



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	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32986
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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/>

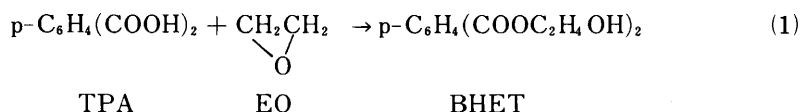
The University of Osaka

氏 名・(本籍)	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 蘭 頭 健 吉

論 文 内 容 の 要 旨

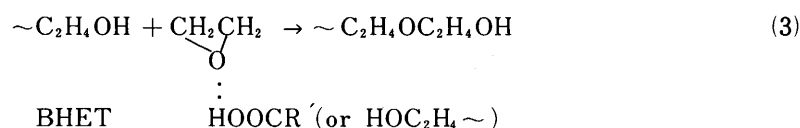
1. 序

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。



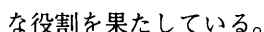
2. TPAとEOからビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート(BHET)を合成する際に触媒として用いる第 5 族化合物(R_3X , $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$)の触媒作用機構について検討した。反応中間体の単離および速度論的検討結果から, 中間にカルボン酸第 4 級塩($\text{R}'\text{COO}^\ominus\text{X}^\oplus(\text{R}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)が生成し, この 4 級塩が触媒となって式(1)のエステル化反応が進んでいることを明らかにした。

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

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



6. BHETの重縮合過程で次の芳香族化合物(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。



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--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。

— 60 —

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。