

|               |                                                                                                                 |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 笛 野 高 之<br><small>ふえ の たか ゆき</small>                                                                            |
| 学 位 の 種 類     | 工 学 博 士                                                                                                         |
| 学 位 記 番 号     | 工 博 第 1 号                                                                                                       |
| 学 位 授 与 の 日 付 | 昭和33年 3 月24日                                                                                                    |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 工学研究科工業化学専攻・博士課程修了者<br>(学位規則第5条第1項該当)                                                                           |
| 学 位 論 文 題 目   | <b>Studies on the Reactivities of Vinyl and Other<br/>Conjugated Compounds</b><br>(ビニル化合物を主とする共役系化合物の反応性に関する研究) |
|               | (主 査)                                                                                                           |
| 論 文 調 査 委 員   | 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 矢 戸 圭 一                                                                             |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ビニル化合物らなびに他の共役系化合物の反応性に関する量子化学的考察および実験、ならびに、数種の新しい重合触媒について述べたもので、3編11章より成っている。

第1編は、ビニル化合物の反応性に対する量子化学的考察についてのべたもので、3章より成っている。共役系有機化合物のラジカル反応性の量子化学的取り扱いについては、局在化エネルギー、自由原子価、フロンティア電子密度、ラジカル、モノマー間の振動エネルギー等を算出する方法があり、ビニルモノマーの反応性について研究された例も少なくない。本論文は、反応中間ラジカルの局在化エネルギーを算出したものであるが、共役系化合物を数種の炭素骨格をもつ基本化合物に分け、その骨格ならびに骨格元素の種類に応じて、局在化エネルギーが、いかに変化してゆくかを調べたもので、有機化学的な電子論との対応を試みたのが特長である。

第1章では、ビニル化合物のラジカル反応性についてのべている。メチルラジカルとの親和性に対するスワークのデータと、ビニル化合物の $\beta$ 炭素の局在化エネルギーとの間に直線関係の存在すること、モノマーラジカルの $\alpha$ 炭素の局在化エネルギーの低いものほど停止反応性が大きいこと、および、それらが、それぞれプライス—アルフレイのビニルモノマーおよび生成ラジカルの反応性の実験的尺度であるQ, Pとに並行していることを見出した。一方、ラジカル、モノマー間の振動共役エネルギーより反応性を求める方法があるが、これは、プライス—アルフレイ理論においてビニルモノマーの反応性に対する置換基の極性的寄与の尺度として知られているeの値と関連が深いことも明らかにした。

第2章では、ビニルモノマーのカチオンおよびアニオン両イオン局在化エネルギーを算出し、これらとカチオンおよびアニオン重合性との平行関係をのべている。なお、この場合、とくにジャフェの振動方法による計算を試み、その結果を、変分法で求めた結果と比較して、振動法におけるヘテロ原子のクーロン積分を変分法におけるその0.6倍にとると両結果がよく一致することをのべている。著者の計算結果は、ビニル化合物の骨格構造および骨格の元素の反応性に対する影響を知る上に簡単であり、有機電子論との

対比が便利である。

第3章は、ビニル化合物のポーラログラフ還元電位の実測値と量子化学的値との比較について述べている。従来、芳香族炭化水素ならびに少数のカルボニル化合物についての研究は見られるが、ビニル化合物の還元電位については、その測定が困難なため、理論的研究はもとより系統的な実験的研究も行なわれていなかった。著者は、適当な一定条件のもとに約20種のビニルモノマーについてこれを測定し、この場合にも、半波還元電位と量子化学的に見出した最低空準位との間に直線関係のあることを明らかにした。この場合にも、準位の計算は第一次摂動法と直接変分法によって得た値とがよく一致することを示した。また、ビニルモノマーの還元電位とアニオン重合性との間に平行性があることを指摘し、さらに、イオン化ポテンシャルと最高被占準位との直接関係を明らかにした。

第2編は、ベンジルアニオン、キノン、スチルベンなどの共役系化合物の反応性に関する理論および実験について、3章にわたって述べている。

第1章は、ベンジルアニオン型化合物の反応性に関するものである。従来、芳香族置換体のイオン反応は、ハメット則によって整理されているが、メトキシ基やジメチルアミノ基の置換した芳香族化合物の求電子の置換反応では、それらの反応性が異常に大きい事実がある。著者は、これを説明するため、芳香族分子の電子密度分布ならびにそのイオンおよびラジカル反応局在化エネルギーを求め、それらに対する置換基の影響を調べた。その結果、求核的およびラジカルの置換では、電子密度と局在化エネルギーとの間には同様な平行関係がありハメット則が適合するが、求電子的置換では、メトキシ基やジメチルアミノ基のごとき電子供給性の大きい置換基の場合には反応性が電子密度、したがって、ハメットの置換基恒数から、予想される値よりも大きくなり得ることを明らかにした。

