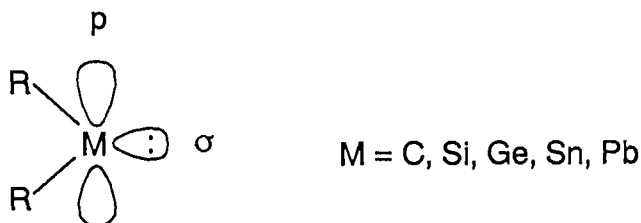


氏 名	岩 田 悟 ^{さとる}
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	ゲルミレンを用いる高分子合成及び関連する反応
指 導 教 官	東北大学教授 小林 四郎
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 小林 四郎 東北大学教授 松田 實 東北大学教授 野沢 庸則

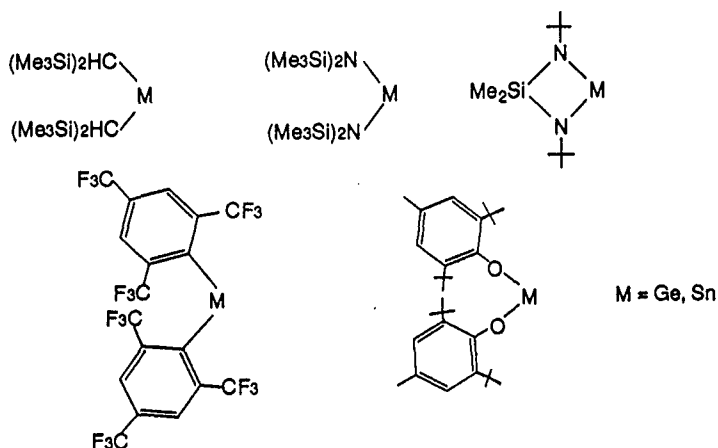
論 文 内 容 要 旨

メチレン ($H_2C:$) に代表される炭素の 2 価化学種カルベン ($R_2C:$) は有機化学に於て最も注目を集めている化学種の一つであり, その電子構造, 発生方法に関する研究はすでに約 30 年前までに長足の進歩を遂げた。とりわけ, カルベンのオレフィンへの付加反応によるシクロプロパン形成反応はカルベン化学に於て最も特徴的であり, かつ重要な反応である。Skell の仮説によれば, 一重項カルベンの $C=C$ への付加反応は協奏的に進行し, オレフィンの立体配置を保持したまま cis 付加するのに対し, 三重項カルベンのオレフィンへの付加反応は段階的に進行するため完全には立体特異的ではない。一方, 炭素と同じ 14 族元素 (ケイ素, ゲルマニウム, スズ, 鉛) の 2 価化学種はそれぞれシリレン ($R_2Si:$), ゲルミレン ($R_2Ge:$), スタニレン ($R_2Sn:$), プラムビレン ($R_2Pb:$) と呼ばれ, カルベン類似化学種として見なすことができ, 近年活発に研究されだした。カルベンには基底一重項と基底三重項のいずれの存在も確認されており, $F_2C:$, $Cl_2C:$, $ClHC:$ は基底一重項, $H_2C:$, $Ph_2C:$ は基底三重項カルベンである。一方, シリレン以降の 2 価化学種は今までのところ基底一重項状態のものしか知られておらず, 非常に単純化して考えれば, 中心原子は sp^2 混成をとり, 非共有電子対が一つの sp^2 軌道に収容され, p 軌道は空のままであると考えられる。一般には, 空の軌道を p 軌道, 非共有電子対が占めている軌道を σ 軌道という。

14 族元素の 2 価化学種の安定性を二塩化物を代表として考えてみると, ジクロロカルベンやジクロロシリレンは反応性中間体であり, 室温では安定に存在することはできない。周期律表を下るに従い, 二塩化物の安定性が増し, 鉛において 4 価状態よりも, 2 価状態の方が安定となる。二塩化

