

Title	バナジウムを含む不均一系触媒によるイソブチルビニルエーテルの立体規則性重合
Author(s)	城, 靖
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28460
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 7 】

氏名・(本籍)	城 じょう	靖 やすし
学位の種類	理	学 博 士
学位記番号	第	373 号
学位授与の日付	昭和 38 年 3 月 25 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	バナジウムを含む不均一系触媒によるイソブチルビニル エーテルの立体規則性重合 (主 査) (副 査)	
論文審査委員	教授 村橋 俊介	教授 金子 武夫 教授 竹林 松二 授 授 中川 正澄 教授 谷 久也

論 文 内 容 の 要 旨

有機金属化合物によるオレフィン類の重合の研究は、 $AlR_3 - Ti X_n$ 系触媒について極めて活発に行なわれ、多くの興味ある結果が得られている。一方極性ビニルモノマーの Ziegler 型触媒による重合についても、いくらかの試みがなされているが、十分な成功を収めた例は少ない。我々は、極性ビニルモノマーの Ziegler 型触媒による重合を研究する目的で、 $VCl_n - R_3Al$ 系触媒によるイソブチルビニルエーテルの重合を行なった。

第 1 報では $VCl_n - AlR_3$ ($Al/V = 6$) 触媒によるイソブチルビニルエーテルの重合における VCl_n の V の有効原子価について調べた結果について述べた。 VCl_n は n-ヘプタン溶液中で VCl_4 を $AlEt_3$ または n-BuLi で還元して調製した。この結果、本触媒における活性バナジウム触媒の原子価は 3 価であることが明らかになった。なお、本触媒を用いて、室温で得られたポリマーは結晶性であり、これは X 線回折および赤外線吸収スペクトルから確かめられた。

$VCl_n - AlR_3$ 系触媒によるビニルエーテルの重合では、 VCl_3 が有効であることが解ったので、 $VCl_3 - Al(i-Bu)_3$ 触媒を用い、 Al/V モル比のイソブチルビニルエーテルの重合におよぼす影響について研究を行ない、その結果を第 2 報に述べた。 $Al/V < 4$ の条件では、遊離の VCl_3 と $R_3Al - VCl_3$ 錯合体による重合が併行しておこなうが、 $Al/V \geq 6$ では、もっぱら $AlR_3 - VCl_3$ 錯合体による重合のみがおこなうことが解った。また $AlR_3 - VCl_3$ 錯合体による重合が通常のカチオン重合と異なる機構で重合していることを見出し、配位アニオン重合機構で進行している可能性を指摘した。さらに $Al(i-Bu)_3$ と VCl_3 を混合する前に、あらかじめ $Al(i-Bu)_3$ に添加したモノマーは、Complexing Agent として、触媒とモノマーの好ましからぬ反応を抑制する以外に、 $Al(i-Bu)_3$ の還元力を抑制し、触媒を最適条件に保つ点に、重要な役割を果していることを示した。

第 3 報では、 $VCl_3 - Al(i-Bu)_3$ ($Al/V = 6$) 触媒によるイソブチルビニルエーテルの重合におよぼ

す種々の重合条件の影響について調べた結果について述べた。重合温度は 30°C 付近が最もよく、重合活性、ポリマーの立体規則性、重合度とも、最高の値を示した。また重合率とともに、ポリマーの立体規則性、重合度が向上した。モノマー濃度が増加すると、重合率は大きくなるが、ポリマーの粘度、立体規則性は低下した。なお触媒成分は10分間熟成すれば、安定な錯合体を形成し、立体規則性重合の活性種となることを示した。

第4報は $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ の触媒活性種に対する失活反応についての動力学的研究である。すなわち、 $\text{VCl}_3\text{-AlR}_3$ ($\text{Al}/\text{V} \geq 6$) で、 AlR_3 の濃度が増加すると、重合活性が低下することを見出し、これは $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ による触媒活性種の失活反応の結果であるとして、動力学的考察を行ない、活性種に2分子の AlR_3 が作用して、これを失活させることを明らかにした。

