OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	有機アンチモン化合物の触媒としての利用に関する研究
Author(s)	野村, 良紀
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2390
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏名	野村良紀（のむらりょうき）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第5645号
学位授与の日付	昭和57年3月25日
学位授与の要件	工学研究科　石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	有機アンチモン化合物の触媒としての利用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 松田　治和 教授 園田　昇　教授 大平　愛信　教授 阿河　利男 教授 竹本　喜一　教授 笠井　暢民　教授 林　晃一郎

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は，有機典型金属化合物の新しい利用法の開発を目的とし，とくに今まで有効な用途の知られていない有機アンチモン化合物についてその触媒としての利用を検討した結果をまとめたもので，緒言と本文6章および結語からなっている。

緒言では，本研究の目的およびその内容についての概略を述べている。

第1章では，二酸化炭素とオキシラン類よりの環状カーボネート直接合成反応におよぼす有機アンチモン化合物の触媒活性について検討し，5価有機アンチモンハライドが極めて高い活性を有することを見いだしている。

第2章では，第1章で明らかとなった5価有機アンチモンハライドの高い触媒活性について動力学的手法を用いて解析を試み，反応におよぼす諸因子を明らかにしている。

第3章では，前2章で得られた知見をもとにひろくⅣA，VAおよびⅥA族有機金属ハライドについて，上記環状カーボネート合成触媒としての利用を検討し，より効果的な有機金属ハライドールイス塩基からなる新しい2元系触媒を開発している。とくに，有機スズハライドールイス塩基からなる2元系触媒が塩基強度に無関係に高活性となることを見いだしている。

第4章では，5価有機アンチモンハライドがオキシランの開環重合用触媒として利用できることを明らかにしている。

第5章では，オキシランの開環重合において5価有機アンチモンハライドに対するルイス塩基の特異な添加効果について述べ，ルイス塩基の添加によって触媒活性が著しく改善されることを見いだしている。

第6章では，トリフェニルアンチモンジブロミドートリフェニルホスフィン系触媒によるオキシランの開環重合について動力学的手法を用いて詳細に検討し，本触媒系による重合は特徴的なカチオン—配位アニオン2段階機構により進行することを明らかにしている。

結語は本論文の総括であり，以上の結果を要約して述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，従来あまり利用研究が進められていなかった有機典型金属化合物のうち，とくにアンチモン化合物を中心に，触媒としての用途開発を目的として行ったものである。その結果，二酸化炭素とオキシラン類との付加反応およびオキシラン類の重合反応に対して極めて有効な触媒であることを見いだし，さらに有機金属触媒単独のみならず塩基を併用する高活性2元系触媒を開発し，その触媒作用について詳細に研究し，次のような知見を得ている。

① 二酸化炭素とオキシラン類の付加による環状カーボネートの直接合成反応に対し，5価有機アンチモンハライドが極めて高い触媒活性を有することを見いだし，従来高温，高圧下で行われていた本合成反応を温和な条件下でも実施し得ることを示している。また，他のⅣA，VAおよびⅥA族に属する金属種よりなる有機金属ハライドについても拡張し，有機金属ハライドールイス塩基系からなる新しい2元系触媒を開発している。とくに，単独では活性の低い有機スズ化合物が，2元系ではアンチモン化合物より高活性となることなどを見いだしている。さらにこのような新しい触媒系を用いる反応について動力学的に解析を行い，反応におよぼす諸因子について多くの知見を得ている。

② オキシランの開環重合反応に5価有機アンチモンハライドが触媒として有効であること，およびこれにルイス塩基を添加すると，その活性が著しく向上することを見いだしている。さらに，トリフェニルアンチモンジブロミドートリフェニルホスフィン系触媒について動力学的手法を用いて検討し，その重合様式はカチオン—配位アニオンの2段階反応であることを明らかにしている。

以上のように，本論文は安定で容易に入手できる有機アンチモン化合物が上記2反応の触媒として極めて有効であることを見いだし，この新しい触媒系について数々の基礎的知見を得ている。さらにまた本触媒系が，近年未利用資源としてその活用が切望されている二酸化炭素に対して，とくに高い反応活性を与える事実を見いだしたことは合成化学的，工学的にも大きい意義をもつものである。よって，本論文は博士論文として価値あるものと認める。