



Title	ジベンゾールクロムによる不飽和化合物の重合に関する研究
Author(s)	山崎, 博史
Citation	大阪大学, 1961, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28263">https://hdl.handle.net/11094/28263</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">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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【 6 】

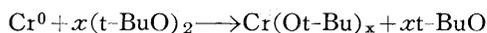
氏名・(本籍)	山崎博史 やまざきひろし
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 150 号
学位授与の日付	昭和 36 年 2 月 7 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ジベンゾールクロムによる不飽和化合物の重合に 関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 萩原 信衛 (副査) 教授 村橋 俊介 教授 中川 正澄

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属カルボニル類の興味ある触媒作用と関連しこれ等とよく似た構造を持つと考えられる新しい有機遷移金属化合物のジベンゾールクロムをとりあげその触媒的挙動について研究を行った。

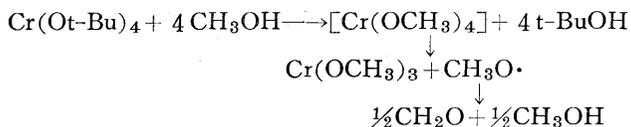
I エチレンがジベンゾールクロムの存在で重合することを認めその触媒作用がエチレン中に存在する微量の酸素との共同作用によることが推測されたので先づ酸素の代りに過酸化物を用いジベンゾールクロムとの共同作用の仕方について検討した。

過酸化第 3 ブチルを開始剤とするスチレンのラジカル重合系にジベンゾールクロムを添加した場合, 50°, 70°, 90°C の各温度でいちぢるしい重合の加速が認められた。さらにこの加速効果が次式のレドックス機構によることを反応系から第 3 ブトキシ基を含むクロム化合物を単離し推測した。



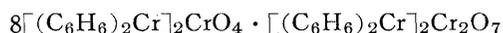
ここに得られる化合物の構造を明らかにするためジベンゾールクロムと過酸化第 3 ブチルをベンゼン中で反応させ青色の低融点結晶を得, 精製後に元素分析, 受磁率測定などからこれが新しい 4 個のクロム化合物, クロムテトラ第 3 ブトキシドであることを示した。

ここに得られたクロムテトラ第 3 ブトキシドからアルコキシ基の交換反応により種々のクロムアルコキシドを合成することを目的としクロムテトラ第 3 ブトキシドとメタノール, エタノール, n-ブタノール, イソプロパノールあるいはシクロヘキサノールを室温または 70°C で反応させいづれの場合にも灰色〜緑色の有機溶媒に不溶の固体でクロムの分析値に関してほぼ  $\text{Cr}(\text{OR})_3$  に相等するものを得た。さらにアルコールがメタノールの場合について化学量論的にその反応過程を考察し次式の結果を得た。



また反応系中にラジカルの発生することをアクリル酸メチルの重合によって確認するとともに、この系が新しい重合開始系となり得ることを示した。この重合速度をクロムテトラ第3ブトキシドに対するアルコールの交換反応の難易の尺度とし反応性が次の順に減少することを認めた。メタノール>n-ブタノール, エタノール>シクロヘキサノール, イソプロパノール。

II ジベンゾールクロムを触媒としてエチレンは約150気圧, 約250°Cで重合する, この重合はジベンゾールクロムとエチレン中に存在する微量の酸素との共同作用によるものであることを明らかにし, 更にジベンゾールクロムに酸素を作用させて得られる有機溶媒に不溶の黄褐色固体が触媒となることが明らかとなったので, その構造の確認を中心として実験を行った。この触媒を用いるとエチレンは約60°Cで常圧でも重合する。得られたポリエチレンは融点133°~4°C, 分子量約6万であり, 赤外吸収スペクトルから枝分れの少い, また含まれる二重結合の種類は大部分末端ビニル基である構造が考えられた。触媒である黄褐色固体はその溶解性, クロム分析, 赤外吸収スペクトルおよび水溶液のクロム組成の分析から次式のような構造が明らかになった。



