

Title	ビニロキシ金属化合物の合成と重合
Author(s)	木田, 末男
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/31146">https://hdl.handle.net/11094/31146</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

[ 3 ]

氏名・(本籍)	木 田 末 勇
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 1 8 9 号
学位授与の日付	昭和 49 年 9 月 11 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の合成と重合
論文審査委員	(主査) 数 授 野 桜 俊 一 (副査) 教 授 谷 久 也 教 萩 原 信 衛

### 論 文 内 容 の 要 旨

ビニロキシ金属化合物は、一般式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{M}$  (M: 金属元素) で表わされる化合物である。この化合物は金属の種類によって、ビニルエーテルあるいはビニルエステルとしての重合性を示すことが考えられる。これまでに、いくつかのビニロキシ金属化合物が報告されているが、その存在が実証されているものは少ない。また重合性については僅にケイ素化合物について知られているのみである。本研究の目的はケイ素以外の金属についてビニロキシ化合物を合成し、その性質特に重合挙動を明らかにすることにある。重合挙動としては

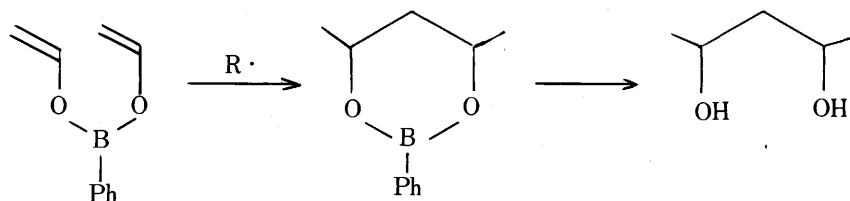
- 1) ビニロキシ数による重合性の変化
- 2) 環化重合性 (二つ以上のビニロキシ基をもつ化合物について)
- 3) 重合の立体規則性

に主眼をおいた。

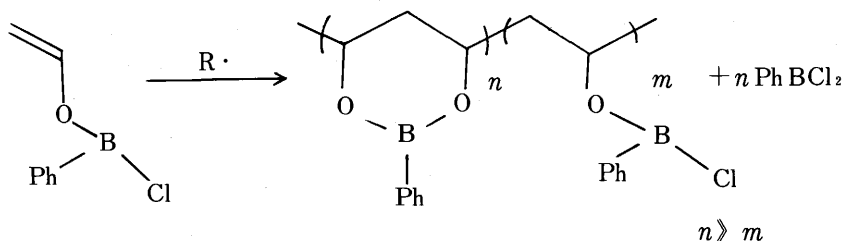
第 1 報では、炭素、ケイ素と同族のゲルマニウムについて  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Ge}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_n$  の合成とその性質および重合性を検討した。 $n=1$  即ち  $(\text{CH}_3)_3\text{GeOCH}=\text{CH}_2$  には、異性体の  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{CHO}$  が副生するが、この両異性体間には、少なくとも速い平衡反応はなく、ビニロキシ化合物として精製が可能である。また、いずれのビニロキシゲルマンもカチオンあるいはラジカル開始剤で重合可能で、できたポリマーは加溶媒分解することにより、ポリビニルアルコール (PVA) とすることができた。ラジカル単独重合性はビニロキシ基の数が増すと増大することは、炭素、ケイ素化合物の場合と同様でモノビニロキシゲルマンでは単独重合性は非常に低い。この傾向はゲルマニウム化合物において、特に著しいことが明らかとなった。ジー、トリ-ビニロキシゲルマンのラジカル重合では、六員環の

ほかに、五員環を多く含む環化重合が起こっていることがわかった。

第Ⅱ報では、ホウ素について、 $\text{PhB}(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2$  (DVOB)、 $\text{Ph}(\text{OCH}=\text{CH}_2)\text{Cl}$  (VOBCl) を合成した。 $\text{Ph}_2\text{BOCH}=\text{CH}_2$ 、 $n\text{-Bu}_2\text{BOCH}=\text{CH}_2$  の合成も試みたが、モノマーとして単離することはできず自然重合し、ポリマーとしてのみ得られた。この自然重合は、禁止剤の効果より、ラジカル機構であろうと結論した。DVOBは、ラジカルおよびカチオン重合開始剤で重合することがわかった。DVOBのラジカル重合では、完全環化重合が起こり、しかも六員環のみであることが明らかとなった。この点 DVOBは、特異な非共役ジビニルモノマーである。また、誘導した PVAは、シンジオタクト



