【199】

氏　　名	上　田　敏　夫（うえだ　としお）
学位の種類	工　学　博　士
学位記番号	論工博第696号
学位授与の日付	昭和49年5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	**カチオン性高分子電解質の触媒作用に関する研究**
論文調査委員	（主査）教授 伊勢典夫　教授 吉田善一　教授 岡村誠三

論文内容の要旨

本論文は塩化アリルアンモニウムと二酸化イオウとの交互共重合により得られるカチオン性高分子電解質の触媒作用に関する研究を中心にまとめたもので七章からなっている。

第1章においては，本研究の目的および位置ずけが行なわれている。すなわち反応基質に対し静電的相互作用および疎水性相互作用を及ぼし得る高分子カチオンを合成し，これら二種の相互作用の適当な組み合わせにより数種の有機反応に対する影響を検討することが目的とされている。

第2章では，本研究に用いられたカチオン性高分子電解質の合成法が述べられている。塩化アリルアンモニウムとして，塩化ジメチルジアリルアンモニウム，塩化ジエチルジアリルアンモニウム，塩化メチルベンジルジアリルアンモニウム，塩化メチル-p- ニトロベンジルジアリルアンモニウム，あるいは塩化メチルドデシルベンジルジアリルアンモニウムを用い，これらのアンモニウム塩と二酸化イオンの二元，もしくは三元共重合体が過酸化物触媒法もしくは光重合法により合成された。この方法により疎水性の程度が系統的に異る高分子カチオンの調製が可能である。得られた高分子カチオンの赤外吸収よりその構造が推定され，また種々の溶媒に対する溶解性が検討された。

第3章では，二，三のアニオン間反応に対する上述の高分子カチオンの触媒作用が研究されている。すなわち，クロル酢酸とチオ硫酸との間の置換反応のごときアニオン間反応は高分子カチオンの添加により顕著に加速され，その程度は低分子塩によるそれに比較して遙かに大きいことが確認されている。さらに反応イオンが疎水性の基を有する場合，疎水性に富む高分子カチオンが特に大きい加速効果を示している。

第4章では，一分子反応に対する高分子カチオンの影響が検討されている。2.4-および2.6-ジニトロフェニルリン酸ジアニオンの加水分解反応は一分子的に進行するが，その反応速度は高分子カチオン添加により増大することが認められた。イオン間二分子反応の場合と同様，活性化エンタルピーの減少によって加速現象が結果されることが見出されている。

第5章では，2.4-ジニトロクロルベンゼンの OH^- による置換反応に代表されるイオン—分子間型反応

に対する高分子カチオンの添加効果が研究されている。この種の反応系においても高分子カチオンは加速効果を示すが，親水性の高分子カチオンではその効果は極めて小さい。また反応系にエタノールを添加することにより，触媒作用が小さくなることが認められた。

第6章では，水に分散したアニオン性クレーの凝集現象における高分子カチオンの影響が検討されている。カオリンサスペンジョンの凝集速度が種々の重合度の高分子カチオンの添加により大きく影響されることが認められ，凝集価と重合度の間に -0.73 乗則が成立することが確認された。また凝集価と pH との間の関係から，アルカリ域において第2級および第3級アミン型の高分子カチオンは有効ではなく，第4級型のものが優れた性質を持つことを見出した。さらにベントナイトへのカチオン性高分子電解質の吸着現象を定量的に取り扱い，ベントナイトのイオン交換容量がポリカチオンの添加により顕著に影響を受けることを明らかにし，その吸着機構をX線回折法により明確にした。

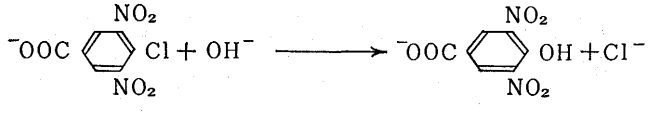
第7章は要約である。

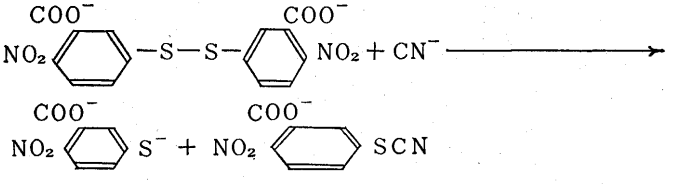
論文審査の結果の要旨

高分子電解質が種々の化学反応に対して及ぼす加速もしくは減速効果については，最近多くの研究が報告されている。しかし従来用いられてきた高分子電解質はアニオン性のものが圧倒的に多く，高分子カチオンについての組織的研究は比較的数少いのが現状である。本論文の著者は塩化アリルアンモニウムと二酸化イオウとの共重合反応を利用して，種々の疎水性のカチオン性高分子電解質を合成し，イオン間反応，イオン—分子間反応，分子—分子間反応に対するこれら高分子カチオンの添加効果についての実験的研究を行い，以下に述べる興味ある知見を得たものである。

