

氏 名	竹 田 凱 光
	たけ だ よし みつ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 87 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 6 月 22 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 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on the mechanism of stereospecific polymerization
	(立体規則性重合機構に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教授 古川 淳二 教授 小田 良平 教授 吉田 善一

論 文 内 容 の 要 旨

有機遷移金属化合物は α -オレフィン、ジオレフィンの立体規則性重合触媒となるがその他の有機金属化合物も極性モノマーの重合触媒として開拓されつつある。本論文では主としてビニルエーテルの触媒として一般有機金属化合物およびそれと他の金属塩との組合せを研究したものである。論文は5章に分れている。

第1章は四エチル鉛を一成分とする極性モノマーの重合を総括的に研究したものである。四エチル鉛は単独では重合触媒ではないが、これを種々の金属塩と組合せるとアクリルエステルの重合をひき起こすことを見出された。すなわち銅、銀、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスの塩化物、硝酸塩など多数の塩類を組合せたところ、電気陰性度が1.4より2.2、かつイオン化ポテンシアルが1.6以上の金属の塩類の場合にメチルメタクリレートの重合が可能となった。また、イオン化ポテンシアルの代りに、塩類の融点と電気陰性度の関係を調べ、助触媒として活性のある塩類が高融点側に多いことを見出した。いずれの場合も重合はラジカル機構で進行するが、これは四エチル鉛—金属塩系が光、熱、ラジカル発生剤により分解してラジカル源となるためと推定している。かくして得られたポリメチルメタクリレートは低温重合の場合、結晶性であるがシンジオタクチックポリマーであることを赤外吸収スペクトルより確めている。

第2章ではフッ化ホウ素と錯体状態にあるメチルメタクリレートの固体放射線重合の研究につきのべている。この場合固体状態のまま重合が行なわれることを見出されたがX線回折の結果は無定形ポリマーであった。この重合の動力学的研究が行なわれ放射線により発生したラジカルが最初凍結され、それが徐々に活性ラジカルとして働く特異な重合であることを見出した。

第3章はトリエチルアルミニウム—塩化スズ系触媒によるビニルイソブチルエーテルの立体特異性重合についてのべている。有機金属化合物—ルイス酸触媒はビニルエーテルのアイソタクチック重合に良いが特にトリエチルアルミニウム—四塩化スズの可溶性錯体が優れた触媒系であることが見出され、これを詳

細に研究している。この場合1:1の錯体によって重合活性および立体規則性が最大となる。二成分の反応熱よりこの錯体は反応生成物の塩化アルミニウムとトリエチル塩化スズとの錯体であること、さらに氷点降下の測定から3量体会合をしていることを明らかにした。しかしその電導度測定より電離しており、会合と電離の両現象を伴い、いわゆる多重イオンを形成していると結論した。これは触媒溶液を電気分解して確かめた。結局触媒活性体は四塩化アルミニウムイオンにトリエチル塩化スズおよび三塩化アルミニウムが会合した錯イオンであるとのべている。このことは立体規則性触媒には対イオン中心と配位イオン中心の2つより成立しているものがよいという多配位中心触媒説の一つの場合を証明したものである。

第4章は有機スズ化合物を触媒とするベンゾフランの不斉誘導重合の研究であるが、これはスズ原子が配位中心の一つであることを証明するために行なわれたものである。すなわち前記のトリエチルアルミニウム—四塩化スズ系の触媒にメントルエーテルを加えても不斉誘導重合が起らないが、メントキシトリエチルスズを加えた系ではよく不斉誘導重合が可能で、このことはアルミニウム原子の他にスズ原子が配位中心をなしていることを示している。

第5章は多中心配位化合物の形成能力を評価する目的で中心原子の静電的残余電荷を計算することを試みている。多置換の金属原子や種々の結合様式の化合物における誘導効果を連立的に計算する式を提案し、これを用いて、分岐炭化水素系、クロロ炭化水素系における電荷分布や水和金属イオンの中心金属の電荷の計算とそのイオンの pK_a との平行性などを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究は極性モノマーの立体規則性ポリマーを与える触媒を探索し、その重合機構を明らかにするために行なわれた研究である。極性ビニルモノマーの重合に対する有機金属化合物の触媒作用を明らかにするために四エチル鉛の触媒能を調べたところ、このもの単独ではアクリルエステルの重合活性は小さいが、これを種々の金属塩と組合せた場合重合活性を示すことを見出した。このとき数十種の金属塩につき調べたところ、電気陰性度およびイオン化ポテンシアルの高いものがよいことを見出した。これらの金属塩は一般に高い融点を示す。この反応はラジカル的に進むことを明らかにした。ビニルエーテルの立体規則性重合にトリエチルアルミニウム—四塩化スズ系均一触媒がすぐれていることを見出し、その錯体の構造を明らかにした。触媒形成時の反応熱、生成物の分子量、電導度よりその生成物が塩化アルミニウムとトリエチルスズ塩化物であり、これが有機溶剤中で解離しているが、その四塩化アルミニウムイオンがトリエチルスズ塩化物、塩化アルミニウムと結合したいわゆる多重イオンとなっていることを明らかにした。これは対イオンが多数の金属中心原子をもち、配位イオン触媒が2配位中心より成るという場合を立証したものである。さらにこの触媒系にメントキシスズトリエチルの如き不斉成分をもつ第三成分を添加するとベンゾフランの不斉誘導重合が可能になることも見出し、この触媒系がアルミニウム原子の他にスズ原子が配位中心の一つをなしていることを確立した。

最後に多重イオン形成能の評価に利用するために金属中心の残余電荷を計算することを試みている。種々の結合様式につき各原子の電気陰性度の違いによる誘導効果を連立的に計算する式を提案し、これを用いて分岐炭化水素、クロロ炭化水素における電荷分布、水和金属イオンの中心金属の荷電の計算にも応用

している。これらの研究はやや特殊の触媒系ではあるが配位中心を多数有する均一系，不均一系のすぐれた立体規則性重合能を研究したものでこの種の研究として注目に値する。よって本論文は工業上，学術上貢献するところがすくなくない。この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。