

内94-21

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

OXIDATIVE POLYMERIZATION OF DIARYL
DISULFIDES BASED ON SIMULTANEOUS
TWO-ELECTRON TRANSFER PROCESS

(同時二電子過程の解析と芳香族ジスルフィドの酸化重合)
ひらきとる

申 請 者

小柳津 研一

KENICHI OYAIZU

応用化学専攻・高分子化学研究

1994 年 11 月

化学結合の生成には複数電子が関与するので、多電子過程の制御が化学反応の鍵となる。例えば酸素の熱力学的還元電位は、1 電子還元 ($\text{O}_2 + e^- = \text{O}_2^{\cdot -}$) で -0.8 V (vs SCE)、2 電子還元 ($\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$) の場合 0.44 V (vs SCE)、4 電子還元 ($\text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$) では 0.99 V (vs SCE) とされている。これを基質酸化電位と組合わせた時、基質から酸素への電子移動は両者の電位差が小さくなる多電子過程の方が有利になると考えられる。酸素の同時多電子還元が生起すると、電子媒体を経由する基質の酸化反応でも一段階多電子移動過程が期待されてよい筈であるが、従来このような着想に基づく報告例は皆無である。この着想の実証には、酸素分子に一段階で複数電子を移動させる錯体系の介在が必要となる。多電子移動系（連続ポテンシャル場）をどのように構築し、これを反応系に組み入れてゆくのかについての手懸りは、未だ模索状態にあると云ってよい。そこで錯体構造と多電子過程の相関解明から、同時（一段階）多電子移動を実現できる錯体系を探索し、これを電子移動媒体に利用して同時多電子移動に基づく分子変換系を構築しようとするのが本研究の目的である。

このような着想を基礎にして、バナジル錯体系が同時 2 電子移動の媒体となって芳香族ジスルフィド化合物の酸化重合を生起させ得る事実を、申請者は初めて見出した。複核錯体が同時 2 電子移動の媒体となる分子変換の初めての例として、ポリフェニレンチオエーテルの合成反応系を定着させた研究内容が、本論文の骨子と成っている。

本論文は 7 章より構成されている。第 1 章は同時多電子移動を示す金属錯体系について、特徴と性質をまとめたものである。多段階一電子移動を示す錯体系は多いが、一段階多電子過程の例は極めて少ない。錯体を集合させただけでは同時多電子移動系は成立しないが、多核錯体系で酸化還元電位が極めて接近した場合、同時多電子移動が可能となる。錯体-基質間の電子過程に注目すると、一電子移動に基づく中間活性種が形成されこれが配位圏から拡散する前に継続した電子移動が起こるとき、基質酸化電位とのポテンシャルギャップは低下することに成るので、効率高い分子変換系が成立し得ることを述べた。

第 2 章では芳香族高分子の簡便な合成法である、酸化重合法の特徴をまとめた。芳香族ジスルフィド化合物は酸化電位が高い (約 1.6 V) ため、通常は直接の酸素酸化反応は進行しない。これを活性化し重合させるには、ジスルフィドと酸素間の電子移動の生起が条件と成る。光励起により酸化力が増加する増感剤（例えば 2,3-ジシアノナフタレンや 9,10-ジシアノアントラセンなど）を系に添加すると、光照射によりこれが媒体となる電子移動が可能となり、電子受容体を酸素とする酸化重合

反応が生起して芳香族ポリチオエーテルが生成する。

第 3 章はバナジルサレン ($\text{VO}(\text{salen})$) をモデルとして錯体構造と電子過程の相関を解析、多電子過程が生起するための構造要件を述べた。単核の $\text{VO}(\text{salen})$ は二段階の一電子移動過程 ($\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{salen}) = \text{V}^{\text{V}}\text{O}(\text{salen})^+ + e^-$: 0.5 V, $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{salen}) + e^- = [\text{V}^{\text{III}}]$: -1.6 V) を示す。脱酸素化した単核バナジウム(IV)錯体 ($[\text{V}(\text{salen})]^{2+}$) でも、段階的な一電子過程 ($\text{V}^{\text{IV}}(\text{salen})^{2+} = \text{V}^{\text{V}}(\text{salen})^{2+} + e^-$: 0.8 V, $\text{V}^{\text{IV}}(\text{salen})^{2+} + e^- = \text{V}^{\text{III}}(\text{salen})^+$: 0.5 V) が観測される。これに対し μ -oxo 複核錯体 ($[[\text{V}(\text{salen})]_2(\mu\text{-O})][\text{BF}_4]_2$, $\text{V}^{\text{IV}}\text{OV}^{\text{IV}}$) では、一電子酸化電位と還元電位が極めて接近している（電位差: 60 mV）ため、二電子移動に対応する一対の酸化還元 ($\text{V}^{\text{IV}}\text{OV}^{\text{IV}} + 2e^- = \text{V}^{\text{IV}}\text{OV}^{\text{III}}$: 0.5 V) が観測され、これが一段階（同電位）で二電子移動過程を示す珍しい錯体例であることを明らかにした。複核錯体の形成は先ず単核 $\text{VO}(\text{salen})$ が酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) またはトリチル塩 (Ph_3CBF_4) により脱酸素され $[\text{V}(\text{salen})]^{2+}$ を生成、次にこれが $\text{VO}(\text{salen})$ との反応により複核化する機構 ($\text{V}^{\text{IV}}\text{O} + \text{V}^{\text{IV}} = \text{V}^{\text{IV}}\text{OV}^{\text{IV}}$) に従う。対アニオン (BF_4^-) との相互作用に基づく錯体構造の変化により、同時二電子過程が生起することを明らかにした。

