

氏 名	船 引 卓 三
	ふな びき たく ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 704 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 5 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	A Study on the Mechanism of the Hydrogenation by Cyanocobaltates

(シアノコバルト錯体による水素化反応機構に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 武 上 善 信 教 授 熊 田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は共役ジエンの水素化触媒であるシアノコバルト錯体の作用機構を明らかにするために行なわれた実験的研究の結果を取纏めたものであって、緒言、3編、全10章および総括とからなっている。

緒言では、均一系における水素化反応の機構を総括して、その中におけるシアノコバルト錯体触媒の特性を説明し、溶媒効果を含めてこの触媒の作用機構における未解決の点を指摘して、本研究を行った意義を述べている。

第1編は水溶液中におけるブタジエン、イソプレン、フェニルブタジエンなどの水素化反応機構に関するもので、まずブタジエンのブテンへの水素化においては、水素化活性と生成ブテン組成の選択性に対する CN/Co 比の影響を、水素が共存する場合と共存しない場合とについてそれぞれ研究し、いずれの場合も cis-2-ブテンはほとんど生成せず、水素共存下では CN/Co=5.0 以下で、水素の共存しない場合は CN/Co=5.2 以下で trans-2-ブテンが主として生成し、この比以上ではいずれも 1-ブテンが圧倒的に多く生成することを確め、この結果が σ および π -アリル型中間体を経る反応機構で説明できることを示した。

これら中間体の反応系における挙動については赤外スペクトル法ならびに NMR 法によってそれぞれ追跡確認している。

特に NMR 法ではブタジエンの場合、中間体として CN/Co > 5 では cis および trans- σ -ブテニルペンタシアノコバルトが主に生成し、CN/Co < 5 においては syn- π -メチルアリルテトラシアノコバルトのみが生成することを示し、イソプレンの場合 CN/Co 比にかかわらず σ -3-メチルブテニルペンタシアノコバルトのみを中間体として観測して、これを含む反応機構を提案している。またフェニルブタジエンの場合は速度論的ならびに重水素をトレーサーとする研究によってその反応機構を明確にしている。

要するにこれらの結果から水溶液中でのシアノコバルト触媒による共役ジエンの水素化反応では、反応

性および選択性が主としてジエンにおける置換基の立体因子により支配され、 σ -アリル中間体ではその γ -アリル炭素を、 π -アリル中間体ではその末端炭素をそれぞれシアノコバルトハイドライドが攻撃する過程が律速的であるとして全ての実験結果を矛盾なく説明している。

なお赤外スペクトルによる研究において、種々のシアノコバルト錯体 $\text{CN}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ の CN の伸縮振動の振動数と、リガンド L の Taft の置換基定数 σ_1 あるいは σ^* の値との間に直線関係のあることを新しく見出し、この関係からシアノコバルトハイドライドの H はアニオンとしてではなく、原子的にコバルトに結合していると推論している。

第2編はこの水素化反応に対する溶媒の影響を取扱っており、まずシアノコバルト触媒によるオレフィンのハロメチル化反応を研究し、このラジカルを含む反応が水中よりもグリセリン-メタノール溶媒中で容易にしかも好収率で起ることを見出している。

ついでグリセリン-メタノール、水-アルコールなどの混合溶媒中でのブタジエンの水素化反応を研究し、これら溶媒中では $\text{CN}/\text{Co} > 5$ の条件で、cis-2-ブテンの生成が促進されるのが特徴的であり、これは cis および trans- σ -ブテニルペンタシアノコバルトから cis-ブテニルラジカルが選択的に生成するためであるとしている。この機構は別に行なったシアノコバルト触媒によるブテニルクロライドの還元における溶媒の影響の結果ならびに紫外および赤外スペクトルの結果からもその妥当性が支持されている。

またフェニルブタジエンの水素化をグリセリン-メタノールおよびエチレングリコール-水溶媒中で速度論的に研究し、これら溶媒では錯体がイオン対を生成しやすく、中間体である σ -錯体が不安定化し、ラジカル生成が促進されると推論している。

第3編はアミン置換シアノコバルトによる水素化反応を取扱っており、共役ジエンの水素化に対するエチレンジアミン、2, 2'-ビピリジル、オルトフェナンスロリンなどの影響を研究している。

グリセリン-メタノール溶媒中でのブタジエンの水素化でエチレンジアミンを過剰に加えると、 $\text{CN}/\text{Co} = 4.5$ で活性が最大となり、選択性は $\text{CN}/\text{Co} = 4 \sim 6$ の間でゆるやかに変化し、2, 3-ジメチルブタジエンの水素化ではエチレンジアミンの添加は反応率を低下させ、2-ブテンの生成を抑制することを認めている。

