

Title	テレフタル酸とエチレンオキシドからのポリ（エチレンテレフタレート）の合成：反応機構
Author(s)	鎌谷, 博善
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/32986">http://hdl.handle.net/11094/32986</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

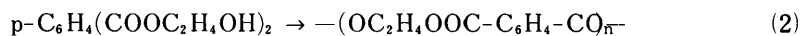
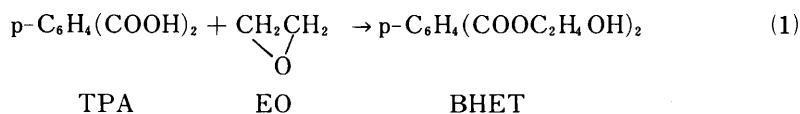
【24】

氏名・(本籍)	鎌 谷 博 善
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5 1 1 7 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 12 月 19 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	テレフタル酸とエチレンオキシドからのポリ(エチレンテレフタレート)の合成: 反応機構
論文審査委員	(主査) 教 授 野 桜 俊 一 (副査) 教 授 中 村 晃 助 教 授 菌 頭 健 吉

## 論 文 内 容 の 要 旨

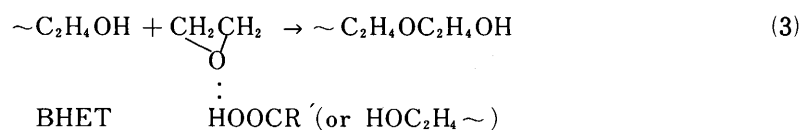
### 1. 序

テレフタル酸(TPA)とエチレンオキシド(EO)からポリ(エチレンテレフタレート)(PET)を合成する際の主反応および副反応の機構について検討した。反応は式(1), (2)の2段階からなる。



2. TPAとEOからビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)を合成する際に触媒として用いる第5族化合物( $\text{R}_3\text{X}$ ,  $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$ )の触媒作用機構について検討した。反応中間体の単離および速度論的検討結果から、中間にカルボン酸第4級塩( $\text{R}'\text{COO}^\ominus\text{X}^\oplus(\text{R}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ )が生成し、この4級塩が触媒となって式(1)のエステル化反応が進んでいることを明らかにした。

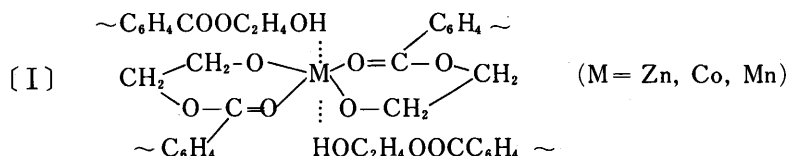
3. TPAとEOとのエステル化反応の過程で副生するエーテル化合物の生成機構について検討した。エーテル化反応は、水素結合で活性化されたEOとBHETとの反応で進んでいることを明らかにした(式3)。



4. TPAとEOとの反応で合成したBHETの重縮合反応および副反応に与えるZn, Co, Mn化合物

の触媒作用機構について検討した。モデル化合物の構造変化から、重縮合反応は錯体〔I〕を経て進んでいると考えられる。

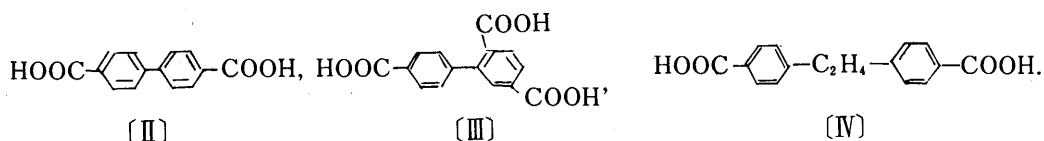
錯体〔I〕内でBHETの末端OH基の求核性が配位により高められることが反応を促進する上で重要な役割を果たしている。



な役割を果たしている。

5. BHETの重縮合工程でアセトアルデヒドおよび末端カルボキシル基等が副生する。これらの副反応を抑制するために通常リン化合物が使用される。Zn, Co, Mn触媒にリン酸を添加すると重縮合反応および副反応のいずれもが阻害されるのに反し、Sb触媒の場合には見掛上副反応のみが抑制される。リン化合物の作用機構について考察した。

6. BHETの重縮合過程ベ次の芳香族化合物(II, III, IV)が副生することを見出した。これらの副反応は、ラジカル機構で生成することを明らかにした。



### 論文の審査結果の要旨

表題の反応はポリ(エチレンテレフタレート)の合成反応として実際に使われている過程の中で最も新しいものであって、モノマーに相当するビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)の合成反応とBHETの重縮合反応の二つの過程より成っている。それぞれの過程で触媒が使われているが、その作用機構は不明の点が多い。また両過程に伴って副反応物の生成がみられ、ポリマーの物性に大きな影響があることがわかっているが、その生成機構は明らかではない。

本論文はこれらの疑問点を明らかにしようとしたもので、研究方法としては各反応についての速度論的取扱いを中心とし、反応中間体についての分光学的知見を併用している。第一段のBHETの合成過程においては第5族化合物が第4級塩の形で触媒となる機構を明らかにし、副反応のエーテル結合の生成についても機構を推定している。第二段の重縮合反応ではZn, Co, Mn, Sb触媒の作用機構について金属錯体に基づく新たな考えを提唱するとともに、リン酸添加による副反応(アルデヒド基、カルボキシル基の生成)の抑制機構について考察している。さらにHOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOHのような芳香族副生成物の生成を確かめ、その原因が反応中間体である金属錯体のラジカル的分解にあることを明らかにした。

以上のように鎌谷君の論文はポリ(エチレンテレフタレート)の新らしい合成反応について、触媒

の作用機構を考察したもので，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。