

氏 名	風 間 良 英 かざ ま よし てる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 770 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 24 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	酸化亜鉛触媒によるジ, 2- エチルヘキシルフタレート of 成ならびにカルボン酸のエステル化反応機構に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 新宮 春男 教授 多羅間公雄 教授 市川 克彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリ塩化ビニル樹脂の可塑剤として重要なジ, 2-エチルヘキシルフタレートいわゆる DOP の合成に関して酸化亜鉛触媒による乾式法を開発するとともに, その触媒反応機構を明らかにし, さらにその結論を一般化してカルボン酸のエステル化反応機構を解明した研究結果をまとめたもので, 序論と 2 編の 8 章および総括からなる。

序論は 3 章からなり, まず, DOP 製造における反応工程と精製工程の現状と問題点を論じ, 強酸を用いる現行のエステル化法は副反応による不純物のため精製工程の複雑化と製品エステルの品質低下とくに残存する酸の中和水洗の必要から処理廃水による環境汚染の問題があり, 副反応を生じない中性に近い金属酸化物触媒を用いて水洗工程を省くことのできる乾式製造法が望ましいことを述べている。ついで, このような金属酸化物系触媒を探索した結果, 各種の金属酸化物が文献上にもエステル化触媒として有効であることは知られているが, とくに酸化亜鉛が反応系に溶解してエステル化を促進したのち反応終点に至ってフタル酸亜鉛として反応系外に析出することを見出し, これを端緒として酸化亜鉛触媒による DOP の乾式製造法を首尾よく開発したことを述べている。すなわち, この触媒方法によればフタル酸のエステル化反応の完結が極めて高い精度をもって促進されると同時に析出する触媒はほぼ完全に別回収され, 過剰アルコールを溜去して得られる無色で酸価の低い粗エステルはこれを活性炭による過吸着処理を加えるだけで容易に品質規格の高い製品とすることができ, DOP 精製工程の大幅な省略による合理化と同時に無公害化が達せられる。

さらに, この乾式製造法の開発のための基礎研究として, DOP 合成反応における酸化亜鉛の触媒作用の速度論的研究および, 亜鉛を配位中心とする触媒の反応にともなう形態変化の解析研究を行った結果, カルボン酸 2 分子とアルコールまたは水を配位した, 亜鉛錯体を連鎖中心とする反応サイクルによる触媒反応機構の解明に至り, またさらに, この反応機構を無触媒あるいはプロトン (酸) 接触エステル化反応に拡張して, この場合プロトンを配位中心とするカルボン酸 2 分子とアルコールまたは水の錯体を連鎖中

心とする反応サイクル機構を一般的に結論するに至ったことを述べている。

第1編は DOP 合成反応に関する 酸化亜鉛の触媒作用について速度論的に研究した 結果をまとめたものである。

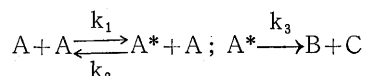
まず、フタル酸モノエステルと当量基準で 1～2 モルのアルコールとの混合物に触媒を溶解し、過剰アルコールの自然還流の下に 160～200℃ に加熱してエステル化反応による水を分取する開放系反応方法により、各種の金属酸化物触媒の接触作用を系統的に比較検討した。その結果、酸化第一錫、過酸化チタン、酸化第一鉛および酸化カドミウムなどが酸化亜鉛と同様に反応液に溶解して著しい触媒活性を示し、いずれも無触媒エステル化反応と並起する形式で反応終期において触媒濃度に比例した著しい反応促進を示すことを認めた。とくに酸化亜鉛は副反応がなく無色のエステルを与え、また、反応完結に近く遊離カルボン酸が消費されると同時に不溶性のフタル酸亜鉛（水 1 分子を結合）の白色沈澱として反応系外に析出されることを確めている。

つぎに、この酸化亜鉛の触媒反応を精細に検討するため、DOP 合成の無触媒反応を同じ反応方法で速度論的に研究し、次の実験速度式を得ている。

$$\frac{dx}{dt} = k_{auto} \cdot (b_0 - 1)(b_0 - x)^{-1} \cdot (1 - x)^2$$

ただし、 k_{auto} は無触媒 DOP 合成反応の反応速度定数、 b_0 および x はそれぞれアルコール初濃度（モノエステルカルボン酸に対するモル比）および反応率（カルボン酸のモル分率）である。 k_{auto} の温度係数から求めた本合成反応のエンタルピーおよびエントロピー値はそれぞれ $\Delta H^* = 15.9 \text{ kcal/mol}$ および $\Delta S^* = -40.9 \text{ e. u.}$ であった。