また別途に  $(C_6H_6)_2CrOH$  と無水クロム酸から  $[(C_6H_6)_2Cr]_2Cr_2O_7$  を合成しジベンゾールクロムと酸素の反応によって得られるものと同程度のエチレンの重合に対する触媒能を有することを認めた。

さらにジベンゾールクロムを酸素から得られるものあるいは別途に合成した  $[(C_6H_6)_2Cr]_2Cr_2O_7$  を窒素気流中で約1時間加熱処理すると水および有機溶媒に不溶であり, 空気中で発火する不安定な黒灰色固体となるが, これは室温で活性なエチレンの重合触媒となることを明らかにした。

### 論文の審査結果の要旨

山崎君の論文は「ジベンゾールクロムによる不飽和化合物の重合」に関する研究である。最近いろいろの芳香族環化合物と遷移金属との錯化合物が合成されているが, この種の化合物を有機合成の触媒に用いる様な研究は殆ど行われていない。山崎君はジベンゾールクロム  $(C_6H_6)_2Cr$  を直接あるいは間接に触媒として用いているいろいろの不飽和化合物の重合の研究を行って多くの新しい知見を得ている。

先ずジベンゾールクロムと過酸化第3ブチルの併用がレドックス触媒としてスチレンのラジカル重合を著しく加速することを見出し, この際次式の反応により, これまで数種の無機化合物において知られていたに過ぎなかった4価のクロム化合物をクロムテトラ第3ブトキシドとして得ることが出来た。



この化合物から他のアルコキシドを合成する目的で, いろいろのアルコールとの交換反応を行った結果, 第1, 第2アルコールとは次式のように反応して3価のクロムアルコキシドを生成することが分った。またこの系がアクリル酸エステル, スチレン等の重合触媒になることから式のように中間にアルコキシラジカルが生成するものと考えられる。



次に加圧エチレンはジベンゾールクロムを触媒に用いると250°, 130気圧以上で重合して少量のポリエチ

レンを生成するが、この場合少量の酸素が共存する必要があることが分った。それでジベンゾールクロムを予め室温で酸化して得られる黄色化合物をエチレンの重合触媒に用いたところ 50~60°, 10~30気圧で急速に重合し、常圧でも重合能があることがわかった。このジベンゾールクロム酸化物触媒の構造をいろいろの点からしらべた結果、還元性のCr I と酸化性のCr I を含む塩、即ち $8[(C_6H_6)_2Cr I]_2Cr VI O_4[(C_6H_6)_2Cr I]_2Cr VI_2O_7$  で示される構造を有することが分った。また触媒は水に易溶で、その濃厚水溶液を冷却すると比較的難容性の $[(C_6H_6)_2Cr I]_2Cr VI_2O_7$  が赤橙色結晶として得られた。このものは別に合成された $(C_6H_6)_2Cr I OH$ と $CrO_3$  から合成することが出来、この合成触媒もジベンゾールクロム酸化物触媒と同じエチレン重合能を有する。

更にこのようなジベンゾールクロム酸化物あるいは合成触媒を窒素フニイ気中で加熱すると極めて不安定な黒色化合物に変化するが、これをエチレンの重合触媒に用いると室温~30°, 常圧~30気圧で容易にポリエチレンを得ることが出来ることが分った。

以上で得られるポリエチレンはすべて側鎖の少ない高分子量の直鎖ポリエチレンで Marlex 類似のものである。

以上の多くの化合物は酸素、水分、熱あるいは摩擦などに対して極めて不安定なものであるが、山崎君はこれら化合物の構造を確認しジベンゾールクロムと過酸化物あるいは酸素との併用による不飽和化合物の重合の機作について多くの知見を得たもので、また応用面から見てもエチレンの新しい型の重合触媒を発見したものである。

よってこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。