

氏 名	浅 井 道 彦 あさ い みち ひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 964 号
学位授与の日付	昭 和 52 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 photopolymerization of N-vinylcarbazole induced by group I-b metal salts (I-b 族金属塩による N-ビニルカルバゾールの光重合に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 西 島 安 則 教 授 東 村 敏 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は酸化性金属塩として金(Ⅲ), 銀(Ⅰ), 銅(Ⅱ)塩を用い, N-ビニルカルバゾール (VCZ) の光重合を反応速度および反応機構の立場から検討したものであり, 3 編より成る。第Ⅰ編においてはテトラ塩化-およびエトラ臭化金(Ⅲ)を増感剤とする光および熱重合をニトロベンゼンおよびアセトフェノン, その他の溶媒中で行い, とくに金(Ⅲ)錯体の光分解過程をふくむ重合の開始機構を中心に検討した。5 章より成っている。

第1章では塩化金酸ナトリウムを開始剤とするニトロベンゼン中の熱重合が取扱われた。重合速度に及ぼす添加剤効果などからこの重合系では Au(Ⅲ) が VCZ あるいは他の還元剤で還元されてできた Au(Ⅱ) が開始活性種になるものと考えた。

ついで第2章では塩化金酸ナトリウムを増感剤とするニトロベンゼン中における光重合を反応速度論的に取扱った。すなわち近紫外光や可視光照射下でカチオン生長のおこることが認められ, このことはイソブチルビニルエーテルとの共重合および重合禁止剤の効果から確認された。また ESR スペクトルによる研究からこの系の重合開始機構として Au(Ⅲ) の光還元反応の寄与が推定された。

第3章ではテトラ-n-ブチルアンモニウムテトラハロゲン化金(Ⅲ)を増感剤とする光重合の開始機構が調べられた。ハロゲン化物として塩化物, 臭化物ともにその重合活性はほとんど等しく, 反応に有効な光吸収種は少くとも臭化物では Au(Ⅲ) であることがわかった。この場合 Au(Ⅲ) の電荷移動吸収帯の励起によって光酸化還元反応が誘起され, 臭素原子と Au(Ⅲ) 種と思われる短寿命化学種が生成し, その一方が, カルバゾール環と反応して重合の開始種を生成するものと推定した。

ついで第4章ではテトラ-n-ブチルアンモニウムテトラ臭化金(Ⅲ)のテトラヒドロフラン中における閃光分解の研究を行った。すなわちこの系を電荷移動吸収帯の励起で閃光分解すると 365 nm と 475 nm に吸収極大をもつ2種類の間体 (X_{365} , X_{475}) スペクトルがえられた。間体 X_{365} は $\text{Br}_2 \cdot^-$ アニオン・ラジカルであり, VCZ の存在下では初期収量は減少した。これは $\text{Br}_2 \cdot^-$ が VCZ と反応するとして説明

される。一方 X_{476} は VCZ によって何らの影響も受けなかった。

また第5章では塩化金酸ナトリウムを増感剤とするアクリルアミドの水溶液光重合が取扱われた。この場合の有効光吸収は $Au(III)$ の電荷移動帯であり、開始種は $Au(III)$ の光分解による $Au(O)$ への還元過程でモノマーが関与して生成するものと推定した。

つぎに第Ⅱ編は過塩素酸銀(I)を触媒とするカチオン重合を芳香族溶媒中で検討したもので、2章より成っている。

第6章ではベンゼン中における光および熱重合を調べた。まず重合禁示剤の添加効果から成長はカチオン機構で進んでいることを知った。また連鎖停止反応の速度定数を重合度から推算したが、熱重合と光重合で一致し、いずれも生長末端は ClO_4^- を対イオンとするカルボニウムイオンであると考えた。

第7章では光重合の開始機構について種々の芳香族溶媒中で検討した。この場合励起 VCZ から溶媒分子への電子移動がおこるためにイオン・ラジカルが生成し、これが過塩素酸銀(I)と相互作用して重合開始種を生成するものと推定した。

最後に第Ⅲ編は過塩素酸銅(II)を触媒とする光環状二量化反応をテトラヒドロフラン中で検討した結果をまとめたものである。

第8章では過塩素酸銅(II)を触媒とする VCZ の光二量化反応を 365 nm 光照射下に検討した。溶存空気存在下で、テトラヒドロフラン、エチルメチルケトン、酢酸エチル、アセトフェノン、ベンズニトリル、ジメチルスルホキシドを溶媒とした場合の環状二量体生成反応に対する有効光吸収種は VCZ 自身であることを知った。二量体生成の量子収量は1より大きく、VCZ のカチオン・ラジカルを担体とする連鎖機構で説明された。

論文審査の結果の要旨

本論文は酸化性金属塩として I-b 族の金(III)、銀(I)、および銅(II)塩の存在下における N-ビニルカルバゾール (VCZ) の光重合を、反応速度及び機構の立場から研究したもので、主として反応の初期過程に注目している。ここで得られた主な成果は次のようにまとめられる。

(1) テトラ塩化金錯体を開始剤とする VCZ の熱重合をニトロベンゼン中でおこない、3 価の金が VCZ や種々の還元剤で低酸化状態に還元される過程で、活性な開始種が生成するものと推定した。さらに近紫外光で照射することにより重合反応が著しく加速されることが認められ、その成長機構はカチオン重合のそれであることが確認された。

(2) テトラ臭化金、錯体を用いアセトフェノンやテトラヒドロフラン中の光重合を行った結果、初期に臭化金アニオンが光分解して生成する不安定中間体が VCZ と反応して開始種が生成することを閃光分解法の研究から確認した。

(3) アクリルアミドの水溶液光ラジカル重合を金錯体を増感剤として検討し、この場合の開始活性種も金(III)の光還元過程で生成するを知った。

(4) 銀(I)塩を触媒とする VCZ の光増感カチオン重合を芳香族溶媒中で検討し、重合速度が溶媒の電子受容性の低下の順に低下することを認めた。初期過程は励起モノマーから溶媒分子への電子移動がおこ

りその結果生成する中間体と銀(I)とが相互作用して重合開始種が生成するものと推定した。

(5) 過塩素酸銅(II)による反応では、低モノマー濃度で主として環状二量化反応のみがおこり、高モノマー濃度領域ではじめてカチオン重合がおこることを知った。この反応の開始過程では励起 VCZ から銅(II)への電子移動がおこり、生成する VCZ のカチオン・ラジカルと銅(I)の相互作用が有効に働くものと考えられた。

これを要するに本論文は配位化合物の光化学と光による重合反応とを含む広領域の研究に関連しており、金(III)、銀(I)および銅(II)/VCZ 系で見出された幾多の知見は、新しい有機合成の光化学としても展開できるものであって、学術上はもとより工業上にも重要な成果である。

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。