この速度式は例えば次式のような活性不安定中間体 A^* を経る逐次反応形式に従う



速度式： $dB/dt = k_1 A^2 / [1 + (k_2/k_3)A]$ と $A = 1 - x, B = x$ とおいて全く同型であり、また Goldschmidt の酸接触エステル化反応機構とも (k_2/k_3) あるいは $(b_0 - 1)^{-1}$ のアルコール初濃度を共存する水の濃度項と対応させることによって一致するものである。

この無触媒反応速度式によって、酸化亜鉛触媒による DOP 合成反応速度の中の並起する無触媒反応分をさし引き、触媒反応速度を評価した結果、この速度は触媒濃度（酸化亜鉛の初濃度 C_0 ）に 1 次比例し、カルボン酸とアルコールの反応成分については零次であって全反応速度式は次式で表される。

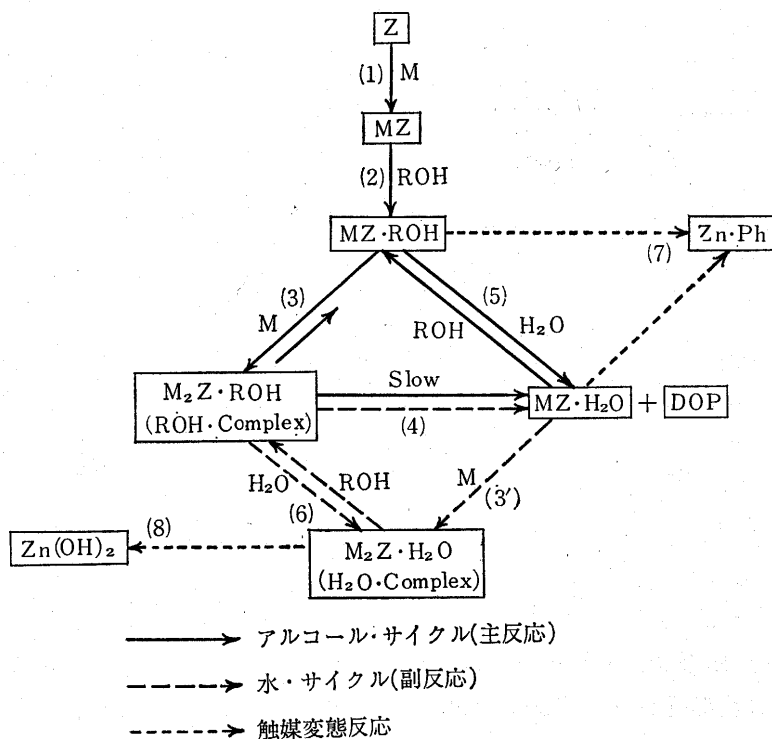
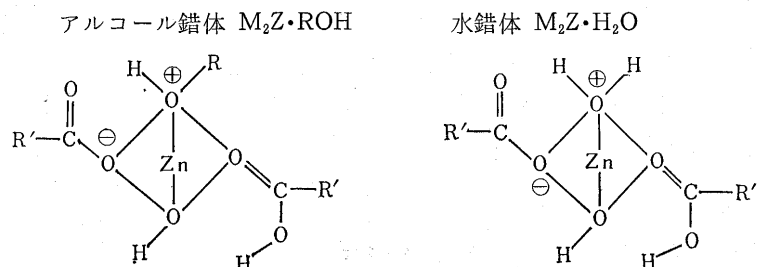
$$\frac{dx}{dt} = k_{auto}(b_0 - 1)(b_0 - x)^{-1}(1 - x)^2 + k_{cat}C_0$$

この触媒速度定数 k_{cat} の Arrhenius パラメーターとして $\Delta H^* = 16.2 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta S^* = -39.1 \text{ e. u.}$ という無触媒反応と似た値がえられている。

第2編は、以上の速度論的知見の上に、さらに酸化亜鉛触媒の形態につき構造論的な検討を加え、まず、酸化亜鉛触媒による DOP 合成反応機構を明らかにし、ついで、この結果を一般のプロトン接触反応をふくむカルボン酸のエステル化の反応機構を適用した研究を述べている。

