

Title	白金族触媒によるクレゾール異性体の水素化反応
Author(s)	高木, 弦
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29858
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	高 木 弦 たか き ゆずる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 7 1 3 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 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	白金族触媒によるクレゾール異性体の水素化反応
論文審査委員	(主査) 教 授 広 田 鋼 藏 (副査) 教 授 金 子 武 夫 教 授 中 川 正 澄 教 授 泉 美 治

論 文 内 容 の 要 旨

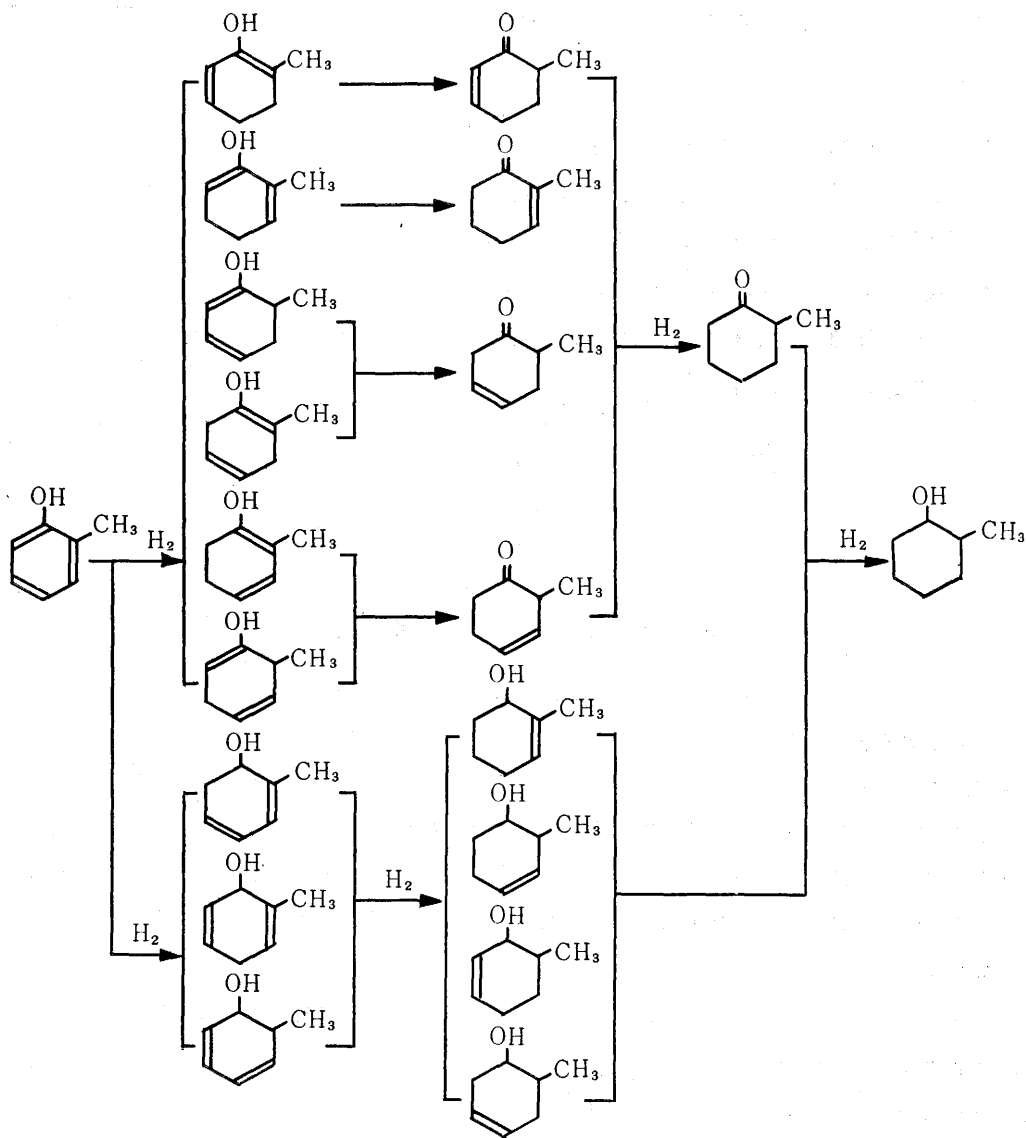
クレゾール異性体の水素化反応では相当するメチルシクロヘキサノンが中間体として生成する。したがって、クレゾールの水素化の立体化学はメチルシクロヘキサノン中間体の生成量ならびにその水素化の立体化学と密接な関係がある。本研究では白金族触媒による *o*-, *m*-, および *p*-クレゾールの水素化を行ない、中間体メチルシクロヘキサノンの収率を、反応生成物の組成の経時変化と生成するメチルシクロヘキサノールの立体異性体の生成比の変化にもとずき、次の三つの方法で求めた。

- 1) 立体化学的方法。
- 2) メチルシクロヘキサノールに対するメチルシクロヘキサノンの量的変化の反応初期への外挿。
- 3) 生成物の組成変化の動力学的解析。

ルテニウムおよびロジウム触媒による水素化反応では、これら三つの方法によって算出された相当するメチルシクロヘキサノン中間体の収率に大きな差異はなく、ロジウム触媒上では55~70%のあいだにあり、またルテニウム触媒上では *o*-クレゾールの場合をのぞき、およそ55~65%であった。

