Osaka University Knowledge Archive

Title	内部オレフィンの重合
Author(s)	安福, 克敏
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28864
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【14】

氏名・(本籍)	安福克敏（やすふくかつとし）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 869 号
学位授与の日付	昭和41年3月28日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**内部オレフィンの重合**
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊介 (副査) 教授 谷 久也　教授 金子 武夫

論文内容の要旨

1,2-ジ置換エチレンは一般にほとんど単独重合を行なわないが，しかし通常のビニルモノマーとの共重合では，かなり重合に入ることが知られている。この1,2-ジ置換エチレンの低い重合反応性は一般につぎのような立体障害によると考えられてきた。すなわち，1,2-ジ置換エチレンラジカルと1,2-ジ置換エチレンモノマーの反応（単独重合）においては，ラジカル末端の隣りの炭素の置換基とモノマーの置換基の間で大きな立体障害が働いて反応が進行しない。しかしポリマーラジカルに相当する置換基がなければ（ビニルモノマーとの共重合)、立体障害はなく，1,2-ジ置換エチレンも良く重合すると考えられてきた。1,2-ジ置換エチレンの反応性にはこの様な立体効果だけでなく，ビニルモノマーにおけると同様極性効果や共鳴効果も働くものと考えられる。本論文はこれら個々の因子をできるだけ分離したモノマーの系列でその反応性を系統的に研究し，これらの因子特に立体効果の寄与について定量的な検討を目的としたものである。

まず第2章では，種々の置換基を β- 位に有するスチレン誘導体と無水マレイン酸（MAn）との共重合を行ない，β-置換基の極性効果，共鳴効果，立体効果の重合に及ぼす影響を定性的に検討した。β-置換スチレンの MAn に対する共重合性は β-置換基の立体障害によりスチレンよりはるかに小さいが，置換基の極性効果もある程度あることを認めた。またスチレンの β- 置換基を同一のメチル基に固定し，核の p- 位の置換基 R を変えると，p- 置換基の極性が主に反応性に寄与し，R の σ^+ 値とスチレン類の相対反応性（$\log 1/r_1$）は良い対応を示した。即ち二重結合の近傍の立体的環境が同一であるため，p-置換基の極性効果のみが表われた結果である。

以後の研究は内部オレフィンの反応性において内部オレフィンであるための最も重要な因子である立体因子に注目してモノマー群を選び MAn ラジカルおよびより一般的なコモノマーとして アクリロニトリル（AN）に対する反応性をしらべた。

第3章では置換基の極性寄与が同等とみなしうる環状オレフィンの MAn に対する反応性を検討した。 MAn との共重合では環の員数により環状オレフィンの反応性が変化し，その順序は $C_4 \gg C_5 \gg C_6 \lesssim C_7 \lesssim C_8$ で，その傾向を環状オレフィンの他のラジカル付加反応のそれと比較することにより，環状オレフィンの反応性を支配するものはモノマー分子内の歪エネルギーと，MAn ラジカルに対する環状オレフィンの大きさに基づく二種類の立体効果があるものと考えた。同時にブテン-2についても共重合を行なった結果明らかにシスモノマーの方がトランスモノマーより反応性が大きく，この場合にもシスモノマーにある歪エネルギーに基づくと考えられ，非共役型モノマーではシスの方がトランスより反応性の高い場合のある事を見出した。

第4章ではトリメチルエチレン，テトラメチルエチレンと MAn の共重合をしらべた。内部オレフィンも多置換基をもつものになると塩素化エチレンについての知見しかなく，多置換基の影響に関しては1,2-ジ置換体より立体的に重合に不利になるという観点からの推測を出ない。

第5章では環状オレフィン，トリー，およびテトラメチルエチレンの AN との反応性をしらべた。AN との共重合での環状オレフィンの反応性は $C_5 > C_6 < C_7 < C_8$ でその傾向は Szwarc らのメチル親和力によく似ている。この場合には Garbisch らの環状オレフィンの反応性についての計算より明らかに環状オレフィンの内部の立体効果（分子歪）に反応性が依存していると考えられる。MAn ラジカルと AN ラジカルに対する場合の環状オレフィンの反応性のいくらかの差異は，MAn ラジカルが内部オレフィンに属し，環状オレフィンとの反応の際立体障害が表われるものと解釈した。また極性の点では電子放出性置換基メチル4つを有するテトラメチルエチレンの反応性が大きいとの予想に反し，テトラメチルエチレンは MAn と共重合せず，AN とは，ブテン-2より高い，トリメチルエチレンと同程度の反応性を有することが明らかとなった。以上を通じての知見の一つとして，MAn は従来立体障害が大きいと考えられている1,2ジ-置換エチレン同志でも1：1共重合（交互）をするが，やはり AN より立体障害を顕著にうけていることが明らかとなった。

