



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

p-アミノスチレンのカチオンオリゴメリゼーション

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-02-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 浜谷, 健生 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/1697

氏名（本籍）	浜谷健生（茨城県）
学位の種類	博士（工学）
学位記号番号	乙第25号
学位授与年月日	平成13年3月24日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	p-アミノスチレンのカチオンオリゴメリゼーション (Cationic Oligomerization of p-Aminostyrene)
学位論文審査委員	(主査) 教授 杉 義 弘 (副査) 教授 柴 田 勝 喜 教授 三 輪 實 助教授 窪 田 好 浩

論文内容の要旨

スチレン誘導体を用いた機能性オリゴマー開発を目的として研究を進め、末端に反応性基を有する低分子量スチレンオリゴマーを選択的に合成する方法を見出した。その中でもとりわけ p-アミノスチレン (PAS) は特異な重合挙動を示し、異性化オリゴマーを与えること、またこのオリゴマーから環状4量体が生成することが見い出された。反応溶液の平衡系が解析され、系に存在する各種イオン種の濃度およびこれらと反応速度との関係から反応メカニズムが推定された。

PAS の異性化重合体

非極性溶媒中、オキソ酸触媒による p-置換スチレン誘導体の重合が行われ、トリフルオロメタンスルホン酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) を触媒として高温下、特にベンゼン中で不飽和末端を有する低分子量オリゴマーが、またトリフルオロ酢酸の場合はトリフルオロアセテート末端を有する低分子量オリゴマーが選択的に生成することが見い出された。一方、PAS の酸による重合は、上記スチレン誘導体の重合挙動とは著しく異なっており、不飽和末端やトリフルオロアセテート末端を有するオリゴマーは一切生成せず、主鎖にフェニレン基、エチリデン基および第2級アミノ基を有する異性化オリゴマーが選択的に生成してくることが明らかとなった。

この PAS の特異な反応性はモノマーおよび生成オリゴマーの構造特異性およびそれからもたらされる反応特異性によるものであると結論された。すなわち、

PAS モノマーおよび生成オリゴマーは分子の両末端に2つの反応活性基(-CH=CH₂と-NH₂)を持つ2官能性化合物でありポリ付加反応を起こす可能性を有している。二重結合にプロトンが付加してスチリル(あるいはポリスチリル)カチオンが生成すると、系中に多量に存在するモノマーのアミノ基がこれを攻撃してアミン付加物が生成することになる。このようにして反応は逐次的に進行し、両者の反応が繰り返される毎に重合度は一つずつ増加する。反応が完結しても重合度はそれほど大きくはならず、反応の初期段階では2量化反応が主体である。本反応は、カチオン重合、ヒドロアミネーション、酸触媒水和反応および酸付加反応といった多くの有機反応の境界領域に属する反応として非常に興味深い。

酸塩基平衡系の解析と反応メカニズム

本反応はモノマーが塩基であるため、触媒としてブレンステッド酸を用いると、まず酸塩基平衡が形成される。この平衡系が開始反応にどのように影響しているかを明らかにするために、反応開始時点での平衡系の解析が行われ、系中に存在する各種イオン濃度が計算された。平衡系から求められた各種イオン濃度と開始反応速度定数との関係から、初期反応(2量化反応)はゆっくりとしたプロトネーション(律速)とそれに続く早いアミンのカルボカチオンへの求核付加によって反応が進行すると推定された。オリゴマーも同様な反応によって生成するものと考えられる。

PASの環状4量体

上で得られた異性化重合体をシリカゲルカラムを通すとPASの環状4量体(PAScy4)が生成してくることが見いだされた。PAScy4は2つの異性体(RSRSとRRSS)の混合物であり、分別結晶によって分離される。前者の方が安定で収率も高い。構造的には4つのベンゼン環で囲まれた空隙を有しており、疎水相互作用や水素結合あるいは配位結合などの相互作用を介して、低分子化合物を取り込む可能性があると考えられる。また、このカラム上での反応は特異的であり、非常に興味がある。今後の研究の進展が期待される。

各章の構成

第1章では、p-アミノスチレンのカチオン重合に関する研究の背景およびp-アミノスチレンモノマーの持つ特性と反応性について概観した。p-アミノスチレンは塩基であるので触媒として酸を使用すると酸塩基平衡系が形成され、開始反応に平衡系の解析が必要なが示唆された。またp-アミノスチレンの高い反応性はp-位に存在するアミノ基による(共鳴と誘起効果)ところが大き

あることが強調された。

第2章では、オキソ酸によるスチレンおよび *p*-置換スチレン誘導体の非極性溶媒中における重合反応挙動について概観した。スチレン誘導体は一般にオキソ酸によって末端の規制されたスチレンオリゴマーが選択的に生成するのに対し、*p*-アミノスチレンの場合は、この一般則に従わず更なる反応の検討の必要性が言及された。

第3章では四塩化炭素中での TFA による *p*-アミノスチレンの反応性が調べられた。詳細な構造解析の結果、主鎖にフェニレン基、エチリデン基および第2級アミノ基を有する異性化オリゴマーが選択的に生成することを明らかにした。

