OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	アルデヒドの立体特異性重合触媒の構造と反応
Author(s)	安田, 源
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30447
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

【33】

氏名・(本籍)	安田(やすだ)　源(はじめ)
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2420号
学位授与の日付	昭和46年12月15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	**アルデヒドの立体特異性重合触媒の構造と反応**
論文審査委員	(主査) 教授 谷　久也 (副査) 教授 萩原　信衛　教授 野桜　俊一　教授 角戸　正夫

論文内容の要旨

高分子科学において、「いかにして重合は進行するか」又「いかにして立体規制がなされるか」という問題は極めて重要な本質的な問題である。これを研究する為に著者らはモノマーとしてアセトアルデヒドを用い、トリアルキルアルミニウムを触媒の出発原料とした。種々の有機化合物とトリアルキルアルミニウムを反応させ触媒能力を比較している段階で、酸アミドを有機化合物として用いた時に極めて良い結果が得られることが判明した。従来の報告では単に有機アルミニウムと添加物の混合物を触媒としており、立体規則性、収率共に充分でないことを考慮し、著者らの発明したトリアルキルアルミニウム－酸アミド触媒を純粋に単離した。単離した化合物は1：1化合物であり、触媒活性は単離しない場合より優れており、再現性はよく、高収率で立体規則性ポリマーを得ることができた。この化合物の構造はNMR、IR、更にX線解析により確定した。これにより従来不明だった構造が明確になった。次いで触媒とモノマーがどのように反応するかという問題を解くことが高分子化合物の生成機構を知る上に極めて重要なことになるが、上記1：1化合物、$R_2AlOCR'NPh$、とモノマーの反応により1：1：1錯体を結晶として単離し、構造を決定した。このことによりモノマーが触媒と先ずどのように反応するかという点が明きらかになった。この反応が全体から見てどのような位置づけになるかをを知る為に、1：1化合物$R_2AlOCR'NPh$とLewis酸及びLewis塩基との反応を調べた。Lewis酸としてAlR_3、Lewis塩基としてアミンオキシド、ヘキサメチルフォスフオルアミドなど典型的なものを使用し、それぞれを結晶として単離し、NMR、IR、化学分析、更にX線解析を行なって構造を決定した。更にこれらのLewis塩基及び酸の錯体とモノマーの反応を調べた結果、触媒の会合数の変化、構造の変化、触媒の側鎖の変化などを知ることができた。そしてこれらの知見を考え合わせることにより一つの仮説が提出できた。即わち、重合反応は触媒とモノマーの反応だけで行なわれるのでなくて、共触媒が必要であるということであり、共触媒として水又は過酸が有効で

あることがその後判明した。このようにしてアルデヒドの立体特異性重合に於ける必要因子が全て解決したので、分子モデルを用いて重合過程を検討し、一つの立体規則性重合機構を提案するに至った。この機構では従来報告されていた機構が誤まりであり、而かも、著者らの提案する機構で説明できる。又細かい種々の現象もよく説明できる。更に一般化する為に典型的なアニオン、カチオン触媒との関連を調べ、我々の提出した「配位カチオン機構」によって立体規則性ポリマーが得られることをより明確にした。

モノマーとして脂肪族アルデヒドだけでなく、芳香族ジアルデヒドについても検討した結果、原理的には全く同じように重合が進行することが示唆された。

論文の審査結果の要旨

アルデヒドの立体特異性重合に関しては従来研究されていたが、その反応機構に関しての立入った研究は行はれていない。安田源君の研究はこの点に着目して分子構造との関連において重合触媒の作用機構に関して詳細な実験的基礎付けを行ったものである。

まずトルアルキルアルミニウム・カルボン酸アミド(1：1)系触媒がほぼ定量的にイソタクトポリマーを与えることを見出し、その活性種を結晶として単離し、$[R_2AlOCR'NR'']_2$の組成を持つ8員環化合物であることを確定した。この化合物のルイス酸、ルイス塩基、および重合のモノマーであるアルデヒドとの反応物を多数結晶として単離しその構造を決定した。特にアルデヒドとの反応物は重合反応の観点からはモノマーと触媒との反応物として重要であるのでその構造を確定するとともに、各種のルイス酸、ルイス塩基およびアルデヒドとの反応を検討した。その結果により、この化合物は触媒のAlとNとの間にアルデヒドが挿入された6員環化合物であること、アルデヒド部分が異種アルデヒドによりたやすく交換されることなど種々の新知見が明らかにされた。触媒を含めて上記の反応物は全部が結晶として単離されており、それらの構造は4種の化合物の単結晶についてのX線構造解析の結果により裏付けされている。

以上の有機金属化学的知見に基いて、これらの化合物の重合触媒としての挙動を検討するとともに、この重合反応に対してきわめて微量の水または過酢酸が共触媒として不可欠であることをはじめて見出した。これらの多数の実験結果が従来一般に承認されていた反応機構では説明不可能であるので、新しい重合機構を提出した。

以上安田君の研究は重合触媒の作用様式を有機金属化合物としての立場から詳細に研究し、重合反応における立体的制御の機構を分子構造に基いて研究したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。