バナジル錯体は酸性下で二核錯体を形成、これが基質を二電子酸化し、酸素への同時二電子移動を橋渡しする媒体となることを証明した。単核錯体系では段階的な一電子移動過程が確認され、複核錯体形成により初めて同時二電子移動が可能となる機構が結論された。

第 4 章では、ジフェニルジスルフィドの酸化重合について述べた。室温大気下、酸性雰囲気下でバナジル錯体の接触により、ジフェニルジスルフィドが酸化重合しポリ (*p*-フェニレンスルフィド) が生成する (Mw : 5×10^3)。バナジル β -ジケトン錯体、バナジールポルフィリンなどが酸素とジスルフィド間の有効な電子移動担体として働き、単量体に対し分子比 0.1% 添加すると高収率 (100%) で白色粉末の高純度重合体（直鎖 1,4-フェニレンチオエーテル結合）を生成する。この場合、常に鎖端に一個のジスルフィド結合が存在する。これは重合活性種であるフェニルビス（フェニルチオ）スルホニウムカチオンが、単量体（ジスルフィド）よりもチオエーテル連鎖の末端フェニル基と容易に反応することによる。置換基を有する芳香族ジスルフィドの重合では対応する直鎖高分子量体を得るが、これは溶媒可溶性となる。この重合系では、ジスルフィドと電子受容体（酸素）の間の同時二電子移動が重合の条件となる新しい反応機構に基づくことを明らかにした。

第 5 章は、反応速度論から酸化重合機構を詳細に解明、電子過程制御が重合反応促進の鍵となることを述べた。ジフェニルジスルフィドの酸化過程はバナジル錯体

との中間錯体形成を経由する内圏型電子移動により進行する。重合の律速段階はジスルフィドとバナジル錯体間の電子移動過程にある。少量の2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノンを添加すると、電子移動が促進されるので重合速度が増加する。また、メチル置換体では酸化電位が低くなるため電子移動が加速され、重合反応は錯体の再酸化が律速過程となることを確認した。

本重合反応は酸性下 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, CF_3COOH) でのみ進行する。酸は重合活性種であるスルホニウムカチオンの副反応を抑制すると同時に、バナジル錯体を活性化し二電子移動担体として作用させる役割を受持つ。プロトン酸のほかに FeCl_3 などのルイス酸も有効である。

第6章では、ジスルフィド類の酸化重合から得られる各種ポリチオエーテル類の構造と熱安定度の相関を検討した。*p*-位ハロゲン置換ジフェニルジスルフィドを共存させると生成重合体の末端にハロゲン基を導入することが出来る。これらは簡単な熱処理によって鎖長の増大が観測できる。また、ポリマー鎖端にあるジスルフィド結合のラジカル開裂を利用すると、5-(4-ヨードフェノキシ)イソフタル酸との熱縮合によりカルボキシル基導入ができる。これを用いるとナイロンとのアミド交換反応やフェニレンジイソシアナートとの高温溶液重縮合が可能となり、グラフト共重合体が生成する。

第7章は同時多電子移動反応を利用した、新しい合成化学についての将来展望である。多核錯体が同時多電子移動媒体としての役割を果し、直接基質変換に関与することは興味ある結論で、この方法を更に展開すると例えば、小分子 (H_2O , CO_2 , CO , O_2 , N_2 , NO など) の酸化または還元による活性化などに関連して広く応用できる新しい反応系の成立につながるし、光合成反応との関連についても期待ができる。このような観点から、同時二電子移動系を議論した本研究の応用として、新しい分子変換系展開の可能性について述べた。

本論文は芳香族ジスルフィド類が同時二電子移動に基づくカチオン酸化重合機構によって、初めて長鎖の芳香族チオエーテル類に成長することを実証し、これがポリフェニレンチオエーテル類の幅広い合成法の確立になった詳しい研究内容をまとめたものである。