

氏名	金井宏俣 <small>かないひろよし</small>
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第1463号
学位授与の日付	昭和57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	2, 3の異常原子価遷移金属錯体の触媒作用

論文調査委員 (主査) 教授 鍵谷 勤 教授 米澤貞次郎 教授 渡部良久

論文内容の要旨

本論文は、通常の条件下では不安定な異常原子価状態 (unusual oxidation state) にある遷移金属イオンを含む錯体を、適当な配位子あるいは反応系を選択することにより安定化し、その物性を利用した触媒反応の開拓と作用機構の解明を目的とした研究をまとめたもので、7章より成っている。

第1章の序につづき、第2章では、異常原子価の定義とその安定性について考察されている。第1長周期遷移金属の1価錯体を例にとり、安定性に対する電子的および構造的因子の解析と、その電子構造から予想される反応性について議論されている。

第3章では、トリフェニルホスフィンを配位子とするニッケル(I)錯体が、特別の水素供与体を必要とせずに末端オレフィンの異性化反応を促進し、高いシス選択性を与える触媒作用を示すことが述べられている。添加物あるいは溶媒を適当に選ぶと、活性と選択性は著しく向上すること、および添加物としては塩化第一スズが最適であり、また、テトラヒドロフランが最適の溶媒であることを見出した。つぎに、この反応の機構を検討し、溶媒あるいはホスフィン配位子中の水素はオレフィンに導入されないが、異種オレフィン間では水素交換反応が起こることから、ニッケル(I)錯体とオレフィンの反応によって活性種であるニッケルヒドリド錯体が生成する機構が提案されている。

第4章では、コバルトの1価および0価錯体を触媒として、工業的に重要な不飽和カルボニル化合物であるアクリル酸メチルとメチルビニルケトンの頭-頭結合による還元二量化を試みている。トリフェニルホスフィンを配位子とするコバルト(I)錯体により、アクリル酸メチルがアルコールを水素供与体として高選択的に還元二量化されてアジピン酸ジメチルが生成すること、およびハロゲン化アルカリと金属亜鉛を反応系に添加することによって錯体は触媒として働くことを見出ししている。また、ピリジン配位子とするコバルト(I)錯体を触媒とするとにより、メチルビニルケトンの還元二量化反応に成功している。さらに、コバルト(0)-フマル酸エステル錯体-ヨウ化リチウム-金属亜鉛系触媒によって、アクリル酸メチルとメチルビニルケトンの還元二量化が80%の高い選択率で進行することを見出ししている。

この触媒を用いた反応においては、コバルト(I)-オレフィン π 錯体にアルコールのヒドロキシル水素が付加して生成する β -置換エチルコバルト錯体に、他のオレフィンが付加する機構が提案されている。

第5章では、コバルト(I)-ビピリジル錯体による共役ジエンの水素化反応において、モノオレフィンが生じると水素化が停止し、80%の高い選択率でシス-2-オレフィンが生成することが述べられている。この反応を速度論的研究および共役ジエンの二量化反応の研究結果から検討し、コバルト-ヒドリド活性種を中間体とするものであることを明らかにしている。

第6章は白金錯体に関するものである。白金-酸素錯体の水素処理生成物の ESCA 測定から、白金の原子価が約0.8と考えられるビストリフェニルホスフィンペルオキソ白金錯体が得られることを見出ししている。この錯体は、常温、常圧下で、オレフィンやアセチレン類の水素化および異性化の触媒能を有することを見出した。また、速度論的検討結果から、水素化の律速段階が白金-アルキル中間体錯体の水素付加過程であり、溶媒の種類によって中間体の安定性が異なるために、水素化と異性化の割合が変化することを結論している。

第7章では以上の結果を総括し、金属イオンの閉殻 d^8 、および開殻 d^9 電子構造と反応性について一般的な立場から論じている。

論文審査の結果の要旨

近年の有機金属化学の急速な発展に伴い、新規遷移金属錯体の合成、およびその構造と反応性に関する研究が活発に行われている。これに呼応して、遷移金属錯体を触媒とする有機合成反応を試みる研究成果も数多い。例えば、ロジウム錯体を触媒とするメタノールと一般化炭素からの酢酸合成は工業的に実施されている。

金属錯体触媒の一つの特徴は、配位子を選択することによって電子特性を制御することが容易であるので、固体触媒に比べて高選択性を示す触媒を調製しやすい点にある。著者はこの点に着目して、通常条件下では不安定な原子価状態 (unusual oxidation state, 異常原子価) を有する金属錯体の触媒作用を研究した。従来、この種の錯体については、合成と構造の研究が中心であって、その反応性については、主として配位子交換、熱分解、錯体間の不均化など、錯体の安定性に関する研究が行われていた。

本論文は、ニッケル、コバルトおよび白金の1価錯体を用いて、オレフィンの異性化、オレフィンやジエンの水素化ならびに共役不飽和エステルや不飽和ケトンの還元二量化反応を研究したものであって、以下に述べる成果を得ている。

トリフェニルホスフィンを配位子とするニッケル2価錯体を金属亜鉛で還元することによって、容易に1価錯体が得られることを見出し、オレフィンの異性化に対する触媒能を研究した。この錯体は高いシス選択性を示すが、特に適当な溶媒や添加物を選ぶと、例えば1-ブテンの異性化において、生成物におけるシス体とトランス体の比が49という、これまで報告されていた最高値37よりも高い選択性を示す触媒となることを見出した。また、その反応の機構を同位体交換反応を応用して検討し、金属ヒドリド錯体が中間活性種であることを明らかにした。

次に、工業的に重要な反応であるアクリル酸メチルおよびメチルビニルケトンの頭-頭結合の還元二量

化反応をコバルト1価錯体触媒を用いて試みた。これまで、錯体触媒によるアクリル酸メチルの選択的二量化は成功していなかったが、ハロゲン化アルカリと金属亜鉛を反応系に共存させ、アルコールを水素供与体とすることによって、最高90%という高い選択率を得ることに成功した。また、電解還元法によっても低い選択率しか得られないメチルビニルケトンの還元二量化が、ピピリジンを配位子とするコバルト1価錯体によって、最高75%の選択率で進行することを見出した。

これらの成果に基づいて、他の手段では困難とされていたアクリル酸メチルとメチルビニルケトンの還元共二量化を試み、選択率80%を与える触媒系を開発した。

さらに、これらの反応の機構を検討し、コバルト(I)-オレフィン錯体にアルコールのヒドロキシル水素が付加することによる β -置換エチルコバルト錯体の生成過程が重要であることを明らかにした。なお、これらの触媒系が共役ジエンを、高いシス選択性をもってオレフィンに水素化する能力を持つことも見出している。

ついで、白金-酸素錯体において、白金の原子価が約0.8である錯体を合成し、これがオレフィン類の水素化および異性化活性を有することを見出し、その割合は中間体の安定性によって変化することを速度論的研究によって明らかにした。

以上の内容を含む本論文は、遷移金属錯体の特徴を生かし、高選択性の触媒反応を開発したもので、その機構論的研究も併せ、学術上ならびに工学上資するところ多大である。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。