

Title	イソニトリルの重合と金属錯体との反応に関する研究
Author(s)	山本, 育宏
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29609
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	山 本 育 宏 やま もと やす ひろ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 3 6 4 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 28 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文名	イソニトリルの重合と金属錯体との反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 萩原 信衛 (副査) 教 授 村橋 俊介 教 授 湯川 泰秀

論 文 内 容 の 要 旨

イソニトリル類の反応性については相当研究されている。しかし、その重合性に関しては現在ほとんど知られていないのでこれについて検討した。

イソニトリル類を $F_3B \cdot O(C_2H_5)_2$ や $SnCl_4$ などのカチオン重合触媒で処理すると白色ないしは淡黄色ポリマーが得られる。このポリマーは赤外吸収スペクトル, NMR, 化学反応性およびモデル物質等の比較からポリシッフ塩基構造をもつことがわかった。また、アニオンやラジカル重合触媒では重合はほとんど起らない。これらの重合性の相異はイソニトリルの共鳴構造式から説明することができる。

カチオン重合触媒によるイソニトリルと他のビニルモノマーとの共重合は起らないがイソニトリル同志のそれはおこる。シクロヘキシルイソシアニドに対するパラ置換芳香族イソニトリルの共重合性は反応性比 (r) の逆数の $\log 1/r$ と σ 値は直線関係が得られた。

一般にイソニトリルは遷移金属に配位して金属錯体を生成することが知られている。イソニトリルと遷移金属との相互作用において、金属の種類, 原子価, 構造などがどのような影響をおよぼすかを検討していた際に, Co, Ni や Fe の d^8 , d^{10} 錯体が触媒活性を有することを知った。金属カルボニル触媒によるイソニトリルの重合ではコバルトやニッケルのそれが触媒活性を示す。そして、この活性の大きさと金属カルボニルとイソニトリルの置換反応の際に発生する CO ガスの発生速度の速さと平行関係にあるところから、イソニトリルの金属への配位が一つの反応段階であることを示唆している。

他の金属錯体 (シクロペンタジエニル金属誘導体, 金属カルボニル誘導体) も同様な触媒活性を示す。そして、この際にイソニトリルが金属に配位した錯体も単離された。

一般に配位重合の代表的な機構として Ziegler-Natta 重合がある。イソニトリルの配位重合においてもこのような考え方が可能ならばアルキル金属錯体は重合触媒活性が大きいことが期待される。事

実、金属カルボニルにくらべてアルキル金属錯体の触媒活性は大きい。しかし、アルキル—金属結合へのイソニトリルの挿入反応は現在知られていない。この点について調べたところ、安定なアルキル—金属結合に挿入された錯体 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})(\text{C}(\text{R})=\text{NC}_6\text{H}_{11})$ が得られた。これらの結果から、配位重合機構の一つの考え方として Ziegler-Natta 重合と同様、触媒への配位、金属—炭素結合へのモノマーの挿入によって進行すると推定される。

このような考え方と関連して Ziegler 系によるイソニトリルの重合についても調べた。

$\text{M}(\text{acac})_n\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ or $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 系では上述したようにコバルトやニッケル錯体が活性をもつことがわかった。また、触媒系について、ガス発生量、赤外吸収スペクトル等の検討の結果、 Co^+ 、 Co^0 、 Ni^0 などが活性種になっていることが認められた。分子量、転化率等の点でも配位重合と共通点が見出された。このことは両者の重合機構における関連性を示唆している。

最後に、金属カルボニル—ハロゲン化合物系によるビニル化合物の重合は Bamford によって研究され、その機構は free ラジカルによって開始されることが知られている。これと関連して Bamford 系によるイソニトリルの重合について検討した結果、ジコバルトオクタカルボニル存在下でのイソニトリルと四ハロゲン化炭素との反応では中間にジハロカルベンが生成することが認められたので、この問題について調べた。

論文の審査結果の要旨

本論文は、イソニトリル類の重合性に関しては、これまでほとんど研究されていなかったが、山本君はまずイソニトリルがカチオン重合触媒によって重合することを見出し、そのポリマーはポリシッフ塩基構造を有することを明らかにした。また種々の置換フェニルイソシアニドの重合性や共重合性を詳細にしらべて置換基効果を明らかにした。

次に、種々の金属錯体を触媒に用いてイソニトリルの配位重合について研究し、コバルトやニッケルの $d^8\sim d^{10}$ の錯体が触媒として活性であった。この場合もポリシッフ塩基構造のポリマーを生成することがわかった。

次に、配位重合機構をしらべる目的で、イソニトリル類と金属錯体との反応について研究された。そして $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ やニッケロセンなどがイソニトリルと反応すると、金属間にイソニトリルが橋状に配位結合した錯体が生成することが明らかにされた。またアルキルコバルト錯体やアルキルニッケル錯体とイソニトリルとの反応では、アルキル基と金属との間にイソニトリルが挿入されることが初めて明らかにされ、これからイソニトリルの配位重合機構が提案されている。

またコバルトカルボニルの存在下でイソニトリルと四ハロゲン化炭素を反応させると、ジハロアセトアミドが生成することが見出され、カルベン中間体を経ることが明らかにされた。

以上要するに、山本君の研究は、イソニトリルの重合体を解明し、配位重合機構の研究に関連して新しいイソニトリル金属錯体の合成や、アルキル—金属間へのイソニトリルの挿入反応を見出すなど、イソニトリルの化学に多くの知見を加えたもので、この論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。