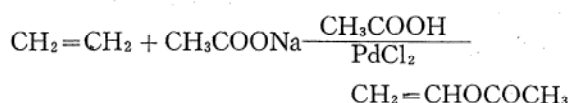
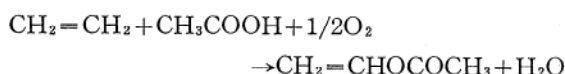


パラジウム存在の下に反応させると、酢酸ビニルを生成するが、



筆者の研究室ではパラジウム黒を触媒としてエチレンと酢酸とを酸素存在の下に反応させて酢酸ビニルを合成することに成功したが



これらの反応の中間体は $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ とみられ、これとエチレンとを反応させても酢酸ビニルを生成することを確認した。

I 塩化パラジウムによるビニル化合物の重合

塩化パラジウムを用いエチレンを重合せしめると、2量体化にとどまり、反応生成物は1-ブテン、2-ブテン(シスとトランス)で、イソブテンは得られない。

ところで前記したようにシアン化パラジウムのときには無極性溶媒の下にエチレン、プロピレンは高分子重合してポリエチレン、ポリプロピレンとなる。ところで塩化パラジウムによってブタジエンは高分子重合することが最近発表された。

塩化パラジウムとを比較した結果をつぎの表に示す。ブタジエンとスチレン、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、アクロレインを共重合せしめんとしたわけであるが、共重合はおこらず、反応生成物はポリブタジエン(PBD)で、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のときには1.2とトランス1.4-PBDの混合物であ

るのに対し、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のときには1.4トランス-PBDのみが主体となる。

スチレン-メチルメタアクリレート、スチレンメチルメタアクリレート単独の重合は $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 両方とも重合を促進するのに対し上表に示すようにブタジエンとの共重合がおこらないのは特筆すべきで、反応はラジカル的に進行するとみられる。

II Cis-Ligand Insertion Reaction

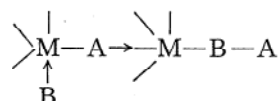
Ziegler型ポリエチレンの工業的生産に端を発し、最近では有機金属の化学が合成面で大きくクローズアップされている。すなわちポリエチレンについてポリプロピレン、ポリブタジエンなど近代の化学の新しいシンボルである。

さらにアセチレンからのアクリル酸エステル、またはオレフィン $-\text{CO}-\text{H}_2$ の反応によるオキシアルコールの合成(オキシ反応)では触媒としてニッケルまたはコバルトのカルボニルを用いており、金属カルボニルの化学も最近の研究の大きな対象となっている。

それではこれら有機金属化合物と石油化学の主原料であるエチレン、プロピレンのようなオレフィンとの反応はどうであろうか。

この反応は最近つぎに述べる Cis-Ligand Insertion Reaction の考え方に基いて説明されている。

いま金属(M)と炭素との結合を $\text{M}-\text{A}$ で表わすと



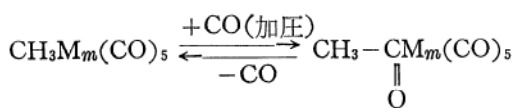
Aは別に炭素に限ったわけではなく、水素でもよい。B

表1. ブタジエン(BD)との共重合 50°C

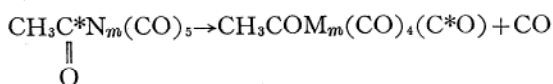
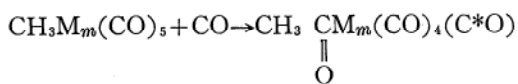
触媒	量(m.mole)	BD(g)	ビニル共モノマー	生成物(g)	収率(%)	高分子
$\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	10.5	—	—	—	99%トランス-1.4 PBD
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	—	メチルメタアクリレート	9.6	25	—
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	11.0	〃	9.6	35	99%トランス1.4-PBD
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	10.6	スチレン	10.0	70	99%1.4-トランスPBD
$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.10	—	スチレン	10.0	41	—
$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	10.0	〃	10.0	10	77%-1.2: 23%トランス1.4 PBD
$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	8.7	—	—	21	73%1.2: 27%-トランス-1.4 PBD

