エチレンと酢酸からの酢酸ビニル液相合成における触媒活性態の検討^{*1}

(昭和44年4月15日受理)

清水 一男・太田 暢人^{*2}

PdCl₂-CuCl₂-NaOAc 系触媒を用いる、エチレンと酢酸からの酢酸ビニル合成反応を、酸素の共存下、加圧下で検討した。触媒成分の [Cl⁻] と [OAc⁻] に関し、[Cl⁻]/[OAc⁻] > 1 の場合には、誘導期が認められ、[Cl⁻]/[OAc⁻] < 1 では認められない。誘導期には、β-クロル・エチルアセテート、エチレングリコール・モノアセテートおよびエチレングリコール・ジアセテートが生成し、定常期には、酢酸ビニル、アセトアルデヒド、エチリデン・ジアセテートが生成する。誘導期の長さは、[Cl⁻] の増大とともに増大し、[OAc⁻] の増大と共に短縮する。誘導期の反応速度は酸素圧に1次、エチレン圧に0次である。誘導期は CuCl₂ が活性な CuCl(OAc) に変化するに要する期間であると考えられる。

定常期における反応速度は、エチレン圧 35 kg/cm² 以下では、

$$-dP/dt = k[Pd(II)]P_{C_2H_4}P_{O_2}^0$$

エチレン圧 35~45 kg/cm² では、

$$-dP/dt = k'[Pd(II)]P_{C_2H_4}^0P_{O_2}^0$$

と表わされる。

誘導期においては、パラジウムと銅は錯体を形成していると思われる。定常期においては、パラジウム塩も銅塩も、ナトリウム塩またはリチウム塩と、必要量の OAc⁻ を含む錯体を形成していると考えられる。

1 緒 言

エチレンと酢酸から酢酸ビニルを合成する反応に関し、Moiseev らが、PdCl₂-NaOAc (以後、アセチル基を Ac と略記) を触媒として、酢酸ビニルを合成し¹⁾ て以来、多くの研究がなされてきたが、一方、ICI 社は、PdCl₂-CuCl₂-NaOAc-LiCl を触媒系とし、酸素を酸化剤とする方法²⁾ を開発した。反応は以下のよう

Henry は、この塩化物系触媒を用いて、この反応を検討し報告している³⁾ が、彼の実験条件には酸素が含まれていない上、主に合成化学的観点からの報告である。また、最近、田村・安井らの報告が出された⁴⁾ が、彼らの実験条件は大部分が常圧反応である。この反応を常圧で行なうと、田村・安井らも認めるように、反応は触媒の酸素酸化律速となりやすい。著者らは、この塩化物系触媒に酸素を共存させ、かつ加圧下で、酢酸ビニル合成過程が律速段階となる反応条件を選び、この過程に対する各種反応因子の影響、ならびに、触媒形態につき、おもに速度論的観点から、この反応をさらに詳しく検討し、種々の新しい知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

PdCl₂ は、市販特級品を、約 200 メッシュに粉碎したものを

^{*1} この報文を「エチレンと酢酸からの酢酸ビニル液相合成 (第1報)」とする。

^{*2} Kazuo SHIMIZU, Nobuto OHITA 東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

1) I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, Ya. K. Sirkin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 133, 377 (1960).

2) Imperial Chemical Industries, Belg. P., 635425, 635426.

3) P. M. Henry, *J. Org. Chem.*, 32, 2575 (1967).

4) 田村益彦, 安井昭夫, 工化, 72, 561 (1969).

用いた。CuCl₂, Cu(OAc)₂, NaOAc は、おのおの、市販特級の CuCl₂·2H₂O, Cu(OAc)₂·H₂O, 無水 NaOAc を、110°C で恒量に達するまで脱水乾燥したものを用いた。酢酸は、市販特級品を脱水のため、ベンゼンと共沸混合物を作り、回転バンド式精留塔を用いて精留し、さらに、ウィドマー精留塔で再精留したものを用いた。エチレンは、市販品をそのまま使用した。酸素は市販の高純度酸素をそのまま使用した。

2.2 反応装置、操作法および分析

反応装置には、内容約 300 ml の電磁攪拌器付チタン内張オートクレーブに、温度一定に保った蓄圧器 (内積 469 ml) と、自働圧力調節器 (日本高圧製 APC-RN-A 型、以後、APC と略記) を接続した装置を使用した。蓄圧器には、ストレイン・ゲージ式圧力計 (東洋測器製 HPB-100) を付け、この圧力を記録計に記録した。