一般にクレゾールの水素化速度に対するメチルシクロヘキサノン中間体の水素化速度は周期律表Ⅷ族 2 列の金属触媒 (Ru, Rh, Pd) 上よりもⅧ族 3 列の金属触媒 (Os, Ir, Pt) 上のほうが大きく、クレゾール類の水素化を通して実際に定量されるメチルシクロヘキサノン中間体の生成量も周期律表Ⅷ族 3 列の金属触媒よりもⅧ族 2 列の金属触媒上で大きい。

今、*o*-クレゾールの場合を例として、図に示した如く、クレゾールの水素化反応で相当するジヒドロクレゾール類の生成が均等に分布するとし、不飽和ケトンまたはそのエノールは優先的に飽和ケトンに水素化されると仮定すると、クレゾール類の水素化反応で生成するメチルシクロヘキサノン中間体の量は *o*-, *m*-, *p*- いずれにおいても、67%になる。先にルテニウムおよびロジウム上でえられたメチルシクロヘキサノン中間体の値がこの値に近いことは、このような反応経路を支持している。



o-クレゾールの水素化

またパラジウム触媒による水素化では、o-, m-, p-クレゾールいずれにおいてもほぼ100%近いメチルシクロヘキサノン中間体を経てメチルシクロヘキサノールに水素化されることが、上記の三つの方法から算出された。この触媒上では、クレゾールはジェノン型で水素化されるものと思われる。

オスmium, イリジウム, 白金触媒による水素化ではイリジウム触媒による o-クレゾールの場合を除き、動力学的算出法でえられたメチルシクロヘキサノン中間体の値は30%以下であった。これらの触媒上ではメチルシクロヘキサノン中間体の生成率が本質的に少なかったのか、それともメチルシクロヘキサノン中間体の水素化速度が非常に速く、触媒表面から一度脱着されずにメチルシクロヘキサノールまで水素化される部分があるのか、いずれかによるものと考えられる。

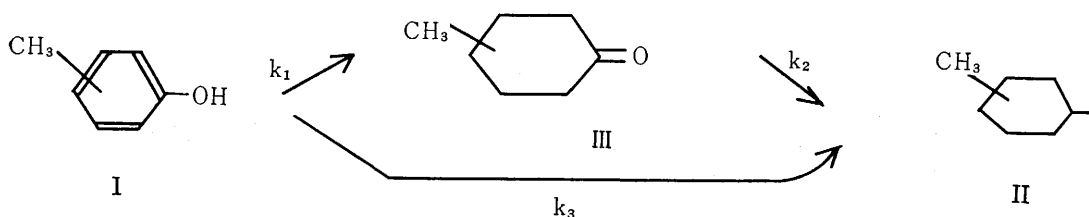
クレゾール類の水素化に伴う水素化分解反応で生成するメチルシクロヘキサンの生成量に関しても

周期律表Ⅷ族2列の触媒とⅧ族3列の触媒間で大きな差があり、一般にⅧ族3列の触媒上で水素化分解が起りやすいことが認められた。

論文の審査結果の要旨

第Ⅷ族の貴金属は水素化反応触媒として、それぞれ独自の特性を有することが最近知られてきたが、未だそれに対する組織的研究に乏しい。高木君はクレゾール（Ⅰ）を接触水素化し、シクロヘキノール（Ⅱ）を得る際、ケトン（Ⅲ）が若干生成する事実が古く（1925）知られている点に着目し、Ⅰのオルト・メタ・パラの異性体を原料とする際に生成するⅡのシス体とトランス体との比Xが触媒と反応条件とにより、著るしく異なる点を中心として研究を行った。

反応条件は全て水素圧約100気圧、Pd (120°C) 以外の金属では80°C とし、反応を一定時間後に止め、生成物をガスクロマトグラフで定量した。得られた結果は、反応が下記のように二経路で進むとして整理した。



そのために (a) X の決定以外に (b) Ⅱ と Ⅲ についての速度論的解析及び (c) Ⅱ と Ⅲ の初期生成速度比 $k_1/(k_2+k_3)$ の三方法を併用した。その結果いずれの方法によっても同じ結論に達し、従来ニッケルについて必ずケトンを経由するとの事実が一般的とされたのを否定したのは、特に重要である。

すなわちⅧ₂族の Ru と Rh の X 値は 50~70% で、これは各種のジヒドロクレゾールが急速かつ均等に生成して、後、これが更に水素化される際にエノール型 ⇌ ケトン型の平衡がおこるとすれば速度論的解析をもあわせて説明できることを示した。

これに対し Pd の X 値は Ni に似て 100% に近く、全てケトンを経ることが示され、三種のⅧ₂族金属の反応物に対する活性の差がはっきりと示された。

つぎにⅧ₃族の Os, Ir, Pt の X 値はⅧ₂族に比べ全て桁ちがいに小さかった。これはたとえケトン生じたとしても、きわめて速やかにアルコールに成ることを示す。またⅧ₃族金属では水素化分解をおこしメチルシクロヘキサンが生じ易い点もⅧ₂族金属と異なることが判った。

以上を要するに、本論文は高压接触水素化反応の研究に初めて速度論的方法をたくみに適用し、立体化学的にも興味ある結果のみならず反応の機作解明に独創的な成果を得たといえる。よって本論文は博士学位論文として十分価値あるものと認める。