第2章は、キノン類のラジカル反応性に関するものである。キノンに対するメチルラジカルの反応性については、スワークの実験的研究があるが、この反応が、キノンの酸素およびベンゼン核のいずれに起きるのが有利であるかは未だ明らかではない。著者は、数種のキノンの酸素および核のラジカル反応局在化エネルギーを計算し、キノンのラジカル反応性とその酸素原子局在化エネルギーとの間には直線関係が存在するが、核に関してはこのような平行性がみられないことより、酸素に対する反応の有利性を明らかにした。また、デュワーの方法により、理論的に存在し得る約40種のキノン類のラジカル親和性相対値を予測した。

第3章では、スチルベン誘導体の還元電位の計算の試みであって、この場合にも、既知の実測値とスチルベンの最低空準位との間に良好な直線関係の存在することを明らかにした。また、スチルベンアニオンの電子密度分布を求め、還元反応位置との対応性を明らかにした。

第4章は、芳香族ケトンの還元電位の計算の試みであって、この場合にも、ケトンの最低空準位と還元電位との間に良好な直線関係があることを見出した。この場合、還元電位には化合物の共役骨格構造とケトン基の極性との二つの影響があり、両者に加成性の存在することを見出した。

第3編は、ビニル重合の新しい重合開始触媒に関する実験的研究をまとめたもので、4章より成っている。

第1章では、第4級アンモニウム塩の重合触媒能につき述べている。すなわち、塩化ベンジルや塩化ブ

チルとジメチルアニリンとの混合物がビニル重合を開始すること、この場合、両者の第4級塩をあらかじめつくっておくと重合がさらに速いことを見出した。また、この重合開始は、第4級塩のラジカル分解によって発生したメチルラジカルによるものと推定した。すなわち、この反応がキノン類で抑制されることやメタクリレート、スチレンの共重合性よりラジカル反応であることをのべ、また、塩化ベンジルとジメチルアニリンとの反応でN-メチル-N-ベンジルアニリンおよびN,N-ジベンジルアニリンを得てメチル基の脱離がおこることを確かめている。また、ジメチルアミノ化およびクロロメチル化ポリスチレンよりつくった第4級塩を開始剤として重合を行なっても重合は開始されるが、グラフトポリマーを与えないことより、ジメチルアミノ基やベンジル基のごときラジカルによる重合ではないことを明らかにした。

第2章は、金属と有機ハロゲン化物との混合物による重合についてのべている。塩化ブチルやクロルメチルエーテルの如き9種のハロゲン化物のいずれかと、亜鉛、鉄、チタン、アルミニウム等12種の金属のいずれかを混合したものが、メチルメタクリレート等を重合せしめることを見出したもので、最近、問題となっているアニオン重合の実験的検討を試みたものである。

第3章は、トリアルキルアンチモンによる数種のモノマーの重合性を調べたもので、メタクリレート、酢酸ビニルなどの重合および4塩化チタンとの併用によるスチレンの重合などに成功している。

第4章は、ジアルキルカドミウムによるアクリロニトリル、メタクリレート、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン等の重合をのべたものである。ジアルキルカドミウムは、主として、極性モノマーの重合に有用であること、および4塩化チタンとの併用によりブタジェンやエチレンの重合が可能であることを見出した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ビニル化合物、キノン類、スチルベン類などの共役系化合物のラジカルおよびイオン反応性についての量子化学的考察および数種の新しい重合開始触媒の研究をまとめたものであり、前者では、既知の量子化学的手段を用いたとはいえ、反応性を化合物の骨格および構成元素の影響とに分けて計算し、有機電子説と比較検討して、その内容を明らかにしており、また、後者では、数種の重合触媒を研究し、新しいレドックス重合触媒系およびアニオン重合触媒系を見出したもので、独創的研究によって、従来の学術的水準に新しい知見を加え、文化の進展に寄与するものであって、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

#### 〔主論文公表誌名〕

- Bulletin Institut Chemical Research, Kyoto University, Vol. 34 (1956), No. 4.
- Bulletin Institut Chemical Research, Kyoto University, Vol. 36 (1958), No. 1.
- Journal of Polymer Science, Vol. 15 (1955), No. 2.
- Journal of Polymer Science, Vol. 28 (1958), No. 2.
- Bulletin Chemical Society of Japan, Vol. 32 (1959), No. 6.

- 日本化学雑誌 第78巻(昭. 32)第7号
- “ 第79巻(昭. 33)第1号
- 工業化学雑誌 第61巻(昭. 33)第2号

(未公表分は Bulletin Institut Chemical Research, Kyoto University 近刊号予定)

〔参 考 論 文〕

な し