



Title	トリアルキルアルミニウム-酸アミド触媒によるアセトアルデヒドの立体特異性重合反応の分子構造的な研究
Author(s)	甲斐, 泰
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30997
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 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 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

【35】

氏名・(本籍)	か 甲	い 斐	やすし 泰
学位の種類	工	学	博士
学位記番号	第	2905	号
学位授与の日付	昭和48年8月25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	トリアルキルアルミニウム一酸アミド触媒によるアセトアルデヒドの立体特異性重合反応の分子構造的研究		
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 暢民		
	(副査) 教授 園田 昇 教授 大河原六郎 教授 大平 愛信		
	教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一 教授 桜井 洸		
	教授 林 晃一郎 教授 角戸 正夫		

論文内容の要旨

本論文は、アセトアルデヒドを高収率で立体特異的に重合させるトリアルキルアルミニウム・酸アミド触媒系より単結晶として単離される重合触媒及びその3種の誘導体の分子構造を、X線回折法を用いて決定し、その分子構造をもとにしてこの触媒系での立体特異性重合反応の機構を構造化化学的な立場から論じたものである。

緒言では、立体特異性重合反応の機構を研究する事が工業的にまた研究室レベルで有用な新しい触媒の開発に寄与することを強調し、そのためには触媒系中での真の活性種を明らかにし触媒とモノマーとの相互作用を3次的に把握する事が重要である事について述べている。

第1章では、本研究で取り上げられたトリアルキルアルミニウム・酸アミド触媒によるアルデヒドの立体特異性重合に関し既に報告されている有機化学的データを紹介し、この系が反応機構を研究する上で種々の好条件を備えている事について述べている。直接研究の対象となったのはトリメチルアルミニウム・ベンズアニリド触媒で、この系より次の4つの化合物が結晶化単離された。それらは (I) 重合触媒、 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CPh:NPh}]_2$; (II) {重合触媒・モノマー} 錯体、 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CPh:NPh}, \text{MeC}\cdot\text{HO}]_2$; (III) {重合触媒・モノマー・助触媒モデル物質} 錯体、 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CPh:NPh}, \text{MeCHO}, \text{Al}\cdot\text{Me}_3]$; 及び (IV) {重合触媒・活性阻害剤} 錯体、 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CPh:NPh}, \text{ONMe}_3]$ である。

第2章では、重合触媒錯体(I)のX線回折法による分子構造の決定の詳細とその結果について述べている。この化合物は対称中心を分子対称にもつ2量体でアミドのOとNとがそれぞれAlに結合した8員環構造をとっている。

第3章では、重合触媒に活性阻害剤のONMe₃が結合した錯体(IV)の分子構造の決定について述べている。ONMe₃が(I)のAlを親核攻撃してAl-N結合を切断するため錯体(IV)は(I)と異なり比較的安定な単量体構造をとっている。

第4章では重合触媒とモノマーとの錯体(Ⅱ)の分子構造解析について述べている。モノマーのアセトアルデヒドは重合触媒のAl-N結合に $>C=O$ 結合で挿入反応し、OがAlにまた α -炭素がアミドのNに結合している。またAlは三方両錐型の5配位をとっている事が明らかになった。

第5章では、重合触媒・モノマー錯体に助触媒モデルの $AlMe_3$ の配位した化合物(Ⅲ)の構造の決定について述べている。 $AlMe_3$ はこの触媒系での助触媒であるプロトン H^+ のモデル物質であり、これが本質的には重合の活性種と考えられる重合触媒。モノマー錯体と反応する際どのような挙動を示すか問題となったが、分子構造の解析結果より $AlMe_3$ は錯体(Ⅲ)中の $MeCHO$ のOに結合した事が明らかとなり、助触媒 H^+ が重合の開始段階で $MeCHO$ のOを親電子攻撃する事を裏づける重要な知見を得ることが出来た。

第6章では、第2章から第5章で得られた重合触媒とその3種の誘導体の分子構造をもとにして、トリアルキルアルミニウム・酸アミド触媒系でのアセトアルデヒドの立体特異性重合機構を構造化学的な立場から詳細に論じた。

論文の審査結果の要旨

本論文はアセトアルデヒドの立体特異性重合に関して、不安定ではあるが結晶として単離可能な、一連の触媒反応関連物質4つの分子構造を求め、さらにそれらをもとに重合反応機構を検討したものである。すなわち、トリメチルアルミニウム-ベンズアニリド系について、系統的に、

- (1) 重合触媒そのもの
- (2) 重合触媒・基質(モノマー) 錯体
- (3) 重合触媒・基質(モノマー)・助触媒モデル物質 錯体

および

- (4) 重合触媒・活性阻害剤 錯体

を選び、まずX線結晶解析によりそれぞれの分子構造を精密に決定している。

次にこれら4つの錯体の分子構造の共通点、相違点を詳細に比較検討し、これまでに報告されている有機化学的知見をとり入れて、構造化学的見地からこの触媒系によるアセトアルデヒドの立体特異性重合の重合機構を検討し優れた重合機構モデルを提出している。

以上の成果は、国際的にも評価されており、これまでの触媒反応機構解明に、新しいアプローチを示したものであり、立体特異性高分子合成にも大きく寄与するものと考えられ、学術的にも意義深く博士論文として価値あるものと認める。