

【275】

氏名	渡部良久 わたなべよしひさ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第69号
学位授与の日付	昭和40年12月14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	有機コバルトカルボニルの反応に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 武上善信 教授 新宮春男 教授 多羅間公雄

論文内容の要旨

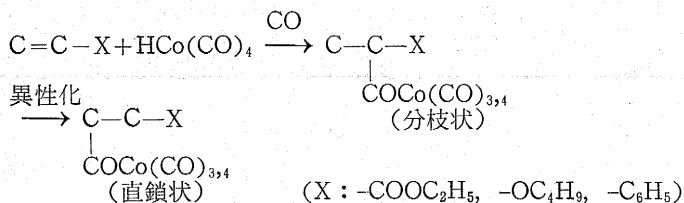
この論文は、オキシ反応の反応過程について基礎的な研究を行なったものであって7章からなっている。

第1章はコバルト塩と一酸化炭素との反応によるコバルトヒドロカルボニルの生成反応について検討したものである。チオセミカルバジド、チオ尿素などの共存下でコバルト(II)塩が一酸化炭素と容易に反応してコバルトヒドロカルボニルのアルカリ塩を生成することを明らかにし、従来研究されている L-システインコバルト塩あるいはシアン化コバルト(II)などと一酸化炭素との反応についても比較検討して、これらの場合についての統一的な反応機構を示している。

第2章ではアルキルあるいはアシルコバルトカルボニルの異性化反応について研究している。ヨウ化プロピルとコバルトヒドロカルボニルのカリウム塩とを一酸化炭素雰囲気中で反応させた場合、予想される n-ブチリルコバルトカルボニル以外にイソブチリルコバルトカルボニルの生成が認められることを示し、これに関連して n-ブチリルおよびイソブチリルコバルトカルボニルの間に異性化反応が起ることを見出し、さらにこの異性化反応は一酸化炭素雰囲気におけるよりも窒素雰囲気下で速かに進行すること、溶媒の種類によって平衡組成が著しく影響されテトラヒドロフラン、ジオキサンなどの溶媒中では平衡はほとんどノルマル構造の方にかたよっていること、ベンゼン、ヘキサンなどの非極性溶媒中では異性化が起りにくいことなどを明らかにしている。

第3章は各種のオレフィンとコバルトヒドロカルボニルとの反応によって生成するアシルコバルトカルボニルの構造について検討し、アシルコバルトカルボニルの生成過程を論じたものである。アクリル酸エチル、n-ブチルビニルエーテル、スチレンなどのオレフィンについて反応は次のように進むと考えられることを示している。

すなわち、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ などの基の結合している側の炭素にまず $-\text{Co}(\text{CO})_4$ 基が導入されて分枝状アシルコバルトカルボニルが生成し、ついでこれが異性化して直鎖状の化合物が生成すると考えられるもので



あり、この直鎖状化合物の生成は温度（ $-10\sim 25^\circ\text{C}$ ）が高くなるほど容易となり、一酸化炭素圧（2気圧以下）が大きくなるほど困難となることから、異性化はアルキルコバルトカルボニルまたはアシルコバルトトリカルボニルのいずれかの段階で起るものと推論している。

第4章では2章および3章の研究結果を基にしてオキシ反応における生成物の異性体組成と反応条件との関係を明らかにしている。アクリル酸エチルのオキシ反応について、反応温度が高くなると直鎖状アルデヒドの生成が容易となり、一酸化炭素分圧あるいは水素分圧が大きくなると分枝状アルデヒドの生成が容易となることなどを明らかにし、これらの結果からオキシ反応においてはまず分枝状アシルコバルトカルボニルが生じ、このアルデヒドへの還元の際に直鎖状物への異性化が競争的に起り、反応温度が高いと異性化が容易となって直鎖状アルデヒドの生成が増大し、一酸化炭素分圧を増すと異性化が抑制されて分枝状アルデヒドの生成が増大すると結論されうることを述べている。

