

氏 名	長 谷 川 勘 一 は せ がわ かん いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 518 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>POLYMERIZATIONS OF LINEAR CONJUGATED DI- ENES AND PHENYLACETYLENES USING METAL HALIDES</b> (ハロゲン化金属による直鎖状共役ジエンとフェニルアセチレン類 の重合) (主査) 教 授 東 村 敏 延 教 授 西 島 安 則 教 授 伊 勢 典 夫
論文調査委員	

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、直鎖状共役ジエンおよびフェニルアセチレン誘導体のハロゲン化金属による重合において、モノマーの構造と重合反応性との関係を明らかにすると共に、フェニルアセチレン誘導体の重合触媒の開発を行なったものであって、結論および2編13章からなっている。

共役ジエンのハロゲン化金属による重合は、環化・橋かけなどの副反応により複雑な生成物を与える。第1編はブタジエンにフェニル基およびアルキル基を導入し、これら置換基が共役ジエンの反応性、生成ポリマーの構造に与える影響を明らかにし、反応条件による生成ポリマーの構造の規制を試みたものである。第1章では、1-フェニルブタジエンのカチオン重合の速度論的研究を行なった。ブタジエンの1位にフェニル基が存在すると重合は主として3, 4型で進行すると、ポリマー移動反応が存在して重合中に側鎖の二重結合の約半分が環化して消失することが明らかにされた。

第2章では、2-フェニルブタジエンの重合を行ない、ブタジエンの2位にフェニル基が存在すると重合は主として1, 4型で進行すること、主鎖中の二重結合が環化反応で重合中に約半分消費されることを示した。

第3章では、トリチルカチオンと1-および2-フェニルブタジエンとの付加反応を検討し、前者では4位、後者では1位の炭素原子にカチオンが付加することを示し、開始反応についての新しい知見を与えた。

第4章では、種々の核置換フェニルブタジエンを合成し、ビニルモノマーとの共重合反応性を求めた。種々の炭素カチオンに対する反応性は、1-フェニルブタジエン>スチレン>2-フェニルブタジエンの順に減少することを明らかにし、核置換基の反応性に対する影響から、重合は橋かけ炭素カチオンを中間体として進行することを推定した。

第5章は、フェニルブタジエンにメチル基を導入した場合のモノマー反応性および生成ポリマーの構造の変化を検討したものである。フェニルブタジエンと異なり生成ポリマーの二重結合は重合中ほとんど

ど消費されず、ポリマーの構造は主として置換基の立体障害で規制されることを明らかにした。

第6章では、1—および2—アルキルブタジエンの重合および共重合を行ない、アルキルブタジエンの反応性は置換基のかさ高さと共に低下すること、1—アルキルブタジエンではそれに対応して1, 4—構造の割合が減少することを示した。

第7章では、ジメチルブタジエンの反応性は生成アリルカチオンの安定性で、生成ポリマーの構造は主としてメチル基の立体障害で支配されることを明らかにした。

第8章は、モノマーの C—13 nmr スペクトルの化学シフトと反応性の関係をまとめたものである。

第2編は、従来高収率で高分子量のポリマーを得ることが困難であったアセチレン誘導体の重合を検討したものである。第9章では、 $WCl_6$  および  $MoCl_5$  のようなハロゲン化金属がフェニルアセチレンの有効な重合触媒であることを見出した。特に、 $WCl_6$  を含む触媒は活性であり、無極性溶媒中では分子量15,000以上のポリマーが定量的に得られることを明らかにした。

第10章では、モノマーの核置換基の重合反応性におよぼす影響が小さいことから、第11章では、アルキルベンゼンおよびハロゲン化アルキルに対する移動反応が認められないことから、この重合がハロゲン化金属による重合ではあるが、普通のカチオン重合と異なることを示した。

第12章では、 $WCl_6$  に弱い還元剤である  $(C_6H_5)_4Sn$  を添加すると著しく重合が加速されることなどから、この重合がメタセシス反応と類似の機構で進行すると推定した。

第13章では、 $WCl_6$ — $(C_6H_5)_4Sn$  系触媒を用いると、立体障害の大きい  $\alpha$ ,  $\beta$ —二置換アセチレンであるフェニルプロピンからも、比較的分子量の大きいポリマーが高収率で得られることを明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

ハロゲン化金属によるビニル化合物のカチオン重合が広く研究されているのに対し、共役ジエンおよびアセチレン誘導体の重合については詳細な研究が行なわれておらず、これらモノマーからポリマーあるいはオリゴマーを合成する上の障害となっている。本研究は、これら反応の基礎となるモノマーの反応性、生成ポリマーの構造を規制する因子を明らかにしたものであって、得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1, 種々のアルキルおよびフェニル置換ブタジエンのハロゲン化金属による重合を行ない、置換ブタジエンの反応性におよぼす置換基の影響を明らかにした。即ち、モノマーの反応性は生成するアリルカチオンが安定な程大きくなり、アリル末端のメチル基は反応性を15~20倍増加させる。

2, 上記の反応は、モノマーから生じたアリルカチオンの置換基数の少ない方の  $\alpha$ —または  $\gamma$ —炭素のいずれかから生長し、置換基数が同じ場合は立体障害の小さい方から生長が起ることを見出した。この結果は生成ポリマーの構造を規制する因子を系統的に明らかにした点で重要である。

3, フェニルブタジエンの適当な位置にメチル基を導入すると、ポリマーの分子量が増大し、二重結合の消失が減少することを明らかにした。これはメチル基の導入により脱プロトン反応とポリマー中のオレフィンの環化反応が抑制されるためと解釈された。

4, フェニルアセチレンから  $WCl_6$  または  $MoCl_5$  などのハロゲン化金属を含む触媒により、分子

量の大きいポリマーが定量的に得られることを見出した。 $WCl_6$ は特に活性が大きい。この結果は共役しやすい置換基をもつアセチレン誘導体から、高分子量のポリマーを高収率で得た最初の例として注目される。

5,  $WCl_6$ によるフェニルアセチレンの重合では、(i) 溶媒の極性が大きくなる程反応速度が低下する。(ii) アルキルベンゼンへの連鎖移動反応が全く認められない。(iii) 電子供与性の置換基をベンゼン核に導入しても反応性があまり大きくならないことなどから、この重合はカチオン機構によるものでないことを結論した。

6,  $WCl_6$ に弱い還元剤である  $(C_6H_5)_4Sn$  を添加すると、フェニルアセチレンの重合が著しく促進されるだけでなく、 $\alpha, \beta$ -二置換体であるフェニルプロピンも容易に重合することから、 $WCl_6$ による重合はメタセシス反応と類似の機構で進行するものと推定した。

以上要するに本論文は、ハロゲン化金属による鎖状共役ジエンの重合を規制する因子を明らかにすると共に、ポリ(フェニルアセチレン)の新しい合成法を明らかにしたものであって、共役ジエンおよびアセチレン誘導体の重合を研究する上に大きな寄与をしている。したがって、学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。