まず、酸化亜鉛による触媒反応速度が触媒濃度につき 1 次、反応成分には零次であることから、触媒反応

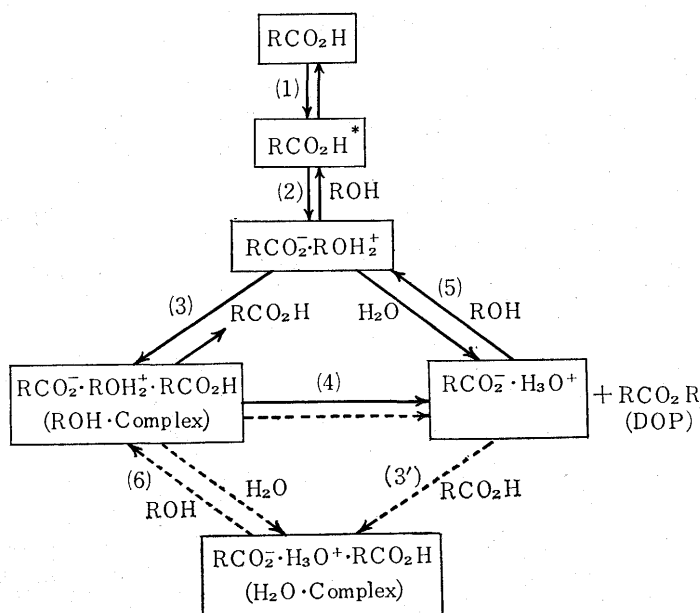
の律速段階は亜鉛一原子をふくむ活性錯合中間体の一分子分解反応であるとの推論のもとに、エステル化反応条件における亜鉛錯体の形態を追究し、とくに反応終期におけるフタル酸亜鉛の析出および水の共存における水酸化亜鉛の析出の条件を究明した。その結果、赤外スペクトル測定から触媒反応条件で溶解している亜鉛錯体は圧倒的にカルボキシレート陰イオンを配位結合した錯陽イオンの状態にあること、しかし亜鉛ビスカルボキシレートは触媒作用は微弱であって、フタル酸亜鉛の析出の始まる反応終期の触媒反応条件では溶存する亜鉛とモノエステルカルボン酸 ($M=R'CO_2H$) とがほぼ1対2のモル比を維持してこの触媒濃度に相当する速度で反応していることから、触媒反応の律速段階にふくまれる上記の活性錯合中間体の構造を下記のような酸化亜鉛に2分子のカルボン酸 ($M=R'CO_2H$) と1分子のアルコール(ROH) を結合した四配位亜鉛錯体(アルコール錯体: $M_2Z \cdot ROH$) と結論した。また、これに対応してアルコールの代りに水を配位交換した水錯体 ($M_2Z \cdot H_2O$) も反応に関与するとともに水の共存による水酸化亜鉛の生成の中間体として合理的であることを示した。



これらの活性錯合中間体を中心として配位子の分子的作用範囲内での速やかな反応のサイクルをふくむ下記のような連鎖反応形式の触媒反応機構を組立て、これによってすべての反応特性を統一的に説明している。

すなわち、酸化亜鉛 (Z) はカルボン酸 (M) とアルコール (ROH) を配位溶解して $MZ \cdot ROH$ をつくり、これが(3)→(4)→(5)→(3)の三段階の主反応サイクル (アルコールサイクル) および(4)→(3')→(6)→(4)の副反応サイクル (水サイクル) によってMが存在する限り活性錯体 $M_2Z \cdot ROH$ の濃度にしがたって定速で DOP を生成し、M が消失する反応終期では(7)によりフール酸亜鉛 $ZnPh$ を析出するものである。

ついで、この亜鉛錯体を連鎖中心とするエステル化反応機構の形式は無触媒反応をふくみ一般にプロトン接触エステル化反応機構にも適用できることを触媒反応と無触媒反応との速度論的パラメーター ΔH^* および ΔS^* の類似性から推論し、次の反応形式に示されるように、



