

氏 名	坂 本 博 行 さか もと ひろ ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 607 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 石 油 化 学 専 攻
学位論文題目	KINETIC STUDIES ON THE MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS BY SOME METAL COMPLEXES (二、三の金属錯体による触媒反応機構の速度論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 鍵 谷 勤 教 授 武 上 善 信

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は複雑な触媒反応の速度定数を決定する新しい方法を提案し、その方法を二、三の金属錯体の関与する反応に適用して、速度定数の決定、反応機構の解明を行なった結果をまとめたもので、三部からなっている。

第1部ではシミュレーション法による速度定数の決定法について研究しており、まず台形平均積分法を線形あるいは非線形微分方程式で示される速度式に適用し、ジおよびトリペプチドの水和反応を例として詳細な計算を行ない計算結果と実験値を比較し、この積分法の有用性を示している。つぎにくりかえし探索法による速度定数の決定法を提案している。この方法は観測される生成物量を最小自乗法により高次の多項式で近似し、dt 時間中の増分の観測値と速度式からの台形平均増分との相対誤差が最小となるようにくりかえし計算を行なって最適速度定数を決定する方法で、モデル反応  $A \rightarrow B \rightleftharpoons C$  において満足すべき結果がえられることを示している。さらに反応生成物の観測濃度と計算濃度との相対誤差を最小にするように速度定数を定めるくりかえし探索法についても検討し、 $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$  (線形速度式)、 $S + E \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$  (非線形速度式) それぞれにおいて良好な結果をえている。

第2部ではペンタアンミンルテニウム(III)錯体の配位子置換反応に前述の速度解析法を適用して、各素反応過程の速度定数、活性化エネルギーを決定している。まずアクペンタアンミンルテニウム(III)錯体のモノハロゲノアセテートイオンによるアネーション反応の素反応過程の速度定数をくりかえし探索法により求め、この反応が  $S_N1$  と  $S_N2$  の組合せ機構で進行することを示している。また各種カルボキシ ( $O_2CR$ ;  $R=H, CH_3, C_2H_5, (CH_3)_2CH, CH_2OH, CH_2NH_2$ ) ラトペンタアンミンルテニウム(III)錯体の酸加水分解反応についても同様にシミュレーション法による速度解析を行ない、各素反応過程の速度パラメーターを決定し、カルボキシのRの種類によって上記の順に加水分解速度が低下することを示している。さらに拡張ヒュッケル MO 法により、この反応の機構について検討を加え、Ru-O 結合のポンドポピュレーションから上記Rの種類による反応性の変化の順序を良く説明している。さらにハロゲノペンタアン

ミルテニウム(III) 錯体の塩基加水分解についても同様の速度解析を行ない、この反応が  $S_N2$  を含む  $S_N2$  CB 機構で進むことを明らかにしている。

第3部では遷移金属錯体触媒による酸化反応について研究しており、まずベンズアルデヒドのビストリフェニルホスフィンパラジウムの酸素錯体による酸化反応を行ない、速度解析と反応系の ESR スペクトル測定の結果から、この反応が従来報告されていた機構とは異なり、ベンゾキソラジカルを含むラジカル機構で起っていることを明らかにしている。つぎに各種金属アセチルアセトナト ( $M(acac)_2$ ) 触媒による、3, 5-ジ-*t*-ブチルカテコール (3, 5-DTBC) の脱水素反応について研究し、触媒活性が金属Mの種類により  $Mn > Co > Ni \gg Fe$  の順に低下することを示し、さらに生成物 3, 5-ジ-*t*-ブチル-*o*-ベンゾキノン (3, 5-DTBQ) の生成速度を電子スペクトル法で測定し、反応機構を提案し、反応の第1段階である酸素錯体形成反応過程の活性化エネルギーを決定している。また 3, 5-DTBC の酸化開環反応についても研究し、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジピリジル鉄(II) によりこの反応が起り 3, 5-ジ-*t*-ブチル-5-(カルボキシメチル)-2-フラノンと 3, 5-DTBQ が生成すること、この開環反応が 3, 5-DTBQ を経ない機構で進行することなどを明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

機構の複雑な反応の各素反応過程の速度定数を決定することは容易でないが、この論文はその速度定数を決定する新しいシミュレーション法を提案し、これを金属錯体の関与するいくつかの反応に適用して、速度パラメーターを決定し、反応機構についての知見をえているものであってえられた主な成果はつぎのようである。

1. 線形あるいは非線形微分方程式で表わされる反応速度に台形平均積分法を適用し、モデル反応についてその有用性を示し、つぎにくりかえし探索法による速度定数の決定法に関して、観測される生成物量を最小自乗法により高次の多項式で近似し、 $dt$  時間中の増分の観測値と速度式からの台形平均増分との相対誤差を最小にする方法ならびに観測濃度と計算濃度との相対誤差を最小にする方法を提案し、いくつかの反応例において満足すべき結果をえた。

2. ペンタアンミルテニウム(III) 錯体の配位子置換反応、すなわちアクアペンタアンミルテニウムのモノハロゲノアセテートイオンによるアネーション、各種カルボキシラトペンタアンミルテニウムの酸加水分解、ハロゲノペンタアンミルテニウムの塩基加水分解の各反応について速度論的研究を行ない、その結果の解析に上記くりかえし探索法を適用し、各反応の速度定数を決定し、それぞれの反応機構について新しい知見を加えた。

3. ベンズアルデヒドのビストリフェニルホスフィンパラジウムの酸素錯体による酸化、各種金属アセチルアセトナト触媒による 3, 5-ジ-*t*-ブチルカテコール (3, 5-DTBC) の脱水素、さらに 3, 5-DTBC の  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジピリジル鉄(II) による酸化開環反応など酸化反応についても速度パラメーターを決定し、反応機構を明確にした。

以上要するに本論文は複雑な反応の速度解析法に新しい提案を行ない、金属錯体の関与する反応の速度定数決定に適用してその有効性を明らかにしたほか、反応機構についても新知見を加えたもので、学術上

實際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。