触媒類および酢酸を反応器に充填した後、窒素雰囲気下で反応温度まで攪拌しながら加熱し、反応温度において 15 分間 (45 分および 1 時間にしても、酸化反応の結果——たとえば、誘導期の長さおよび定常期の反応速度等——は、実験誤差内で一致した) 熱平衡に保った。蓄圧器と APC 内の窒素をエチレンで置換し、蓄圧器内に (エチレン) : (酸素) = 2 : 1 の圧力比の混合ガスを作り蓄える。反応器を熱平衡に 15 分間保った後、反応器にエチレンのみを所定圧圧入し、つぎに蓄圧器の混合ガスを、APC を通して圧入する。はじめのエチレン圧入と、後の混合ガス圧入比を適当に取るにより、反応器のエチレン圧、酸素圧を、両ガス圧比を 2 以上の範囲において、自由に設定し得る。両ガスの圧入後、ただちに、激しく攪拌して反応の開始点とした。溶解および反応による圧力低下分は、蓄圧器から APC を通じて混合ガスを自働的に補給し、反応中、反応圧を一定に保ち、また、ガス吸収量およびガス吸収速度は、蓄圧器の圧力低下量から求めた (以後、特にことわりない限り、反応速度とは、蓄圧器の圧力低下速度を意味する)。

分析は、反応器を、はじめ水で室温付近まで冷却 (5 分以内) し、氷を用いてさらに冷却した後、反応液を濾過し、内部標準ベンゼンと混合した後、ガスクロマトグラフィー (DOP+TCP,

130°C, ヘリウム・キャリアー)により分析定量した。

生成物の同定は, 反応液を濃縮した後, 分取ガスクロマトグラフを用いて単離し, 質量分析および NMR の結果から構造を推定し, 市販純品または新に合成したものをを用いて同定した。

3 結果および考察

3.1 誘導期の存在

酢酸に対する触媒の溶解性が低く, しかも, $[Cl^-]$ と $[OAc^-]$ の濃度比により, 反応の性質が大きく異なるが, 今, $PdCl_2$ 0.2 mmol, $CuCl_2$ 10 mmol, $NaOAc$ 5 mmol, $LiCl$ 10 mmol, 酢酸 90 g (1.5 mol) を, 反応温度 110°C, 反応圧 30 kg/cm² (エチレン): (酸素)=5:1 で反応を行なった場合の反応の概略を, 図 1 に示す。すなわち, はじめ緩和なガス吸収期間 (I) があって後, 急激にガスを吸収する期間 (II) があり, ついで定常期 (III) に達する。

図 1 反応時間と蓄圧器の圧力低下量の関係

反応液を冷却後, 観察すると, 期間 (I) では, 黒色沈殿と緑白色の沈殿が少量認められ, 期間 (II) では, この沈殿がきわめて少なく, 定常期 (III) では, 反応液は均一であった。反応を一定時間ごとに停止させ, 生成物を分析した結果, 図 2 が得られた。

図 2 反応時間と生成物量の関係

—●—: 酢酸ビニル, —○—: アセトアルデヒド
—●—: エチリデン・ジアセテート
—●—: β -クロルエチル・アセテート
—○—: エチレングリコール・モノアセテート
—●—: エチレングリコール・ジアセテート

すなわち, 期間 (I) においては, 反応開始直後に, β -クロルエチル・アセテートが先ず生成し, ついで, エチレングリコール・モノアセテートおよびエチレングリコール・ジアセテートが

生成し, 期間 (II) および定常期 (III) においては, 酢酸ビニル, アセトアルデヒド, エチリデン・ジアセテートが生成する。エチレングリコール・モノアセテートは, 定常期中, 減少するのが認められた。酢酸ビニル合成という点から見ると, 期間 (I) は, 誘導期と見てよいだろう。

つぎに, 上記の系から, $LiCl$ を除いた系で反応を行なうと, 蓄圧器の圧力低下および反応生成物は, 同一の傾向を示した (特に, 期間 (II) の出現は明瞭であった)。誘導期間中における反応液の触媒沈殿量は, $LiCl$ を含む系に比べ, はるかに多量のパラジウム黒と白色の沈殿が認められた。しかし, 定常期においては沈殿は認められず, 均一であった。また, 上記の触媒系の場合, 攪拌器の回転数を半分に減じても, 誘導期の長さおよび反応速度は, 実験誤差内で一致した。

