

Title	アセトアルデヒドの立体特異性重合
Author(s)	青柳, 孝信
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29096
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

氏名・(本籍)	青柳孝信 あお やぎ たか のぶ
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1116 号
学位授与の日付	昭和 42 年 3 月 28 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位則規第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	アセトアルデヒドの立体特異性重合
論文審査委員	(主査) 教授 谷 久也 (副査) 教授 村橋 俊介 教授 金子 武夫 教授 萩原 信衛

論 文 内 容 の 要 旨

第 一 部

第 一 章

AlEt_3 アルカリ金属水酸化物水溶液系によるアセトアルデヒドの立体特異性重合

石田らによって見出された AlEt_3 水系触媒に水の代わりにアルカリ金属水酸化物の水溶液を用いると収率及び立体規則性が著しく上昇することを見出した。この触媒系の活性種は Al-O-Al 結合を含む複雑な化合物であろうと考えられた。

第 二 章

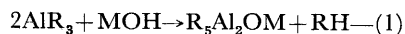
AlR_3 とアルカリ金属水酸化物の反応生成物によるアセトアルデヒドの立体特異性重合

前報に関連して水のない系を検討した。新しい触媒系 $\text{AlR}_3\text{-MOH}$ (2:1) ($\text{R}=\text{Et, iBu, Me}$; $\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$) がアセトアルデヒドの重合の優れた立体特異性重合の開始剤であることがわかった。得られたポリマーはイソタクトポリアセタール構造を持つ高結晶性ポリマーであり優れた性質をもっていることがわかった。

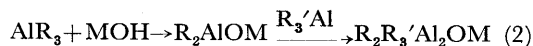
第 三 章

$\text{AlR}_3\text{-MOH}$ (2:1) の反応生成物からの触媒活性種の単離と構造

AlR_3 と MOH の 2:1 反応生成物 ($\text{R}=\text{Me, Et, iBu}$; $\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$) は結晶として単離が可能であった。それらは一般式 $\text{R}_5\text{Al}_2\text{OM}$ であることがわかった。



これらの化合物は次の合成経路からも得られることがわかった。



これらの合成法による検討及び N. M. R. からこの化合物は Donor-Acceptor 型 Complex $[\text{R}_2\text{AlOM}]$

[AlR_3] で表わされることがわかった。

第 四 章

結晶性 [R_2AlOM] [AlR_3] によるアセトアルデヒドの立体特異性重合

前報で合成法を述べた結晶性 [R_2AlOM] [AlR_3] はそれ自身でアセトアルデヒドの重合に対して優れた立体規則を有するものであることがわかった。重合挙動は *in situ* でのそれとよく似ており $\text{AlR}_3\text{-MOH}$ (2:1) 系触媒の活性種であることを示している。重合は al-R の種類によらず又アルカリ金属による影響をほとんど受けないことがわかった。重合速度は比較的遅いが収率, 特異性は高い値を示す。触媒濃度, 溶媒の種類, 添加温度の影響等は比較的受けにくく, 触媒が安定なことを示している。

第 五 章

Donor-Acceptor Complex [R_2AlOM] [AlR_3] とアセトアルデヒドとの反応及び真の活性種の合成

その 1) 前記 Donor-Acceptor Complex 触媒とアセトアルデヒドとの反応を天井温度の上下において研究した。

RiBu_3 を除きグリニヤ型付加が唯一の生成物であり, 他の副反応はまったく見られなかった。グリニヤ型付加反応に対してアルキル基の活性化が観察された。又, 異種のアルキル基をもつ Donor-Acceptor Complex においてはアルキル基の交換が見られこの交換はアルキル架橋を通して行なわれるものと考えた。Al-O-Al の結合の安定性も確認された。

その 2) 真の活性種の合成

[Et_2AlOLi] [$\text{Et}_2\text{AlO sec Bu}$] を種々の方法によって合成し固体物質を得た。このモノアルコキシドは反応前の [Et_2AlOLi] [AlEt_3] と同様に優れた開始剤として働く。このアルコキシドはベンゼン中で単量体であることがわかった。生長反応における律速段階に関連してこの化合物の安定型と不安定型の 2 種類の活性種が存在することを確認した。

第 六 章

電子供与性溶媒の存在下における Donor-Acceptor Complex とアセトアルデヒドとの反応

電子供与性溶媒の存在下において [Et_2AlOLi] [AlMe_3] のグリニヤ型付加反応の速度について研究を行なった, 電子供与性分子の Complex への配位が律速であることがわかった。この結果, 触媒へのモノマーの配位においても同様に考えられ遅い生長反応を説明するために段階的な律速配位機構を考えた。

第 七 章

生長過程における立体化学と重合の天井温度についての研究

Donor-Acceptor Complex 触媒のイソタクト生長に対する分子モデルについて実験結果に基づいて考察した。重合と副反応との間の平衡の温度依存性を排除する単純なオリゴマーポリマー間の平衡について考察した。

第 二 部

R_2AlOLi の合成とそれによる重合

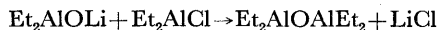
R_3Al と LiOH の等モル反応について研究を行ない新しい R_2AlOLi の合成法を見出した。 R_2AlOLi の触媒活性について研究を行ない立体特異性においては優れているが比較的条件依存性があることが

わかった。

第三部

$\text{Et}_2\text{AlOLi}-\text{Et}_2\text{AlCl}$ (1:1) 系によるアルキレンオキシドとアセトアルデヒドの重合

Et_2AlOLi と Et_2AlCl の反応でアルキレンオキシドとアセトアルデヒドに対し優れた活性種となる触媒が得られる。これに対し次のような反応式が考えられる。

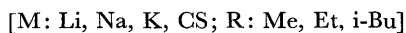
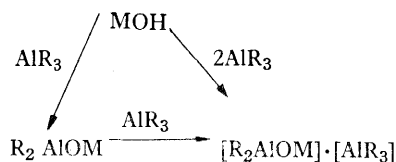


$\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ を単離するために減圧蒸留を行なったところ、不均化反応を起し AlEt_3 と $(\text{AlO})_n$ が得られた。プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、フェニルグリシジルエーテル、アセトアルデヒドについて立体特異性重合を検討した。又、 $\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$ (2:1) 系と触媒との比較を行なった。

論文の審査結果の要旨

アセトアルデヒドからイソタクト構造のポリアセタールをつくる立体特異性重合についてはこれまでもいくつかの報告があるが、重合収率および立体特異性の点で不満足であった。青柳君はほぼ定量的に近い収率でイソタクト重合体を生ずる触媒を発見し、これを純粋な結晶として単離し、その構造研究とともにその作用機作を明らかにした。

アルミニウムアルキルとアルカリ金属の水酸化物からつぎの方法でアルミニウム2原子が酸素により結合した錯体を合成した。



これらの錯体中で特に $[\text{Et}_2\text{AlOLi}] \cdot [\text{AlEt}_3]$ を主として用いて、この錯体によるアセトアルデヒドの重合がつぎの経路によることを多くの実験事実に基づいて結論した。



R: ポリマー鎖

立体特異性重合触媒の純粋化合物としての合成、その作用機作に關しての詳細な研究は従来ほとんどなく、この種の研究に新しい研究方法を導入した点で重合反応の化学に寄与したものである。よって本研究は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。