酸化亜鉛触媒反応機構においての亜鉛錯体の代りにプロトンを配位中心とする活性錯体を考えたアルコールサイクルおよび水サイクルを同様にふくむ連鎖反応形式の反応機構を組み立て、これを速度論的に解析した。その結果、このアルコールサイクルの主反応機構によって一般に脂肪属カルボン酸の酸接触エステル化について提出された Goldschmidt の速度式が確認されるとともに水サイクルによって共存する水の抑制作用の内容が精細に明らかにされ、また、エステル化反応速度に関するカルボン酸の反応次数が一般に2次でありまた条件により1次となることが本機構によるプロトン中心の活性錯体の形成過程(3)の律速性にしがたって統一的に説明された。

なお、本反応機構を無触媒 DOP 合成反応の実験速度式に適用して解析した結果、第1編で得られた実験式のアルコール濃度項 $(b_0 - 1)(b_0 - x)^{-1}$ は本反応機構による一般速度式のプロトン接触効率 ϕ の近似項であることが示され、無触媒 DOP 合成反応が水の抑制効果をふくむ(3)段階を律速とする次の2次

反応速度式に従うことが示された。

$$\frac{d[\text{RCO}_2\text{R}]}{dt} = k_{\text{auto}} \cdot \phi_3 \cdot [\text{RCO}_2\text{H}]^2$$

$$\text{ただし, } \phi_3 = \left\{ 1 + \frac{K_a(\text{ROH})}{K_a(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ROH}]} \right\}^{-1}$$

最後に、以上の本研究結果の総括を述べている。

論文審査の結果の要旨

ポリ塩化ビニル樹脂の可塑剤として重要なジ、2—エチルヘキシルフタレートいわゆる DOP の合成は従来酸触媒を用いるフタル酸とアルコールのエステル化によって行われているが、この場合副反応による不純物のため精製工程が複雑となり、また残存する酸の中和水洗の工程が必要であって、このための処理廃水による環境汚染の問題も加わり、改善が要望されている。本論文は、酸化亜鉛を触媒として用いることにより、フタル酸のエステル化を極めて高い精度をもって副反応をともなうことなく完結せしめるとともに、反応完結にしたがい触媒がフタル酸亜鉛に変態して系外に析出する特性を利用して、DOP 精製工程を活性炭による口過吸着処理だけに省略してしかも製品の品質を向上せしめるというすぐれた乾式製造法を開発した研究の結果につき、とくに基礎研究として行った触媒作用機構に関する速度論的研究を主として論じたものである。

カルボン酸とアルコールの脱水縮合によるエステル化反応は、無触媒の熱反応、プロトンまたは酸による接触反応、金属塩または酸化物による触媒反応などいずれも古くより多くの学術的ならびに工業的研究の対象となり、速度論的データも無数である。とくに Goldschmidt による酸接触エステル化の速度解析は水の抑制効果を的確に表わして最も古くしかも最も一般的に適用できるものとして知られている。それにもかかわらず、エステル化の反応機構の詳細については現在なお不明の点が多く、カルボン酸の反応次数が2次となる有名な事実の機構論的な解釈さえ未解決のまま残されている。本論文は、まず、DOP 合成反応すなわちフタル酸モノエステルと酸化亜鉛触媒という特殊な組合せによるエステル化の触媒反応機構に着目して、その活性反応中間体の構造を亜鉛一原子を配位中心とする錯体として確実にとらえ、これを連鎖中心とする反応サイクルによってエステル化の触媒反応機構を微視的に明らかにしたものである。つぎに、速度論的な類推による論理的帰結として、無触媒反応にも包含する一般的なプロトン接触エステル化反応についてプロトンを配位中心とする活性錯体構造を推論し、この錯体を連鎖中心とする亜鉛触媒反応と類似の反応サイクル機構を組立てることによって、Goldschmidt による水の抑制作用の詳細な機構論的内容を一般的に明らかにしたばかりでなく、カルボン酸の反応次数をはじめエステル化反応機構の全般に統一的な速度論的説明をもたらしたものである。

本論文において得られた主要な成果は次の通り要約される。

(1) DOP 合成反応条件すなわちフタル酸モノエステルと1～2倍モルの2—エチルヘキサノールの混合物に媒触を溶解し、過剰アルコールの還流の下に160～200℃に加熱してエステル化により生成する水を分取する開放系反応方法で、各種の金属酸化物の触媒作用を比較検討した結果、酸化第一錫、過酸化チタン、酸化第一鉛、酸化カドミウムおよび酸化亜鉛がいずれも反応終期において触媒濃度に比例した

