

氏 名	吉 田 肇 よし だ はじめ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 968 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 23 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	パラジウム触媒によるカルボニル化反応の速度論的研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 竹 崎 嘉 真 教 授 武 上 善 信 教 授 多 羅 間 公 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はパラジウム触媒によるカルボニル化反応の反応機構を速度論的研究により論じたものであり、次の6章より成っている。

第1章は π -アリルパラジウム錯体触媒により、塩化アリルと加圧一酸化炭素からビニル酢酸クロリドを合成する反応に関する研究である。反応速度に及ぼす、触媒濃度、一酸化炭素圧力、原料濃度、反応温度等の影響を検討し、一サイクルの接触反応に2分子の原料が関与する反応機構ならびにこの機構から誘導される速度式が最も合理的に実験結果を説明し得るものであることを明らかにした。そして、この機構における各速度定数・平衡定数・見かけの活性化エネルギー等を算出した。

第2章は、塩化パラジウム(II)-トリフェニルホスフィン混合触媒によりシクロヘキセン、加圧一酸化炭素、メタノールからメチルシクロヘキサンカルボキシルートを合成する反応に関する研究である。速度論の実験結果から、非触媒反応により生成したヒドリド中間体を活性種として接触反応が進行する反応機構ならびに速度式が実験事実を最も合理的に説明し得るものであることを明らかにした。そして各速度定数・平衡定数ならびにその温度係数等を算出した。

第3章は塩化パラジウム(II)-触媒下、メタノール-ピリジン混合溶媒中でヨードベンゼンと加圧一酸化炭素から安息香酸メチルが、温和な条件下、好収率で生成することを見出し、この反応を速度論的に研究したものである。メトキシル、カルボメトキシル中間体を活性種として進行する主反応ならびに併発する触媒の失活反応を含めた反応機構ならびに速度式が、最も合理的に実験事実を説明し得るものであることを明らかにし、各速度定数・見かけの活性化エネルギー等を算出した。

第4章は塩化パラジウム(II)触媒下、ピリジン溶媒中で、ヨードベンゼン、一酸化炭素-水素混合ガスからベンズアルデヒドを合成する反応に関する速度論的研究である。ベンゾイル中間体を經由する反応機構ならびに速度式を提出し、この機構が実験事実を合理的に説明し得るものであることを明らかにし、各速度定数を算出した。

第5章は p -ベンゾキノンを酸化剤とし、パラジウム触媒を用いた酸化的カルボニル化反応に関する研究である。メタノールと加圧一酸化炭素からシユウ酸ジメチルが、スチレン、加圧一酸化炭素、メタノールから桂皮酸メチルあるいはフェニルコハク酸ジメチルが温和な条件下、好収率・好選択率で生成することを明らかにした。そして、これらの酸化的カルボニル化生成物がすべてカルボメトキシル中間体を經由して生成していることを明らかにした。

第6章は、1～5章から得られたパラジウム触媒によるカルボニル化反応における必須の素反応過程を系統的に整理し、本論文のまとめとしたものである。カルボニル化反応における最重要過程である一酸化炭素と原料の反応過程が、アシルパラジウム中間体を経る場合と、カルボアルコキシル中間体を経る場合の2種に大別出来ること等を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

パラジウム金属、その塩化物および錯体を用いて有機化合物に一酸化炭素を挿入する反応は、最近十数年間の金属錯体化学の著しい発展に伴って反応物質の種類や反応の道筋従って生成物の違いについて極めて多岐となり、合成的手法としても重要な地位を占めるに至っておりその研究も少ないとは言えないが、従来は主として合成化学的観点からの研究が成されていたに過ぎず、反応機構の解明特に反応速度論及び平衡論の立場からの解析は殆んどない。