ビピリジルあるいはフェナンスロリン錯体の場合は $\text{CN}/\text{Co} < 5$ において水素化が促進され、 $\text{CN}/\text{Co} \sim 3$ の低シアノ濃度での選択性が CN の多い場合の選択性とあまり変わらないことが特徴的であり、これらの結果は NMR により確認された σ -錯体が CN/Co 比の大小にかかわらず類似していることから支持されるとしている。

さらに可視、紫外スペクトルならびに ESR スペクトルにより、この反応系における活性錯体は $\text{Co}(\text{CN})_5\text{L}^-$ と $\text{HCo}(\text{CN})_5\text{L}^-$ (L はエチレンジアミン、ビピリジルあるいはフェナンスロリン) であることも示している。

なお NMR による研究においてエチレンジアミンの場合は擬コンタクトシフトが、ビピリジル、フェナンスロリンの場合はブロードニングが観測されたが、これらの結果は中間錯体間に平衡が存在する外、常磁性中間体の生成を示すものと解釈している。

さらにシアノコバルト触媒を用いたアリル化合物の水素化分解についても研究を行ない、 $CN/Co < 5$ の条件で活性が極めて高く、速度論的解析結果はコバルト錯体にまずアルコール、アミンあるいはサルファイドなどが配位することによりこの反応が起ることを示し、この反応の研究が溶媒の作用を明らかにする上でも有効であるとしている。

総括はこれらの結果の概要を述べたものである。

論文審査の結果の要旨

シアノコバルト錯体は共役ジエンをモノエンまで水素化する特性をもつ触媒としてその作用機構が注目されているが、これの水素化活性ならびに生成モノエンの組成における選択性に対する配位子効果、溶媒効果を含めて未だ明確でない点が多い。本論文はこれらの諸点を実験的に究明すると共に、種々の物理化学的手法を用いて、反応中間体の挙動を明らかにし、この触媒の作用機構に統一的な解釈を与えたもので、えられた成果の主なものはつぎの通りである。

1. 水溶液中でのシアノコバルト錯体によるブタジエン、イソプレンあるいはフェニルブタジエンの水素化反応に関しては、反応性および選択性に対する CN/Co 比ならびに置換基の影響を明らかにした。これらの水素化反応はいずれも σ ならびに π -アリル中間体を経る機構で起るが、反応性および選択性は主としてジエンにおける置換基の立体因子によって支配されることを明確にした。

2. NMR 法を用いて反応中間体の構造を研究して、反応機構の解明に資しているが、たとえばブタジエンの場合、60MHz, 100MHz, 220MHz の各 NMR 装置を併用して、 $CN/Co > 5$ の条件で *cis* および *trans*- σ -ブテニルペンタシアノコバルトが生成し、 $CN/Co < 5$ では *syn*- π -メチルアリルテトラシアノコバルトが生成することを確認した。

3. 反応系で生成する中間体の動的挙動については可視、紫外のラピッドスキヤンスペクトル法ならびに赤外スペクトル法を用いて研究し、特にシアノコバルトハイドライドを含む各コバルト錯体の反応に伴う消長の模様の究明に赤外スペクトル法が有効であることを示した。

またシアノコバルト錯体 $Co(CN)_5L^{3-}$ の CN 伸縮振動の振動数がリガンド L の Taft の置換基定数と直線関係にあることを見出し、この関係を活用してコバルトと L との結合状態に関する新知見をえた。

4. グリセリン-メタノール溶媒がシアノコバルト錯体の関与する有機化合物の反応に有効であり、ジエンの水素化反応においてもこの種溶媒中では特徴的な選択性があらわれることを見出し、この種アルコール系溶媒は σ -錯体を不安定化し、ラジカル生成を促すとして全ての実験結果を矛盾なく説明した。

5. アミン置換シアノコバルト錯体については可視、紫外スペクトル法、ESR 法などを用いてその生成の模様を明らかにし、またこの錯体によるジエンの水素化反応の中間体についても、NMR 法によって詳細な構造の決定を行ない、この反応におけるアミン置換基の効果を解明した。

さらにシアノコバルト錯体が各種アリル化合物の水素化分解反応の触媒となることを見出し、この反応の研究が、この錯体の反応に対する置換基効果、溶媒効果の究明に役立つことを明らかにした。

以上要するに本論文はシアノコバルト錯体を用いる共役ジエンの水素化反応に関連して幾多の新知見を加えた外、この種錯体の触媒作用機構の解明に種々の物理化学的手法が有効であることを明確にしたもの

で、学術上、実用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。