



Title	蒸着塩化アルミニウムによるプロピレンの重合の機構
Author(s)	今中, 利信
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29326
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	今 中 利 信
	いま なか とし のぶ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1015 号
学位授与の日付	昭和 41 年 9 月 12 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	蒸着塩化アルミニウムによるプロピレンの重合の機構
論文審査委員	(主査) 教授 広田 鋼藏
	(副査) 教授 桐山 良一 教授 田所 宏行 教授 関 集三

論文内容の要旨

溶媒のない状態で殆んど完全に脱水合成した蒸着塩化アルミニウムを用いてプロピレンの重合を速度論的方法により研究した。また、重合進行中の赤外吸収スペクトルおよび電子スペクトルを測定した。さらに、重合の開始反応を解明する目的で質量分析も行なった。その結果はつきのようである。

- 1) 重合活性のためには水、塩化水素、メチルクロライドなどのような助触媒が必要であり、その添加量には適量が存在する。
- 2) 重合進行中の赤外吸収スペクトルからはアルミニウムと炭素との結合を有する化合物は認められなかった。
- 3) 重合進行中の電子スペクトルの測定によりカルボニウムイオンの吸収が得られた。また、芳香族化合物にプロトン付加した錯体と推定される吸収も得られた。
- 4) 重合反応の律速段階を推定するために水素同位体を含んだ塩化水素の添加効果、および重合進行中に誘電率の大きな物質を添加した効果を研究した。その結果、開始反応では見かけの活性化エネルギーは同位体効果を示し、成長反応では誘電率の大きな物質ほどその値が低く、全反応速度は大きくなかった。
- 5) 種々の物質を添加した塩化アルミニウムの質量分析により H_2AlCl_4 型と HAI_2Cl_7 型種が気相において存在することがわかった。

以上の諸結果を総括すると塩化アルミニウムは単独では重合能がなく、助触媒を必要とし、カチオン機構で進行する。開始剤は $HAICl_4$ よりはむしろ HAI_2Cl_7 型種であり、対アニオンは $Al_2Cl_7^-$ と推定される。重合の開始は各ポリマーについて同時ではなく、広い時間範囲にわたっておこる。成長は電荷移動の速度により支配される。停止は成長末端の環化によっておこり、プロトン付加錯体を生成して安定化すると推定される。

論文の審査結果の要旨

Friedel-Crafts 触媒として知られる塩化アルミニウムの作用については、プロトン付加説、錯体説などがあるが、詳細については明らかでない。本論文はこの点を検討するため、反応物としてプロピレンを用いた場合の重合機構を研究したものである。

その為、きわめて純粋な塩化アルミニウムとして蒸着膜を用い、これに H_2O , D_2O , HCl , DCl , CH_3Cl などを助触媒として加えて活性化し、無溶媒下で重合応応を行なった。反応速度の測定は、自らの工夫になる自記方式の装置を用いたため、その精度を高くすることができた。中間体及び生成物の決定には、赤外スペクトル法及び電子スペクトル法を併用し、その結果、幾多の新事実を見出した。

1. 赤外吸収スペクトル法により、まず反応進行中に蒸着膜 Al_2Cl_6 同一吸収帯を示すことを知り、これ以外の吸収帯が $3500\sim400\text{ cm}^{-1}$ までの領域に現われぬことから、Al と C との結合を持つ安定な中間体は生じないとした。これは錯体説にとり不利な結果といえよう。

2. 反応の進行と共に芳香族化合物と思われる吸収帯の出現を見出した。また電子スペクトルにも鎖状炭化水素のカルボニウムイオンにあたる $380\text{ m}\mu$ の吸収帯以外に環状炭化水素にあたる $320\text{ m}\mu$ の吸収帯の逐次生成するを認めた。

3. 重合反応の活性化エネルギーは、助触媒が H_2O の場合には、最初 4.3 KCal の値が15分後には、 2.6 KCal 位となるに反し、助触媒が D_2O の場合には、初めから $2.6\sim2.8\text{ KCal}$ の一定値となる。このように反応初期に動的同位体効果が生ずることは、プロトン（またはデュテロン）の付加が重合の開始段階であり、やがて全反応の律速過程が成長段階に移ることを示しているといえよう。

4. 助触媒を H_2O とし、これにニトロメタン ($\epsilon=39$) または 1, 2-ジクロルエタン ($\epsilon=10$) を加えると、反応速度が著しく（数倍）増加する。この事実は、本反応がイオン機械的に進行することを支持する。以上の結果から、本反応は、プロトン付加を開始段階とするカチオン機械で進行するとの説は確認されたといえる。その際の対アニオンが何であるかを知るため、さらに蒸着塩化アルミニウムに H_2O を少量添加し、生成 HCl を除いて後、生成物の質量分析を行なった。その結果は意外にも $AlCl_4^-$ の存在は積極的に支持されず、むしろ $Al_2Cl_7^-$ の存在するらしいことが判った。

以上を要するに、本論文は、従来漠然と予想されていた塩化アルミニウムの重合触媒作用を、各種の新手段を速度論的研究に併用することにより、初めて明らかにしたといえる。したがってこの論文は理学博士の学位論文として十分価値があるものと認める。