第4章では、反応機構の解明には酸塩基平衡の解析が重要であること、また平衡系の解析には反応溶媒中でのアミンの *pK* の値が必須であることからアセトニトリル中でのいくつかのアミンの *pK* 値がインジケータ法によって求められた。

第5章ではいくつかのアミンパークロレートによる *p*-アミノスチレンの重合反応が行われ、開始反応速度と用いた触媒アミン *pK* との関係が調べられた。また重合反応開始時点での系の平衡系が解析され溶液中に存在する各種イオン濃度が計算された。その結果、反応速度は触媒アミンの *pK* よりもむしろ系のプロトン濃度 ($[H^+]_0$) あるいはモノマーの共役酸の濃度 ($[MH^+]_0$) とよりよい関係 (直線関係) にあることが見い出された。また系のプロトン濃度は極端に低い $[H^+]_0 = 4 \times 10^{-13} - 5.6 \times 10^{-15} \text{ M}$ ことが計算により明らかにされた。それらの結果から 2 量化反応およびオリゴメリゼーションの反応機構が推定された。

第6章では *p*-アミノスチレン環状 4 量体の合成反応が検討された。この化合物は第3章で得られた異性化オリゴマーをシリカゲルのカラムを通すことによって得られるが、その反応メカニズムは今のところ未定である。カラム上の特異反応として興味深い。さらに得られた化合物の機能性素材への展開が期待される。

論文審査結果の要旨

本論文は、*p*-置換スチレン誘導体の酸によるカチオンオリゴメリゼーションを中心に、末端に官能基を有するオリゴマーを選択的に合成する手法を確立することを目的として行われたもので、その中でもモノマーとして *p*-アミノスチレンを用いた場合には両末端に反応性基を有する有用なオリゴマーが選択的に得られることから、その構造および反応機構について詳細に検討したものである。得られた成果は以下のように要約され、十分に完成された内容を有しているものと認め、博士（工学）論文として相応しいものと判定した。

- (1) 非極性溶媒中、トリフルオロメタンスルホン酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) によるスチレンの重合において末端に二重結合を有するダイマーおよびトリマーが選択的に生成することが明らかにされた。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 触媒では成長カルボカチオンとカウンターアニオン間の相互作用が強いため、成長末端から β プロトンが引き抜かれやすくなり不飽和末端を持ったオリゴマーが生成しやすくなるためと考えられる。エステル末端を持ったオリゴマーが生成しないのはトリフルオロメタンスルホン酸エステル化物が不安定なためである。
- (2) 一方、非極性溶媒中、トリフルオロ酢酸 (TFA) によるスチレンの重合において末端にトリフルオロアセテート基を有するモノエステルやジエステルが選択的に生成することが明らかにされた。トリフルオロアセテートアニオンはより求核反応性が強いため、荷電間の反応が優先的に起るためであると考えられる。このようにオキソ酸触媒を用いることにより末端官能基の制御されたスチレンオリゴマーを選択的に合成する手法が確立された。
- (3) *p*-アミノスチレンの酸による重合においては、用いる酸および溶媒の如何を問わず主鎖にフェニレン基、エチリデン基および第2級アミノ基を含む異性化オリゴマーが生成する。これは生成するオリゴマーがモノマー同様、分子の両末端に第1級アミノ基と二重結合を含む2官能性化合物でありポリ付加的に反応が進行するためである。この反応はスチレン誘導体で異性化重合の起った始めての例として貴重であり、生成するオリゴマーはマクロモノマーとしての利用が期待される。
- (4) *p*-アミノスチレンの重合反応開始時点での平衡系の解析等から反応メカニズムが推定された。反応はゆっくりしたプロトネーションと早い2つの反応、求核付加とプロトン解離の3つの連続した反応の繰り返しか

ら成る逐次付加反応形式で進行する。この反応はこれまで行われてきた多くの反応，酸触媒付加反応，水和反応およびヒドロアミネーション反応等と深く関連しており境界領域での反応として非常に興味があり，かつ重要であると思われる。

- (5) 得られた異性化重合体をシリカゲルカラムを通すことにより p-アミノスチレン環状 4 量体を得られた。この化合物は 4 つのベンゼン環と 4 つの第 2 級アミンから形成される空隙を持つ極めて興味ある新規化合物である。より大きな環状化合物の合成ならびに低分子物質の特異的な取り込みが期待される。さらにカラム上で起る特異な有機反応として非常に興味あるテーマであり今後の進展が期待される。

最終試験結果の要旨

審査委員会は，本論文及び論文別刷等を慎重に審査した結果，本論文が提出された論文別刷 7 編（国際誌 6 編，国内誌 1 編）を基にして記述されていることを確認し，さらに学位論文として十分に完成された内容を有しているものと認めた。その上で最終試験を開催し審査した結果，合格と判定した。

なお，審査委員会は，各発表論文共著者による論文提出同意書によって，申請者が各発表論文を学位論文の主論文とすることについて，各論文共著者が承諾していることも合わせて確認した。