

|             |                                                                                                           |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | 高 橋 大<br>たか はし ひろし                                                                                        |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                                                                                                   |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 68 号                                                                                              |
| 学位授与の日付     | 昭 和 40 年 12 月 14 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 | <b>Studies on preparations and reactions of 1, 3-diolefin oligomers</b><br>(1, 3-ジオレフィン低量体の合成および反応に関する研究) |
| 論文調査委員      | (主 査)<br>教 授 野 崎 一 教 授 穴 戸 圭 一 教 授 小 田 良 平                                                                |

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は有機金属触媒存在下に 1, 3-ジオレフィンを二量体, 三量体, 四量体化させてこれら低量体を合成する方法を発見し, 併せ低量体の反応を吟味することによりその用途を開発しようとして行なった研究の成果をとりまとめたもので, 緒論, 結論のほか8章から成っている。

まず緒論において, この研究の背景を説明, 研究の概要を示してその独自性を明かにしたのち本論に入り,

第1章では 1, 3-ブタジエンの環状三量体化によって, 1, 5, 9-シクロデカトリエンを合成する方法を述べている。その第1節は著者発見の新触媒を用いる環状三量体化反応の操作概要, 生成物の分析結果を記し, 三量体が主として, シス, シス, トランス異性体より成ることを示した。第2節では反応条件が目的物収率に及ぼす影響を詳細に吟味している。

著者の新触媒はベンゼン中テトラアルコキシチタン少量を塩化アルキルアルミニウムに添加して得られるものであるが, モル比でチタン体1当りアルミニウム体12以上用いることが必要で, ほぼ20位が最適である。また反応温度は 65° 以下が良く, この研究によってシクロデカトリエンが 80~90 % の高収率で容易に得られるようになった。第3節は実験の詳細である。

第2章は1, 3-ブタジエン鎖状二量体化に関するもので, 著者発見の新触媒を用いることにより, 1, 3, 6-オクタトリエンと 3-メチル-1, 4, 6-ヘプタトリエンとの混合物を得る方法が述べてある。本触媒はトリエチルアルミニウムに塩化第二鉄とトリフェニルホスフィンとを加えて製取され, 前記直鎖トリエン体を比較的多量に生産する点に特徴がある。まず方法, 分析結果等を第1節で述べ直鎖トリエン体が 6-シス化合物であることを示し, ついで第2節では本触媒系に 1, 5, 9-シクロデカトリエンを共存させると, 6-トランス直鎖トリエンが生成することを見出した。第3節は反応条件と生成物組成の関係を検討したものであり, 第4節は実験の詳細である。

第3章は同じく 1, 3-ブタジエン鎖状二量体化触媒の挙動をさらに深く追究したものである。触媒の一

成分、塩化第二鉄の品位が触媒性能に重要な影響を及ぼすことを見出し、本触媒系に水、アルコール、フェノール、アニリン等を添加してその影響を観察し、結果を第1節にまとめている。第2節では塩化鉄のかわりに鉄アルコキシド、塩化ジエチルアルミニウム、トリフェニルホスフィンより成る触媒系が、同じく鎖状二量体化触媒として作用することを認めている。第3節は実験の詳細である。

第4章は以上の知見より本反応をイソプレンに拡張した結果を述べたもので、第1節では生成する二量体、三量体、四量体の単離と確認、第2節に実験の詳細を記してある。

以上で、1,3-ジオレフィン低量体の合成に関する論議を終わり、以下各章はその反応について述べている。

第5章はシス、トランス、トランス-1, 5, 9-シクロデカトリエンのハロゲン化反応に関するものである。本トリエン体が接触還元では水素3モルを吸収するのに、Wijs 法によるヨウ素価滴定では、二重結合数 2.3~2.5 の値を与えることに疑問を抱き、ハロゲンとの反応を詳細検討の結果、本反応では12員環の橋架けは起らないことを明かにした。まず第1節でハロゲン1モルの作用を、第2節でハロゲン2モルの作用を、第3節でハロゲン3モルの作用を調べた結果を述べ、これらのハロゲン化体はいずれも単環性体であることを実験的に証明し、かつハロゲン化に際し、分子間で重合がおこる事実をつきとめ、Wijs 価測定の異常性の原因を明らかにした。第4節に実験の詳細を記している。

