

| | |
|---------|---|
| 氏 名 | 藤 村 義 和 ふじ むら よし かず |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 論 工 博 第 116 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 41 年 9 月 27 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 | 金 属 塩 触 媒 に よ る 酸 素 酸 化 お よ び 関 連 過 酸 化 物 の 反 応 に 関 する 研 究 |
| 論文調査委員 | (主 査) 教 授 武 上 善 信 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 新 宮 春 男 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は液相酸素酸化における金属塩とくにコバルト塩触媒の作用機構を明らかにすることを目的として研究した結果をまとめたものであって、「金属塩触媒による酸素酸化および関連過酸化物の反応に関する研究」と題し、6章からなっている。

第1章はコバルト塩触媒を用いてキシレンの液相酸素酸化を行なったときの定常酸化進行期における触媒の形態について検討したものである。ステアリン酸コバルトを触媒としたときの酸化反応系から取り出した緑色の触媒物質（以下反応系緑色物質と略記）は、ステアリン酸コバルトに安息香酸の存在下で過酸化水素またはヒドロペルオキシドを作用させる方法あるいはステアリン酸コバルトにベンズアルデヒドまたは過安息香酸を作用させる方法などで得られる緑色物質（以下合成緑色物質と略記）とペーパークロマトグラフィーにおいて同じ R_f 値を与えること、合成緑色物質を酸化触媒として用いたときは誘導期がきわめて短いこと、合成緑色物質およびステアリン酸コバルトいずれを触媒に用いても定常酸化進行期におけるトルイル酸およびトルアルデヒドの生成状況には差がないことなどから、反応系および合成緑色物質は同じ触媒効果を示すものであることを明らかにし、さらにその構造を明確にするためにアジピン酸コバルトおよびカプリン酸コバルトに過酸化水素を作用させて得た合成緑色物質について元素分析、電導度滴定、ヨウ素滴定などを行ない、 $\text{Co (II) : Co (III)} = 1 : 1$ であること、 $\text{Co}_2(\text{RCOO})_3(\text{OH})_2$ なる単位の構造を有することなどを結論している。

第2章では酸素酸化における反応中間体であるヒドロペルオキシドのコバルト塩触媒による分解反応について研究し、あわせてこの際の触媒の形態についても検討している。まず氷酢酸中での分解について速度論的に研究し、酢酸コバルト触媒によるベンジルヒドロペルオキシドの分解はヒドロペルオキシドについて一次、触媒について二次であるが、 t -ブチルヒドロペルオキシドの場合にはヒドロペルオキシドおよび触媒いずれについても一次であること、第1章で扱った反応系および合成緑色物質はいずれも氷酢酸中ではきわめて容易に還元されて二価のコバルト塩となっていること、コバルト(III)アセチルアセトネー

ト触媒を用いたときには誘導期が認められるが、誘導期を過ぎて後の酸化の進行状況は他の触媒を用いた場合と同じであり、この誘導期は配位子であるアセチルアセトンがヒドロペルオキシドに置き換わるに要する時間であると考えられることなどを明らかにしている。次にベンジルヒドロオキシドの分解における溶媒の影響について検討し、ラジカル的に水素を引き抜かれ易い溶媒中では分解速度が大きく、主生成物であるベンズアルデヒドとベンジルアルコールのうちで後者の生成量の方が大きいことを見出し、溶媒からの水素引き抜きが分解反応に密接に関係していることを明らかにしている。触媒の形態については酢酸中のときのように二価の状態に還元されてしまっているわけではないが、ヒドロペルオキシドの分解という意味では反応系ならびに合成緑色物質は二価のコバルト塩と類似の性質を示すものであることを示している。

第3章はヒドロペルオキシドの分析法としてガスクロマトグラフィーによる定量を試みた結果を述べたものである。比較的安定な *t*-ブチルヒドロペルオキシドのときでも装置内での接触分解および熱分解が起るので、ガスクロマトグラフィーの操作条件としては温度をできるだけ低く (50°C 前後)、カラムの長さを短かく、サンプル量を小さくし、さらに分解を抑える目的で 2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを充填剤に混合し、かつ試料注入口にも注入するなどして良好な結果を得ている。しかしこのような操作を行っても *t*-ブチルヒドロペルオキシド以外では分解が多く十分な結果を得ることができなかった。

第4章ではテトラリンの液相酸素酸化における溶媒の効果を系統的に検討している。溶媒として芳香族炭化水素、脂肪族カルボン酸、アルコール、エステルなどを用い、酸素吸収曲線から求めた誘導期、最大酸素吸収速度、触媒活性の持続性などを比較した結果ニトロベンゼン、エステルなどのように単なる稀釈剤とみなされる場合、脂肪族カルボン酸のように酸化促進作用を有する場合、アルキルベンゼン、アルコールなどのように酸化抑制作用を示す場合の三群に大別することができた。次にこれらの溶媒中での酸化反応における触媒濃度に関する反応次数を算出したところ、溶媒の種類によって0次に近い場合と0.5次に近い場合とのあることを認め、この触媒に関する反応次数と第2章に述べた各種の溶媒中でのベンジルヒドロペルオキシドの分解における半減期との比較からベンジルヒドロペルオキシドの分解を促進する溶媒はテトラリン酸化における触媒濃度に関する反応次数を0に近付け、ヒドロペルオキシドの分解を抑制する溶媒は次数を0次に近付けることを見出し、ヒドロペルオキシドの分解速度ならびに溶媒からの水素引き抜きを考慮した新しい反応機構を提案している。

