



Title	二, 三のアルキルアルミニウム化合物に関する研究 ; ルイス塩基との相互作用及び二硫化炭素との反応
Author(s)	若槻, 築
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31168
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

氏名・（本籍）	若 槻 築
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 3 6 4 号
学位授与の日付	昭和 50 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	二、三のアルキルアルミニウム化合物に関する研究: ルイス塩基との相互作用及び二硫化炭素との反応
論文審査委員	(主査) 教 授 田中 敏夫 (副査) 教 授 三川 礼 教 授 田村 英雄 教 授 永井 利一 教 授 大河原六郎 教 授 戸倉仁一郎 教 授 吉川 彰一 教 授 塩川 二郎 教 授 庄野 利之

論 文 内 容 の 要 旨

アルキルアルミニウム化合物は、プロピレンなどの重合触媒として工業的に重要な位置を占めているが、複合触媒系の溶液内における溶存状態や反応機構に関しては、未だ不明確な点が多い。本論文はこれに関連する有機アルミニウム化合物の諸性質を明らかにすることを目的とし、溶液内におけるアルキルアルミニウム化合物とルイス塩基との相互作用ならびにアルキルアルミニウムアミドと二硫化炭素との反応について研究した結果をまとめたもので、内容は、緒言と本文 4 章および結論からなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第 1 章では、トリエチルアルミニウムおよびエチルアルミニウムクロリドと数種のメチル置換ピリジンとの溶液内相互作用について、NMR スペクトルおよび電気伝導度の測定から検討している。その結果、(1)アルキルアルミニウム化合物—4—メチルピリジン系ならびにトリエチルアルミニウム—メチル置換ピリジン系では 1 : 1 付加錯体の生成がみられるのみであるが、(2)過剰のエチルアルミニウムと 2,6—ジメチル—または 2,4,6—トリメチルピリジンとを含む系では、3 種類の付加錯体の平衡混合物として溶存していることを明らかにしている。これらの興味ある 3 種類の溶存種の存在は、2,6—ジメチルまたは 2,4,6—トリメチルピリジンにおける 2,6—位メチル基の立体障害に帰因する配位力の低下と Al—Cl—Al 架橋結合が強いことによるものと推論している。

第 2 章では、トリメチルアルミニウムおよびジメチルアルミニウムクロリドと数種のメチル置換ピ

リジンの溶液内相互作用を NMR スペクトルの測定から検討し、第 1 章で得られた結果よりも、さらに詳細な知見を得ている。すなわち(1)溶存錯体の一つであるイオン性錯体の構造を解明するとともに(2)アルキルアルミニウム化合物上におけるメチル置換ピリジンの交換反応は後者の解離が律速段階であることを明らかにしている。

第 3 章では、ジメチルアルミニウムメチルフェニルアミドを新しく合成し、温度変化 NMR スペクトルの測定から、この化合物が溶液内で 2 量体を形成し、 Al_2N_2 4 員環に関してシス体とトランス体の平衡混合物として存在していることを見い出している。さらにシスートランス異性化反応の熱力学的諸量を決定するとともに、シスートランス異性化反応ならびにシス体における末端メチル基交換反応の機構を明らかにしている。

第 4 章では、ジメチルアルミニウムアミドの $\text{Al}-\text{N}$ 結合に対する二硫化炭素の挿入反応によって、ジメチルアルミニウムジチオカーバメイトを合成し、この錯体の溶液内における立体構造を明らかにするとともに、挿入反応の反応機構を解明している。

結論においては、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、種々のアルキルアルミニウム化合物とルイス塩基との溶液内相互作用ならびにアルキルアルミニウムアミドと二硫化炭素との反応について研究し、次のような新しい知見あるいは結論を得ている。

- (1) ジアルキルアルミニウムクロリド-2,6-ジメチル-または2,4,6-トリメチルピリジン混合系では 3 種の付加錯体が平衡混合物として存在する。この現象はピリジン環上の置換基の立体障害ならびに $\text{Al}-\text{Cl}-\text{Al}$ 架橋結合の強さによって説明される。
- (2) アルキルアルミニウム化合物に配位したメチル置換ピリジンの溶液内における交換反応の律速段階はメチル置換ピリジンの解離過程である。
- (3) ジメチルアルミニウムメチルフェニルアミド 2 量体は、 Al_2N_2 4 員環に関してシス体とトランス体との平衡混合物として存在していることを見い出し、シスートランス異性化反応の熱力学的諸量を決定するとともに異性化反応ならびにシス体における末端メチル基の交換反応の機構を解明している。
- (4) ジメチルアルミニウムアミドと二硫化炭素との反応は、後者がアルミニウム原子上へ求核攻撃をすることにより開始される。

以上の結果は、溶液内における挙動に関して、未だ不明確な点が多い有機アルミニウム化合物の諸性質を明らかにした点において、有機合成化学ならびに触媒化学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。