著しい反応促進効果を示すことを認めた。とくに酸化亜鉛触媒は反応完結に近く遊離カルボン酸が消費されると同時に不溶性のフタル酸亜鉛となって反応系外に完全に析出されることを見出した。

(2) 同じ反応方法で無触媒反応を速度論的に研究し次の実験速度式を得た。

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{auto}} \cdot (b_0 - 1)(b_0 - x)^{-1} \cdot (1 - x)^2$$

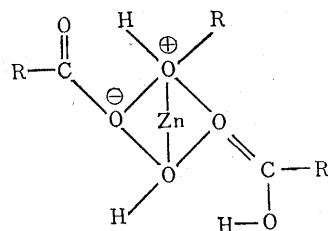
ただし、 k_{auto} は無触媒 DOP 合成反応の速度定数、 b_0 および x はそれぞれアルコール初濃度（カルボン酸に対するモル比）および反応率（カルボン酸のモル分率）である。 k_{auto} の温度係数から、本反応の活性化エンタルピーおよびエントロピー値 $\Delta H^* = 15.9 \text{ kcal/mol}$ および $\Delta S^* = -40.9 \text{ e. u.}$ を得た。

(3) 酸化亜鉛触媒による DOP 合成反応速度の中の並起する無触媒反応速度の分をさし引いて得られる触媒反応速度は触媒濃度 C_0 に 1 次比例し、反応成分については零次であって、したがって全反応速度式は次式で表わされる。

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{auto}} \cdot (b_0 - 1)(b_0 - x)^{-1} \cdot (1 - x)^2 + k_{\text{cat}} C_0$$

この触媒速度定数 k_{cat} の温度係数から求めた触媒反応の活性化パラメーター値はそれぞれ $\Delta H^* = 16.2 \text{ kcal/mol}$ および $\Delta S^* = -39.1 \text{ e. u.}$ であった。

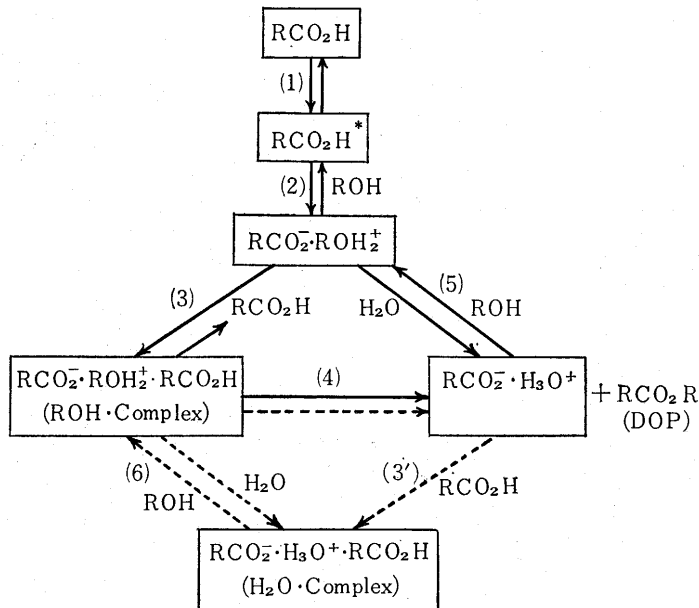
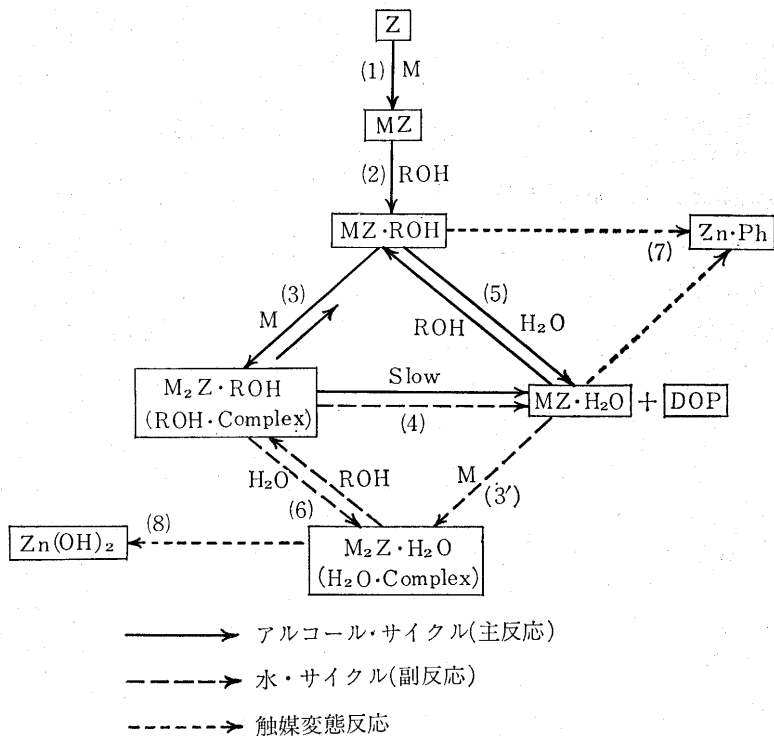
(4) 酸化亜鉛による触媒反応の律速段階は亜鉛一原子をふくむ活性錯合中間体の一分子分解反応であることをその速度特性から推論し、この活性錯体の構造を図のような酸化亜鉛に 2 分子のカルボン酸 ($M = R'CO_2H$) と 1 分子のアルコール (ROH) を配位結合した四配位亜鉛錯体（アルコール錯体： $M_2Z \cdot ROH$ ）と結論した。また、これに対応してアルコールの代りに水を配位交換した水錯体 ($M_2Z \cdot H_2O$) も反応に関与することを示した。