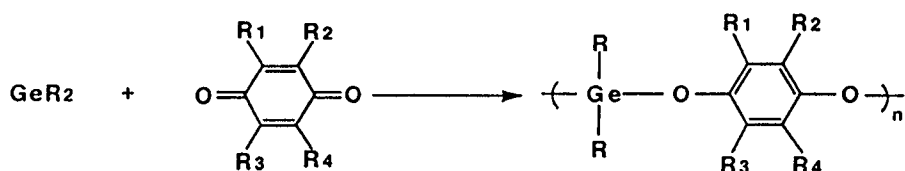


物の塩素による酸化反応を考えると、二塩化ゲルマニウムの塩素による酸化反応は25°Cで速やかに進行するのに対し、二塩化鉛の塩素による酸化反応はきびしい反応条件を必要とする。還元剤としてこれら14族2価化学種を見た場合、炭素やケイ素の2価化学種は不安定で扱いにくい。しかも、カルベンでは高反応性であるがためC-H結合等にも無差別に反応し、反応の選択性に乏しい。一方、鉛の2価化学種は全く還元力を示さず、これは、四酢酸鉛が有効な酸化剤であることからわかる。ところが、2価のゲルマニウム及びスズの二塩化物は室温で安定な白色結晶であり、容易に取り扱うことができる。しかもある程度反応性を保持しており、種々の有機反応へ利用することができる。例えば、二塩化スズはニトロベンゼンをアニリンへ還元するのに有効な試薬である。ゲルミレンやスタニレンは中心原子の原子価が2価で、しかも単量体として存在するものに対して与えられている名称であることからすると、二塩化ゲルマニウムや二塩化スズは塩素を介したポリマーであり、正確にはゲルミレン、スタニレンの定義には当てはまらない。しかし、このような二塩化物は種々のゲルミレ、スタニレンの出発実質として用いることができ、安定に二塩化物が存在しえないシリレンとは本質的に異なる。実際、以下に示すゲルミレン、スタニレンは対応する二塩化物より合成される。最も単純な構造を有する Me_2Ge 、 Me_2Sn は反応性中間体であり、容易に自身で重合し、それぞれ $(Me_2Ge)_n$ 、 $(Me_2Sn)_n$ を与える。したがって、安定に単離されている例はいずれもかさ高い置換基を導入し、立体効果によって二量化や自己重合、その他の反応を抑えるか、あるいは電子供与性の置換基によって電子的安定化を図っている。



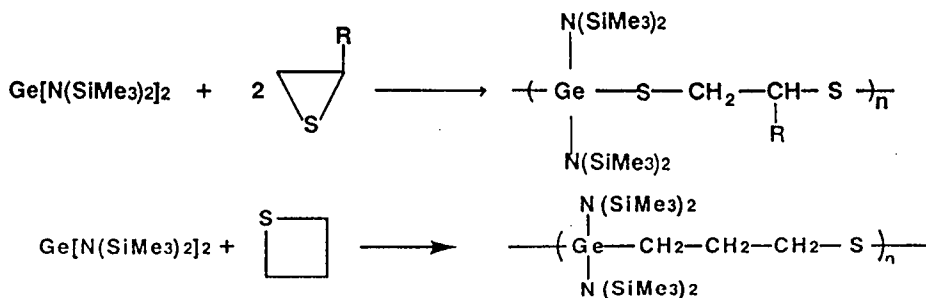
本論文は、14族元素2価化学種のうち、ゲルミレンの強い還元力に着目し、ゲルミレンと種々の酸化剤との組合せによる酸化還元反応を利用し、含ゲルマニウム高分子あるいは低分子化合物の合成およびその反応機構に関する研究をまとめたものである。第一章は本研究の背景について述べている。ゲルミレンが他の14族ゲルマニウム化学種と比較した場合、取扱いが容易でしかも高反応性であり、高分子合成の出発モノマーとして有用であることを示す。

第二章ではゲルミレンと p-ベンゾキノン類との酸化還元交互共重合及びその重合機構について考察する。重合は触媒を必要とせず、4価ゲルマニウムユニットとヒドロキノンユニットを交互に有する高分子量の共重合体が得られた。また、過剰のゲルミレンと 2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノ



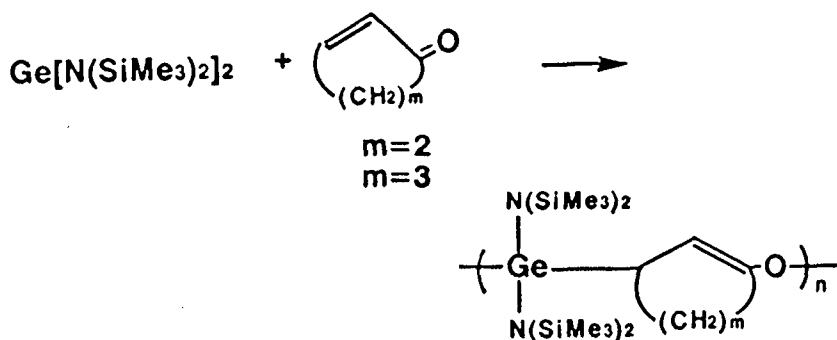
ンを組み合わせると、生長末端のゲルミラジカルが ESR により観測された。このゲルミラジカルを 2,6-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノンを用いてスピントラップを行ったところ、ポリマーの両末端にセミキノラジカルを有する 1 対 1 の交互共重合体が得られた。また、ゲルミラジカルをベンジルジスルフィドと反応させた場合、両末端にベンジルスルフィド基を有する共重合体が得られた。一方、ゲルミレンに 2,6-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノンを作用させた場合、全く重合反応は進行せず、一分子のゲルミレンに対し 2 分子のキノンが反応し、セミキノピラジカルを与えた。以上の結果からゲルミレンと p-ベンゾキノン類の共重合反応はゲルマニウムラジカルあるいはセミキノラジカルを生長末端とするピラジカル機構により進行することを明らかにした。ゲルミレンと 2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノンの共重合反応のモノマーの仕込み比と分子量の関係について検討したところ、重縮合反応等の 2 官能性モノマー間の共重合反応に典型的な挙動を示し、ピラジカル重合機構であることが支持された。

