

氏 名	長 田 司 郎 なが た し ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 880 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Alternating Copolymerizations in the Presence of Lewis Acids (ルイス酸存在下における交互共重合に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫 教 授 東 村 敏 延

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はルイス酸存在下でアクリルモノマーとオレフィンやジオレフィンとから交互共重合物が得られる機構について研究したものである。

第1編は両モノマーの電荷移動錯体の形成について研究したものである。

第1章は ^{13}C -NMRによる研究である。まずアクリルモノマーとルイス酸の2成分について調べているが、このときはルイス酸の添加によるアクリルニトリルやメタクリルニトリルの β -炭素の化学シフトは低磁場側に、 α -炭素の化学シフトは高磁場側にシフトするがニトリルの炭素はシフトしないことを見出した。このシフトの大きさは $\text{AlCl}_3 > \text{EtAlCl}_2 > \text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5} > \text{Et}_2\text{Al}-\text{Cl} > \text{SnCl}_4, \text{EtOAlCl}_2 > \text{Et}(\text{EtO})\text{AlCl}$ の酸強度の順と一致する。これに反しアクリルエステルの場合はオレフィン炭素の化学シフトは余り変化せずエステルの方が変化する。この解釈は現在ではまだ充分には明らかではないが、一応ルイス酸はニトリルやエステルに結合しているとしている。

第2章は ^1H -NMRを用いた研究で種々の温度でトルエン中と塩化メチレン中の錯体の形成を比較している。メタクリルニトリル-エチルアルミニウム二塩化物系では種々の錯体ができるが、等モル混合物では一種類の錯体しかできない。また、この錯体形成はトルエン中では温度依存性が塩化メチレン中よりはるかに大きく、トルエンも参加した三元錯体の形成を認めている。メタクリル酸メチルの場合も同様の傾向を示した。

第2編はベンゾフランとアクリルモノマーの交互共重合に関する研究である。第1章はベンゾフランとアクリルモノマー、第2章はベンゾフランと α, β -置換アクリルモノマーの場合について述べている。このとき用いられるルイス酸としてはエチルアルミニウムセスキクロライドが最適で、エトキシアルミニウム化合物はルイス酸としては弱く、またジクロライドは強すぎて良くない。ルイス酸はアクリルモノマーと等モル必要で、少いとアクリルモノマーの多い共重合体を生じる。開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリルが良く、過酸化ベンゾイルは良くない。NMRによると交互共重合体であるがアクリルモノマー

のブロック重合体部分が僅かに含まれていることもある。重合機構としては両モノマーの錯体を中間体とする重合であるが、これにアクリルモノマーが一部共重合してくる場合もある。

β -置換のクロトノニトリルは ^{13}C -NMR では最も分極したモノマーであるが交互共重合性は小さい。シスとトランスのモノマーの EtAlCl_2 に対する錯体形成能は余り変らぬが、共重合性はシスモノマーの方が大きい。交互共重合体はベンゾフランおよびルイス酸を少なくしたときのみ生じる。 α -クロロアクリルニトリルはエトキシアルミニウムのような弱いルイス酸を用いるとベンゾフランとよく交互共重合する。

これらの交互共重合体の構造は ^1H -NMR および ^{13}C -NMR で調べられた。その結果、ベンゾフランの α 位とアクリルニトリルの α 位で結合していること、およびベンゾフラン-メタクリルニトリル共重合体では両モノマーユニットとも立体規則性であることを示している。

第3編は置換ジオレフィンとアクリルモノマーとの交互共重合についてのべている。即ち、1,3-ペンタジエンはクロトノニトリルと交互共重合できるがシスクロトノニトリルの方がトランスクロトノニトリルより共重合しやすい。ブタジエンとクロトノニトリルではこの差はない。 EtAlCl_2 と VOCl_3 の存在下クロトノニトリルを多くすると交互共重合が起る。

1,3-シクロオクタジエンとアクリルモノマーとの交互共重合も可能で前者は1,4重合してシス型の二重結合に変化している。

第4編は光学活性の交互共重合体の研究についてのべている。アミルアルコキシル又はメントオキシル基を含むアルミニウムを触媒としてアクリルニトリルとベンゾフランより光学活性交互共重合体が得られた。 $[\alpha]_D$ は -8° で小さいが、組成が1:1よりはなれると旋光度が小さくなり明らかに交互連鎖に旋光度が由来しており、不斉誘導重合によるものであるとしている。

1,3-シクロオクタジエンとアクリルニトリルも同様の方法で $[\alpha]_D -4.7^\circ$ の光学活性交互共重合体が得られた。

論文審査の結果の要旨

アクリルモノマーとジオレフィンとの交互共重合については既に多くの研究があり、両モノマーがルイス酸の存在下で電荷移動錯体をつくりこれが重合するとされている。しかし、この錯体の構造については余り判っていない。また得られる交互共重合体の立体規則性についてはほとんど判っていない。著者は電荷移動錯体の ^1H -NMR および ^{13}C -NMR を用いて研究し、溶媒効果、温度依存性よりその構造について或る程度の推察を行っている。また得られる交互共重合体もベンゾフランやシクロオクタジエンのような剛直なモノマーでは立体規則性が高いことを認めた。その結果、不斉ルイス酸を用いて光学活性をもつ交互共重合体を得、不斉誘導交互共重合にはじめて成功した。主な結果をあげると次の通りである。

1. アクリルニトリルの ^{13}C -NMR はルイス酸添加により α -炭素では高磁場に、 β -炭素では低磁場にシフトし、ニトリル炭素では変化がない。またシフトはルイス酸の酸強度と平行している。これに反し、アクリルエステルではエステル側の炭素のシフトが大きい。これらはニトリルやエステルにルイス酸が結合するという従来の考えと一致している。

2. $^1\text{H-NMR}$ による研究を温度を変えて詳細に行った。塩化メチレン中よりもトルエン中の方が温度変化が著しく大きく、トルエンがアクリルモノマー・ルイス酸錯体と結合していることを示している。また、トルエンを等モル加えた場合、1:1の錯体が形成している。

3. ベンゾフランとアクリルモノマーの交互共重合を行い、エチルアルミニウムセスキクロライドのような中程度のルイス酸を等モル用い、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として用いて行くと交互共重合体が得られる。 α -クロロアクリルニトリルの場合は弱いルイス酸を用いて交互共重合できる。 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ によるとベンゾフランの α 位とアクリルモノマーの α 位が結合した立体規則性のよい共重合体である。

4. ベンゾフラン以外のモノマーでも1,3-ペンタジエンや1,3-シクロオクタジエンを用いるとクロトニトリルと交互共重合ができる。ジエンは1,4重合し、ペンタジエンはトランス、シクロオクタジエンはシス構造となる。

5. アミルアルコキシルやメントオキシル基をもつ有機アルミニウムクロライドを用いてベンゾフラン又は1,3-シクロオクタジエンとアクリルニトリルより光学活性交互共重合体を得ることに成功した。旋光度は小さいが、この種の交互共重合で不斉誘導重合にはじめて成功したもので交互共重合における立体規則性制御の可能性を示した。

このようにこの論文はルイス酸を用いるアクリルモノマーとオレフィンの交互共重合において両モノマーの電荷移動錯体の構造に対してある程度の知見を与え、また α,β -置換のモノマーの交互共重合に成功、その立体規則性の制御について進んだ研究を行ったもので、学術上並に工業上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。