これらの活性錯体中間体を中心として配位子の分子的作用範囲内での速やかな反応サイクルをふくむ下記のような連鎖反応形式の触媒反応機構を組立て、これによってすべての触媒反応の速度特性を統一的に説明した。すなわち、酸化亜鉛 (Z) はカルボン酸 (M) とアルコール (ROH)

を配位溶解して $MZ \cdot ROH$ をつくり、これが(3)(4)(5)の三段階の主反応サイクル（アルコールサイクル）および(4)(3')(6)の副反応サイクル（水サイクル）によって M が存在する限り活性錯体 $M_2Z \cdot ROH$ の濃度にしたがって DOP を生成し、 M が消失する反応終期では(7)によりフタル酸亜鉛 ($ZnPh$) を生成析出するものである。

(5) この亜鉛錯体を連鎖中心とするエステル化反応機構の形式は、無触媒反応をふくみ一般にプロトン接触エステル化反応機構にも適用できることを触媒反応と無触媒反応との速度論的パラメーター ΔH^* および ΔS^* の類似性から推論し、次の反応形式に示されるように、触媒反応機構においての亜鉛錯体の代りにプロトンを配位中心とする活性錯体を考え、アルコールサイクルおよび水サイクルを同様にふくむプロトン接触反応機構を組立て、これを速度論的に解析した。その結果、このアルコールサイクルの主反応機構によって一般に Goldschmidt の速度式が確認されるとともに水サイクルによって共存する水の抑制作用の内容が精細に明らかにされ、また、カルボン酸の反応次数が 2 次か 1 次の問題は本機構によるプロ



トン中心の活性錯体の形成過程(3)の律速性にしたがって統一的に解明された。

(6) 無触媒 DOP 合成反応の実験速度式を本反応機構にもとづいて検討した結果、実験式アルコール濃度項 $(b_0 - 1)(b_0 - x)^{-1}$ は本反応機構による一般速度のプロトン接触効率 ϕ の近似項であることが示され、無触媒反応が水の抑制効果をふくむ(3)段階を律速とする次の2次反応速度式に従うことが示された。

$$\frac{d[\text{RCO}_2\text{R}]}{dt} = k_{\text{auto}} \cdot \phi_3 \cdot [\text{RCO}_2\text{H}]^2$$

$$\text{ただし, } \phi_3 = \left\{ 1 + \frac{K_a(\text{ROH})}{K_a(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ROH}]} \right\}^{-1}$$

以上要するに本論文は DOP 合成反応について酸化亜鉛触媒による反応方法を見出しすぐれた乾式製造法を開発したのみならず、亜鉛錯体構造に関する触媒の本体を究明してその触媒反応機構を微視的な反応サイクル段階まで明らかとし、さらにこの知見をプロトン接触反応に適用してカルボン酸のエステル化反応機構の全般に新しい統一的な速度論的説明をもたらしたものであり学術上および工業上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る。