（I） アニオン間反応として次に示す四種の反応が検討された。

(1) $CH_2ClCOO^- + S_2O_3^{2-} \longrightarrow CH_2(S_2O_3)COO^{2-} + Cl^-$

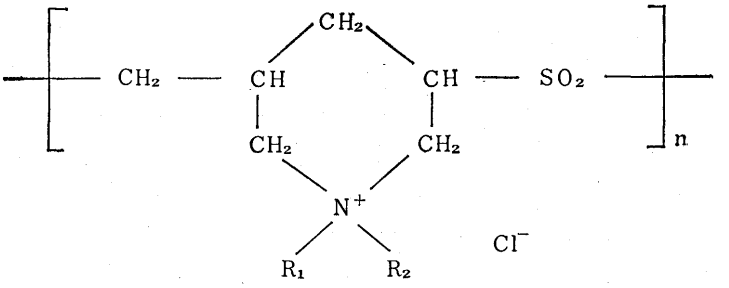
(2) 

(3) 

(4) $^-OOCCH{=}CClCOO^- + OH^- \longrightarrow {}^-OOCC{\equiv}CCOO^-$

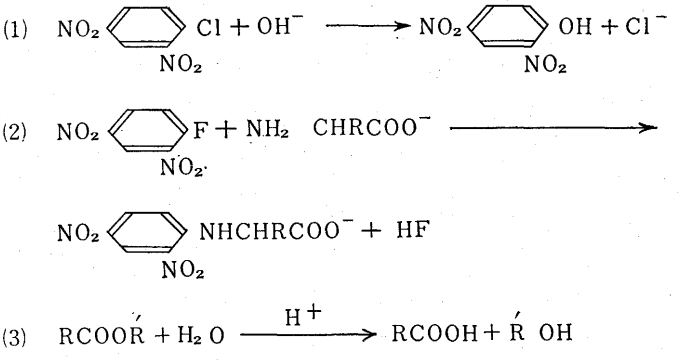
$+ Cl^- + H_2O$

本論文の著者は塩化アリルアンモニウムと二酸化イオウの共重合により，次に示す構造を有すると信じられる高分子カチオンを合成し，上記アニオン間反応に対する添加効果を調査した。この結果，最大10^2程度の大きな加速効果を見出し，この加速因子と高分子イオンの疎水性との関連，添加低分子塩との関係を調べ，さらに加速効果が活性化エネルギーの低下に由来することを見出した。疎水性相互作用に関連し



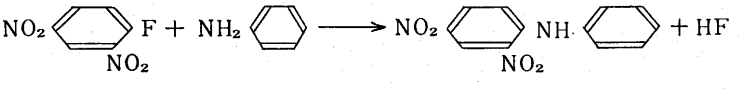
て，反応種が疎水性基を含まぬ場合（たとえば反応(1)），高分子イオンの疎水性の差異は加速効果に全く影響を持たないが，疎水性のベンゼン核を有する反応種が関与する場合（たとえば反応(2)，(3)）疎水性の強い高分子カチオンにより，より強く加速を受けることが明瞭にされている。また一分子的加水分解反応が高分子カチオンにより加速されることが指摘され，それが活性化エンタルピーの減少にもとずくことが見出された。従来の解釈によれば，高分子電解質による加速現象が基質の濃縮に由来するとされているが，一分子反応が二分子反応同様に加速された事実は，この解釈が必ずしも当を得ていないことを示すものと解釈できよう。

（Ⅱ） イオン一分子間反応として次の反応が検討された。



反応(1)，(2)は上記カチオン性高分子電解質により加速され，反応(3)はポリスチレンスルホン酸により触媒作用を受ける。一般的傾向として，親水性ポリオンによる加速は小さく，疎水性の強い加速因子が大きいことが見出された。さらにこれらイオン一分子間反応にあっても，活性化エンタルピーの低下により加速現象が引き起されることが見出された。反応(2)にあっては種々のアミノ酸が用いられたが，アミノ酸の負電荷数が高い程，また疎水性が強い程，高分子カチオンの加速効果が大であった。

（Ⅲ） 分子一分子間反応として次の置換反応が検討された。



疎水性の強い高分子カチオンが大きな加速効果を示したが，その加速因子はイオン間反応において見出された数値より遙かに小であった。これは分子一分子間反応においては静電的相互作用が関与していない結

果である。

本論文では，化学反応に対する高分子カチオンの添加効果に関する研究と同時に，アニオン性サスペンジョンの凝集現象に対する高分子カチオンの効果も検討されている。一見相異するこれら二つの現象ではあるが，溶液中での荷電体の安定性が基本となっている点では共通している。事実著者はアニオン性サスペンジョンに対し上記高分子カチオンを添加することにより凝集が起ることを示し，凝集価が高分子カチオンの重合度の 0.73 乗に反比例することを確認した。これは拡張された Schulz-Hardy 則として理解される。さらに酸性もしくは中性領域においては高分子カチオンの種類によらず，凝集価は一定であったが，アルカリ域にあっては第 4 級アンモニウム塩型の高分子カチオンが特に有効であった。また凝集現象に関連して，ベントナイトへのカチオン性高分子電解質の吸着機構が定量的に調査され，X 線回折法によって層状構造をなすベントナイトの層間に高分子カチオンが一分子層あるいは二分子層をなして吸着することを明確にした。

以上要するに本論文はイオン間反応，イオン—分子間反応，分子—分子間反応に対する高分子カチオンの添加効果を主として検討し，加速現象に対する静電的相互作用，疎水性相互作用の働きを明確にするなど，多くの貴重な基礎的結果を得たもので工業上，学術上貢献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。