著者はパラジウム系触媒による一連の加圧下一酸化炭素付加反応の典型としてカルボニル化、ヒドロアルコキシカルボニル化、アルコキシカルボニル化、ホルミル化、酸化的カルボニル化をとり上げ、その各々の実例について圧力、温度、触媒濃度、原料濃度、原料/触媒比等の反応速度、平衡、最終収率、副反応、触媒の失活等に及ぼす影響を克明に調べ、各例につき夫々数ある可能な素反応の中よりその反応に個々の段階を選択して機構を設定し、之に基づいて一見複雑ではあるが実測と極めてよく一致する速度式を誘導し、之を基礎に一部については中間体を単離し又は単独に反応を行わせ之を実証すること並びに既知の部分実例を傍証として、十分な確からしさを以て反応機構を推定すると共に、平衡定数、速度定数、活性化熱等の値を確定した。

主なものにつきその特長を挙げると

1) カルボニル化反応については、原料が塩化アリルの場合先ず π -アリルパラジウム錯体(二重体)に一酸化炭素が2分子配位し単量体に分解し之に1分子の一酸化炭素が分子内挿入したものが生成する。次に之が塩化アリルと配位して一酸化炭素の分子内転位を起しアシル状錯体を生じ之が更に1分子の一酸化炭素により分解して触媒単量体を再生すると共にビニル酢酸クロリドを生成することを明らかにした。

2) ヒドロアルコキシカルボニル化反応の例としては、オレフィンとしてシクロヘキセンを用い塩化パラジウム(II)-トリフェニルホスフィン系触媒によりメタノールの存在下シクロヘキサンカルボン酸メチルエステルを副反応なく合成する反応をとり上げ、そこでは先ず非触媒的に一酸化炭素と基質と塩化パラジウムとトリフェニルホスフィンとよりヒドリド中間体が生成蓄積され、之が一酸化炭素を付加しシクロヘキシルとパラジウムの間がカルボニル化され、ついでシクロヘキセンとメタノールにより目的物生成と触媒の再生が繰り返される機構を推定した。

3) 芳香族カルボニル化としてはヨードベンゼンが塩化パラジウム(Ⅱ)によりメタノール中でピリジンの存在下安息香酸メチルに定量的に転換する反応をとり上げ、ピリジンは脱ハロゲン化水素剤としてのみならずパラジウムに配位して活性を支配する重要な役目を持っており、初期に生成するメトキシカルボニル中間体に一酸化炭素が付加しメトキシカルボニル中間体となり、之が原料と反応して生成物と触媒とを再生する部分と、中間体の再結合による触媒の失活とが併進する機構を設定し、之により速度的事実を十分よく説明し得ることを見出した。

4) ホルミル化については、ヨードベンゼンが塩化パラジウム(Ⅱ)によりピリジン溶媒中で水素と一酸化炭素と反応してベンズアルデヒドを定量的に与える反応について、従来提唱されている機構とはやや異った、即ち水素と一酸化炭素により含塩素ホルミル中間錯体が先ず生成し之がヨードベンゼンにより分解して一方では生成物を与え、他方ではパラジウム-ヨード錯体を再生する。之は更に水素によりパラジウム-塩素触媒を再生することも出来るがもとの塩素錯体と同様に反応に参加し得ることを明らかにした。

5) 最後に著者は同じパラジウムと一酸化炭素の系でありながら反応条件の異なるに伴って各種の反応経過を辿る過程をアルキル-パラジウム結合の生成、アシル-パラジウム結合の生成、アルコキシカルボニル中間体の生成、アルコキシカルボニルパラジウム結合間への挿入反応、最終生成物の生成と触媒の再生なる各段階について夫々条件による生起の難易、配位子の特徴等について総合的に論じ、各反応について一貫した考え方による整理を行なった。

以上本論文は、パラジウムを用いる加圧一酸化炭素の反応について数種の異ったタイプについて夫々速度論的平衡論的な一般諸数値を整備したのみならず、之に基づいた極めて有力な根拠によりその機構を解明することが出来、学術上實際上寄与する所が少なくない。

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る。