Osaka University Knowledge Archive

Title	コバルト錯イオンによる有機化合物の均一系水素化反応
Author(s)	姜, 正雄
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28371
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【12】

氏　名・(本籍)	姜（きょう）　正（まさ）　雄（お）
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　268　号
学位授与の日付	昭和37年3月26日
学位授与の要件	理学研究科　有機化学専政 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**コバルト錯イオンによる有機化合物の均一系水素化反応**
論文審査委員	(主　査) 教　授　村上　増雄　教　授　湯川　泰秀　教　授　谷　久也 (副　査)

論文内容の要旨

著者らの研究室ではつぎのような光学活性の有機コバルト（Ⅲ）錯化合物を合成した。

$$[Co(l\text{-pn})_2\underset{NO}{\overset{OCOCCH_3}{\|}}]_2CO_3,\qquad [Co(l\text{-pn})_2\underset{NO}{\overset{OCOCCH_2C_6H_5}{\|}}]_2CO_3,$$

$$[Co(l\text{-pn})_2\underset{NO}{\overset{OCOC(CH_2)_2COOH}{\|}}]_2CO_3,\qquad [Co(l\text{-pn})_2\underset{NHCOCH_3}{\overset{OCOC{=}CHC_6H_5}{|}}]Cl_2,$$

$$[Co(dipy)_2\underset{NO}{\overset{OCOCCH_3}{\|}}]Cl\cdot 5H_2O$$

著者は種々の不飽和化合物を配位子にもった2価および3価コバルト錯化合物（たとえば $[Co^{II}(\underset{NOH}{\overset{OCOC\text{-}CH_3}{\|}})_2]2H_2O$, $[Co^{III}pn_2\underset{NO}{\overset{OCOCH_2C_6H_5}{\|}}]_2CO_3$など）を高温高圧下で均一系水素化反応を行ない，それぞれの飽和化合物が得られることを見出した。反応が均一系で行なわれたことは錯化合物を構成している2価および3価コバルトイオンの電子が高圧水素と高温度の条件下では $Co^{III}\rightarrow Co^{II}\rightleftarrows Co^{I}$ のような平衡状態をたもつことによって配位している不飽和化合物との間に容易に電子受授を起し，二重結合の位置が水素化されたものと推論した。このことは中心金属のコバルトイオンの電子移行を起さすのに必要な配位子を上記反応系に作用させることによって，有機化合物の還元収率が向上するものと考え，種々の無機イオンの効果について調べた。その結果，KCN と KNO_3 とが，この還元の収率を著しくあげることを見出した。しかしながら，後者は NO_3 イオン自身が還元されてアンモニアを生ずることとコバルトイオンの一部が金属まで還元される欠点がある。これに反して，前者は反応が均一系で行なわれ，還元反応を促進するので最適である。シアン基が作用した錯イオンが，金属コバルトに還元されずに安定であり，還元が促進されることはシアン基を配位子にもった金属錯イオンが，一番大きな共有結合性をもち，電子移行が容易になるという点に起因するように思われる。また，KCN の作用下における $[Co\ pn_2$

$\underset{\underset{NO}{\|}}{OCOCCH_2C_6H_5}]_2CO_3$ の均一系水素化反応で飽和化合物のほかに，組成の明らかでないシアノコバルト錯塩（$Co(CN)_{4-6}$）が得られた。

シアノコバルト錯イオンによる不飽和化合物の水素化反応についてはつぎのようなことがわかった。

(1) コバルトイオンに配位結合しない不飽和炭化水素は水素化されないが，コバルトイオンに配位結合し得る官能基（C=O，C=Nあるいは配位した官能基と共役位にある二重結合）をもった不飽和化合物は水素化される。

シアノコバルト（Ⅲ）錯イオンもまた著者の用いた反応条件下では不飽和化合物を還元する能力があることを明らかにした。

(2) 6％アンモニア水溶液中で，ケトンおよびα-ケト酸が還元アミノ化されることを発見した。後者の反応では好収率でアミノ酸が得られた。この結果，α-アミノ酸を合成するときの触媒試剤として使用できる。従来，α-ケト酸の還元アミノ化によってアミノ酸を合成する方法としては Knoop の方法がある。著者が発見した方法は Knoop 法と同様に，もしくはそれ以上に役立つものである。

(3) クロロペンタアンミンコバルト（Ⅲ）塩化物もまたカルボニル基の還元アミノ化試剤として有用できることを発見した。このように金属イオンに配位しているアミンを試剤とした還元アミノ化反応は初めての例である。さらに，上記反応系にシアン化カリウムを作用させることによって，そのものの還元収率が著しく向上することがわかった。