第5章では金属塩触媒の作用機構に関する研究の一環として臭素化合物を共存させた触媒系について検討している。コバルト塩単独、臭素化合物単独、両者の共用という三種の触媒を用いて反応温度 130~220°C、酸素圧 1~16 atm の条件下で *p*-キシレンの酸化(無溶媒)を行ない、酸素吸収曲線および酸化生成物の組成変化を比較検討して、これら三種の触媒の酸化促進効果は酸素圧よりも反応温度の影響を大きく受けること、酸化生成物である酸、アルデヒド、アルコールの生成状況にはこれらの三種の触媒の間に差が認められないこと、アルコールおよびアルデヒドは酸化反応中に逐次酸に変換されるものであること、この実験条件下ではコバルト塩と臭素化合物の相乗触媒効果は見られないことなどを明らかにしている。ついで上と同様の三種の触媒を用いて脂肪族カルボン酸溶媒中での *p*-キシレンの酸化における溶媒の酸性度の影響、*p*-トルイル酸の酸化に対する触媒効果を調べ、さらに酸性溶媒中でのコバルト塩—臭

素化合物触媒の作用機構と密接な関係があると考えられる臭化水素の触媒作用についても検討している。コバルト塩—臭素化合物触媒による p-キシレンの酸化においてアルデヒドの生成量が比較的大きいことからこの場合の触媒作用には臭化水素の作用が一部関与していると考えられること、高温で p-キシレン酸化を行なったときあるいは p-トルイル酸の酸化を行なったときはじめてコバルト塩と臭素化合物の相乗触媒効果が認められることなどを明らかにしている。

第6章は p-キシレンの液相酸素酸化におけるヒドロペルオキシドの生成状況を追跡し、活性状態にある触媒の形態の解明を試みたものである。誘導期が終って酸素吸収が始まると共に触媒は緑色に変化し、それまでほとんど認められなかった定常ヒドロペルオキシド濃度になること、この定常濃度は触媒濃度が大きいほど大きいことなどを明らかにし、酸化抑制剤を添加したときのヒドロペルオキシドの生成状況に関する詳細な検討を基にして酸化初期における活性酸素量のピークは触媒の形態変化に要する酸素源に関係あるものと考えられ、定常酸化進行期に存在しているヒドロペルオキシドは活性な触媒の形態を保つために必要な配位子の一つであると考えられることを推論している。ヒドロペルオキシドを反応の最初に加えておくと、このものは速かに分解して触媒の形態変化に寄与するが、この際特異な現象としてベンジルヒドロペルオキシドを加えた場合に外観的には触媒の形態変化が終っていると考えられるのに酸素吸収はほとんど起らないという期間の存在することが認められ、この現象はヒドロペルオキシド中に不純物として少量含まれているベンジルアルコールに起因するものであり、その消失によって誘導期が終ること、ベンジルアルコールは定常酸化進行期に添加しても何の効果も及ぼさないが、酸化の初めに加えると酸化を有効に抑制することを認め、緑色コバルト錯体の構造に定常酸化進行期とそれ以前とで差のあることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

金属塩触媒を用いた炭化水素の液相酸化については実用的にも理論的にもきわめて多くの研究が行なわれて来ているが触媒の作用機構についてはなお不明の点が多い。著者はこの点に鑑み、従来の研究者が扱かうことの少なかった酸化反応時の活性状態にある触媒の構造ならびに酸化の中間過程として重要なヒドロペルオキシドの分解に対する触媒の作用の問題を取り上げ、液相酸化においてしばしば用いられるコバルト塩触媒の場合について酸化触媒の構造ならびに作用についての系統的な研究を行ない多くの成果を収めている。

著者は酸化の誘導期の終了時に触媒の色が緑色に変化する現象に着目し、まずコバルト塩に酸化処理を行なって得た合成の緑色物質についての分析結果ならびに酸化触媒としての挙動を基にして触媒の形態ならびに作用を論じ、さらに酸化反応系におけるヒドロペルオキシドの生成状況ならびにこれを支配する諸因子について詳しく検討した結果と合わせて、反応系において生成している緑色コバルト錯体は二価および三価のコバルトを含むものであり、また配位子としてヒドロペルオキシドを含むものであることを明らかにしている。

つぎにヒドロペルオキシドの分解におけるコバルト触媒の作用について研究し、この場合には二価の状態の寄与が大きいと考えられること、溶媒からの水素引き抜きがあることなどを明らかにし、さらに酸化

反応における溶媒の影響について検討して各種溶媒の特長を明らかにし、とくに酸化反応における触媒に関する反応次数が溶媒によって変化する現象はヒドロペルオキシドの触媒分解に際しての溶媒からの水素引き抜きの容易さとの関連において説明されうるものであるという新しい機構を示している。

またコバルト塩-臭素化合物系触媒の場合についても研究してこの場合の触媒作用の特長を明らかにし、さらにヒドロペルオキシドのガスクロマトグラフィーによる分析についても一応の成果を得ている。

これを要するに、本論文は金属塩触媒による酸素酸化の反応を金属塩触媒の活性状態における構造および作用という基礎的な立場から解明したものであって、ここに得られた多くの新しい知見は学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認められる。