は既にMに配位しているもの、また新しく配位するものを意味する。

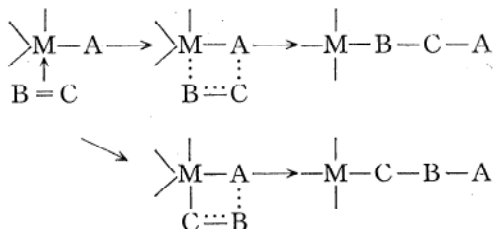
B=CO のときを例にとると



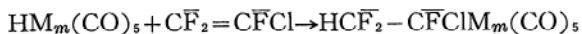
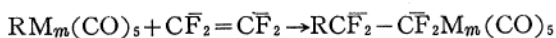
このとき Isotope C*O を用いると



つぎにBとしてオレフィンを考えてみよう。

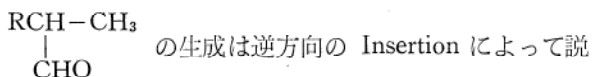
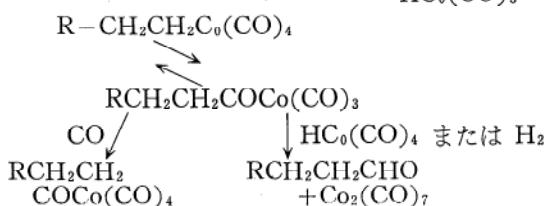
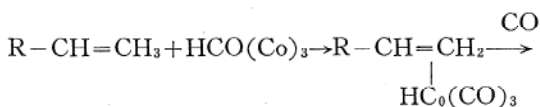
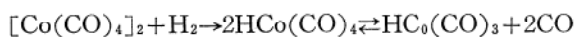
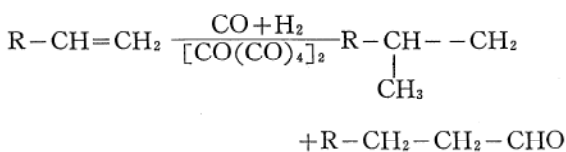


この方面の例を示すと



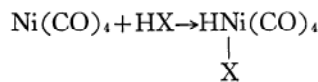
上記のように金属に対するオレフィンの π -complex の生成を前提として Cis Insertion がおこるとしている。

この考え方に基いてオキシ反応を説明してみる。

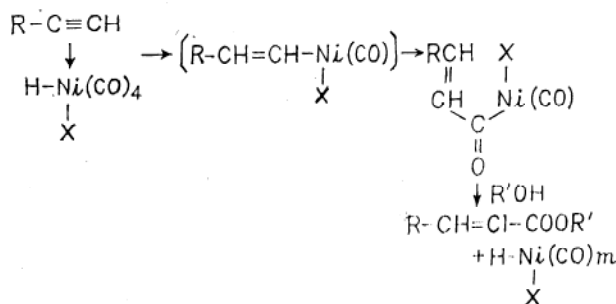


明される。

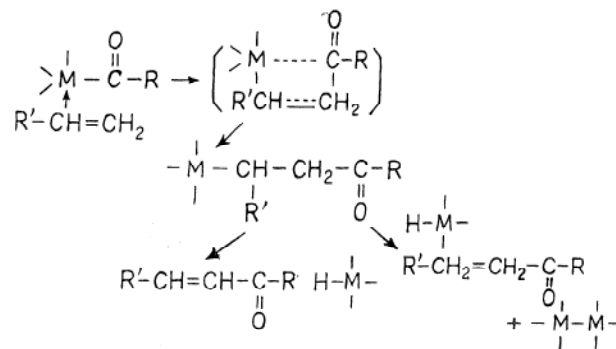
つぎにアセチレン-CO-R'OH からのアクリル酸エステルの生成について述べる。このときの触媒はニッケル・カルボニルで塩酸(一般式HX)の存在の下で行われるので