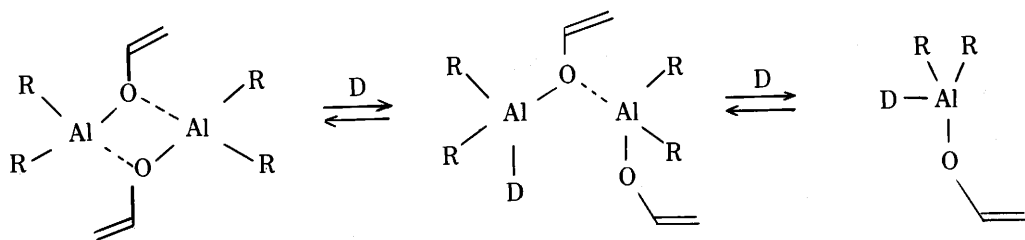
度の低い(約15%)のものであった。次にカチオン重合したポリマーは、高度に架橋しており、不溶性であった。VOBClは、ラジカル重合では、環化脱離反応を伴ってポリ(DVOB)に類似した環状構造をもつポリマーとなることが明らかとなった。またカチオン開始剤では重合しない。このようにモノビ



ニロキシホウ素化合物は第Ⅳ族ビニロキシ化合物と異なり、ビニルエステルとしての重合性を示すことが明らかとなった。

第Ⅲ報では、ホウ素と同族のアルミニウムについて、 $i\text{-Bu}_2\text{AlOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Et}_2\text{AlOCH}=\text{CH}_2$  の重合性を検討した。これらのモノマーは、通常の条件では、ラジカルおよびカチオン開始剤で重合は起こらない。しかし、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランのような環状エーテルを添加すると、 $0^\circ\text{C}$ 以上では無触媒で、重合が起こることがわかった。この場合、禁止剤の効果より、カチオン機構で重合しているものと結論した。しかし、エーテル、グライム、ジオキサンでは、重合は起こらない。 $-78^\circ\text{C}$ では環状エーテルのみでは、重合は起こらないが、 $\text{SnCl}_4$ のようなカチオン開始剤と併用すれば重合が起こることがわかった。このように、ビニロキシアルミニウムの重合には、供与性の比較的強い分子の存在が必要であることが明らかとなった。ビニロキシアルミニウムは、二量体として存在し、この場合には重合は起こらないが、ドナー分子の添加によって、会合が解かれ、重

合可能になったものと考えた。さらに、できたポリマーは、容易に加溶分解することができ、PVAに



に誘導できた。誘導した PVA は、いずれもシンジオタクトであり、特に $-78^{\circ}\text{C}$ で重合したものは、これまでに知られている最高のシンジオタクト度 (85~90%) であった。シンジオタクト PVA およびその誘導體について若干の性質を調べた。

### 論文の審査結果の要旨

$\text{CH}_2 = \text{CHO} - \text{Metal}$  型の化合物の中では、従来 Si についてのみその重合挙動がしらべられている。本論文は第 4 族の Ge、第 3 族の B および Al について、この型の化合物をビニルモノマーとして取り上げ、その合成および重合挙動を調べたものである。この中では Al についての一合成例が報告されているにすぎない。個々の化合物の重合挙動については次の点に重点をおいて研究を行っている。i) ビニロキシ化合物にはラジカル重合性あるいはカチオン重合性が考えられるので、そのいずれであるか。ii) ビニロキシ基が 2 ケ以上の場合には環化重合は可能か。また、その場合重合のし易さはどうか。iii) 得られた重合体の立体規則性についても検討を加えている。さらに、それぞれの重合性について O-Metal 結合の特性から解釈を行っている。

各化合物について得られた特長を列挙すると次の通りである。第 1 章での  $(\text{CH}_3)_{4-n} \text{Ge}(\text{OCH} = \text{CH}_2)_n$  ( $n = 1 \sim 3$ ) の重合性は中心元素が C および Si の場合とよく似ている。第 2 章の B のビニロキシ化合物では、 $\text{R}_2 \text{BOCH} = \text{CH}_2$  の高いラジカル重合性が特異であり、そのポリマー構造も脱離環化を伴うものであった。また、 $\text{PhB}(\text{OCH} = \text{CH}_2)_2$  のラジカル重合では 6 員環への完全環化重合が行われる珍しい例であることがわかった。第 3 章の Al のビニロキシ化合物では、通常二量体として存在し重合不活性であるが、電子供与体の存在下では一部解離してカチオン重合を行うことを認めた。また、容易に高度にシンジオタクトなポリマーを与える興味深いモノマーであることを見出している。

以上のように木田君の研究は未開拓の一群のビニルモノマーについて合成を行い、その重合挙動を明らかにしたものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。