

論文内容要旨 (和文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能高分子化学 講座

学生番号 04522204

氏名 小松 裕之



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 Thermally Latent Reaction of Hemiacetal Ester and Epoxides Using Novel Zinc Complexes and Its Application to Thermally Latent Curing System (新規亜鉛錯体を用いるヘミアセタールエステルとエポキシドとの熱潜在的反応と熱潜在性硬化系への応用)

本論文は、「新規亜鉛錯体を用いるヘミアセタールエステルとエポキシドとの熱潜在的反応とその熱潜在性硬化系への応用」と題し、新規亜鉛錯体の検討について述べたもので、全六章から構成した。

第一章では、硬化反応系での潜在性の意義、ヘミアセタールエステルを用いた機能性材料、反応促進剤である潜在性触媒の設計について述べた。

第二章では、ヘミアセタールエステル基を有するポリマーの熱解離挙動とエポキシドとの熱潜在的な高分子反応について述べた。NMR を用いた反応系の追跡から 110 °C 以下ではヘミアセタールエステルの解離反応が平衡であることからエポキシドに対して律速であった。また、得られたポリマーは、メタノールへ溶解性を示したことから両親媒性のポリマーが得られた。

第三章では、シッフ塩基を配位子としたハロゲン化亜鉛錯体を触媒とする潜在性付加反応のメカニズムについてモデル反応、重付加反応、架橋反応を基に 3 節構成から述べた。第一節では、シッフ塩基ハロゲン化亜鉛錯体を触媒とするヘミアセタールエステルとエポキシドとのモデル反応について述べ、対アニオンの活性への影響について検討した他、反応メカニズムについても明らかにした。尚、反応開始温度は、90 °C であり 140 °C にてほぼ定量した。これは自発的解離反応を利用した系より明らかに反応が加速されている。一方、貯蔵安定性は、3 ヶ月室温下において安定に経過した。これらの結果をもとに One-pot 硬化反応のモデルである重付加反応について検討したところ、モデル反応と同等の潜在性挙動を示した。第二節では、シッフ塩基配位子の塩基性に着目し、パラ位の置換基効果を利用した塩化亜鉛との配位結合力について ^{15}N , ^{13}C , ^1H NMR, IR 等から考察し、錯形成挙動を明らかにした。反応速度論からは、置換基による影響を考察した。その結果、120 °C の反応速度比に 1.3–12 倍程度の差を生じ、ハメット則に順ずる結果が得られた。また本反応系の活性化エネルギーは、ヘミアセタールエステルの解離反応に支配されることが明らかになり、配位子の検討が活性の制御に有効であることを見出した。いずれの系からも高い活性化エネルギー (E_a) と頻度因子 (A) が見積もられたが、特にメトキシ基を有する錯体は、温度依存性の高い反応系の構築が可能であることを示した。第三節では、潜在性触媒として最も有用なメトキシ基を有するシッフ塩基-塩化亜鉛錯体を触媒とした熱潜在的硬化反応について検討し、高分子付加反応から従来系との比較を

行った他、架橋ポリマーの熱的性質についても評価した。

第四章では、ハロゲンフリーな促進剤として、シッフ塩基類似体のサレン亜鉛錯体に着目し、三節構成から述べた。第一節にてサレン-亜鉛錯体の NMR, IR, 化学計算よりその配位結合力およびルイス酸性について評価したところ、置換基の電子的性質から中心金属の亜鉛の電子密度が変化し、電子供与性基を有するサレン亜鉛錯体が本反応系へ有効であると示唆された。第二節では、ヘミアセタールエステルとエポキシドとの重付加反応系から潜在性挙動と重合挙動について考察した。本重合系は、シッフ塩基-塩化亜鉛錯体系より優れた温度依存性をもつ反応系であり、120 °C から反応を開始し、150 °C にて定量した。重合系は、経時変化からヘミアセタールエステルの解離平衡が成立していること、高分子量体が生成するのは重合後期であることが示唆された。SEC 測定から温度変化による低分子領域での多峰性と分子量の依存、不完全な解離反応を指示する結果が得られた。触媒活性の序列は、先の化学計算とスペクトル解析から見積もった予想と一致する結果が得られた。第三節では、ハロゲンフリーな促進剤を用いた硬化系について熱的性質と併せて検討した。シッフ塩基-塩化亜鉛錯体を用いた時と同様、系の著しい粘度上昇から重付加反応と異なり、高収量にて架橋ポリマーを得た。これは、揮発成分であるビニルエーテルを十分にトラップしていることに起因する。