第6章はシクロデカトリエンから出発して、脂肪族の直鎖化合物を誘導すべく行なった研究をまとめている。第1節では本トリエン体の過酸化水素酸化によって、ジエンジオール体を得、第2節ではそれを四酢酸鉛酸化して開環させ、直鎖ジエンジオール体とし、第3節ではこれよりヘキサデカンジ酸ジエチルを得る方法を開拓している。本高級直鎖ジカルボン酸はジャ香香料合成原料として価値あるもので、著者の新合成法は香料工業上注目に値するものである。第4節は実験の詳細である。

第7章はシクロデカトリエンに対するシラン誘導体の付加反応に関するもので、新規有機ケイ素化合物がいくつか報告されている。第1節ではトリクロルシラン1モルの付加がまずトランス二重結合において起こり、2モルめの付加はシス、トランス双方で起こることを証明している。第2節ではメチルジクロルシランの付加を検討し、前節とほぼ同様の結果に到達した。実験の詳細は第3節にまとめている。

第8章はブタジエン二量体中分岐トリエン体、3-メチル-1, 4, 6-ヘプタトリエンの異性化に関するもので、ジメチルスルホキシド中カリウム第三ブトキシドの作用により共役トリエン体が好収率で得られるという新事実を第1節に述べ、第2節に実験の詳細を掲げている。

結論は以上諸研究の要約である。

## 論文審査の結果の要旨

現在 1,3-ジオレフィンの高重合による合成ゴム製造は大規模に工業化されていて、関係の研究も多い。しかしその低重合による二量体、三量体等の合成については昨今でこそ世の注目を集めているが、著者が研究に着手した昭和32年頃にあつては、僅かに G·Wilke の簡単な総説記事が唯一の情報であった。著者はこれにヒントを得て、いわゆる Ziegler 触媒をいろいろに改質し、1,3-ジオレフィン特にブタジエンの反応を詳細検討することにより、まず環状三量体 1, 5, 9-シクロデカトリエンの有利な合成方法を独自触媒系の利用により確立した。さらに研究を続行して、ブタジエン開鎖二量体を選択的に生産する新触媒

を発見したのであるが、これはほとんど同時に本邦およびドイツ国において開発された近縁方法に較べ、直鎖トリエン体を多量に与えるという点で、今日なお独得の方法であるといえる。

これら低量体化反応の諸変数と目的物収率との関係を詳細に吟味し、かつブタジエンばかりでなくイソプレンにおいても低量体生成の事実を認め、旧来の有機合成化学的手法をもってしては、極めて合成困難な大環状もしくは長鎖状ポリエン体をいちじるしく簡単な方法で、工業的有利に生産し得る方途を確立している。

この種低量体はまだ歴史の浅い化合物であるので、その有効用途の開発は今後にまたねばならない。しかし著者は自ら製取したいくつかの低量体の有機反応を検討することにより、本目的への第一歩を踏み出している。すなわちその付加反応、異性化反応等について有機化学的に興味ある新事実をいくつか発見しているのであって、たとえばシクロデカトリエンの二重結合をWijs法によって定量する際の異常値が、分子間重合の副反応に基因することを解明し、また本トリエン体の酸化開裂によってヘキサデカンジカルボン酸を有利に製出する方法を編み出して、ジャ香香料合成の原料体を安価に提供する手段を提案し、さらに炭素巨大環ヘケイ素が結合した形の新規化合物を作り出し、他方ブタジエン開鎖二量体を共役トリエンに異性化させる新方法を開発するなどの業績を挙げている。

以上要するに本研究は主として有機化学的見地に立った 1, 3-ジオレフィン低量体合成の研究と、これによって得られる低量体の用途開発を目的とする反応の検討とから成るものであるが、その業績は学術上、工業上寄与するところが少なくない。よってこれは工学博士の学位論文として価値あるものと認める。