3.2 反応速度に対する各種反応因子の影響

3.2.1 酸素圧の影響 $PdCl_2$ 0.2 mmol, $CuCl_2$ 10 mmol, $NaOAc$ 5 mmol, 酢酸 90 g, エチレン圧 25 kg/cm² に保ち, 反応温度 110°C で, 酸素圧 2.5~7.5 kg/cm² と変えた場合の, 誘導期および定常期の反応速度を, 図 3 に示す。

図 3 酸素圧と誘導期 (—●—) および定常期 (—○—) の反応速度の関係

すなわち, 誘導期においては反応速度は酸素圧に対しほぼ 1 次であるが, 定常期においては酸素圧に依存しない。なお, 酸素圧 7.5 kg/cm² 以上では反応液の色は黒褐色を呈し, 明らかに低酸素圧の場合の青緑色の色と異なっていた。

3.2.2 エチレン圧の影響 $PdCl_2$ 0.2 mmol, $CuCl_2$ 10 mmol,

図 4 エチレン圧と誘導期 (—●—) および定常期 (—○—) の反応速度の関係

NaOAc 5 mmol, 酢酸 90 g, 酸素圧を 5 kg/cm^2 に保ち, 反応温度 110°C で, エチレン圧のみ $15 \sim 45 \text{ kg/cm}^2$ まで変えた場合の, 反応速度を図4に示す。すなわち, 誘導期に関しては, 反応速度はエチレン圧に0次であるが, 定常期においては, ほぼ 35 kg/cm^2 まで, エチレン圧に1次で増大し, $35 \sim 45 \text{ kg/cm}^2$ においては, エチレン圧に依存しない。

3・2・3 PdCl_2 初濃度の影響 CuCl_2 10 mmol, NaOAc 5 mmol, 酢酸 90 g, エチレン圧 25 kg/cm^2 , 酸素圧 5 kg/cm^2 に保ち, 反応温度 110°C で, PdCl_2 初濃度のみ, $0.05 \sim 0.5 \text{ mmol}$ まで変えた場合の誘導期の長さ, および, 定常期の反応速度を図5に示す。

図5 PdCl_2 初濃度と誘導期の長さ (—●—) および定常期の反応速度 (—○—) の関係

誘導期の長さは, PdCl_2 初濃度の増大とともに短縮していることから, 誘導期を生起する因子は, パラジウム塩の関与により除かれることが推察される。定常期における反応速度は, PdCl_2 初濃度に対し, 0.992 次を示した。また, この線の延長線は, 縦軸に対して, 正の切片を持ち, これは, パラジウム塩の関与しない反応が同時に起こっていることを示している。

3・2・4 CuCl_2 初濃度の影響 銅塩の酢酸に対する溶解性, および, 後述のように, NaOAc との濃度比により, 吸収曲線の形が異なるため, CuCl_2 濃度を幅広く変動させるわけにはゆかない。このため, CuCl_2 初濃度のみを, $7.5 \sim 15 \text{ mmol}$ の範囲で変化させ, PdCl_2 0.2 mmol, NaOAc 5 mmol, 酢酸 90 g, エチレン圧 25 kg/cm^2 , 酸素圧 5 kg/cm^2 に保ち, 反応温度 110°C で, 反応を行なった場合の, 誘導期の長さ, および, 定常期における

図6 CuCl_2 初濃度と誘導期の長さ (—●—) および定常期の反応速度 (—○—) の関係

反応速度を図6に示す。すなわち, CuCl_2 初濃度増大とともに, 誘導期の長さは, 直線的に増大する。定常期における反応速度は, CuCl_2 初濃度の増大とともに, 減少するのが認められた(ただし, 銅塩を含まない系では, 酸化反応は事実上起こらない)。

