

Title	Catalytic Hydrogenation of Methylacetylene over Group VIII Metals : Application of Microwave Spectroscopy to the Analysis of Isomeric Deuteropropylenes
Author(s)	Yoshida, Noritetsu
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/1623
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

[5]

氏名・(本籍)	よし 吉	だ 田	のり 憲	てつ 鐵
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2347	号	
学位授与の日付	昭和46年6月15日			
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	第Ⅷ族金属によるメチルアセチレンの接触水素化反応			
論文審査委員	(主査) 教授	加藤 俊二		
	(副査) 教授	音在 清輝	教授	桑田 敬治

論文内容の要旨

アセチレン系化合物の接触水素化反応は、系が複雑であることや、しばしば重合反応を伴い一定の触媒活性を維持することが困難であることなどの理由から、研究例が少なく、その反応機構も詳しく検討されていない。そこで、高級アセチレン系化合物の性質を具備している最も簡単なアセチレン系化合物としてメチルアセチレンを選び、その水素化反応の機構を検討する目的で本研究がなされた。また、メチルアセチレン水素化反応とメチルアセチレン=アレン異性反応との関係や、これらの反応に対する第Ⅷ族金属の触媒作用の差についても調べられた。

上記の目的のために、メチルアセチレンと重水素とを第Ⅷ族金属 (Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru) を触媒として静止法により、25°Cで反応させた。未反応メチルアセチレンや重水素、及び生成プロピレン中の重水素分布は質量分析計で決定した。さらに、重水素化プロピレンの内、プロピレン-d₁とプロピレン-d₂については、それらを構成する種々の同位体的異性体の分布をマイクロ波分光法で決定した。後者の分析手段は本研究において初めてこの系に適用されたものであるが、これまで他の分光学的手段では得られなかった「重水素置換位置の決定」という、反応機構を考える上で非常に重要な知見を与えた。

上記二種の重水素分布の結果から、メチルアセチレン重水素化反応に関して、次の結論が得られた。

1) プロピレン-1, 1-d₂ (CH₃-CH=CD₂) とプロピレントランス-1, 2-d₂ ($\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{D} \end{matrix} \text{C} = \text{C} \begin{matrix} \text{D} \\ \text{H} \end{matrix}$) は触媒上でメチルアセチレンからプロピレンが生成される過程で、プロピレン-シス-1, 2-d₂ ($\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{D} \end{matrix} \text{C} = \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{D} \end{matrix}$) を消費して生成される。

2) メチル基に重水素が置換したプロピレンは、二重結合の移行を伴う、プロピレンとプロピル、(半水素化プロピレン) の間の過程を往復することによって生成される。

3) メチルアセチレン重水素化反応中の表面重水素濃度は、プロピレンの重水素化反応中よりも高

い。これは、プロピレンでは6個の水素がすべて重水素と交換しやすいのに反して、メチルアセチレンでは α 水素1個だけが重水素と交換し易いことによる。さらに、反応中の表面重水素濃度は、生成プロピレンのメチン基中の平均重水素原子数として反映されている。

これらの結論をもとに、メチルアセチレンの接触水素化反応の機構を検討した。

メチルアセチレン水素化反応に対する活性や、部分水素化の選択性（生成物中のプロピレンの割合）それにプロピレン- d_2 の収率、いずれにおいても前述の6種の金属の内Pdが最も優れた触媒であった。一方、重水素化反応によって生成されるプロピレンの重水素分布の様相によって、6種の金属は大きく2つのグループに分けることができた。第1のグループにはNi、Pd、Pt、が属し、これらの触媒上ではメチル基に重水素が置換したプロピレンは、ほとんどあるいは全く生成されず、前述の結論2)の二重結合移行反応が強く吸着したメチルアセチレンによって抑制されていることがわかった。これに反して、第2のグループに属するRh、Ir、Ru上では、二重結合移行反応が比較的容易に起り、メチル基に重水素が置換したプロピレンが生成された。

Ru上では、メチルアセチレンの水素化反応中に、メチルアセチレンの異性体であるアレンが生成された。しかし、重水素をトレーサーとする実験結果から、アレンは水素化反応とは全く独立な過程を経て生成されていることが判明した。

Ruは、メチルアセチレン-アレン異性化反応に対して、他の5種の金属では見られなかったような高い活性を示し、これまでこの種の異性化反応に対する触媒として広く用いられてきた酸触媒（シリカアルミナ）や塩基性触媒（Na、K）と並んで、有用な触媒となることを見出された。そこで、Ruを触媒としてこの異性化反応をさらに詳しく調べた結果、平衡組成が熱力学データより計算した組成と大きくくいちがっていること等の興味深い知見を得た。また、重水素をトレーサーとする実験結果をもとに、この異性反応の機構についても検討が加えられた。

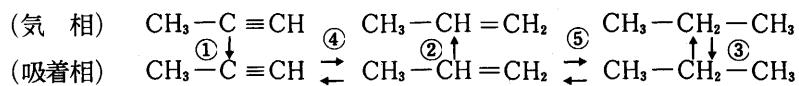
論文の審査結果の要旨

オレフィン類の接触水素化反応については、今までに多くの研究があるが、アセチレン類の水素化の研究は、現在のところ著しく遅れている。

本論文では、重水素をトレーサーとして、第8族金属触媒上でのメチルアセチレンの水素化を行ない、生成物の分析、質量分析計による生成物の同位元素組成の測定を行ない、さらに、マイクロ波分光法によって、分子のどの位置に重水素があるかを調べた。

得られた結果は、1) プロピレンの生成の選択率が、 $Pd > Pt > Rh > Ni > Ru > Ir$ の順になること、2) メチル基へのD置換が起りにくく、また d_2 プロピレンではシス置換体がトランス体よりもはるかに多いこと、3) Ruが他の金属にくらべて、アレンへの異性化反応に対する活性が1000倍も大きいこと、などである。

これらの実験結果を解析すると、水素化の過程



において、①及び②の逆反応は殆んど起らず、反応の律速段階は④であって、⑤は④よりも遅く、両速度の比によってプロピレンへの選択率がきまるという結論に達した。

また、トランス d_2 プロピレンが④の過程の往復によって生じること、二重結合の移動した d プロピレンは、アレンを経由して生じるのではなくて、プロピレン \rightleftharpoons プロピルの往復によって生じることなどを明らかにし、各種生成物中の重水素分布を説明しうる反応機作を提出した。

以上を要するに、本論文は、質量分析とマイクロ波分光法とを駆使して、今まであまり知られていなかったアセチレン類の接触水素化の反応機構について多くの知見を与えたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。