

氏 名	大 久 保 捷 敏 おお くと ぼ かつ とし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 297 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 47 年 5 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 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	THE CATALYTIC ACTIVITY OF ONIUM COMPOUNDS IN THE LIQUID-PHASE OXIDATION REACTIONS (液相酸化反応におけるオニウム化合物の触媒活性)

(主 査)
論 文 調 査 委 員 教 授 福 井 謙 一 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、液相酸化反応におけるオニウム化合物の触媒作用に関するもので、主として第1編は実験的研究、第2編は理論的研究をとりあつている。

第1編第1章は、自動酸化および酸化触媒と分子状酸素との相互作用に関する従前の研究を総括し、本論文の位置づけを行なっている。

第2章においては、分子状酸素によるクメンおよび α -ピネンの低温均一液相酸化反応におけるカルボニウム、アンモニウム、オキシニウム、ホスホニウム、スルホニウム、アルソニウム、セレノニウム、およびテルロニウム各化合物の触媒活性について研究を行ない、スルホニウム、ホスホニウム、セレノニウム、アルソニウム、およびテルロニウムが高い活性を示すこと、対アニオンとしてリン酸および硫酸が高活性を与えること、オニウム中心原子の置換基としてアルキル基は活性を増し、アリル基は活性を減ずることなどを明らかにしている。

第3章は、塩化トリフェニルスルホニウムを触媒とするクメンの均一液相酸化反応の動力学的研究に関するもので、その反応の初期段階の速度を解析し、スルホニウム触媒と分子状酸素との1次可逆反応による酸素の活性化による反応促進機構によって、速度式を説明している。

第4章においては、塩化トリフェニルスルホニウムを触媒とするクメンの低温液相酸化において、反応温度、触媒量、反応生成物などの触媒活性におよぼす効果を検討し、低温域では自触型、高温域では抑制型となること、スルホニウム触媒はヒドロペルオキシドを分解してアセトフェノン、ジクミルペルオキシドおよび α -クミルアルコールなどを生成すること、およびヒドロペルオキシドおよびアルコール類などの反応生成物は触媒活性を低下させることなどの事実が述べられている。

第5章では、塩化トリフェニルスルホニウムによるクメンヒドロペルオキシドのクメン中での均一相分解反応を検討し、無触媒ではほとんど分解しないヒドロペルオキシドがスルホニウム触媒によって著しく分解されることをみだした結果を述べている。

第6章においては、各種トリアルキル、アルキルジアリル、およびトリアリルスルホニウム塩の窒素あるいは酸素雰囲気中での紫外スペクトルを -40 ± 1 より $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の温度で測定した結果、いずれも $200\text{ m}\mu$ 付近に強い吸収を示すが、この吸収は、スルホニウムの中心イオウ原子の $3p$ 不対電子軌道から $3d$ 空軌道への遷移と考えられるとし、理論計算によってもこれを裏付けられるとしている。溶媒はこの遷移に影響を及ぼし、窒素雰囲気中では、極性溶媒は非極性溶媒に比し短波長側に吸収を与えたと述べている。酸素雰囲気中では、この吸収帯が約 $0.05 \sim 0.25\text{ eV}$ 程度長波長側にシフトすること、およびこのシフトの大きさは、溶媒の誘電率の増加によって減少することを明らかにしている。

第7章では、オニウム塩の触媒活性に関連して、クメンの均一液相酸化におけるアルカリ金属塩の触媒作用について研究し、リチウム塩が顕著な触媒活性をもつこと、その対アニオンとしてリン酸およびギ酸アニオンが高活性を示すこと、活性は温度によって著しい影響を受けることなどの事実を見いだしている。

第2編第1章は、炭化水素の液相酸化反応における各種オニウム化合物の触媒活性とその電子構造との相関性を理論的に研究したものであって、カルホニウム、アンモニウム、オキシニウムなど第2周期元素オニウム化合物の触媒活性と中心原子の p 軌道の電子密度とのあいだに相関を認め、またスルホニウム、ホスホニウム、アルソニウム、セレノニウム、テルロニウム化合物の触媒活性と d 軌道の電子密度とのあいだに相関がみられるとしている。

第2章においては、スルホニウム化合物と分子状酸素との相互作用について理論的な考察を加えている。塩化トリメチルスルホニウムにおけるスルホニウムイオンとクロルアニオンとの結合の性質を明らかにし、ついでスルホニウム化合物と酸素分子との相互作用の態様を検討し、前者のイオウ原子の d 軌道と後者の πg 軌道との $dp-\sigma$ 型重なりによる作用形式がもっとも大きな可能性をもつとしている。

