



Title	α , β -不飽和アルデヒドの選択的水素化反応に関する研究
Author(s)	堀田, 和彦
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35027
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・（本籍）	ほつ 堀	た 田	かず 和	ひと 彦
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6	9	4
学位授与の日付	昭和60年	7月	3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	α, β -不飽和アルデヒドの選択的水素化反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 園田 昇			
	教授 松田 治和	教授 大平 愛信	教授 竹本 喜一	
	教授 笠井 暢民	教授 林 晃一郎	教授 田中 敏夫	

論文内容の要旨

本論文は、 α, β -不飽和アルデヒドから相当する不飽和アルコールを合成するための高選択性触媒を開発することを目的として行なった研究の結果をまとめたもので、全8章から成っている。

第1章は緒論であり、本研究を行なう目的とその意義について述べている。

第2章では、 α, β -不飽和アルデヒドである2-メチル-2-ペンテナールのラネーコバルト触媒による液相水素化反応の検討結果を述べ、3種の生成物、不飽和アルコール(UA)、飽和アルデヒド(SD)、および飽和アルコール(SA)の生成初速度を決定するとともに、反応の動力学的解析により、UAの生成初速度の和は、それぞれ基質と水素が触媒表面に競争的に単分子層吸着を行ない、反応の律速段階が吸着した基質と水素との反応であるとする機構から導かれた速度式で表わされることを明らかにしている。

第3章では、ラネーコバルト触媒を塩化鉄、塩化コバルト、塩化マンガンで修飾したときの顕著な反応速度の変化について解析した結果を述べ、UAの生成に関する速度定数のSDおよびSAの生成に関する速度定数に対する比は、これらの添加物の量が増加するとともに増加し、不飽和アルコールの選択率が顕著に増加することを明らかにしている。

第4章では、ラネーコバルト触媒による水素化反応に対する酸および塩基の効果について検討し、酢酸が水素化反応の促進効果を示すことを見い出している。

第5章では、モノテルペン系の α, β -不飽和アルデヒドであるシトラールの水素化反応をラネーコバルト触媒により行なったときの有機ハロゲン化合物の効果について検討し、特に*p*-クロロベンゾトリフルオリドを用いると相当する不飽和アルコールの生成が促進され、その選択率が顕著に増加すること

を明らかにしている。

第6章では、有効な選択率向上効果の認められる塩化コバルトにより修飾したラネーコバルト触媒を用い、シトラールの水素化反応を種々の溶媒中において行ない、最適条件検討の結果、エタノールあるいは1-プロパノール中において、不飽和アルコールの選択率が97%に達することを明らかにしている。

第7章では、反応の活性種に関する知見を得るため、均一系におけるシトラールの水素化反応に対するルテニウムトリフェニルホスフィン錯体の触媒効果について検討し、 $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ 錯体に塩化水素を共存させることにより、最高99%の選択率が得られることを明らかにしている。

第8章では、本研究で得られた成果を概括するとともに、本研究により開発された触媒の応用面での有用性について述べている。

論文の審査結果の要旨

α 、 β -不飽和アルデヒドのアルデヒド基のみを水素化により還元して、相当する不飽和アルコールすなわちアリルアルコール誘導体を合成することは合成化学上の重要な過程であるが、還元用触媒の選択性能が十分でないために水素化還元法は必ずしも満足な結果を与えない。

本論文は、 α 、 β -不飽和アルデヒドから不飽和アルコールを合成するための高選択還元触媒の開発を目的として行なわれた一連の研究の結果をまとめたもので、主な成果を要約すると次のとおりである。

- 1) α 、 β -不飽和アルデヒドの液相水素化反応にラネーコバルト触媒が有効であることを認め、生成する不飽和アルコール、飽和アルデヒドおよび飽和アルコールの生成初速度を決定し、反応の動力学的解析により、本水素化反応が、触媒表面で基質と水素との競争的単分子層吸着を経て生起することを明らかにしている。
- 2) ラネーコバルト触媒を塩化鉄(II)、塩化コバルト(II)または塩化マンガン(II)で修飾することにより、 α 、 β -不飽和アルデヒドからの不飽和アルコール生成の選択率が著しく増大することを見い出している。
- 3) ラネーコバルト触媒による α 、 β -不飽和アルデヒドの水素化反応に対する酸および塩基の効果を調べ、酢酸が反応の良好な促進効果を有することを見い出している。
- 4) モノテルペン系 α 、 β -不飽和アルデヒドのラネーコバルト触媒による水素化反応を検討し、エタノール溶媒中塩化コバルト(II)で修飾することにより、高選択率で相当する不飽和アルコールが合成できることを明らかにしている。
- 5) 均一系触媒による選択水素化反応を検討し、ルテニウムトリフェニルホスフィン錯体触媒に塩化水素を共存させることにより、高選択率で α 、 β -不飽和アルデヒドのアルデヒド基のみを還元し得ることを見い出すとともに、その反応機構を明らかにしている。

以上のように本論文は、 α , β -不飽和アルデヒド還元用触媒の開発に関し多くの重要な知見を与えるものであり、触媒化学および合成化学の学術ならびに応用面の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。