3・2・5 NaOAc 初濃度の影響 NaOAc の添加効果は複雑である^{5,6)}。 PdCl_2 0.2 mmol, CuCl_2 10 mmol, 酢酸 90 g, エチレン圧 25 kg/cm^2 , 酸素圧 5 kg/cm^2 に保ち, 反応温度 110°C で, NaOAc 初濃度を $1 \sim 150 \text{ mmol}$ まで変えて調べると, CuCl_2 に対し, 等モル以下の NaOAc を用いた場合には, 前述(図1)のようなガス吸収曲線および生成物を与えるが, CuCl_2 と等モル近辺の NaOAc を用いた場合には, 圧力低下曲線に定常期が認められず, 反応速度は時間に対して加速的に増加していく。さらに, CuCl_2 のほぼ2倍以上の NaOAc 濃度の場合には, 誘導期が認められず, 反応開始直後から, 期間(Ⅱ)または期間(Ⅲ)が認められ, したがって, 反応生成物にも, 誘導期間中の生成物は認められない。しかし, この場合にも, 反応開始直後には, 定常期の速度と異なる速度を示す期間があって後, 定常速度を示すことから, エチレンと酸素の導入による触媒の redox を通じて, 定常期の触媒形態に達するものと推察される。定常期における反応速度を図7に示す。

図7 NaOAc 初濃度と定常期における反応速度の関係

3・2・6 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 初濃度の影響 PdCl_2 0.2 mmol, CuCl_2 10 mmol, NaOAc 5 mmol, 酢酸 90 g よりなる系に, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$

図8 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 初濃度と誘導期の長さ (—●—) および定常期の反応速度 (—○—) の関係

- 5) R. Ninomiya, M. Sato, T. Shiba, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 7, 31 (1965).
- 6) A. P. Belov, I. I. Moiseev, N. G. Uvarova, *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.*, No. 9, 1642.

2.5~7.5 mmol を添加し、エチレン圧 25 kg/cm²、酸素圧 5 kg/cm² に保ち、110°C で反応を行なった場合の誘導期の長さ、および、定常期における反応速度を図 8 に示す。すなわち、Cu(OAc)₂ 初濃度の増大とともに誘導期の長さは、直線的に減少し、定常期の反応速度は、Cu(OAc)₂ 初濃度に対し、0 次であった。

3・2・7 LiCl 初濃度の影響 つぎに、前記の系 (PdCl₂ 0.2 mmol, CuCl₂ 10 mmol, NaOAc 5 mmol, 酢酸 90 g) に、LiCl を 0.2~40 mmol の範囲で添加した場合の誘導期における反応速度、誘導期の長さおよび定常期の反応速度を図 9 に示す。すなわち、誘導期における反応速度は、10 mmol (CuCl₂ と等モル) まで、LiCl に対して直線的に増大する。誘導期の長さは、LiCl の添加量と共に増大するが、その増加率は、低濃度側程大きく、約 10 mmol 以上では、ほぼ直線的に増大する。

図 9 LiCl 初濃度と誘導期の長さ (---●---) および誘導期 (—○—) と定常期 (—○—) の反応速度の関係

定常期における反応速度も、LiCl の添加により増大し、その増加率は、低濃度側程大きく、初期添加 PdCl₂ と等モル程度の添加によっても、急速に速度を増大し、高濃度側におけるほど、速度の増加率は減少する。このように、ごく微量の添加により、誘導期の長さに影響し、定常期の反応速度増大に有効であることから、リチウム塩はパラジウム塩に直接配位していることが想像され、さらに、誘導期、定常期共、LiCl 10~20 mmol 添加のとき、最高速度を示していることから、リチウム塩は銅塩とも、錯体を作っていると思われる。

3・3 触媒活性種の形態

反応生成物を時間的に見ると、誘導期においては、主に、飽和エステル類が生成し、これらは Henry が、銅塩の存在下、酸素のない系 (25°C) で得た生成物⁹⁾と同じである。しかし、定常期においては、酢酸ビニル、アセトアルデヒドおよびエチリデン・ジアセテートが生成する。これは、触媒活性種の形態が両期において異なることを暗示するものと思われる。

誘導期間中は、パラジウム黒および多量の Cu(I) の沈殿が認められること、および、反応速度はエチレン圧に 0 次で、酸素圧に 1 次であることから、律速段階は反応 (3) に含まれ、Cu(I) 沈殿の酸化反応であろう。この誘導期は、(1) $[Cl^-]/[OAc^-] > 1$ のときに認められ、1 以下では認められない。(2) $[Cl^-]$ の増大 (CuCl₂ の形 (図 6) でも、LiCl の形 (図 9) でも) により、その長さは増大し、(3) $[OAc^-]$ の増大 (NaOAc の形でも、Cu(OAc)₂ の形 (図 8) でも) により短縮する。また、(4) パラジウム濃度の増大とともに短縮し (図 3)、(5) 水の添加

