



| | |
|--------------|--|
| Title | 金属触媒によるプロピレンの水素化反応と重水素交換反応との関連 |
| Author(s) | 弘中, 淑江 |
| Citation | 大阪大学, 1965, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/28706 |
| 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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 弘 中 淑 江 |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 662 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 40 年 3 月 26 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 | 金属触媒によるプロピレンの水素化反応と 重水素交換反応との関連 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 広田 鋼藏 (副査) 教授 田所 宏行 教授 宮沢 辰雄 教授 関 集三 |

論文内容の要旨

ニッケルとバラジウムを触媒として、プロピレンと重水 (D_2O) および重水素 (D_2) との重水素交換反応について研究した。

交換反応後の重水素化プロピレンの分析は、従来から用いられている質量分析法、IR 法、NMR 法により行なったが、これらのことではいずれも、詳細な議論に必要な知見は得られなかった。そこで新しく、マイクロ波吸収スペクトル法を重水素化プロピレンの分析に適用することにより、反応機作に対する詳細な議論が可能となった。本法によると試料中の各 D 置換体を分離しなくとも、置換重水素数と置換位置 (たとえば、プロピレンでは d_1 の異性体として 4 種、 d_2 の異性体として 7 種) が独立に定量できる。

以上の分析結果と反応速度論的研究とを併せ行なうことにより、次のような結論を得た。

1) 重水素化反応、重水素交換反応のいずれの場合にも、ニッケルではプロピレンのメチル基の水素が最も交換しやすく、バラジウムではメチル基の水素が最も交換しやすい。 γ -アルミナに担持したニッケルは、単味のニッケルとは異なる・両触媒共、メチレン基のシスとトランスの水素は同等に交換する。

2) 重水素交換反応は、水素化反応の一部とみなすことができる。

メチル基とメチレン基の重水素交換反応は、会合機作を経る。

メチル基の重水素交換反応は、会合吸着プロピレンの二重結合の移動およびメチル基の水素の解離の 2 つの機作を経るものと推定される。

論文の審査結果の要旨

弘中娘はオレフィンの水素化反応の機作が、1897年の Sabatier の発表以来多くの研究があるのにもかかわらず未解決なのに注目し、最新の諸方法を用い、その解明の研究に着手した。そのため、オレフィンとして三種の異なる水素を有するプロピレンをえらび、重水素による水素化および交換反応を対象とした。分析法としては質量分析法、赤外吸収法、核磁気共鳴吸収法以外に、この種の研究で初めてマイクロ波吸収法による各種のプロピレンのD置換体の分析も行なった。その結果、次のような重要な成果を得た。

第一部では Ni 触媒による重水との交換反応 (A) を研究した。



これにより、置換は遂次的に行なわれること以外に、C-H の結合エネルギーの大小から予期されるところに反し、CH₃基が CH=CH₂ 基より不活性であることを見出した。このことから、Ni 上ではいわゆる会合型吸着 (I) が主としておこること、またメチル基の解離に伴うアリル型吸着も生ずることを定性的に推論した。尚、アルミナを Ni の担体として用いると、メチル基の交換能が増大することを認めた。

以上の推論は、第二部と第三部におけるマイクロ波吸収法によるプロピレンの各種 d₁ の置換体の定量分析により証明された。すなわち定温で重水素交換が約1割位進行した試料の比較によると、CH₃CD=CH₂ が Ni 触媒では約 58% で、d₁ 置換体の大半を占めること、これに対しアルミナ担体を用いると、これは 30% となり、むしろ CH₂DCH=CH₂ (45%) より少なくなることを認めた。

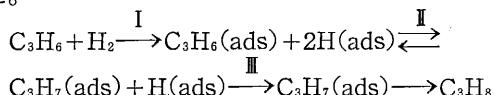
次に Pd 触媒を用いて、反応 (A) を行なったところ、CH₂DCH=CH₂ が 59% を占め、他は 13~14% であるが、水素原子一個あたりにすればおよそ等しいことを見出した。このように Ni 触媒と全く異なる活性を示すことが明らかとなつたことは、興味がある。

第四部においては、重水素を用いる水素化反応



Ni と Pd 両触媒を用いて行ない、未反応プロピレン中の各種の d₁ 置換体を分析した。これを反応 (A) のそれと比較したところ、その結果は全く似た置換体の分布を示した。

このことより (A) 反応は (B) の部分反応として見なし得る、次の水素化反応の機作が妥当なことを示した。



すなわち A 反応は、II の段階が可逆なためおこり、III は B 反応の律速段階を成している。この反応機作はすでに多くの支持者があるが反対者も少なくなかった。したがつて本研究は本機作に対する有力な証明を与えたものといえよう。

第五部は、Pd 触媒の A 反応に対する速度論的研究で、質量分析法を主として用いた。これにより、

第三部で得られたプロピレンの三種の水素に活性の差の少ないとを、全く別の方針により確かめた。

以上の研究は、東大理学部広田栄二助教授によるマイクロ波吸収法の測定結果に負うことが大である。しかし定性的には IR 法及び NMR 法により、弘中娘が予測していたことである。しかも本研究により、長期間未解決のオレフィンの水素化反応の機作に対する重要な知見、またニッケルとパラジウムの触媒活性の明確な差を発見した功績を考えると、本論文は理学博士学位論文として充分な価値があると信ずる。