の反応を前提とする。これにアセチレン(一般式 R-C≡CH) が Cis Ligand Insertion Reaction を行うわけである。

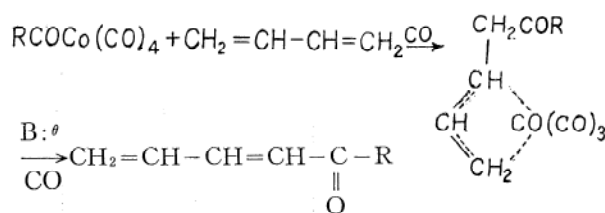


さて、本文のはじめに示したように、オレフィン为原料としてビニル化合物を合成することが興味のある中心であるわけで、有機金属を用いたときに、ビニル化合物をつくるためには Metal hydride の安定度が Ligand の生成によって増大することが必要で、この方面の関係はつぎのように総括される。

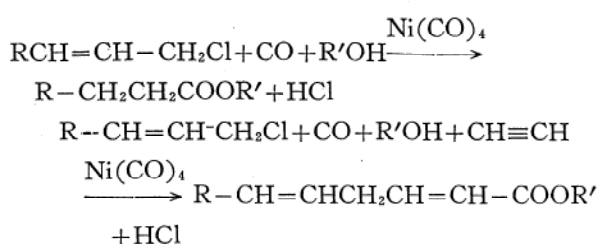


hydride H-M の安定度は Ligand の生成によって初めて安定化されるわけで、そうでないと飽和の化合物しか得られることになる。

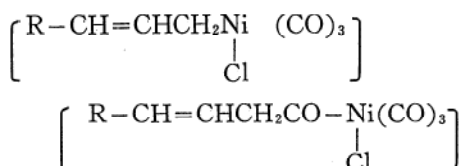
この方面の 2, 3 の文献を紹介してみる。



その他

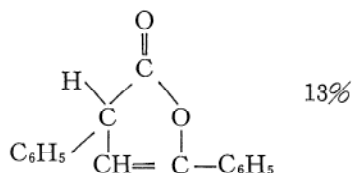
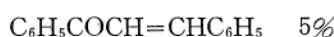
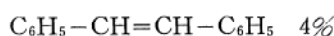
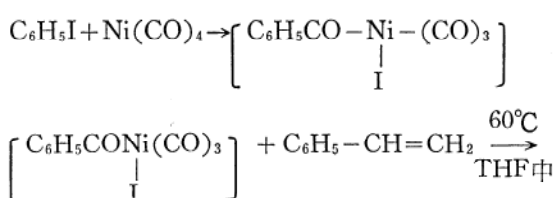


これらの反応のときの中間物は



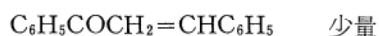
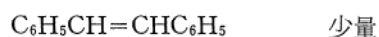
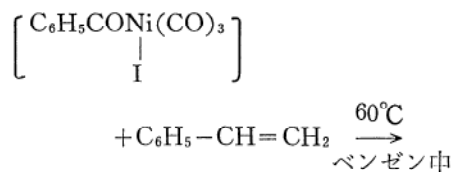
と考えられる。

筆者の研究室で行った研究をつぎに例示する。



THF (テトラヒドロフラン) のような極性溶媒を用いたときには金属との Ligand 生成によって、反応生成物は主として不飽和のものからなっている。

これに対しベンゼンのような非極性溶媒を用いると

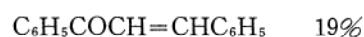
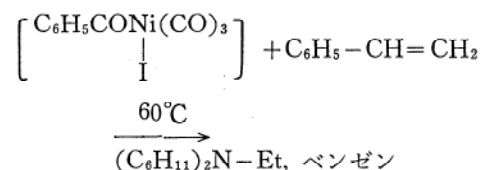


