



Title	Al-O-Al結合をもつ有機金属触媒の合成とその触媒挙動
Author(s)	上山, 憲一
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30256
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 4 】

氏 名 ・ (本 籍)	う え や ま の り か ず 上 山 憲 一
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 1 3 0 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 10 月 23 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	Al-O-Al 結合をもつ有機金属触媒の合成とその触媒挙動
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

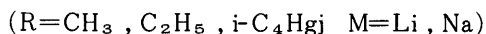
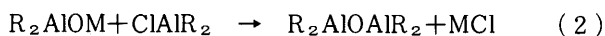
論 文 内 容 の 要 旨

AlR₃-H₂O (2:1) 系の反応主成物と考えられている R₂AlOAlR₂ を R₂AlCl-R₂AlOLi (1:1) 反応系による新しい方法でより高純度に合成することが出来た。これを [Et₂AlOAlEt₂][5, 6-ベンゾキノリン] (1:1) 錯体として結晶化、単離した。この R₂AlOAlR₂ はアルキレンオキシド、特にプロピレンオキシドの立体特異性重合触媒として働き、混入するかあるいは不均化反応で生成する AlR₃ はこの重合を妨害することがわかった。重合温度の低下、ルイス塩基の添加で AlR₃ の作用を低下させ立体特異性を有効に行うことができた。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

トリアルキルアルミニウム・水系触媒は極性モノマーを立体特異的に重合することによく知られているが活性種に関する知見はきわめて少い。

上山君は上記触媒の基本型と考えられるビス (ジアルキルアルミニウム) オキシド R₂AlOAlR₂ を新合成法によりつくり、その重合触媒としての作用を研究することにより、上記触媒に関する新しい知見をえた。



反応 (1) および (2) により合成した R₂AlOAlR₂ は非常にたやすく不均化反応を起しやすい液体

物質で、通常の方法による精製が困難であるので、電子供与性物質 (Do) (例えば 5, 6-ベンゾキノリン) との錯体 $R_2AlOAlR_2 \cdot Do$ として結晶性物質として単離し、構造を確認した。また重合反応のモノマーとしては、ポリマーの分子量分布、微細構造の確認が容易なプロピレンオキシドを使用した。

$R_2AlOAlR_2$ によるプロピレンオキシドの重合は低温において効率よく立体特異的に進行し、不均化反応の生成物である。 AlR_3 によりその効率が低下することを確認した。 AlR_3 はルイス酸の一種であり、電子供与性物質と錯体をつくる。これらの点に着目して詳細な研究を行った結果、 AlR_3 -水系触媒も、各種の電子供与性物質 (特に R_2AlOLi) を添加することにより重合の立体特異性物質を著しく向上させることを見出して、これら一連の現象を合理的に説明することができた。

以上、上山君の研究は、触媒の構造と作用に関して基礎的な観点から出発して着実に諸現象を追及することにより、複雑な触媒の作用に関して新しい知見を加えたものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。