(4) 上記(1)(2)において，不飽和化合物の還元反応に用いられたシアノコバル錯イオンは触媒作用を維持していると考えられる。

最後に，不飽和化合物を配位子にもったコバルト錯化合物の KCN の作用下における均一系水素化反応とシアノコバルト錯イオンによる不飽和化合物の均一系水素化反応について検討して見た。

（Ⅰ）前者の反応から得られた $Co(CN)_{4-6}$ なる錯イオンは不飽和化合物を還元する能力がない。シアノコバルト錯イオンを還元試剤としたとき，コバルトイオンに配位しないスチレン，シクロヘキセンなどは全く還元されない。したがって，上記反応はコバルトイオンにシアン基と不飽和化合物が同時に配位結合したとき，初めて不飽和化合物の還元が起るものと推論出来る（分子内水素化反応）。しかしながら，コバルトイオンに何モルのシアン基が配位することによって不飽和化合物の水素化が促進されるのか，あるいは何価のコバルトイオンが還元の活性点であるかはあきらかではないが，すくなくとも Co(Ⅲ) イオンではなく Co(Ⅱ) ⇄ Co(Ⅰ) であるように考えられる。

（Ⅱ）KCNの作用下におけるコバルト-キレート化合物の水素化反応のときとシアノコバルト錯イオンによる不飽和化合物の還元反応のときは還元収率が著しく異なる場合がある。

$$([Co\ pn_2\ \underset{NHCOCH_3}{\underset{|}{OCOC}}{=}CHC_6H_5]\ Cl_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_2\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH \qquad (45.5\%)$$

$$C_6H_5CH{=}\underset{NHCOCH_3}{\underset{|}{C}}COOH + \underset{\text{Complex Ion}}{\text{Cyano Cobalt}} \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH_2\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$$

（ペーパークロマトグラフィ）

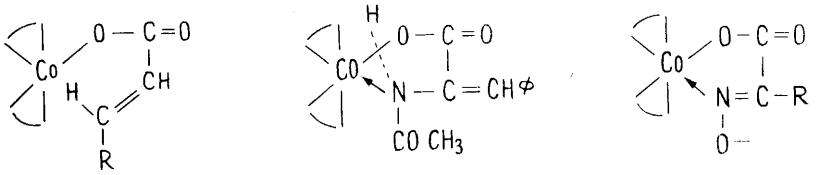
このことは，A:（Ⅰ）でのべたような中間体を生ずるとき，両者の間に相違があるためとも考えられるが，

また，B: (Ⅰ)でのべた中間体が互に異なっているものとも考えられる。おそらく，A，Bが同時に原因になっているのではなかろうか。

(Ⅲ) 配位基を通じて不飽和化合物が還元される場合，コバルトイオンの電子と還元される二重結合の位置が常に共役位にあるときにもっともよく還元が起る。シアノコバルト錯イオンでソルビン酸を還元するとき，α, β 位の二重結合のみが還元されて2-hexenoic acid を生ずる。

また $[Co\ pn_2 \begin{matrix} OCOC{=}CHC_6H_5 \\ | \\ NHCOCH_3 \end{matrix}]Cl_2$ からは 45.5 % の収率でフェニルアラニンが得られるのに反し，

$[Co\ pn_2 \begin{matrix} OCOCHCH{=}CHC_6H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}]Cl_2$からは3.5%の収率で$\omega$-ベンジルアラニンが得られた。



(Ⅳ) シアノコバルト錯イオンによる不飽和化合物の均一系水素化反応，還元アミノ化反応は stereospecifically に行なわれているようである。

論文の審査結果の要旨

種々の不飽和化合物を配位子にもったコバルト錯化物を高圧高温下で均一系水素化反応し，飽和化合物が得られることを見出した。この還元はコバルトイオンと配位している不飽和化合物との間に起る電子受授によって二重結合が水素化されるものと結論した。

この還元に対し無機試剤の効果を調べKNO_3と KCN とが還元促進に最適であることを発見した。しかし前者の場合は NO_3^- イオン自身がアンモニヤに還元されコバルトイオンも金属まで還元するから均一系水素化反応としては後者がより適している。KCNの作用下では最終生成物中に $Co(CN)_{4\sim6}$を発見した。シアノコバルト錯イオンによる不飽和化合物の均一系還元でつぎのことが発見された。

1) コバルトイオンに配位し得ない不飽和炭化水素（スチレン，シクロヘキセン）は還元されない。

2) ケトンおよびケト酸の還元アミノ化はα-アミノ酸の新合成法として有効である。

3) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ もまた還元アミノ化試剤となることを発見した。

KCN の作用化における錯化合物の水素化反応と シアノコバルト錯イオンによる不飽和化合物の水素化反応の相互関係を明らかにし同時に還元機構を明らかにした。

以上の研究はアミノ酸の合成に新らしい方法を発見しており，よってこの論文は理学博士の論文として十分の価値あるものと認める。