すなわち、ベンゼンのときのように、無極性溶媒のときには不飽和のものはほとんど得られず、飽和のものが主生成物となる。

しかし、ベンゼンのときにも、これに Ligand をつく

り易いアミンたとえば $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}-\text{Et}$ を加えると、極性溶媒を用いたときと同様な結果を示す。

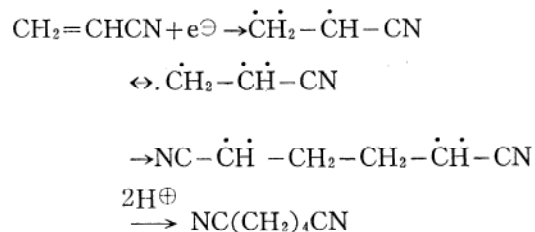
たとえば



III 有機電解反応の工業的応用

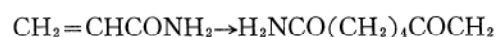
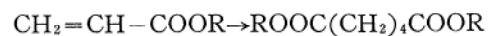
電解反応は従来主として無機関係に限られていたが最近ナイロンの原料製造に用いられはじめた。

たとえば



この反応はせんじつめると、陰極から1個の電子がアクリロニトリルに与えられることによってはじまる。

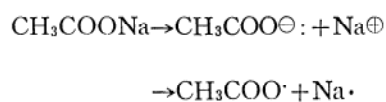
アクリロニトリルとは同様に



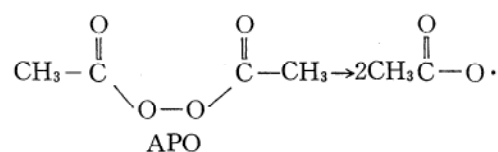
の反応が可能となり、工業的に実施される公算がましてきた。

さらに、ビニル・モノマーの高分子重合を電解槽中に行わしめることも可能となってきたようである。

たとえばは

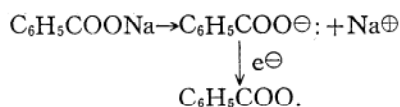
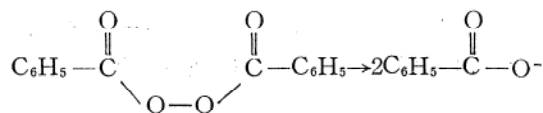


$\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$ はビニル・モノマーの重合剤として用いられる APO



の分解生成物と同じものを与えるわけである。

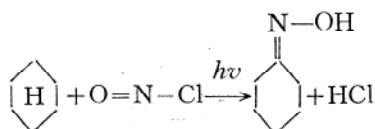
BPO の分解生成物も電解によって得られる。



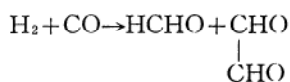
なお、陰極と陽極との中間に位するアニオンを巧みに利用してアニオン重合を行わしめる試みもなされている。

IV 光化学反応

光化学反応は東洋レーヨンKKの手によってナイロンの原料づくりに工業的に応用されつつある。これは PNC 法として有名であり、反応は



光化学反応は



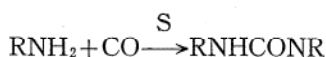
の反応を可能ならしめた。上記の中後者の尿素の合成は、比較的水にとけ難い、遅効性の尿素誘導体の合成に役に立つであろう。RNHCONHR 型のもは水にとけ難く、雨が降っても水に流され難い特徴をもっている。

光化学によらない尿素誘導体の製造は、またパラジウム触媒を用いても可能である。

たとえば



また



むすび

合成方面への貴金属触媒の積極的な応用は、従来の考え、すなわち触媒が安くなければ工業的に使用が難しいという常識をくつがえしたようである。

しかして有機と無機の間位する有機金属の化学が今後ますます大きくクローズアップされることは確実であろう。

有機金属化合物と光反応または電解反応との併用、さらに Plasma-jet, Laser のような電気的技術の合成方面への利用も見のがしてはならないことであろう。