



Title	有機スズ化合物を触媒とする置換エチレンオキシドの重合に関する研究
Author(s)	岩本, 憲一
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30185
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	いわもと のりかず 岩 本 憲 一
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2 2 3 6 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	有機スズ化合物を触媒とする置換エチレンオキシドの 重合に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 松田 住雄 (副査) 教授 堤 繁 教授 大河原六郎 教授 阿河 利男 教授 大平 愛信 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民 教授 桜井 洸 教授 三川 礼

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は置換エチレンオキシドの新しい重合触媒として、スズ化合物を用い、その触媒効果を検討したものであり、9章よりなりたっている。

第1章は緒言で置換エチレンオキシドの重合に関する従来の研究について述べ、本研究の目的を述べている。

第2章では有機スズ化合物として、有機スズハライド、一オキシド、一ヒドロオキシド、一ジハイドライド、一カルボオキシレート、およびアルカン亜スズ酸を用いてエチレンオキシドの重合を行なった結果、有機スズハライドとアルカン亜スズ酸がかなりの重合触媒効果を持つことを見出している。

第3章では1,2-エポキシオクタンと有機スズハライドとを反応させ、生成するハローオクタノールの異性体比よりエポキシドの開環方向を求め、この開環方向がエポキシドの置換基の立体的、電子的効果と有機スズハライドの電子親和性に起因することを認めている。

第4章ではジメチルスズハライドを触媒としてエチレンオキシドの塊状重合反応について速度論的に研究し、その作用機構について述べ、重合は、はじめカチオン機構で進み、その後触媒種の変化により、配位アニオン機構で進むと推察している。

第5章では種々の有機亜スズ酸を調製し、熱分解反応、赤外吸収スペクトル、分子量および酸強度、酸性度の測定などを行ない、その化学構造を推察している。

第6章では各種の有機亜スズ酸を触媒として、エチレンオキシドの重合速度論的研究を行ない、その作用機構として、配位アニオン型重合を提案している。

第7章では有機亜スズ酸を加熱処理するとその重合触媒効果が変化することを認め、ベンゼン亜スズ酸を種々の条件下で加熱したのちプロピレンオキシドの重合触媒として使用し、加熱処理の重合触媒効果におよぼす影響について検討している。

第8章ではベンゼン亜スズ酸およびこれを加熱処理したものを用いて、種々の置換エチレンオキ

シドの重合を行ない、その作用機構を検討し、両触媒の場合とも配位アニオン重合機構が推察され、さらにモノマーの置換基の立体的な因子が重合速度を決定する重要な役割をはたしていると推察している。

第9章では本論文の総括で、以上の結果をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

石油化学工業の発展とともにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等が多量に生産され、これらの低、中程度の分子量をもつ重合体が極めて多くの用途に利用されている。一方高重合体を得るための触媒の探索は比較的新しく、有機金属化合物を用いる方法が近年になって行なわれつゝある。

本論文はこのような情勢において置換エチレンオキシドの新しい重合触媒を開拓するため、各種の有機スズ化合物についてその触媒活性を検討し、その触媒機構の研究を行なったものである。同時に本論文は近年ようやく工業的にも入手し易くなった有機スズ化合物の新らしい用途を開く目的も含まれている。

本論文では多数の有機スズ化合物についてその触媒効果を検討した結果有機スズハライドおよび有機亜スズ酸が、優れた触媒効果を有する事実を見出し、前者については有機基の種類、ハロゲンの種類と数などの影響を、さらに後者については有機基の種類とともに加熱処理による触媒活性の変化からその化学構造と触媒性能との関連についても検討を行っている。またこれらの新しい触媒の発見に際して、その作用機構について反応速度論的に検討を加え、詳細な考察を行なっている。

以上を要するに本論文は置換エチレンオキシドの重合触媒として新しい触媒を見出し、かつその作用機構について学術的にも興味ある知見を得て、この分野に大きく貢献したものと考えられ博士論文として価値あるものと認められる。