第5章はオレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルの反応の結果を述べたものである。オレフィンオキシドは $-40\sim 20^\circ\text{C}$ 、一酸化炭素雰囲気下でコバルトヒドロカルボニルと容易に反応して β -オキシアシルコバルトカルボニルを生じることを認め、炭素・炭素二重結合への付加の方向についてはプロピレンオキシド、エピクロルヒドリンの場合いずれも分子末端に $-\text{Co}(\text{CO})_4$ 基が導入されるものであることを示し、オレフィンオキシドの構造と反応性の関係についても検討している。

第6章は第5章で扱ったオレフィンオキシドとコバルトヒドロカルボニルの反応に対する各種の有機ならびに無機添加物の影響を検討したものである。プロピレンオキシドの反応の場合についてアルコール、ケトン、エーテル、カルボン酸エステルなどの有機化合物、銅および銀の無機化合物の添加により反応が著しく促進されることを明らかにし、さらにスチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどの場合にも添加物の反応促進効果が著しいことを示している。

第7章は5章、6章の成果を基としてオレフィンオキシドのオキシ反応について研究した結果を述べたものである。プロピレンオキシドは反応温度 $80\sim 100^\circ\text{C}$ で β -オキシブチルアルデヒドを主生成物として与えるものであり、反応温度がこれよりも高くなるとアセトンへの異性化ならびにこれに伴う副反応が多くなってきわめて複雑な生成物を与えること、エピクロルヒドリンは同じ条件下ではヒドロホルミル化を受けないこと、エチレンオキシドの場合には一酸化炭素の吸収は認められるが多量の重合物と微量のアクロレインを与えるに過ぎないことなどを明らかにしている。さらにエチルアルコール、テトラヒドロフランなどのような有機化合物の少量を添加することにより、エピクロルヒドリンの場合には β -オキシ γ -クロルブチルアルデヒドが主生成物として得られること、エチレンオキシドの場合には重合ならびに縮合などの副反応が抑制され β -オキシプロピオンアルデヒドの合成が可能となることを述べている。

論文審査の結果の要旨

オレフィンのオキシ反応については触媒として使用されるコバルトがコバルトヒドロカルボニルに変換され、これがオレフィンに付加してアルキルさらにアシルコバルトカルボニルが生成し、これの還元によってヒドロホルミル化物が生成するものであるという機構が提案されているが、こうした反応機構と生成物の異性体組成の間の関係は未だ明確にされていない。本論文はこの問題を取り上げて基礎的な研究を行なったものであって、まずアルキルまたはアシルコバルトカルボニルが容易に異性化することを見出し、つぎにオレフィンとコバルトヒドロカルボニルとの反応によるアシルコバルトカルボニルの生成においてこの異性化が重要な働きをなしているものであることを示してこの反応の径路を明らかにし、さらに進んでこれらの結果を基にしてオキシ反応におけるヒドロホルミル化生成物の異性体組成と反応諸条件の関係を詳細に検討し、異性体組成を支配する因子を明確に指摘している。

つぎに本論文において研究された今一つの重要な問題はオレフィンオキシドのオキシ反応である。この問題については従来明確な結論が得られていなかったのであるが、著者はまず基礎的な研究としてオレフィンオキシドがコバルトヒドロカルボニルと反応して β -オキシアシルコバルトカルボニルを生成することを明らかにし、さらにこの反応がアルコールその他の添加物の存在で著しく促進されることを示し、これらの結果を基としてオレフィンオキシドのヒドロホルミル化が可能であること、プロピレンオキシドの場合には好収率で β -オキシブチルアルデヒドが得られることなどを明らかにしている。

これを要するに本論文は有機コバルトカルボニルの反応について基礎的な研究を行ない、オレフィンのオキシ反応における異性体組成を支配する因子を明らかにし、さらにオレフィンオキシドのオキシ反応が可能であることを示すなど幾つかの有用な新知見を得ているものであって、学術上、工業上貢献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。