

Title	STUDIES ON SEPARATION AND UTILIZATION OF CARBON MONOXIDE
Author(s)	角井, 伸次
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129178
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	つの 井 伸 次
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 7 8 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 1 月 16 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	STUDIES ON SEPARATION AND UTILIZATION OF CARBON MONOXIDE (一酸化炭素の分離と利用に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 園 田 昇 (副査) 教 授 黒 澤 英 夫 教 授 野 村 正 勝 教 授 松 林 玄 悦 教 授 村 井 眞 二 教 授 坂 田 祥 光 教 授 井 上 佳 久 教 授 田 中 稔 教 授 池 田 功 教 授 小 松 満 男 教 授 馬 場 章 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、一酸化炭素の新しい有効利用法の確立を目的とし、効率的な一酸化炭素の分離精製法および一酸化炭素を利用するセレンの分離・回収法の開発、さらに、一酸化炭素を有機分子に導入するための酸化および還元反応の構築に基づく、新しい合成反応の開発に関する研究をまとめたものであり、結論、本論5章および総括より構成されている。

緒論では、本論文の目的ならびに意義について述べている。

第1章では、セレンーアミン系を用いる一酸化炭素の新分離法について述べている。セレンと第2級アミンと一酸化炭素との反応により容易に得られるセレルカーバメートが、加熱により容易に分解し、セレンと第2級アミンと一酸化炭素を与えることを利用し、この反応系を用いて、混合ガスから高純度の一酸化炭素の効率的な分離精製が可能であることを示している。

第2章では、第1章で得られた知見を基に、一酸化炭素と第2級アミンを用いたセレンの新規再生法の開発を試み、その結果、含セレン物質から高純度セレンを容易に回収する方法を確立している。また本法が、セレンーテルススラップからのセレンの回収やセレンの精錬に適用できることを示している。

第3章では、一電子酸化系でのカルボニル化反応を検討し、四酢酸鉛による一電子酸化系に一酸化炭素を導入することにより、飽和アルコール類から α -ラクトンが一段階で合成可能であることを明らかにしている。

第4章では、ヨウ化アルキルのカルボニル化が、亜鉛による一電子還元系を用いて達成可能であることを明らかにしている。すなわち、プロトン性溶媒中で、ヨウ化アルキルと一酸化炭素からアルデヒドが、また、この系にオレフィンと共存させることにより、非対称ケトンが合成できることを明らかにしている。一方、非プロトン性溶媒中では、4-ペンテニルヨージド、一酸化炭素およびオレフィンの3成分カップリング反応により、ビシクロ [3.3.0] オクタノール骨格が容易に形成されることを明らかにしている。

第5章では、14族金属ヒドリドをメディエーターとして用いる4-ペンテニルヨージドカルボニル化反応を検討し、4-ペンテニルヨージドから発生させた4-ペンテニルラジカルにより、2分子の一酸化炭素を捕捉できることを示してい

る。

総括では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は一酸化炭素の有効利用法の開発を目的とし、混合ガスから一酸化炭素の効率的分離精製法の創出、および一酸化炭素の合成化学的利用のための新方法論の確立を目指して行った研究の成果を記述したものであり、その成果を要約すると次のとおりである。

- (1) セレン-アミン系を用いて一酸化炭素と他のガス類との混合物から一酸化炭素を分離精製する新しい方法を見出している。
- (2) 一酸化炭素とアミン共存下でセレンが容易に反応することを利用し、セレン・テルル混合物または合金からセレン、テルルをそれぞれ分離精製する新方法を創出している。
- (3) 一酸化炭素共存下、脂肪族アルコールを四酢酸鉛で酸化することにより、 δ -ラク톤を合成する簡便な方法を確立している。
- (4) ヨウ化アルキルと一酸化炭素を亜鉛による一電子還元系で反応させることによりアルデヒドが合成できることを示し、この反応系にオレフィンを共存させると、ヨウ化アルキル、一酸化炭素、オレフィンの3成分カップリング反応が生起することを見出している。
- (5) 第14族金属ヒドリドをメディエーターとして用いる4-ペンテニルヨージドのカルボニル化反応を検討し、2分子の一酸化炭素を同時に捕捉できることを明らかにしている。

以上のように本論文は一酸化炭素の反応性を検討した結果に基づいて、混合ガスからの一酸化炭素の新分離法を創出し、併せて、セレンの新精製法および一酸化炭素の合成化学的新利用法を開拓したものであり、合成化学およびヘテロ元素化学の進歩に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。