

氏 名	石 森 岐 洋 いし もり みち ひろ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 110 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 9 月 27 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	エポキシド重合触媒としての有機亜鉛化合物に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 熊 田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はエポキシド重合触媒としての有機亜鉛化合物に関する研究と題し、4章よりなっている。

第1章はジエチル亜鉛とアルコールとの反応物よりなる触媒系に関する研究である。まず、この反応よりエチル亜鉛モノアルコキシドを生ずる速い反応と、続いて起る亜鉛ジアルコキシドを生ずる反応とより成ることを赤外分析より明らかにし、次にこれらの重合活性を調べたところ、ジエチル亜鉛やエチル亜鉛モノアルコキシドは活性がなく、亜鉛ジアルコキシドが活性種であると述べている。ジエチル亜鉛とアルコールとの反応は第1アルコールではもっともすみやかで、ついで第2アルコール、第3アルコールの順である。

第2章ではジエチル亜鉛—アルコール系を触媒として種々のアルキレンオキシドを重合させた場合を述べている。その結果プロピレンオキシド、エチレンオキシドでは亜鉛ジアルコキシドが活性種であるが、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、エピクロルヒドリンではジエチル亜鉛、エチル亜鉛モノアルコキシドも活性種となり得ることを見出した。これは、これらモノマーの塩基性と関係し、塩基性の強いモノマーでは触媒に配位していることをジエチル亜鉛の C-Zn-C の赤外吸収シフトより推定している。また亜鉛アルコキシド系触媒を用いて結晶性ポリマーおよび非晶性ポリプロピレンオキシドを得、前者は溶媒にかかわらずイソタクチックポリマーであることを見出した。不整アルコールを助触媒とした系ではアルキレンオキシド、エピクロルヒドリン、スチレンオキシドの不整選択重合の起ることも見出した。

第3章はジエチル亜鉛に対するエーテル、環状エーテルの配位の研究をまとめている。亜鉛と結合したメチレンの赤外吸収が極性溶媒によりシフトすることより配位能力について、トリエチルアミン>テトラヒドロフラン>ジオキサン>プロピレンオキシド>エーテルの順に配位が起りやすいと推定した。ジエチル亜鉛およびテトラヒドロフラン1モル付加物、および2モル付加物の赤外吸収の強度の比較より各付加物の生ずる平衡定数を計算した。またテトラヒドロフランを用いて各種有機金属化合物の配位能力を調べ、トリエチルアルミニウム>ジエチル亜鉛>エチル亜鉛アルコキシド>亜鉛ジアルコキシドの順位を定め

た。またトリエチルアミンを用い、N.M.R. による研究にて同様の配位順位を定めている。以上の結果より、ジエチル亜鉛—アルコール系触媒によるアルキレンオキシド類の重合が配位アニオン重合であることを結論した。前記、赤外分析より得られたアルキレンオキシド類の配位強度と、そのハメット置換基定数との平行関係の存在することも認めている。

第4章では亜鉛アルコキシド触媒の構造とその重合活性について述べている。すなわち、ジエチル亜鉛とアルコールよりつくった亜鉛ジアルコキシドは高い重合活性を示すが、塩化亜鉛とリチウムメトキシドからつくった亜鉛ジメトキシドは活性がない。この理由を調べたところ、前者はX線的に非晶性であるが、後者は結晶性であることが原因と考えている。ジエチル亜鉛とエタノールおよびメタノールの混合物との反応により混合アルコキシドをつくったところ、これは非晶性で活性が高く、同一条件でつくった単一ジアルコキシドが結晶性で無活性であるのと異なっている。また結晶性亜鉛ジアルコキシドにエチル亜鉛モノアルコキシドを加えて処理すると、やはり非晶性の亜鉛ジアルコキシドになり活性がでてくる。これらの結果より、重合の活性種は亜鉛ジアルコキシドそのものであり、活性の有無はその結晶状態によると結論している。