第五章では、主鎖にポリウレタンとサレン-亜鉛錯体構造を有する高分子錯体の合成とその特性について述べ、不均一な系でのヘミアセタールエステルとエポキシドによる熱潜在的付加反応について検討した。高分子サレン-金属錯体の多くが、酸化反応に用いられるが、本錯体は、エステル合成に有用な温和なルイス酸錯体であった他、触媒リサイクルへ応用できることを見出した。さらに本錯体は、低分子触媒反応とは異なり触媒活性の増大と基質選択性の向上が確認された。

第六章では、本論文の総括とし、今後の展望について述べた。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産 工学専攻 機能高分子化学 講座

学生番号 04522204

氏名 小松 裕之



論文題目 Thermally Latent Reaction of Hemiacetal Ester and Epoxides Using Novel Zinc Complexes and Its Application to Thermally Latent Curing System

This thesis deals with the thermally latent behavior of hemiacetal esters with epoxides catalyzed by novel zinc complexes, which serve as novel thermally latent catalysts for the cross-linking system of multi-functional hemiacetal esters and epoxides with high activity and long-term storability.

Chapter 1 describes general introductions containing functional polymer based on hemiacetal ester.

Chapter 2 describes the thermally dissociation behavior of the copolymers carrying hemiacetal ester with the some vinyl monomers moieties. These copolymers release vinyl ether thermally to transform into poly(methacrylic acid) derivatives, which can thermal-latently add to glycidyl phenyl ether (GPE) to afford the corresponding polymers.

Chapter 3 describes thermally latent reaction of hemiacetal esters with epoxides catalyzed by schiff-base—zinc halide complexes. In section 1, thermal-latently catalysis of Schiff-base—zinc halide complexes ($ZnX_2/1$) in the reaction of GPE and 1-propoxyethyl-2-ethylhexanoate (POEHA). $ZnX_2/1$ catalyzes this reaction only at moderately elevated temperatures, while the mixture of GPE, POEHA, and $ZnX_2/1$ can be stored for several months under ambient conditions. In section 2, thermal-latently behaviors of schiff-base—zinc chloride complexes bearing *para*-substituent ($ZnCl_2/1_R$) are described. Catalytic activities of $ZnCl_2/1_R$, depending on the basicities of the α -diimine ligands controllable by the substituents on the aromatic rings, were evaluated by reaction rate constants (k), the activation energies (E_a), and the frequency factors (A). In section 3, thermal cross-linking reaction employing multifunctional derivatives affords the corresponding cross-linked polymer in high yield.

Chapter 4 describes thermal-latently behavior of salen zinc complexes ($Zn/2_R$) in the polyaddition of a diepoxide with di- and trifunctional hemiacetal esters. The catalytic activity of the $Zn/2_R$ depended on the electronic character of salen-ligand.

Chapter 5 describes a polymeric catalyst ($Zn/3_{NHCOO}$) carrying salen-zinc complex structure in the main chain. Poly($Zn/3_{NHCOO}$) can be also recycle by simple filtration from the reaction mixtures.