第3章は、スルホニウム化合物による酸素分子の活性化の機構について理論的な検討を加えたものである。各種のスルホニウム化合物の触媒活性とそれらの中心イオウ原子の d 軌道の電子密度とのあいだに顕著な並行関係をみいだすとともに、酸素分子とスルホニウムとの相互作用の様式について考察し、これらを基にしてスルホニウム触媒による酸素分子の活性化は前者の d 軌道より酸素の πg 軌道への電子の流入による $O-O$ 結合の弱化によるものと結論している。

第4章は、スルホニウム化合物あるいは求核試薬によるクメンヒドロペルオキシドの分解における活性の原因について理論的な検討を加えたもので、これらの化合物の分解活性は、ヒドロペルオキシドの $O-O$ 結合への電荷移動によるとして実験結果を説明している。

第5章では、炭化水素の酸化におけるリチウム塩の触媒活性について理論的考察を加え、リチウム上の電子密度と活性との並行関係およびリチウム塩と酸素分子との相互作用の様式などについて検討している。

第6章においては、炭化水素からの O_2 , O_2^- , および塩化トリメチルスルホニウムによって活性化された O_2 などによる水素引き抜き反応の活性化エネルギーを理論的に求め、上記活性化酸素分子による反応の場合には O_2 , O_2^- などに比して活性化エネルギーがかなり低くなることをみいだしている。

第7章では、液相酸化反応において生成される $O-O$ 結合をもつ化合物の電子構造について理論的に検討し、 $O-O$ 結合の解離エネルギーとその反結合性軌道の結合密度とのあいだに並行関係をみいだしている。

論文審査の結果の要旨

スルホニウム、ホスホニウムなどの一連のオニウム化合物は、著者の属した研究室で発見された新しい酸化用触媒である。著者は、炭化水素の液相酸化におけるオニウム化合物の特異な触媒活性の発現の機構を分子レベルで解明しようとして、実験的および理論的手段を併用する独自の研究方法を採った。

まず、新化合物を含む多くのオニウム化合物を合成し、諸種の炭化水素を用いて低温液相酸化反応におけるそれらの化合物の触媒活性を詳細に検討して、オニウム中心原子がイオウまたはリンであるときに活性がとくに大きく、中心原子における置換基のうち電子供与的なものは活性を増大させ電子吸引的なものは活性を減少させることをみいだしている。さらに塩化トリフェニルスルホニウムを用いるクメンの酸化反応の速度を精細に解析した結果スルホニウム触媒は分子状酸素との一次可逆反応を通じて後者を活性化する機構を推定した。これらの結果はスルホニウム塩と酸素分子との強い相互作用の存在を示唆する。著者は、各種の置換基をもつスルホニウム塩の窒素中での紫外スペクトルの測定を行ない、 $200\text{m}\mu$ 付近の吸収が中心イオウ原子の対電子の d 軌道への遷移によると推論し、理論的計算によりこの推論を裏付けている。この吸収は溶媒の極性の増加とともに長波長側にシフトすること、および酸素雰囲気中で明瞭に長波長側へのシフトを起すことをみいだしている。これらの結果はすべてスルホニウム触媒と酸素との特異的な相互作用による活性化機構の存在を推定させるが、著者は理論的計算を行ない、スルホニウム塩の中心イオウ原子の d 軌道の電子密度と触媒活性とのあいだに並行関係が存在することをみいだすとともに、スルホニウム塩と酸素分子との相互作用の様式を詳しく検討し、この相互作用状態にある酸素分子は通常の酸素分子に比し炭化水素の水素引抜の活性化エネルギーを大巾に低下させることをみいだすなど、上述の推論を支持する結果を得ている。このような結果から、著者は、スルホニウム塩の触媒活性はその中心イオウ原子上の部分被占 d 軌道と酸素分子との電荷伝達の相互作用による酸素結合の弱化による活性化に基づくものと推定している。

著者は、なおこの研究に関連するものとして、スルホニウム塩による過酸化物の分解反応およびその機構、ならびにリチウム塩による炭化水素酸化反応およびその機構についても実験的および理論的研究を行ない、新しい知見を得ている。

これを要するにこの論文は、炭化水素の低温液相酸化反応におけるスルホニウム塩その他のオニウム化合物の顕著な触媒作用について物理化学的研究を行ない、その触媒活性発現の分子的機構をはじめて明らかにしたもので、学術上はもちろん、工業上も貢献するところが大きい。

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。