

氏名	上 島 隆 うえ しま たかし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 148 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	CATALYTIC BEHAVIORS OF ALUMINUM ALCOHOLATES AND ALKYLs IN POLYMERIZATIONS AND RELATED REACTIONS (アルミニウムアルコールおよびアルキルの重合反応およびその関連反応における触媒作用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平

論 文 内 容 の 要 旨

有機金属化合物や金属アルコールは新しいタイプの重合触媒として多くの興味をひいている。本論文はアルミニウムアルコールおよびアルミニウムアルキルの重合反応および関連する有機反応における触媒作用をしらべたもので、9章からなっている。

まず、第1章ではトリエチルアルミニウム (AlEt_3) に0.5ないし1.5モル量の水を加えた系の水の作用を検討している。この系はスチレンやビニルエーテルなどのビニルモノマーや環状テール題のカチオン重合触媒として知られているが、触媒の特性、とくに水の挙動については未知の点が多い。本章では、トリチウム水をつかってこの系の水の作用をしらべている。その結果、トリチウム水の大部分は AlEt_3 と反応し、放射性的のエタンガスとなって放出されるが、少量が残存しそれがプロトン(トリチウムカチオン)としてはたらいてビニルモノマーのカチオン重合を開始することがわかった。系を加熱処理すると、反応がさらにすすみプロトン性の水素が減少し、それに対応して重合触媒活性も低下する。別に、バターイエローを指示薬としたピリジンによる酸塩基中和滴定で全酸量を測定し、この系の酸点には、いわゆるルイス酸タイプのもものとブレンステッド酸タイプの両方が存在することをあきらかにしている。

第2章では AlEt_3 および $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ (1:1) 系を触媒としてテトラヒドロフラン (THF) と3,3-ビス(クロルメチル)オキサタン (BCMO) ならびにTHFとエピクロルヒドリン (ECH) の二つの共重合をしらべている。BCMO-THF 共重合ではランダム共重合体の生成することを見出した。また、共重合反応性比は3フッ化ホウ素触媒の場合とことになっていることがあきらかにされている。この結果は開環カチオン共重合における対アニオンの影響を示すものとして重要である。THF-ECH の共重合では、共重合体のほかにECHの結晶性のホモポリマーが生成する。この現象は触媒に異なった活性種が存在することを示唆している。

第3章は前章の THF-ECH 共重合の実験によって示唆されたアルミニウムアルキル触媒系の二様性をくわしくしらべたものである。ピリジンを用いた選択的な被毒法や触媒系と ECH との反応生成物から、

この触媒系にはアルミニウムアルキル本来のカチオン活性点とそれが ECH と反応してアルミニウムアルコラートになった配位アニオン活性点の2種の活性点が含まれることをあきらかにしている。

第4章は AlEt_3 と抱水クロラールとの反応と反応系のカチオン重合触媒活性を取扱っている。 AlEt_3 と抱水クロラールとの反応系は $>\text{AlOCH}_2\text{CCl}_3$, $>\text{AlOCH}(\text{Et})\text{CCl}_3$, $>\text{AlOCH}(\text{CCl}_3)\text{OAl}<$, $>\text{AlOAl}<$, および $>\text{Al-Et}$ の結合より形成されたものの混合物であること, ならびにこの系が $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}(1:0.8)$ 系と同程度の酸強度を有し, THF, BCMO, α -メチルスチレンおよびスチレンのカチオン重合をひきおこすことを示している。

第5章はアルミニウム2,2,2-トリクロロエトキシド, エチル亜鉛2,2,2-トリクロロエトキシドならびに亜鉛2,2,2-トリクロロエトキシドの合成性質を述べている。これらのアルコラートは相当する金属アルキルと2,2,2-トリクロロエタノールとの反応ではじめて合成されてきたものである。これらは通常のアルコールのアルコラートにくらべて会合性が弱く, ルイス酸強度が強いことが示され, この特異性は三つの塩素の電子吸引効果によってアルコキシド酸素の電子密度(塩基強度)が低下したためと説明された。

第6章ではアルミニウムおよび亜鉛のハロアルコラートの合成と性質をのべている。ハロアルコールと金属アルキルとの反応によって数種のハロアルコラートが合成され, それらの性質, とくに酸特性がしらべられている。2,2,2-トリクロロエトキシドの場合と同様, ハロアルコラートは, ハロゲンの電子吸引効果によって, 強い酸強度を有する。さらに, これらがビニルモノマーや環状エーテルのカチオン重合をひきおこすことが示されている。

第7章では, $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CBr}_3)_3$, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_3$ などのハロアルコラートがクロラールの Tishchenko 反応のすぐれた触媒になることを見出している。前2章の研究で上記のアルミニウムハロアルコラートの強い酸強度が明らかになったが, その結果を応用したものである。ふつうのアルミニウムアルコラート触媒ではクロラールの Tishchenko 反応は非常におそい。

