

Title	酢酸中におけるパラジウム塩触媒によるエチレンの酸化反応
Author(s)	田村, 益彦
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29884
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

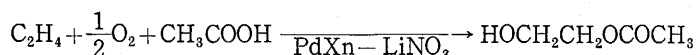
氏名・(本籍)	田 村 益 彦 た むら ます ひこ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 5 7 4 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 1 月 1 3 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	酢酸中におけるパラジウム塩触媒によるエチレンの 酸化反応
論文審査委員	(主査) 教 授 萩原 信衛 (副査) 教 授 村橋 俊介 教 授 泉 美治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は次の二編から成立っている。第一編は企業化する際の問題点を明らかとすることを目的として、液相一段法によるエチレンからの酢酸ビニル合成反応についてあらゆる角度から検討したものである。まず、反応条件下において、パラジウム塩は主としてクロル錯体として存在していることを明らかにした。同様な錯体はジメチルホルムアミド中でも生成するが、この場合にはパラジウム塩の会合性を考慮しなければならない。一方、第一銅塩も液相一段法の条件下では、二配位のクロル錯体を形成し、酸素酸化反応はこの錯体を經由して進行すると考えられた。この反応の反応速度はクロル濃度に著しく支配され、このようなクロル濃度の重要性は金属パラジウムの第二銅塩による酸化反応においても認められ、金属パラジウムは第二銅のクロル錯体によって極めて速い速度で酸化される。この反応は金属パラジウムと第二銅錯体間で起り、electron and ligand transfer mechanism が提案された。さらに、酸素存在下における金属パラジウムの第一銅塩による酸化反応速度から、少くとも触媒間の反応では第一銅塩の酸素酸化反応が律速過程となることを明らかにした。液相一段法によるエチレンからの酢酸ビニル合成反応においてはアセトアルデヒドとエチリデンジアセテートが副生するが、これら副生成物と各反応条件との関係は前者が一旦生成した酢酸ビニルの加水分解反応で生成し、後者がエチレンより直接生成するという考えによって説明できた。クロル濃度の増大はエチレン反応速度を増大させるが、反応系中の〔全クロル濃度/全酢酸基濃度〕の比を大きくするとエチレングリコールモノアセテートおよび2-クロルエチルアセテートが主生成物として得られた。エチレンからの酢酸ビニルの生成機構をエチリデンジアセテートおよびエチレングリコールモノアセテート生成機構と関連させて考察した。なお、これらの反応はいずれもパラジウム塩に関して本質的には化学量論的にしか起らないが、酢酸ビニルの加水分解反応および塩化ビニル合成反応では、パラジウム塩は接触的に作用し、金属パラジウムの析出は認められなかった。この二つの反応については PdX_3^-

を活性種とする反応機構を提案した。

第二編は著者らの開発したエチレングリコールモノアセテートの新規な合成反応を企業化する際の問題点を指摘すべく検討したものである。触媒として、パラジウム塩—硝酸リチウム系が用いられ、温和な条件下でもエチレンから高収率でエチレングリコールモノアセテートが得られた。この反応では本質的な副生成物としてアセトアルデヒドが少量生成した。また、この反応では、硝酸リチウムは酸化剤として作用し、エチレン下の反応では酸化窒素ガスを与え、不活性となる。一方、酸化窒素ガスは酸素によって段階的に酸化され、最終的には硝酸基となるので、酸素共存下の反応はパラジウム塩および硝酸リチウムに関して接触的となる。エチレン吸収量/酸素吸収量の比は2.0であり、酸素共存下の反応は over all で次式によって表わされた。



また、酸素不存在下の反応で、硝酸リチウム濃度がパラジウム塩濃度の10倍以上のときには、エチレングリコールモノアセテート生成速度は次式によって表わされた。

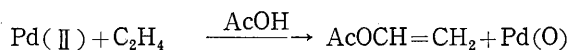
$$r = kP_{\text{C}_2\text{H}_4} [\text{PdXn}]$$

このように、本研究によってエチレングリコールモノアセテートの新規な製造法が確立された。なお、得られた諸結果から、上記新反応の機構として $\text{XnPdCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ を中間体とする機構が提案された。

論文の審査結果の要旨

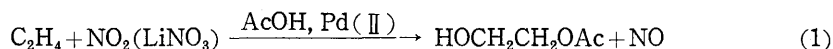
酢酸中におけるパラジウム塩—銅塩系触媒によってエチレンを酸素酸化する反応は酢酸ビニルの合成法として重要なものである。しかし、この反応の本質については、速度論的な研究が少し行われているのみで、これまで明確でなかった。

田村君は、酢酸ビニル合成の三つの素過程



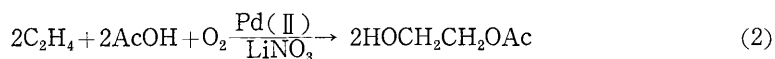
における各種金属塩の挙動を主として分光学的な手段で明らかにし、それぞれの反応機作について多くの知見を得ている。また、この反応では条件により酢酸ビニル、アセトアルデヒド、エチリデンジアセテート、エチレングリコールモノアセテートなどを生成するが、これらの生成を支配する因子を追求し、その生成経路を明らかにした。

更に、これらの研究の際にパラジウム塩—硝酸リチウムによってエチレンからエチレングリコールモノアセテートを高収率(95%以上)に生成する新しい反応を見出した。



この反応はパラジウム塩が触媒になってエチレンが硝酸リチウムで酸化される反応であるが、その

機構としては Pd(II)-C₂H₄ 錯体に硝酸基が挿入されて XnPd-CH₂CH₂ONO₂ を生成する反応, oxypalladation を経て進行することを明らかにした。またこの反応では硝酸基は NO ガスになるが, これは酸素により容易に硝酸基にもどるので, 結局パラジウム塩-硝酸リチウム系触媒を用いてエチレンを酸素酸化し,



エチレングリコールモノアセテートを接触的に合成できるようになった。なお, この反応はプロピレンやブテンなどの他のオレフィンにも適用できるし, グリコールモノアセテートの工業的製造法になることも明らかにされた。

以上要するに, 田村君の研究は酢酸中におけるパラジウム塩-銅塩系触媒の挙動を明らかにすると共に, オレフィンよりグリコールモノアセテートを合成する新しい触媒系を見出したもので, 触媒化学や有機合成化学に新しい重要な知見を加えたものとして, 理学博士の学位論文として十分に価値があると認められる。