により短縮し (詳細統報)、(6) 反応温度を上げると短縮する (詳細統報)。

これらのことから、誘導期は、触媒錯体中の Cl⁻ の一部が、β-クロロエチル・アセテートその他の有機物や無機物となり脱離していき、活性な (酢酸中においては、CuCl₂ 単独には、パラジウム黒酸化力はない⁷⁾)、より可溶性な形になっていく期間であると考えられる (おそらく、アルカリ塩と錯体を形成すると思われる)。また、誘導期では、主として、飽和エステル類が生成し、これら飽和エステルの生成には、Cu(II) 塩の存在を必要とし、かつ、Cl⁻ の存在を必要とすることなどから、Henry が酢酸中で、エチレンと Pd-Cl-Cu 系の反応による飽和エステル生成の研究で推定した⁹⁾ ように、パラジウム塩と銅塩は、誘導期では、錯体を形成していると考えられる。

さらに、Pd-Cu-Na の酢酸塩よりなる触媒系においては、Cl⁻ が存在しない場合には、触媒的酸化反応は、きわめて起こり難いが、この系に塩化ナトリウム形で Cl⁻ を添加しても、反応は、PdCl₂-CuCl₂-NaOAc 系と同様に進行することから、銅塩とナトリウム塩の配位子交換反応 (Cl⁻ と OAc⁻) は、十分に速いことが推察される。また、2・2 に記したように、誘導期の長さは、エチレン・酸素ガス導入前の熱平衡保持時間を変えても、変化のないこと、および、上記 (3・2・5) のように、 $[Cl^-]/[OAc^-] < 1$ の場合、すなわち、誘導期が認められない場合にも、定常期の触媒形態に達するには、エチレン・酸素ガスの導入を必要とすること、さらに、 $[Cl^-]/[OAc^-] > 1$ の場合、過剰 Cl⁻ の脱離は、エチレンの酸化反応生起により促進されることなどから、Cu(II) から Cu(I) へいく段階 (反応 (2)) で、過剰 Cl⁻ をパラジウムへ伝達し、ついで、Cu(I) の Cu(II) への酸化段階 (反応 (3)) で活性銅種に変化する。したがって、定常期における銅の活性態は CuCl(OAc) のようなものと推察される。事実、Pd(0)-CuCl₂ 系、および、Pd(0)-Cu(OAc)₂ 系 (ナトリウム塩やリチウム塩を含まない系) 触媒を用いて反応を行なった場合には、ほとんど、ガス吸収は認められないが、Pd(0)-CuCl₂-Cu(OAc)₂ 系の場合には、特に、反応初期において、きわめて大きい反応速度を示した。また、(5) は、OAc⁻ 濃度の増大を意味するものと考えられる。

定常期における生成物は、Pd(OAc)₂-NaOAc-p-ベンゾキノン系を用いた場合⁸⁾と同じであり、反応 (1) のパラジウム錯体には、必ずしも、Cl⁻ を有する必要があることがわかる。過剰 Cl⁻ があると、Pd-Cu の錯体を形成しやすいのであろう。前記の実験結果より、定常期における反応速度は、酢酸ナトリウムの寄与が複雑であるが、近似的に、

$$-dP/dt = k[Pd(II)]P_{C_2H_4}P_{O_2} \quad (\text{エチレン圧 } 35 \text{ kg/cm}^2 \text{ 以下})$$

$$-dP/dt = k'[Pd(II)]P_{C_2H_4}P_{O_2} \quad (\text{エチレン圧 } 35 \sim 45 \text{ kg/cm}^2)$$

と与えられる。ここで、 k, k' は NaOAc 濃度によって決る定数であり、この他に、CuCl₂ 初濃度による阻害項が含まれよう。さらに、反応液には沈殿が認められず、均一であったことから、律速段階は、反応 (1) に含まれると考えられる。そして、NaOAc, CuCl₂ の添加により、反応速度が変化することは、これらの塩の添加により、反応 (1) の速度が変化することを意味する。これは、これらの塩が、それぞれ、パラジウム塩と錯体を作ること

7) 田村益彦, 安井昭夫, 工化, 71, 1859 (1968).

8) I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, Izv. AN SSSR, Ser. Khim., 759 (1965).