第三章はゲルミレンと環状スルフィド類の交互共重合について述べる。ゲルミレンとスルフィドの反応はスルフィドの環員数に左右され、3員環のエチレンスルフィド類との反応では 4 価ゲルマ

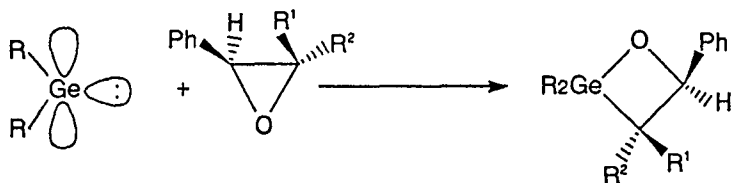


ニウムユニットとエタンジチオエーテルユニットを交互に有する、単位構造に二つの硫黄原子が取り込まれた共重合体の生成とアルケンの発生が同時に進行するのに対し、4員環のチエタンとの組合せからは4価ゲルマニウムユニットとトリメチレンスルフィドからなる、単位構造に一つの硫黄原子を含む共重合体得られることを示す。

第四章はゲルミレンと環状 α , β -不飽和カルボニル化合物の交互共重合について述べる。ゲルミレンと環状 α , β -不飽和カルボニル化合物との共重合は種々のリチウム化合物存在下で速やかに進行し、主鎖がゲルマニウムエノラートからなる交互共重合体ポリ(ゲルマニウムエノラート)が得られた。重合反応は触媒なしでは全く進行せず、LiCl, n-ブチルリチウム, リチウムアミドが有効な触媒作用を示した。



第五章はゲルミレンとエチレンオキシド類の反応について述べる。ゲルミレンはエチレンオキシド類のC-O結合に挿入し、ゲルマオキセタンを与える。この反応がゲルマニウムアニオン及びカルボカチオンを有する双性イオンを経由して進行することを示す。



第六章は環状ゲルマニウムエノラート及びエナミンの合成及びそれを用いるアルドール反応について述べる。ゲルミレンは鎖状の α , β -不飽和カルボニル化合物, 4-ビニルピリジンに無触媒で1,4-付加を行い、環状ゲルマニウムエノラート及びエナミンを与える。ゲルマニウムエノラート及びエナミンは求核性試剤として働き、求電子試剤として種々のアルデヒドを作用すると、アルドール型の反応が進行し1-オキサ-2-ゲルマシクロペント-4-エンを与えることを示す。

審査結果の要旨

周期律表14族元素ゲルマニウムの二価化学種のゲルミレンは強い還元力を有し、種々の化合物に対して還元剤として働き、自らは四価に酸化される。この還元力を反応の推進力として利用すべくゲルミレンを還元剤モノマーとして用いることを基本原理とし、他のモノマーを酸化剤とする共重合を研究した。本論文は、この原理に基づいて種々の新規高分子合成反応及び関連する新反応の発見とあわせて新しい高分子材料を開拓した結果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、酸化剤モノマーとしてp-ベンゾキノン類を用い、触媒を用いずに -78°C で反応が起り分子量百万以上に達する交互共重合体が得られることを述べている。ここに、反応中モノマーの酸化と還元が同時に起る酸化還元交互共重合反応を確立した。生成ポリマーは高融点をもち電子材料、耐放射線材料として有力であることを認めた。重合機構をESRで調べた結果、ピラジカル機構で進行することを明らかにした。これは重合化学で初めて明確にピラジカル機構を証明したもので、非常に高く評価できる。

第3章は、ゲルミレンとエチレンスルフィド類の1:1交互共重合及び1:1.5周期共重合ならびに脱硫共重合の結果を述べている。双性イオン中間体を経る反応機構により説明しており、新高分子材料の創製に対し有用な指針を与えた。

第4章は、ゲルミレンと環状 α 、 β -不飽和カルボニル化合物の交互共重合がリチウム塩を触媒として達成されることを述べている。生成高分子はゲルマニウムエノラート構造をもつ初めての高分子量ポリマー材料である。重合機構としてアニオン生長種を含む交互生長機構で説明され、高分子合成に重要な新概念を提出した。

第5章では、ゲルミレンとエチレンオキシド類の反応によりゲルマオキシタンが生成することを述べている。カルボカチオン中間体を含む機構により生成物の立体化学を説明した。

第6章では、環状ゲルマニウムのエノラートおよびエナミンの新合成方を見出し、それらが典型的な金属エノラート及び金属エナミンの反応を引き起こすことをアルデヒド類とのアルドール反応により示し、生成物の立体化学を詳しく調べた。また、環状エノラートの生成と交互重合反応機構を結びつけて説明したことは評価される。

以上要するに本論文は、ゲルミレンをモノマーとする酸化還元を伴ういくつかの新規共重合反応を開拓し、重合反応機構として高分子合成反応において初めてピラジカル機構を証明し、あわせて新しい高分子材料を創出したもので、材料化学並びに重合化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。