

Title	リンを含む有機アルミニウム化合物の合成とその重合触媒作用
Author(s)	李, 健一
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30073">https://hdl.handle.net/11094/30073</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

【16】

氏名・(本籍)	李	健	一
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	1931	号
学位授与の日付	昭和45年3月30日		
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	リンを含む有機アルミニウム化合物の合成とその重合触媒作用		
論文審査委員	(主査) 教授	谷	久也
	(副査) 教授	村橋	俊介 教授 萩原 信衛 助教授 野桜 俊一

論 文 内 容 の 要 旨

有機リン化合物は有機金属化学の分野において種々の特異性が見られ、また有機アルミニウム化合物は立体特異性重合触媒の成分として使用されており、リンを含む有機アルミニウム化合物は立体特異性重合触媒として興味ある触媒作用を示すものではないかと期待された。そこでジフェニルホスフィン酸 ( $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$ ) と有機アルミニウム化合物 ( $\text{Et}_{3-n}\text{AlCl}_n$ ) との反応を行ない、その反応生成物を純粋な形で単離精製し、その触媒能を種々のモノマーについて検討した結果、ジフェニルホスフィン酸とジエチルアルミニウムクロリドとの反応生成物がアセトアルデヒドの立体特異性重合触媒となることを見い出した。ジエチルアルミニウムクロリドはクロル原子を含み、カチオン重合触媒として知られており、それをジフェニルホスフィン酸で処理することによって、立体特異性重合触媒となる点で興味がある。活性種についての知見を得る目的からモノマーとの素反応を検討したが、アルコキンド生成は検知されず、Al-Et 結合から進行するものではないと示唆された。

上記したエチルクロルアルミニウムジフェニルホスフィネートは二量体で八員環構造であることが推測され、P=O→Al 結合が立体特異性重合に関与するのではないかと考えられ、第2編において、トリアルキルアルミニウム ( $\text{AlR}_3$ ) とトリフェニルホスフィンオキシド ( $\text{Ph}_3\text{P=O}$ ) との単量体の配位錯体をモデル化合物として選び、それによるアセトアルデヒドの重合について検討した。その結果、モノマー添加温度が高いときに触媒活性を示し、立体特異性重合のみが進行することが見い出された。モノマーとの素反応について検討した結果からは、立体特異性重合の活性種に関する積極的な知見は得られなかった。そこで、トリメチルアルミニウムに対して、トリフェニルホスフィンオキシドの代わりに、トリフェニルホスフェート [ $(\text{PhO})_3\text{P=O}$ ] およびトリフェニルホスフィン ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) を使用したときの配位錯体によるアセトアルデヒドの重合を検

討した結果、アルコキシド生成が認められるにもかかわらず、かなり非晶性重合体が含まれていた。このことは、従来提唱されていた配位アニオン機構で必要であるアルコキシド生成と立体特異性重合とは無関係であることを示唆する結果であり、アルコキシド生成は電子供与体の電子供与性の強さに依存することが明らかになった。また、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{AlR}_3$  錯体によるアセトアルデヒドの立体特異性重合では他の因子が必要であり、 $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Al}$  結合は無関係であると示唆された。

第3編においてはモノマーを十分に精製した系について、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{AlMe}_3$  によるアセトアルデヒドの重合について検討した。また、高真空系での  $\text{AlMe}_3$  によるアセトアルデヒドの重合について検討した。その結果、これら単独では触媒活性を示さず、共触媒が必要であり、水が共触媒として作用することが明らかになった。水の作用機構について検討した結果から、トルエン中で  $\text{AlMe}_3$  と水とが反応したものは非晶性重合体のみを与え、 $0^\circ\text{C}$  でモノマー中に水が存在していて、それと  $\text{AlMe}_3$  とが反応したときには立体特異性重合が進行することが認められ、少なくとも2種の活性種が生成することが示唆された。前者はフリーのカチオン重合の活性種であることが強く推測され、後者の立体特異性重合の真の活性種に関しては明確ではないが、化学量論的には  $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OAl}(\text{Me}))_n\text{OAlMe}_2$  が触媒種となると考えられる。 $\text{AlMe}_3$  系の立体特異性重合と  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{AlMe}_3$  系の重合挙動とを比較検討した結果、この両者の立体特異性重合の活性種は本質的に同じものと推測され、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  は強い電子供与体として、フリーカチオン重合の活性種を捕獲する作用を行なうと共に  $\text{AlMe}_3$  と水との反応をコントロールする作用を行なっており、このことから、立体特異性重合のみを進行せしめていると示唆された。このことは、プロピレンオキシドの重合を検討した結果からも、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  の特異な効果が現われ、強く支持された。

以上、本研究の結果から、アルコキシド生成と重合反応とは無関係であり、 $\text{AlMe}_3$  単独で触媒活性を示さないことから、配位アニオン機構は誤りであることが明らかになった。さらに水との反応で少なくとも2種の活性種が生成するが、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  は立体特異性重合のみを進行せしめる作用を行なっていることが明らかになった。

## 論文の審査結果の要旨

立体特異性重合反応に関する研究は多数報告されているが、反応系を詳細に研究した例は意外に少い。李君はリンを含む有機アルミニウム化合物に着目してこれらがアセトアルデヒドの立体特異性重合に対して興味ある挙動を示すことを見出した。

まず  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}$  と  $\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$  ( $n=1, 2, 3$ ) の反応により  $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{AlEt}_n\text{Cl}_{2-n}$  ( $n=0, 1, 2$ ) を合成し、これがアセトアルデヒドの重合に特異な立体制御作用を持つ触媒であることを見出した。この原因が  $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Al}$  結合に基く可能性を推定して錯体  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{AlR}_3$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ ) の触媒作用を詳細に検討した。比較のために配位子として  $(\text{PhO})_3\text{P}=\text{O}$  および  $\text{Ph}_3\text{P}$  を持つ錯体を用いて研究した結果、錯体の安定性と重合反応の立体制御作用の間に平行関係のあることを見出し

た。この結果は  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  が  $\text{AlR}_3$  の反応を適当に制御していることが錯体  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{AlR}_3$  の優れた立体制御作用の原因であると結論した。

この錯体を重合触媒としたアセトアルデヒドの重合反応をさらに詳細に高真空系で研究した結果、微量の水分が不可欠な共触媒であることを見出し、適当な条件を選ぶことにより、ほぼ定量的に高立体規則性のイソタクトポリマーを与えることを見出した。この知見を  $\text{AlMe}_3$  に応用して、適当な方法で適量の水が共存するときに高立体規則性ポリマーを与えることを見出した。これらの実験結果は、従来考えられていた反応機作を否定するとともに、重合触媒の持つ微妙な諸問題を明確にしたものである。

以上李君の研究は  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O} \cdot \text{AlR}_3$  を触媒としたアセトアルデヒドの立体特異性重合反応を研究対象として、反応の立体制御におよぼす諸因子を明らかにしたものであり、重合反応の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。