第8章では $\text{Al}(\text{OBu-t})_3$ とクロラールとの反応で $(\text{t-BuO})_2\text{AlOCH}(\text{CCl}_3)\text{OBu-t}$ が単離されている。これはクロラールの重合および Tishchenko 反応の機構において両反応に共通の中間体として予想されていたものである。

第9章はアルミニウムシラノレートの触媒作用をアルミニウムアルコラートと対比してしらべたものである。アルデヒドの Tishchenko 反応では, シロキシ基はアルデヒドのカルボニル炭素に移りにくく, この点アルミニウムアルコラート触媒とことになっている。一方, アルミニウムシラノレートは対応するアルミニウムアルコラートよりも酸強度がつよく, 環状エーテルやビニルモノマーのカチオン重合をひきおこす。

論文審査の結果の要旨

有機金属化合物や金属アルコラートは新しい重合触媒として多くの興味をひいている。本論文はアルミニウムアルコラートおよびアルミニウムアルキルの重合反応および関連する有機反応における触媒作用をしらべたもので, 9章からなっている。

まず, 第1章ではトリエチルアルミニウム (AlEt_3) に0.5乃至1.5モル量の水を加えた系によるビニル

モノマーのカチオン重合開始機構をトリチウム水をつかってくわしくしらべている。トリチウム水の大部分は AlEt_3 と反応して放射性のエタンガスになって放出されるが、少量が残存し、それがプロトン（トリチウムカチオン）としてカチオン重合を開始することがわかった。系を加熱処理するとさらに反応が進みプロトン性の水素が減少し、それに対応して重合触媒活性も低下する。別に、バターイエローを指示薬としたピリジンによる酸塩基中和滴定で全酸量を測定し、この系の酸性点には、いわゆるルイス酸タイプのもものとブレンステッド酸タイプの両方が存在することをあきらかにしている。

第2章は AlEt_3 および $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}(1:1)$ 系によるテトラヒドロフラン(THF)と3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン(BCMO)ならびにTHFとエピクロルヒドリン(ECH)の二つの共重合をしらべている。THF-BCMO共重合ではランダム共重合体が生ずること、およびモノマー反応性比が BF_3 を触媒とする場合と異なることがわかった。THF-ECH共重合では共重合体のほかに、結晶性のECHホモポリマーが生ずる。この結果は、触媒系に2種の異なる活性種が存在することを示唆するものとして重要である。

第3章では前章のTHF-ECH共重合で示唆された触媒活性サイトの二様性の原因をくわしくしらべている。ピリジンによる選択的な被毒法や触媒系とECHとの反応生成物から、この触媒系にはアルミニウムアルキル本来のカチオン活性点と、それがECHとの反応によってアルミニウムアルコラートになった配位アニオン活性点の2種の活性点が含まれることをあきらかにしている。

第4章では AlEt_3 と抱水クロラルとの反応をしらべ、且、その反応系が $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系とほぼ同等の酸強度を有し、THF, BCMO, α -メチルスチレン、およびスチレンのカチオン重合をひきおこすことを見出している。

第5章と第6章では2,2,2-トリクロロエタノールおよび他のハロアルコールのアルミニウムならびに亜鉛のアルコラートを合成し、それらの性質、とくにルイス酸特性をしらべている。ふつうのアルコールのアルコラートにくらべて、会合性が弱く、ルイス酸強度が強いことが示され、この特異性は三つの塩素の電子吸引効果によってアルコシドの酸素の電子密度(塩基強度)が低下したためと説明されている。

第7章では $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CCl}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CBr}_3)_3$, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_3$ などのハロアルコールの Tishchenko のすぐれた触媒になることを示している。前2章の研究であきらかにされた酸特性を応用したものである。ふつうのアルコールのアルコラート触媒によるクロラルの Tishchenko 反応は非常におそい。

第8章では $\text{Al}(\text{OBu-t})_3$ とクロラルとの反応で $(\text{t-BuO})_2\text{AlOCH}(\text{CCl}_3)\text{OBu-t}$ が単離されている。これは、アルデヒドの Tishchenko 反応と重合に共通の中間体として予想されていたものである。

第9章は、アルミニウムのシラノレートと相当するアルミニウムのアルコラートと対比してしらべたものである。アルデヒドの Tishchenko 反応と重合、環状エーテルやビニルモノマーの重合に対する触媒作用における差位をあきらかにしている。

以上、要するに、本研究は環状エーテル、ビニルモノマーおよびアルデヒドの重合ならびに関連する反応に対するアルミニウムのアルコラートやアルミニウムアルキルの触媒作用をしらべたものであって、工業上、学術上貢献するところがすくなくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。