第2章で β- 置換スチレンと MAn の共重合の際，共重合し易い系ほど，モノマー混合物の着色が大きいことが認められたが，この着色はモノマーと MAn との間の分子間錯合体生成によるものと考えられる。第6章では β- 置換スチレンの1つとして1,2-ジヒドロナフタリンを選び，MAn との共重合で分子間錯合体と共重合の関係を検討した。MAn と1,2-ジヒドロナフタリンの間に電荷移動型分子間錯合体が平衡定数 $K=0.05$ で生成することを分光学的に確かめた。この錯合体と共重合の関係を動力学的にしらべた。結果は，錯合体自身が1つの活性化されたモノマーとして重合するとは考えられないが，シクロペンテン系での動力学的な結果と比較することにより，錯合体の生成が共重合に，特に遷移状態において密接に関与していることを示した。

第7章では 1,2-ジ置換エチレンのラジカル付加反応性に及ぼす β-置換基の立体効果を検討するため，7種の β- アルキルスチレンを合成し，AN との共重合を行なった。これらのモノマーのアルキル基間の極性寄与の差は小さいところから，β- アルキル基の立体効果を定量的に検討することが出来た。AN ラジカルに対する β- アルキルスチレンの相対反応性は Taft の立体置換基定数 E_s と相関々係を示し，β- アルキル基がつくために反応性が低下する原因が主として立体障害であることが明らかになった。更に E_s 値に含まれている超共役による効果のない，純粋に立体定数を示すと提

案されている E_s^c を用いると相関々係はかなり良くなることがわかった。以上の Taft 式に基づく考察と分子構造の考察から，C=C 二重結合へのラジカル付加反応において β- 位の置換基の方が α- 位の置換基より立体障害の効き方が大きいこと，β- 位ではシス- 位の方がトランス- 位より立体障害がやや大きいことが明らかになった。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

同君の〝内部オレフィンの重合〟に関する論文は β- 置換スチレンと無水マレイン酸，環状オレフィンと無水マレイン酸，Trimethylethylene, Tetramethylethylene と無水マレイン酸との共重合，および環状オレフィン，Trimethylethylene, Tetramethylethylene とアクリルニトリルとの共重合，β- アルキルスチレンとアクリルニトリルとの共重合，1,2ジヒドロナフタリンと無水マレイン酸とのラジカル共重合の 6 篇よりなっている。

従来内部オレフィン（説明）の重合性はとぼしいことが知られておりその原因が重合時の立体障害によるものと莫然と考えられていた。同君は種々の型の内部オレフィン (cis, trans) を合成しこれと無水マレイン酸，アクリルニトリルの共重合を行ない，この共重合から得られるパラメーターその他から解釈して重合に及ぼす諸因子の解析を行なったものである。

スチレンの β 位の置換基は大きく重合の障害となる。アクリルニトリルとの共重合の結果はこの置換基は β 位に置換基のない相手モノマーに対しても大きな障害となる。同君は環状オレフィン類との共重合においては置換基（この際は環員）間の障害のほかに分子内に及ぼす立体効果（分子歪）が関係することを明らかにした。この効果は環状オレフィンのみならず，シス，トランスブテン-2 のような非環状化合物でも存在することを認め cis, trans β- アルキルスチレンの共重合性からも観測している。内部オレフィンの共重合時における置換基の極性効果を立体効果が同じようにきいているパラ置換 β- メチルスチレンの一列について検討して置換基の極性と重合性との間に一定の相関々係のあることを見だしている。共重合の際モノマー同志の混合で見られる着色については電荷移動コンプレックスの生成と濃度を吸収スペクルトよりたしかめて居りこの生成が反応性と相関々係にあることも明らかにしている。以上同君の論文は内部オレフィンに関し重合をさまたげる因子，または重合を促進する因子につき種々の研究試料を用いて詳細にしたもので高分子合成における重要課題〝内部オレフィンの高重合〟に貢献するところ大きく同君の論文は学位論文として十分の価値あるものと認める。なお副論文として〝重水素化ポリプロピレン〟の外二編がある。