Chapter 6 summarizes the works presented in this thesis and describes the future scopes related to this research.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

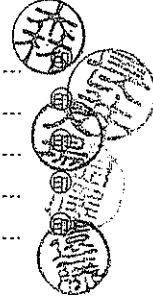
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 19年 2月 20日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 森 希晴
副査 長井 隆利
副査 大場 好弘
副査 金澤 昭希
副査 池原 剛



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻
氏名 小松 裕之

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Thermally Latent Reaction of Hemiacetal Ester and Epoxides Using Novel Zinc Complexes and Its Application to Thermally Latent Curing System (新規亜鉛錯体を用いるヘミアセタールエステルとエポキシドとの熱潜在的反応と熱潜在性硬化系への応用)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 19年 2月 9日
場所 ベンチャービジネスラボラトリー3F セミナーホール

4. 審査年月日

論文審査 平成 19年 1月 31日 ~ 平成 19年 2月 9日
最終試験 平成 19年 2月 9日 ~ 平成 19年 2月 20日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

専攻名	物質生産工学	氏名	小松 裕之
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、ジイミン-亜鉛錯体を用いたヘミアセタールエステルとエポキシドとの熱潜在的付加反応と硬化反応への応用についての検討であった。これらは、実用材料の一旦を担う触媒反応として評価されるものである。以下は、各章の講評とする。</p> <p>第二章では、側鎖にヘミアセタールエステル構造を有する共重合体の合成とその熱解離挙動とエポキシドとの潜在的付加反応である。ここでは、ビニルモノマー類とその組成により解離反応が制御され、定量的にカルボン酸へ変換できることを明らかにした後、エポキシドとの付加反応からメタノールに可溶性両親媒性のポリマーを得るに至っている。高分子反応より得られたポリマーは、ヘミアセタールエステルを有する共重合体同様、機能性材料として期待する。</p> <p>第三章では、シッフ塩基-ハロゲン化亜鉛錯体を用いた熱潜在的触媒反応についての検討である。これらは、モデル反応にてその反応挙動、触媒活性、潜在性、貯蔵安定性を評価検討している。またパラ置換基の電子供与性効果を利用した配位子設計では、反応速度定数、活性化エネルギー、頻度因子などの熱力学的要素に触れ考察を行い、簡便な錯体設計のもと潜在性と触媒活性を両立する系の確立に至っている。重付加反応、高分子反応、硬化反応系は、モデル反応の詳細を支持する結果が得られている。</p> <p>第四章では、サレン-亜鉛錯体についての検討であり、本論文の重要な位置づけと受け取れた。詳細は、活性ハロゲン化物を排除した設計とルイス酸活性の制御をスペクトルと分子軌道計算法を併せ、分子設計に主眼を置き、考察している。反応での評価では、重付加反応による結果をもとに触媒活性と潜在性について考察し、分子設計時の推測が正当なものであることを証明している。</p> <p>第五章では、高分子錯体についての検討である。サレン錯体を主鎖に導入し、ウレタン結合にて高分子量化したものであった。触媒活性は、スパーサー部位を活用したウレタンによる水素結合からの高分子濃縮効果と疎水場として環境効果を利用し、触媒活性の増大が得られた。基質に選んだヘミアセタールエステルとエポキシドとの付加反応に対しては、その潜在性能を生かすには至っていないが、有機合成の触媒とした場合、カルボン酸とエポキシドとの付加反応の触媒として非常に興味深い。また、不均一触媒の利点である触媒リサイクルについても検討を行い、その成果も得られていた。</p> <p>第六章は、本論文の総括とし、本系の開拓が将来、用途拡大へと繋がると記述してある。これらの成果は、投稿論文として報告が行われ、投稿中のものを含め8件に及ぶ、また本論文の中核であるジイミン亜鉛錯体を用いた潜在性反応は、2件の特許出願に至っている。学位論文記載以外の内容についても2件の報告があるほど、その姿勢は評価されるものである。</p> <p>本論文は、既存の系についての改善、応用になることから、本検討の新規性と有用性について改めて質疑を行ったところ既存の系にはない触媒設計と効果が得られていることはもちろん、これまで未解明であった反応の詳細を明らかにしたことは、十分に評価できる。</p> <p>よって本件は学位論文として相応しいものであり合格とした。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、別途、口頭での試問により行われた。本論文では、有機合成の基本となる反応が随所に見られることから改めてその確認を行う等、関連する事項について試問が行われた結果、専門学力および研究遂行能力を十分に有するものと認められ、よって、合格と判定した。</p>			