



Title	コバルト及びロジウム多核錯体の反応性並びに触触媒作用に関する研究
Author(s)	北村, 隆範
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31372
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	北 村 隆 範
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 2 9 4 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	コバルト及びロジウム多核錯体の反応性並びに触媒作用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 萩原 信衛 (副査) 教 授 泉 美治 教 授 園田 昇

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はコバルトおよびロジウム多核錯体 $[\text{YCCo}_3(\text{CO})_9, \text{Co}_4(\text{CO})_{12}, \text{Rh}_4(\text{CO})_{12}, \text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$ の反応性を検討し、多核錯体特有の触媒反応を開発することを目的として行なった。

$\text{YCCo}_3(\text{CO})_9$ ($\text{Y}=\text{Br}, \text{Cl}$) を触媒として用いるとノルボルナジエンが選択的に Binor-S へ二量化した。反応速度は触媒濃度、ノルボルナジエン濃度のそれぞれ1次に比例することがわかった。 $\text{C}-\text{Y}$ 結合の安定と考えられる錯体 ($\text{Y}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{F}, \text{CH}_3\text{O}_2\text{C}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}$) では二量化反応は進行せず、置換ノルボルナジエン錯体 $\text{YCCo}_3(\text{CO})_7(\text{NBD})$ が生成し、また $\text{HCCo}_3(\text{CO})_9$ では $\text{C}-\text{H}$ 間にノルボルナジエンが挿入した型の錯体が生成した。以上の事実はアピカル炭素が選択的二量化反応に関与していることを示唆するものと考えられる。

$\text{YCCo}_3(\text{CO})_9$ とノルボルナジエンの反応に関連して、 $\text{YCCo}_3(\text{CO})_9$ のアピカル炭素をコバルトで置換した型の骨格構造を有する $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 、および $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ と同一構造の $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ を用いてオレフィン類との反応を検討した。窒素雰囲気下では $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ によるヘキセン-1 の異性化反応を除いて触媒的な反応は進行しなかったが、複核又は多核の置換オレフィン錯体が生成することがわかった。 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ とオレフィン類の反応では $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{diene})_2$, $\text{Co}_4(\text{CO})_9(\text{CHT})$, $\text{Co}_4(\text{CO})_8(\text{CHT})_2$ ($\text{CHT}=\text{シクロヘプタトリエン}$), $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{COT})$ ($\text{COT}=\text{シクロオクタテトラエン}$) が、また $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ とオレフィン類の反応では $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{diene})$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{COT})_2$ が生成した。これらの錯体の構造についてその赤外, NMR, マススペクトルから議論した。以上の結果から金属間結合はコバルトよりロジウムの方が安定であり, Rh_6 骨格の場合にその安定性は最も大きいことが示唆された。

これらの多核錯体を用いて一酸化炭素雰囲気下での反応を検討している際に、ロジウムカルボニル

が水の存在下に一酸化炭素により α , β -不飽和カルボニルおよびニトリル化合物を選択的に水素化する触媒となることを見出し、この反応について詳細に検討した。



活性化されていないオレフィンが水素化を受けず、本反応は α , β -不飽和カルボニルおよびニトリル化合物に選択的であり、副反応も少なく広く一般に使用できることが確認された。各成分濃度の反応速度に及ぼす影響、添加物の効果、錯体の反応の検討から本反応の機構についても考察を加え、触媒活性種はイオン型で Rh_6 構造であることが推定された。

この選択的水素化反応の系はアミン類の添加効果が認められたが、固体ポリアミンを添加すると触媒が固定化され、不均一系で、均一系の場合と同様に α , β -不飽和カルボニルおよびニトリル化合物の選択的な水素化反応が進行することがわかった。本固定化触媒は安定で失活することなく繰り返し使用が可能である。また触媒活性種が担体中に固定され、二量化して失活することが防止されたため、均一系の場合に比べて不均一系の方が水素化速度が大きいという興味ある現象も認められた。本固定化触媒の作用機構についても均一系の場合と比較検討し考察した。

論文の審査結果の要旨

金属-金属結合をもつ多核錯体の触媒作用は、固体金属表面と対比して興味をもたれているが、まだこの方面の研究は極めて少ない。北村君はこの点について知見を得るために、コバルトおよびロジウムの多核錯体とオレフィン類との反応性を検討して、有機合成に利用できる新しい触媒反応を見出す目的で研究を行なった。

まずノルボルナジエン(NBD)の二量化触媒であるコバルト三核錯体 $\text{YCo}_3(\text{CO})_9$ と NBD との反応について検討し、NBD の配位した種々の新しい錯体を得、その構造を明らかにし、その知見をもとにして NBD の二量化は錯体の apical 炭素上で起こることを示唆した。

つぎに多核構造が比較的安定と考えられる $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ を対象として、 2π 電子、 4π 電子、 6π 電子、 8π 電子の不飽和炭化水素との相互作用について検討した結果、多くの場合、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ は多核構造がこわれてコバルトの単核または複核錯体を生成するのに対して、ロジウム系では多核構造を保持したまま、種々の不飽和化合物配位錯体を生成することを明らかにした。

つぎに多核構造の安定なロジウム系錯体を用いて CO とオレフィン類との反応を検討し、 $\alpha\beta$ -不飽和カルボニル化合物の二重結合が水素化されることを見出し、この反応の水素源は微量に含まれていた水であること、すなわち CO と水系による水素化反応を明らかにした。またその触媒機構に関しても $[\text{Rh}_{12}]^{2-} \rightarrow [\text{Rh}_6\text{-H}]^{2-} \rightarrow [\text{Rh}_6\text{-CO}] \rightarrow [\text{Rh}_{12}]^{2-}$ の変化によることを明らかにした。

さらに上記水素化反応がアミンの添加によって促進されることから、アミンとして高分子アミン、Amberlyst を用いてこの錯体触媒を不溶性触媒として固定化することに成功した。この際固定化することにより、反応が速くなることが分り、それは上記触媒機構において $[\text{Rh}_6\text{-CO}]^-$ が高分子アミンに

固定化され二量化しないことによると結論した。

以上北村君の研究は多核錯体の反応性や触媒作用について多くの新しい知見を明らかにしたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あると認める。