大部分は週期律表 IVB~VIIB 族および VIII 族金属の錯体であって、有機銅錯体を触媒として用いたものは殆んどない。一方、金属銅や銅の化合物は今までに若干の有機反応に触媒として用いられ、それらのうちで有機銅錯体が重要な中間体の役割を演じているものがいくつかあるが、有機銅錯体が直接反応に用いられるようになったのは、ごく最近のことである。本論文の研究では、有機銅錯体をビニル化合物の重合触媒として用い、その作用機構をあきらかにし、また、関連する反応をしらべたものである。得られたおもな成果はつぎの通りである。

1. Cu_2O -アルキルイソシアナイド (t-BuNC を使用) 二元系がアクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびアクリル酸エステルの重合をひきおこすことを見出した。そして、共重合の実験結果から、これらの重合がアニオン機構で進むことをあきらかにした。また、少量の活性メチレン化合物を重合系に添加すると、重合速度がはやくなった。それは、重合に先立って Cu_2O -t-BuNC 系と活性メチレン化合物との反応がおこり、重合開始種である有機銅錯体が容易に生成するためと解せられ、有機銅錯体生長種によるアニオン重合機構を支持するものである。

2. pentahapto-cyclopentadienylcopper (I) で、アルキルイソシアナイド (t-BuNC) やトリフェニルホスフィン、トリアルキルホスファイト ($\text{P}(\text{OMe})_3$) の配位子を有する錯体がアクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびアクリル酸エステルの重合をひきおこすことを見出した。これら配位子の存在は触媒活性に必須であって、配位子が存在しない場合には上記の重合はおこらない。配位子の作用は、銅に結合するシクロペンタジエニル基や生長末端炭素の電子密度を増大されるものと説明されている。

3. 銅の第3ブトキシドに前述の配位子をくみあわせた系が、低温 (たとえば 0°C) でアクリロニトリル等のビニルモノマーの重合をひきおこすことを見出した。そして、上記二種の触媒系の場合と同様に、この重合もアニオン機構で進行する。

4. 前述の重合反応との関連において、pentahapto-cyclopentadienylcopper (I) の t-BuNC 錯体と過剰の t-BuNC との反応をしらべ、この種錯体の新しい反応を見出した。まず、シクロペンタジエニル基と銅との結合に t-BuNC が末端炭素で挿入したのち転位がおこり、ホルムイミドイル基をもつ mono-

hapto 構造の cyclopentadienylcopper (I) 錯体が生成する。生ずる錯体自身も新しいもので、分光分析や水素添加反応生成物をしらべて構造を確立している。

5. $t\text{-BuOCu}$ と一酸化炭素や $t\text{-BuNC}$ との錯体をはじめ、これらの錯体とシクロペンタジエンやフルオレンとの反応を行ない、相当する有機銅錯体の生成をあきらかにした。

以上要するに、本論文は有機銅錯体が電子吸引性置換基をもつビニルモノマーのアニオン重合をひきおこすことを見出し、関連する反応を種々検討したものであって、有機銅錯体の特性に関する多くの知見をあたえ、また、實際上寄与する所が少なくない。

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。