

氏 名	小 久 見 善 八 お ぐ み ぜん ばち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 401 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 1 月 23 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	有機化合物の電解合成に関する基礎研究

論文調査委員 (主 査) 教授 吉 沢 四 郎 教授 渡 辺 信 淳 教授 野 崎 一

論 文 内 容 の 要 旨

近年有機化合物、とくにその二重体、オリゴマー、高重合物を電解的に合成することを目的とした研究は多く、その特徴が次第に認識されては来たものの、一方実用化を阻む幾多の欠点が残されている。著者はこれらの問題に対し電気化学的な見地から基礎的に研究しその結果を解析し解決の道を見出そうとして研究し得た結果をこの論文にまとめたものである。緒論、4章および総括からなっている。

第1章は、トリフルオロ酢酸およびそのカリウム塩を用いたコルベ電解反応の系におけるアクリルアミドの電解重合の開始機構を研究した結果をまとめたものである。すなわち、

- (1) コルベ反応中間体ラジカル $R\cdot$ ($CF_3COO\cdot$ あるいは $CF_3\cdot$) により重合が開始される。
 - (2) コルベ二量体はほとんど生成しない。
 - (3) 速やかにアクリルアミドモノマー M と反応し中間体ラジカル $RM\cdot$ となりこれがさらに M と反応して $RMM\cdot$ となり $RMM\cdot + mM \rightarrow RM_{m+2}\cdot \cdots \cdots \rightarrow$ となり重合反応が進行し、 $RMM\cdot$ 生成が律速段階と考えられる。
 - (4) 重合の電流効率の低下は中間体ラジカルの二量化反応によるものである。
 - (5) 重合物生成速度は電流密度に依存せず一定となる。これは重合反応が電極表面あるいはその極近傍でおこるためであり、またこのために重合物の分子量が低くなると考えられる。
- ことなどを明らかにしている。

第2章では、定電流パルス電解法を適用して、コルベ反応系における電解重合の際の中間体ラジカルの挙動について検討した結果を述べている。すなわち

- (1) 中間体は電気化学的に不活性な化学種であり、半減期10～15m sec の寿命を有する。
- (2) 電流オフ時にもオリゴマーの生成が認められ、その生成速度は重合の律速段階が $RMM\cdot$ の生成過程にあると考えて説明することができる。
- (3) 定電流パルス電解を行うことにより、オリゴマー生成の電流効率の向上を計ることができる。

ことなどを示している。

第3章においては、第1, 2章の結果を参照し、コルベ反応系における電解重合によってアクリルアミドの高重合物を得る方法を検討している。得られた結果はつぎのようである。

- (1) 第二鉄イオンを添加すると極限粘度 $=4 \sim 10$ のポリアクリルアミドが得られる。
- (2) ポリマー生成速度は第二鉄イオンの添加量により異なり最適添加量が存在する。これは第二鉄イオンが高重合物の生成に有効である一方、生長の停止をも促進させる作用があるためである。
- (3) 第二鉄イオンの作用は第一鉄イオンおよび塩素イオンの存在により抑制される。
- (4) 第二鉄イオンは、電解重合によって電極界面近傍において進行するオリゴマー生成反応の生長末端ラジカルが他のラジカルと反応するのを抑制し、その生長末端を溶液本体へ移行させる。そして溶液本体中で重合反応が進行し、高重合物が生成するものと考えられる。

第4章では、電解槽容量の増大を計るため、懸濁液循環型電解槽を有機電解に適用することの可能性を、コルベ反応およびアクリロニトリルの電解還元二量化反応を例により検討している。その結果つぎのことを明らかにしている。

- (1) 電解槽容量の増大は可能である。
- (2) 懸濁粒子と集電子との間の接触抵抗が大きい場合、電位を厳格に規制する必要がある電極反応では、電流効率の低下を招く。
- (3) 先行あるいは後続化学反応が重要な役割を演じる電極反応では、反応の選択性および反応速度の増大を計ることができる。
- (4) 電極表面に導電性の悪い被膜が生成する反応に対してこの電解槽を適用すると性能の低下がおこる。
- (5) 粒子の選択は極めて重要で、懸濁液の流動のためのエネルギー消費を少なくするため、プラスチックの上に金属をつけた粒子などの利用が望ましい。
- (6) コルベ反応に適用する場合には、粒子の表面が酸化され、性能の劣化が起こり余り有効ではない。アクリロニトリルの電解還元二量化では電解槽容量を増大できる効果がある。

最後に本研究全体をまとめて総括としている。

論文審査の結果の要旨

近年有機化合物を電解合成することを目的とした研究が多く、その特徴が次第に認識されて来たものの一方実用化を阻む幾多の欠点も含んでいる。著者は、有機化合物の二量体、オリゴマー、高重合物等を合成する反応を採り上げ、電気化学的な見地から基礎的に研究し、その結果を検討し問題点を解決する道を見出そうとしてこの研究を行ったものである。

まずコルベ電解反応の系におけるアクリルアミドの電解重合の開始機構を研究するため、トリフルオロ酢酸およびそのワリウム塩の水溶液を電解液として実験している。その結果、コルベ反応中間体ラジカル $R \cdot (CF_3COO \cdot$ あるいは $CF_3 \cdot)$ が速やかにアクリルアミドモノマー M と反応し中間体ラジカル $RM \cdot$ となり、さらに M と反応して $RMM \cdot$ となり $RMM \cdot + mM \rightarrow RM_{m+2} \cdot \cdots \cdots \rightarrow$ となり重合反応が進行し、

RMM・生成が建速段階となる機構を明らかにしている。そしてこの機構から考えて、中間体ラジカルの二量化反応が起これば電流効率の低下を招き、また電極表面あるいはその極近傍で電解重合が行われるため重合物の分子量が低くなると推定している。

この考察を基礎として定電流パルス電解により上記中間体ラジカルの挙動を追求し、その寿命を求め、電流オフ時のオリゴマー生成速度を実験的に得ている。そしてこれらの数値を、重合の律速段階がRMM・の生成過程にあると考えて説明している。さらに定電流パルス法により、オリゴマー生成の電流効率が増大することを認め、上記の機構からみて当然の帰結であると考えている。

つぎにアクリルアミドの電解により高重合物を得る方法を検討し、コルベ反応系に対し第二鉄イオンの添加が有効であることを認め、その最適添加量および有害イオンとその量を明らかにしている。そして第二鉄イオンの作用は、電極表面近傍で進行するオリゴマー生成反応の生長末端ラジカルが他のラジカルと反応するのを抑制し、その生長末端を溶液本体へ移行させるものであり、溶液本体中で重合反応が進行する結果重合物が生成すると説明している。

最後に、電解槽容量の増大を計るため、懸濁液循環型電解槽を、コルベ反応およびアクリロニトリルの電解還元二量化反応に適用して検討している。その結果、電解槽容量の増大は可能であり、とくに後者の反応に有効であることを確かめている。そして用いる懸濁粒子の物性およびその変化についての必要条件を明らかにするとともに、先行あるいは後続化学反応が重要な役割を演ずる電極反応では、この方法により反応の選択性および反応速度の増大を計り得ることを主張している。

以上要するにこの論文は有機化合物の電解合成に関し、電気化学的な立場から基礎的に研究し、電解重合の機構を明らかにし、それを基礎として高重合物を得ることに成功し、さらに懸濁液循環型の電解槽の適用により有機電解の容量増加の可能性を確かめたものである。学術に貢献するとともに、実際に資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。