第5報では、 VCl_3 単独触媒によるイソブチルビニルエーテルの立体規則性重合についての研究結果を述べた。すなわち、 VCl_3 、 VCl_2 のごとき固体触媒は、室温でイソブチルビニルエーテルを重合し、高度に立体規則性のポリマーを与えることを見出した。このような固体カチオン重合触媒は全く新しい形式の触媒であり、結晶性ポリマーを得るのに低温を必要としない点、極めて興味あるものである。 VCl_3 触媒によるイソブチルビニルエーテルの重合では、 30°C 付近に最適条件があり、またテトラヒドロフランのような適当な添加剤を添加することによって、ポリマーの立体規則性、重合度が向上することが解った。

論文の審査結果の要旨

主論文 バナジウムを含む不均一系触媒によるイソブチルビニルエーテルの立体規則性重合

Ziegler 型触媒による極性ビニルモノマーの重合を研究する目的で $\text{VCl}_n\text{-AlR}_3$ 系触媒によるイソブチルビニルエーテル (IBVE) の重合を詳細に研究したもので第一報においては IBVE の重合で VCl_n の有効原子価について検討が行なわれている。エチレンの重合で Carrick らは $\text{AlX}_3\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{-VX}_n$ 触媒の V の原子価は2価が有効であるとしているが、同君は VCl_n の還元状態のビニルエーテル重合に及ぼす影響を詳細に検討した結果ビニルエーテルでは3価の VCl_3 が有効であることをまず確めている。そしてこのような触媒が室温でも結晶性 (立体規則性重合) 重合体を与えることを明らかにした。つづいて第二報では $\text{VCl}_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 系触媒の IBVE 重合に及ぼす Al/V 比の影響について研究し $\text{Al}/\text{V} < 4$ の条件では遊離の VCl_3 と $\text{R}_3\text{Al} \cdot \text{VCl}_3$ 錯合体による重合が併行し $\text{Al}/\text{V} \geq 6$ では専ら $\text{AlR}_3 \cdot \text{VCl}_3$ 錯合体による重合が行なわれることを、また後者の錯合体による重合が通常のカチオン重合と異なる機構で進行することを認め、このものが配位アニオン重合機構で進行している可能性の大きいことを示した。触媒生成に際しあらかじめ $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ にモノマーを添加した後 VCl_3 を加えることは触媒とモノマーとの好ましからぬ副反応を抑制すると同時に $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ の還元力を抑制し、触媒として最適条件を保たせるに役立つことを明らかにした。第三報においては、 $\text{VCl}_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 系触媒 ($\text{Al}/\text{V} = 6$) の重合条件、温度、重合時間、触媒熟成時間、モノマー濃度などの諸条件について研究し 30°C 付近が最適であり立体規則性は重合率と共に向上しモノマーの濃度の増大と共に低下すること、上記モノマー共存下でつくった安定な錯合体が立体規則性重合の触媒となっていることを明らかにしている。第四報においては、

$Al/V \geq 6$ の条件において $Al(i-Bu)_3$ の濃度の増加による触媒活性種の失活現象につき動力学的考察を行ない活性種に 2 分子の $Al(i-Bu)_3$ が作用して失活が行なわれる機構を考え実際の事実を説明し得ることを明らかにした。第五報では VCl_3 単独触媒による IBVE の立体規則性重合について行なった興味ある結果が述べられている。ここでは高度に立体規則性をもったポリマーが固体カチオン触媒で得られている。これは新しい形式の重合であり VCl_3 触媒の場合最適の温度は $30^\circ C$ であり、またテトラヒドロフランの如き添加物を同時に加えることにより立体規則性がさらに向上する事実を認めている。

以上城靖君の研究は VCl_n-AlEt_3 を中心としたチーグラ系触媒および単独 VCl_3 触媒のイソブチルビニルエーテルに対する重合性、生成ポリマーの立体規則性の関係について詳細にしたものであり、立体規則性重合、重合触媒の研究に重要な知見を加えたもので高分子合成化学の進歩に寄与するものであり、よってこの論文は理学博士の論文として十分の価値あるものと認める。