

Title	Mechanistic Study on Acetylene Dimerization with a Nieuwland Catalyst
Author(s)	立山, 卓
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49532
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	たちやま たかし 立山卓
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 22899 号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学位論文名	Mechanistic Study on Acetylene Dimerization with a Nieuwland Catalyst (Nieuwland 触媒によるアセチレン二量化反応機構に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一 (副査) 教授 菊地 和也 教授 宮田 幹二 教授 金谷 茂則 教授 高井 義造 教授 伊東 一良 教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男 教授 伊東 忍

論文内容の要旨

本論文は、工業的にも重要なNieuwland触媒を用いたアセチレン二量化反応の反応解析を行った。

第1章では、アセチレン誘導体の有機金属化学の概説、Nieuwland触媒を用いたアセチレン二量化反応までの工業プロセスについての概要およびNieuwland触媒に関する過去の研究例についてまとめた。

第2章では、Nieuwland触媒がアセチレンを二量化するだけでなくH/D交換反応を促進し、重水素置換されたアセチレンやモノビニルアセチレンを合成できることを示した。

第3章では、工業プロセスと同条件でNieuwland触媒を用い、生成する反応中間体及び生成物について¹H NMRにより検討した。その結果、反応中間体としてアセチレンと銅が π 錯体を形成し、MVAやDVAも触媒中では π 錯体として存在することを見いだした。また、重水を溶媒に用いると、アセチレン π 錯体から σ 錯体に変換する脱プロトン化過程に速度論的同位体効果が観測され、二量化反応の律速段階はこの脱プロトン化であることがわかった。

この結果から、アセチレン反応やMVA反応選択性の向上策として、MVAへのアセチレン付加を防止するためにMVAを触媒相から速やかに追い出すこと、およびアセチレン π 錯体の脱プロトン反応を促進するために適当なbaseを添加することを提案した。その結果、触媒にdiethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)を加えることでMVAの生成量が増加し、副生物の生成を抑制できることが分かった。

第4章では、H/D交換反応及び二量化反応における反応中間体の役割について検討した。その結果、 π 錯体はH/D交換に寄与し、 σ 錯体はアセチレン二量化に寄与することがわかった。

第5章では、アセチレン二量化反応の解析結果をまとめ、その結果から考えられる工業プロセス上での収率向上策の展望についてまとめた。

結論では、以上の結果についての総括を記した。

論文審査の結果の要旨

クロロブレンゴムは1931年にCarothersによって発見された、最初の合成ゴムであり、そのバランスの取れた特性

から、乗用車のベルトや接着剤、ウェットスーツの材料として使用される。クロロブレンゴムの製造法は石油を原料とした方法と、アセチレンを原料とした方法に分けられる。このうちアセチレンを原料とする場合、石灰石を原料としてカーバイド法によりアセチレンを製造する。アセチレンはNieuwland 触媒を用いて二量化されモノビニルアセチレン (MVA) となり、さらに塩酸付加反応によりクロロブレンモノマーへと変換される。最後にモノマーを乳化重合してクロロブレンポリマーを製造する。Nieuwland 触媒は1931年にNieuwlandに発見され、塩化銅、塩化カリウム(あるいは塩化アンモニウム)と水から構成されている。Nieuwland 触媒は70年以上前に開発された触媒であり、現在でも工業的に使用されている触媒でありながら、その反応機構に関する研究はほとんど報告されていない。本研究は、工業的に重要なアセチレン二量化反応の機構解明を、反応の経時変化や同位体効果の観点から考察した。また、得られた知見からアセチレン反応率の向上や副生物の抑制策を提案した。本研究を要約すると以下の通りである。

第1章では、アセチレン誘導体の有機金属化学の概説、Nieuwland 触媒を用いたアセチレン二量化反応までの工業プロセスについての概要およびNieuwland 触媒に関する過去の研究についてまとめた。

第2章では、Nieuwland 触媒がアセチレンを二量化するだけでなくH/D交換反応を促進し、重水素置換されたアセチレンやモノビニルアセチレンを合成できることを示した。

第3章では、工業プロセスと同条件でNieuwland 触媒で生成する反応中間体や生成物の観測結果をまとめ、反応中間体としてアセチレンと銅が π 結合を形成し、MVAやDVAも触媒中では π 錯体として存在することを確認した。また、重水を溶媒に用いたテストから、アセチレン π 錯体から σ 錯体に変換する脱プロトン化反応に同位体効果があることが分かり、二量化反応の律速段階はこの脱プロトン化であることを突き止めた。

この結果から、アセチレン反応やMVA反応選択性の向上策として、MVAへのアセチレン付加を防止するためにMVAを触媒相から速やかに追い出すこと、およびアセチレン π 錯体の脱プロトン反応を促進するために適当なbaseを添加することを提案した。その結果、触媒にdiethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)を加えることでMVAの生成量が増加し、副生物の生成を抑制できることが分かった。

第4章では、H/D交換反応や二量化反応での反応中間体の役割について考察してした。その結果、 π 錯体はH/D交換に寄与し、 σ 錯体はアセチレン二量化に寄与することを提案した。

第5章では、アセチレン二量化反応の解析結果をまとめ、その結果から考えられる工業プロセス上での収率向上策の展望についてまとめた。

以上のように、本論文は、工業的に重要なアセチレン二量化反応の機構解明を、反応の経時変化や同位体効果の観点から行い、工業プロセス上での収率向上策の指針を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認めらる。