

氏名	井上祥平 いの　うえ　しょう　へい
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第50号
学位授与の日付	昭和37年9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	ORGANOMETALLIC COMPOUND AS POLYMERIZATION CATALYST (重合触媒としての有機金属化合物)
論文調査委員	(主査) 教授 古川淳二 教授 小田良平 教授 穴戸圭一

論文内容の要旨

この論文は重合触媒として広範囲の有機金属化合物の触媒作用を調べたもので、7章よりなっている。第1章はホウ素の有機金属化合物の研究である。この化合物を重合触媒として用いる研究は今までになく、これがビニル化合物の重合に有効なことが著者および Kolesnikov によって独立してはじめて見出された。著者はこの場合、少量の酸素や金属酸化物が共存することが必要なことも見出した。共重合実験はラジカル重合型であることより中間に生ずるアルキルホウ素過酸化物が真の触媒であると推論している。数種のアルキルホウ素およびその誘導体の触媒能も比較している。これに関連して、アルキルホウ素と過酸化水素の二元系触媒よりきわめて優秀な低温重合触媒を見出しているが、これはその後内外の研究によく利用されている。

第2章は有機カルシウム化合物の研究である。著者はカルシウムテトラエチル亜鉛 $\text{CaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ がスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルの有効な触媒系であることを発見した。このときは酸素の助触媒作用はないが、共重合実験および重合動力学的挙動ではアニオン重合型であることを示している。スチレンやメタクリレートよりは立体規則性ポリマーが得られることも判明した。キノンやレゾルシノールと一種のレドックス型新触媒系を形成することも発見した。

第3章はメタルケチルについて調べている。エノル化のできないケトンのメタルケチルはアクリロニトリルやメタクリレートを重合することが知られた。しかし、スチレンの重合はメタルケチルでは起こらず、ジアルカリ錯塩ではじめて起こる。後者の場合はリビングポリマーを生じ、共重合はアニオン重合機構で進む。メタクリレートは結晶性ポリマーを与える。

第4章は有機水銀化合物の研究で、ジ-n-ブチル水銀について調べている。このもの単独では触媒効果はないが、金属塩化物との二元系では酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリルの重合が起こることをのべている。この場合金属ハライドの種類により活性が変わること、酸素やキノンによる重合の阻外、重合動力学、共重合実験よりラジカル型の重合であることを結論している。

第5章は金属アルキル-金属ハライド混合系の重合触媒作用についてのべている。すなわち、種々の金属ハライドのうち、電気陰性度が1.5より2.0までの金属が一般に活性があるが、これと組み合わせ金属アルキルにより活性が変わること、および触媒の調製時にモノマーがあるときのみ活性となることを見出している。重合はラジカル型にすすみ、メタクリル酸ジグリコールエステルのゼリー状ポリマーではラジカルが安定化していることを電子常磁性共鳴吸収で認めている。この系の重合をいわゆるオレフィンの配位アニオン重合と関連づけて説明を試みている。

第6章はその他の金属としてバリウム、亜鉛、スズ、燐およびビスマスについてのべている。有機バリウム化合物は有機カルシウム化合物と似ていて結晶性ポリマーを与えやすい。亜鉛とビスマスのアルキル化合物は酸素の共存でラジカル重合を引き起こすが、その能力は有機ホウ素化合物より低い。トリアルキル燐は低重合物しか与えず、テトラアルキル鉛は不活性である。

第7章は重合触媒作用より見た週規律表各元素の比較検討をまとめたものである。有機金属化合物のうち金属炭素の結合の弱いものは重合を引き起こすが、 IA_A 、 IIA_A はアニオン重合を、水銀、鉛はラジカル重合を引き起こす。重合の他の型は酸素と反応して過酸化物を生ずる型のもので、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、ホウ素、アンチモン、ビスマスを挙げている。さらに第三の有望な型はチーグラ触媒で有機金属化合物と金属塩類の組み合わせであるが、これらもビニル化合物に対してはラジカル重合触媒となる場合が多いことを指摘している。

論文審査の結果の要旨

有機金属化合物を用いる重合はアルキルリチウムやアルキルアルミニウムを用いる方法が開発され、重合に新分野が開かれたがその他の金属の有機化合物の重合に対する研究は今まで案外なされていなかった。著者は週規律表に従い、広く研究を行なって概括的な研究ではあるが多くの新事実を見出した。ことに有機ホウ素化合物、有機カルシウム化合物、金属ケチルの研究は興味あるものである。有機ホウ素化合物の触媒作用は中間物として生ずる有機ホウ素過酸化物によるもので、ラジカル重合触媒となり立体規則性ポリマーを与えなかったが、低温重合活性が大きいため特異な触媒として有用であり、有機カルシウム化合物は活性はやや低い立体規則性触媒として有用であり、有機リチウムに次ぐものである。メタルケチルはアニオン重合を行なうが、ジアルカリ金属付加物もイオン重合を行ないリビングポリマーを与えることも興味ある事実である。このように本論文は概括的ではあるが広く有機金属化合物全般にわたり重合活性を調べ、金属の性質と触媒活性を論じ、また有機金属化合物の触媒作用形式を分類したもので重要文献としてしばしば引用され、将来も残るものであり今後の研究の基礎をなすものと考えられる。これらの研究は学術上、工業上寄与するところが少なくなく、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。