

Title	ビニロキシ金属化合物に関する研究
Author(s)	古江, 正興
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2079
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	古 江 正 興 ふる え まさ おき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1571 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 1 月 13 日
学位授与の要件	理 学 研 究 科 高 分 子 学 専 攻 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
学位論文題目	ビニロキシ金属化合物に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 村 橋 俊 介 (副査) 教 授 谷 久 也 教 授 萩 原 信 衛

論 文 内 容 の 要 旨

〔研究の目的〕

ビニロキシ金属化合物 ($\text{CH}_2=\text{CHO-Metal}$) を合成し、その反応性、特にビニル単量体としての重合性を研究する。ビニロキシ金属化合物の重合性に対する金属の種類、金属に結合するビニロキシ基の影響を明らかにし、あわせて重合体の性質について知見をうることが本研究の目的である。

〔研究の内容〕

この研究の発端がアセトアルデヒドからビニロキシ金属を経てポリビニルアルコールを合成することである。そこで第1報でアセトアルデヒドとポリビニルアルコール (PVA) の燃焼熱の比較から熱化学的にアセトアルデヒドから PVA の合成が可能なることを確かめた。この重合熱は 14.9 Kcal/monomer unit で通常のビニル重合熱 15~25 Kcal/monomer unit に匹敵する。

第2報では Haslam が特許で報告したアセトアルデヒドからビニロキシチタンの合成について改めて検討した。チタン生成物の主としてスペクトルの検討からビニロキシ基の特徴は認められず、ビニロキシチタンの生成は否定された。更にビニロキシスズ化合物の合成をスズアルコキシドと酢酸ビニルとのエステル交換反応で試みた。この場合第一段としてエステル交換反応は起る。しかし生成したスズ化合物は不安定で反応はさらに進みスズアセテートの生成することを見出した。

第3報では $(\text{CH}_3)_4-n\text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($\text{M}=\text{C, Si; } n=1\sim 4$) について分子内のビニロキシ基の数の増加につれてラジカル単独重合性が著しく増大することを見出した。これに対する可能な原因の1つとしてビニロキシ基の増加による電子的な影響がビニル基に及ぼしていることが考えられる。この点を明らかにする目的で C, Si, Ge とビニロキシ基との結合を IR および NMR スペクトルにより検討した。

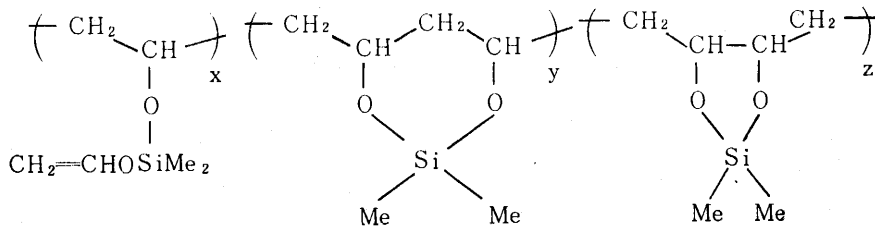
1. ビニロキシ基の数が増加すると酸素による電子吸引性の増加のために二重結合の電子密度が減

少する。

2. ケイ素のビニロキシ化合物と炭素同族体との比較から、ケイ素に結合する酸素が増加すると各ケイ素、酸素結合に対する ($d\pi-p\pi$) 性の寄与は減少する。(飽和現象)
3. 炭素、ケイ素、ゲルマニウムビニロキシ化合物でケイ素-酸素結合には ($d\pi-p\pi$) 性はあるが、ケイ素と同じように d 軌道を有するゲルマニウムと酸素の結合には ($d\pi-p\pi$) 性が認められなかった。

第4報では $(\text{CH}_3)_4-n\text{M}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$ ($\text{M}=\text{C}, \text{Si}; n=1\sim 4$) について初期重合速度の比較を行い、 n が増加すると重合速度が著しく増加することを認めた。この原因を明らかにするためスペクトルによって明らかになった極性の寄与を反応によって検討し、更にメチルラジカルに対する二重結合の反応性、即ち Szwarc のメチル親和力を求めた。その結果、酸素の増加による電子吸引性の増加はラジカル単独重合性にはあまり影響をおよぼしていないことが明らかになった。メチル親和力の値が各モノマーについてはほとんど変わらない、すなわち各二重結合のラジカルに対する反応性がほとんど変わらないことがわかった。従ってこの重合性の増加は分子内のビニロキシ基の数が増加すると分子内反応による環形成が容易になることおよび生成した環ラジカルの反応性が高いことによると結論した。

第5報ではビニロキシ金属化合物の重合反応の内容を明らかにするために $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ のラジカル重合を行い、生成ポリマーの構造、重合条件の変化による詳細を検討した。このポリマーは次式に示すように未反応ビニロキシ基、六員環、五員環からなり、架橋反応により不溶性であることがわかった。



このポリマーの加溶媒分解で約 30 mol % 1, 2-グリコールを含む PVA が合成できた。

第6報では前報に関連して炭素同族体 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$ のラジカル重合を行い、ケイ素モノマーとの比較の意味でポリマーの化学構造を分析し、重合条件の変化による詳細を検討した。その結果このポリマーはすべて環化しており、未反応のビニロキシ基を含まないポリマーであって五員環、六員環からなる。重合温度、モノマー濃度の変化に対してポリマーの構造はあまり影響をうけないことが明らかになった。五員環から生成する 1, 2-グリコールの量は 60 mol % で従来得られなかった PVA が合成できた。ケイ素と炭素ポリマーの環化率の違いはモノマーのコンホーメーションが炭素モノマーの方に環化するのに有利な状態にあると結論した。

論文の審査結果の要旨

一般式 $[\text{CH}_2=\text{CH-O}]_m\text{M}$ (Mは金属) で表わされるビニロキシ金属化合物は、その合成例も少なく、その化学的挙動もほとんど研究されていない。

古江君の研究は、この種の化合物を多種合成するとともにビニル基の性質、とくに重合反応性について検討したものである。中心金属がケイ素の場合について、炭素同族体との詳細な比較を行なった。ラジカル重合性については、ケイ素化合物は相当する炭素化合物に比べて僅かに大きく、また同一分子内にあるビニル基が1, 2, 3, 4個と増すにつれて、重合活性は著しく増大することを認められた。同君はこのような重合活性の変化の原因について追及した結果ビニル基の累積による電子的影響によるものでなく、分子間一分子内でおこるいわゆる環化重合に原因のあることを明らかにした。すなわち五員環と六員環の安定性の差異、中心金属の大きさの差異にもとづくものであることを明らかにした。

同君はまた合成した C, Si, Ge のビニロキシ化合物について赤外吸収、核磁気共鳴吸収スペクトル研究から Si-O 間には $d\pi-p\pi$ 結合による二重結合性があること、Ge ではこれが認められない事を見出した。このような電子的效果はビニル基のラジカル重合性に反応性を左右するほど大きな影響となって現れないことが判った。

同君はさらにIV族金属について Ti, Sn のビニロキシ金属化合物の合成について詳細に検討した。このものの存在の可能性は疑わしく、合成に成功していない。

以上の如く、古江君の研究はビニロキシ金属の新合成、その性質特に重合性について新知見を与えたもので高分子合成、有機金属の化学に寄与するところ大きく、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。