

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 高分子銅錯体の構造と機能に関する研究  |
| Author(s)    | 佐藤, 正明  |
| Citation     | 大阪大学, 1979, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/32193">https://hdl.handle.net/11094/32193</a>   |
| 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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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) | 佐藤正明   |
| 学位の種類   | 工学博士   |
| 学位記番号   | 第 4600 号   |
| 学位授与の日付 | 昭和 54 年 3 月 24 日   |
| 学位授与の要件 | 工学研究科 石油化学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当   |
| 学位論文題目  | <b>高分子銅錯体の構造と機能に関する研究</b>  |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 竹本 喜一<br>教授 松田 治和 教授 園田 昇 教授 大平 愛信<br>教授 阿河 利男 教授 笠井 暢民 教授 桜井 洸<br>教授 林 晃一郎 |

### 論文内容の要旨

本論文は、高分子銅錯体の構造とその機能との解明を目的として、高分子及び低分子の銅錯体の配位構造と酸化還元反応を研究し、特に錯体の構造変化に基づく反応性の変化についての研究成果を述べたもので、その内容は緒言と本文 3 章及び結語からなっている。

第 1 章では、ポリビニルイミダゾールと銅(Ⅱ)イオンの反応を均一水溶液中で行ない、生成する高分子銅錯体の特性について述べている。高分子銅錯体の各種スペクトルは水溶液の pH やイオン強度の影響を受け対応する低分子銅(Ⅱ)錯体であるイミダゾールの銅(Ⅱ)錯体のものと異なっていることを見出し、錯体の配位構造が高分子銅錯体系では正平方平面型とは幾分異なることを明らかにしている。

第 2 章では、銅(Ⅰ)錯体から銅(Ⅱ)錯体への酸化反応を高分子及び低分子銅錯体系について研究し速度論的な解析をもとに、動的変化に及ぼす高分子配位子の影響について述べている。錯体の配位構造は荷電状態によっても異なることを示し反応にともなって錯体の構造変化が生じることを明らかにしている。低分子銅錯体の場合は反応速度は種々の条件の違いによってもほとんど変化しないのに対し、高分子銅錯体の場合は高分子配位子のコンホメーションの変化によっても反応速度は影響を受け、特に錯体が不安定なほどその速度は大きく錯体の構造変換が起こりやすいことも見出している。

第 3 章では、ヒドロキノンの酸化反応に対する触媒活性について述べ、種々の銅錯体の中でイミダゾリル基を側鎖にもつ高分子と銅(Ⅱ)イオンとの錯体が最も大きな触媒活性を示すことをみとめている。詳細な反応機構の解析の結果、この触媒反応系においては銅錯体は 1 価と 2 価の状態を循環し、銅(Ⅰ)錯体から銅(Ⅱ)錯体への速度が極めて大きいことを明らかにしている。さらに高分子配位

子を部分的に架橋するという手法により錯体の構造を固定したり、銅(Ⅱ)錯体あるいは銅(Ⅰ)錯体が安定すぎると触媒活性が却って低下することも見出し、荷電の変化とそれにもなう錯体の構造変化の関連を明らかにしている。

結語は、本論文の総括で、以上の結果をまとめて述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、金属酵素の特異性、ならびにその高い触媒活性に注目して、種々の低分子および高分子配位子を用いる銅錯体を合成し、とくに高分子銅錯体を中心として、その構造と機能、反応性の関連を明らかにしたものである。とくに、低分子金属錯体と異なって、高分子銅錯体ではその構造が系のpHやイオン強度の影響を受け、それによって錯体の触媒活性が変化すること、また、酸化反応の速度が高分子配位子のコンホメーションや、錯体の安定性に依存することなど、一連の新しい知見を得ている。これらの高分子銅錯体を触媒として用いる有機反応は反応系の種類や条件を変えることによって容易に制御することが可能であり、高分子触媒の新しい応用が期待される。

以上の結果は、高分子錯体化学に数々の知見を与えるとともに、新しい高分子触媒反応への道を開いたもので学術的にも寄与するところが大きいものと考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。