

Title	ジエチルアルミニウムクロリドによるイソブチルビニルエーテルの重合
Author(s)	平田, 寛孝
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29986">https://hdl.handle.net/11094/29986</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

氏名・(本籍)	ひら 平	た 田	ひろ 寛	たか 孝
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1867	号	
学位授与の日付	昭和44年12月20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	ジエチルアルミニウムクロリドによるイソブチルビニル エーテルの重合			
論文審査委員	(主査) 教授 谷 久也 (副査) 教授 村橋 俊介 講師 荒木 長男			

### 論 文 内 容 の 要 旨

イソブチルビニルエーテル (IBVE) はジエチルアルミニウムクロリド ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ) により重合すると報告されてきたが、この系にたいする詳細な検討の結果、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  はそれ単独では IBVE にたいして全く重合能を持たず、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  に酸素が関与して始めて活性となることを見出した。

ここで見出された  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ -酸素系での IBVE にたいする重合活性種を種々検討したところ、低温状態で  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ -酸素間に生成することが知られる過酸化物、 $\text{Al}(\text{OOEt})\text{EtCl}$  が極めて有効であることがわかった。またこの際、これまでいずれの均一系触媒によっても得られない程、極めて立体規則性のすぐれたポリイソブチルビニルエーテルが生成することを見出した。本研究ではさらに  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  にその製造過程に含まれる不純物、およびこれに強い作用をおよぼす酸素以外の一連の 대기成分、水、二酸化炭素の IBVE 重合にたいする賦活効果をもあわせて検討し、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  系のもつ IBVE にたいする触媒作用を総括するとともに、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  以外の関連物質系、たとえば  $\text{AlEtCl}_2$  などをも含めて研究を行ない、IBVE にたいする新しい触媒系を開発するとともに、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  をとりまく各系の触媒挙動と立体規制能の面で、これらを広く一般化して取り扱うことのできる考察を行なった。

### 論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

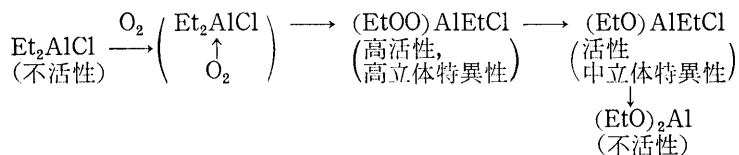
高重合反応における触媒の作用についてはきわめて多くの研究が行なわれているが、触媒の活性種を合成化学的実験によって捉えた研究はほとんどない。平田君は特に精製技術と高真空技術を用いることにより、 $\text{Et}_2\text{AlCl}$  触媒によるイソブチルビニルエーテルの重合反応における活性種の

合成化学的把握に成功した。

$\text{Et}_2\text{AlCl}$  がイソブチルビニルエーテルの優れた立体特異性重合触媒であることが1959年にNattaにより報告されて以来、この化合物のルイス酸としての性質から考えて、これがカチオン重合開始の作用を持つのが当然であると理解されてきた。ところが平田君の注意深い実験によると  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  の触媒活性はほぼ完全に消失してしまった。これに反して市販の  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  をそのまま用いたり、通常の不活性気体中での実験では触媒活性が現われる。

平田君はこの実験操作による相異を大気成分（酸素、炭酸ガス、水）の有無によると考え、また  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  の純度による相異はその合成過程での不純物（ $\text{EtAlCl}_2$ 、ハロゲン化アルキル）と貯蔵過程での生成物（ $\text{Et}(\text{EtO})\text{AlCl}$ 、 $(\text{EtO})_2\text{AlCl}$ ）とを考慮して、それぞれの単独効果ならびに共存効果について詳細な検討を加えた。

酸素に限られた濃度で低温（ $< -60^\circ\text{C}$ ）で  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  と反応すると立体特異性重合触媒となり、その生成物が  $\text{EtOOAlEtCl}$  であることを低温 IR、ヨード滴定により確かめた。 $\text{Et}_2\text{AlCl}$  が酸素により酸化される複雑な反応過程の各段階の重合触媒作用が明らかにされた。



微量の水（ $\text{H}_2\text{O}/\text{Al} > 2.5 \times 10^{-3}$ ）は高い助触媒効果でアタクトポリマーを与える。炭酸ガスは特異なルイス塩基として働き  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  への酸素の攻撃をおそくし、生成した  $\text{EtOOAlEtCl}$  から  $\text{EtOAlEtCl}$  への変化を阻害する（活性持続効果）。ハロゲン化アルキルは  $[\text{Et}_2\text{AlClX}]^- \text{R}^+$  型のイオン対をつくり、副次的に分解して  $\text{EtAlCl}_2$  を生成することが明らかになった。

これらの研究によってカチオン重合における  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ 、 $\text{EtAlCl}_2$ 、 $(\text{EtO})\text{AlEtCl}$ 、 $(\text{EtO})_2\text{AlCl}$  の触媒作用と、 $\text{Et}_2\text{AlCl}$  に対する酸素、水、炭酸ガス、ハロゲン化アルキルなどの助触媒作用が定性的にほぼ把握された。これは比較的弱い金属アルキル系ルイス酸触媒に対して広範囲に適用できる一般則の基礎になるものとして極めて重要である。

以上平田君の研究は高分子化学に寄与するところ多く理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。