基づくのかも知れない。

NaOAc 濃度に関しては、(1) CuCl_2 と等モル以下で定常期の反応速度は、NaOAc 濃度に 1 次であり、(2) CuCl_2 の 2~10 倍量まで、定常期の反応速度を急速に増大し (図 7)、(3) NaOAc 濃度一定で、 CuCl_2 濃度増大により、定常期の速度は低下する (図 6) などのことから、パラジウム塩と銅塩の間にナトリウム塩との錯体 (または、複塩) の形成平衡があることが考えられる。事実、(1)、(2) は、定常期では、反応 (1) が律速故、定常期の速度に大きな影響を持つことは、パラジウム塩とナトリウム塩が錯体を作っていることを示唆すると思われる。

期間 (II) の異常に大きな反応速度は、ナトリウムと銅の比が、この期間において、一時的に適当な大きさになると考える事により説明される。つぎの実験結果は、このことを支持する。 PdCl_2 0.2 mmol, CuCl_2 10 mmol, NaOAc 5 mmol, 酢酸 90 g, エチレン圧 25 kg/cm², 酸素圧 5 kg/cm², 110°C で反応を行ない、期間 (II) の末期に反応を停止させ、白色沈殿を分析 (パラジウム黒は認められなかった) した結果を表 1 に示す。

表 1 沈殿分析結果

	銅 塩 (mmol)	ナトリウム塩 (mmol)	Na/Cu
仕込み触媒中の量	10	5	0.5
沈殿中の量	3.14	1.095	0.349

銅 (I) は酸化して銅 (II) とし、EDTA で定量し、ナトリウムは蛍光分析で定量した。

すなわち、沈殿中の Na/Cu の値が小さいことは、反応液中の Na/Cu の値が、増大していることを意味する。これは、NaOAc 濃度に関する (2) の現象が現われていると考えられよう。

以上のように、期間 (II) および (III) では、銅塩もパラジウム塩も、ナトリウム塩またはリチウム塩と、必要量の OAc^- が配位した錯体を作り、パラジウム-銅の錯体は消失し、このため、飽和エステルは生成しなくなるものと考えられる。

3.4 生成物の生成機構

エチリデン：ジアセテート (EDA) の収量は、(1) 反応初期にアセトアルデヒドを添加しても、(2) 反応初期に無水酢酸を添加しても、増大しないことから、この場合の EDA の生成経路は、アセトアルデヒドと無水酢酸の反応によるものでないことがわかる。また、(3) 反応初期に酢酸ビニルを添加しても、EDA

の収量は増大しないことから、酢酸ビニルへの酢酸の付加でもなく、結局、酢酸ビニル生成経路から、生ずるものと考えられる。この結果は、田村・安井らの結果⁴⁾と一致した。酢酸中の反応という制約から、実験的根拠は薄弱であるが、定常期における反応は、ワッカー法の機構⁹⁾に準じて (すなわち、 Cl^- や OH^- の代わりに、 OAc^- が入ったとして) エチレンと Pd の π -錯体を生じた後、oxypalladation adduct が生じ、 H^- -shift して、錯体 (I) を生じ、ついで、以下のように進行するものと考えられる。

アセトアルデヒドは、酢酸ビニルの分解から生成するものと思われる¹⁰⁾。

以上、考察を総括すると、過剰 Cl^- が存在すると、パラジウムと銅は錯体を形成し、このため、飽和エステルを生成する誘導期が現われるのであろう。誘導期は、定常期における銅の活性態 $\text{CuCl}(\text{OAc})$ を形成する期間であると思われる。定常期においては、パラジウム塩も銅塩も、ナトリウム塩またはリチウム塩と、必要量の OAc^- を含む錯体を形成し、このため、パラジウムと銅の錯体は消失し、飽和エステルは生成しなくなるものと思われる。なお、この場合、パラジウム塩と銅塩の間で、ナトリウム塩またはリチウム塩との錯体形成平衡が、存在するものと考えられる。

(昭和 44 年 3 月、第 24 回触媒討論会発表)

本研究の遂行に当り、実験を支援してくれた卒業論文研究生水島 晃 (千葉工大)、古宇田 徹 (理大)、水上滉平 (千葉工大) の三君に、感謝の意を表します。

9) R. Jira, J. Seldmeier, J. Smidt, *Ann.*, 693, 99(1966).

10) W. H. Clement, C. M. Selwitz, *Tetrahedron Letters*, No. 23, 1081 (1962); 田村益彦, 安井昭夫, 触媒 7, No. 3, 370 (1965).