第5章ではジエチル亜鉛—水系の触媒の研究を取り扱い、同様の方法で触媒調製して、その生成物としてエチル亜鉛水酸化物および水酸化亜鉛やそれらの縮合物を見出した。これらはすべて活性種として働き、エチル基および水酸基によって重合が開始されると結論した。重合の初期反応生成物としてはプロピレンオキシドとエチル基および水酸基が付加して得られるグリコール誘導体をガスクロマトグラフで分析し、プロピレンオキシドの α -開裂および β -開裂の両方が起っていることも確認している。また熟成した触媒からはエチル付加物のみが得られ、重合の中間体であることを確認した。同様の実験をトリエチルアルミニウム—水系で行うと、 α -開裂が主として起っていること、またこの場合アリルアルコールが相当量得られ、プロピレンオキシドの1分子の開裂がかなり起っていることを見出し、亜鉛とアルミニウムの触媒とで差があることを指適している。

第4章はジエチル亜鉛—アセトン系の触媒の研究を取り扱っている。両者の間では、アセトンよりの水素引き抜き反応とアルドール縮合が起り、結局、ジエチル亜鉛—水、ジエチル亜鉛—アルコール系と同一の活性種が生ずると述べている。

論文審査の結果の要旨

亜鉛アルキルを水、アルコールの助触媒と反応させた系はアルキレンオキシドの重合触媒として知られているが、触媒の化学種が何であるかは充分はわかっていなかった。著者は触媒の化学分析、赤外分析、N.M.R. 分析を駆使し、また触媒とモノマーとの初期反応生成物をガスクロマトグラフにより研究し、これら触媒および関連触媒の化学構造、重合機構についてかなり詳細な研究を行うことができた。

すなわち、ジエチル亜鉛—アルコール系の触媒についてはエチル亜鉛モノアルコキシドを生ずる速い反応と、続いて起るジアルコキシドを生ずる遅い反応とがあること、プロピレンオキシドについてはモノアルコキシドは触媒活性がなく、触媒活性のあるのはジアルコキシドであることを明らかにした。しかし、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、エピクロルヒドリンに対しては両者とも触媒活性をも

ち、モノマーの塩基性と関係することを指適している。このことは触媒にモノマーが配位して起る配位イオン重合のためであって、事実、モノマーの配位を赤外分析的に確かめ、また光学活性アルコールの亜鉛アルコキシドでは不整選択重合が起ることも見出した。亜鉛化合物の配位能を赤外分析で調べ、モノマーの塩基性、触媒金属の酸性度と平行的であることも確かめた。

ジエチル亜鉛—アルコール系の触媒種は亜鉛ジアルコキシドであるが、このものを塩化亜鉛とリチウムアルコキシドからつくったものは活性がない。この理由を調べるため触媒のX線的な研究を行い、有機亜鉛化合物からつくった活性のよいジアルコキシドは非晶性であるのに対して、無機亜鉛化合物からつくった不活性のアルコキシドは結晶性であることを見出し、その理由を説明した。この問題はまだ完全には解決したとはいえないが、その理由の一端は明らかになったものと思われる。

ジエチル亜鉛—水系触媒についても両者の反応生成物を調べ、亜鉛の一水酸化物、二水酸化物およびその縮合物であること、およびこれが重合触媒となることを確かめた。触媒とプロピレンオキシドとの初期反応生成物としてエチル基および水酸基が結合したプロピレングリコール誘導体を得、開始反応を明らかにした。またその構造より、 β -開裂と α -開裂がともに起っていることも明らかにした。トリエチルアルミニウム—水系ではこれに反し α -開裂が主として起り、またプロピレンオキシドの一分子開裂によるアリルアルコールが相当量生じ、亜鉛触媒とはかなり異なると述べている。ジエチル亜鉛—アセトン系触媒でも同様の研究を行い、ジエチル亜鉛—アルコール系およびジエチル亜鉛—水系の混合触媒に相当すると結論した。

以上、これを要するに複雑な触媒系の化学構造、その作用機構を化学分析、赤外分析、N.M.R. 分析などを用いて詳細に研究し、多くの有用な知見を与えたもので、学術上、工業上寄与するところ少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと判定される。