The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Catalytic Hydrogenation of Some Unsaturated Compounds and Dihydrogen Addition to Rh and Ir Complexes as Studied by Para-hydrogen Induced Polarization NMR
Author(s)	髙橋, 信幸
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43631
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

【29】

氏　　名	髙　橋　信　幸（たかはし　のぶゆき）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　16760　号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学　位　論　文　名	Catalytic Hydrogenation of Some Unsaturated Compounds and Dihydrogen Addition to Rh and Ir Complexes as Studied by *Para*-hydrogen Induced Polarization NMR （パラ水素誘起分極 NMR による二、三の不飽和化合物の水素化反応と Rh および Ir 錯体への水素付加反応の研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　中村　亘男 （副査） 教　授　谷　一英　　教　授　海崎　純男　　教　授　阿久津秀雄

論　文　内　容　の　要　旨

この論文では、パラ水素誘起分極核磁気共鳴法（PHIP NMR）を用いて、Rh や Ir 錯体を触媒とする不飽和炭化水素の液相均一系水素化反応と平面四配位型 Rh および Ir 錯体の酸化的水素付加反応の反応機構を研究した。また、これまで均一系水素化反応にのみ用いられてきた PHIP NMR の気相－固相不均一系水素化反応への応用を試みた。

酢酸ロジウム（II）二量体［$Rh_2(CH_3COO)_4$］を触媒とするフェニルアセチレンの均一系水素化反応は、詳細な PHIP NMR スペクトル測定によって、二つの異なる反応経路を通って進行することがわかり、それぞれの反応経路について反応中間体を同定し、反応機構を推定した。二つの反応経路の反応速度の比が、溶媒分子の双極子モーメントと1対1の関係をもっており、触媒への配位に際して反応物分子と溶媒分子の競合が起こること、溶媒の極性を変えることによって反応経路を制御できることを見出した。

$RhX(CO)(PPh_3)_2$(X=Cl,Br, or I) の酸化的水素付加反応では、主生成物である［$(H)_2Rh(PPh_3)_2(\mu\text{-}X)_2Rh(CO)(PPh_3)$］に加え、PHIP NMR によって副生成物として［$(X)(H)Ph(PPh_3)_2(\mu\text{-}X)(\mu\text{-}H)Rh(CO)(PPh_3)$］が生成することが今回初めて明らかとなり、反応機構の詳細な知見が得られた。また、［$(H)_2Rh(PPh_3)_2(\mu\text{-}X)_2Rh(CO)(PPh_3)$］のヒドリド配位子の^{1}H NMR スペクトルの温度変化の実験を行い、1次元 NMR シミュレーションを用いて解析を行った結果、塩化物と沃化物について、ヒドリド配位子間の化学交換の活性化パラメーターを精度よく決定できた。臭化物の場合、スペクトルの広幅化が顕著でないため、活性化パラメーターを決定できないことがわかった。

$IrCl\{(S)\text{-binap}\}(PPh_3)$ の酸化的水素付加反応においては、反応中間体である *cis*$_2$ *fac*-dihydride, $Ir(H)_2Cl\{(S)\text{-binap}\}(PPh_3)$ の検出に成功した結果、この反応が単純な協奏的付加反応で進行するのではなく、$IrCl\{(S)\text{-binap}\}(PPh_3)$ の PPh_3配位子が脱離した後、水素分子が付加し、ついで生成した *cis*$_2$ *fac*-dihydride が不可逆的に *cis, mer*-dihydride へ異性化すると推定した。また、この $IrCl\{(S)\text{-binap}\}(PPh_3)$ 錯体は、不飽和炭化水素の水素化反応に対して触媒活性を示した。NMR スペクトルの温度変化の追跡から、低温では、*cis*$_2$ *fac*-dihydride が反応に関与し、高温では2つの立体異性体 *cis, mer*-dihydride が関与していることを明らかにした。

多孔性物質の固体フマル酸ロジウム（II）を触媒とする1,3－ブタジエンおよびアセチレンガスの不均一系水素化反応への PHIP NMR の応用を試みた。この触媒は高い触媒活性を示したが、PHIP 効果による生成物の NMR 信号の増強は観測されなかった。これは、反応物に付加した2つの水素原子が異なる水素分子に由来するか、もしくは固

体触媒上で単一水素分子中の水素核のスピン相関が速やかに失われるためと考えられる。

以上のように本研究では、平面四配位型 Rh および Ir 錯体が関与する均一系水素化反応および酸化的水素付加反応の反応機構を解明した。これは、触媒化学の研究にとって非常に有用な知見である。また、PHIP NMR の気相－固相不均一系水素化反応への応用はまだ成功していないが、単一水素分子から由来する 2 つの水素原子間のスピン相関を保つような反応が存在すれば PHIP NMR が適用できて、今後の不均一触媒化学の進歩に大きな貢献をすると期待できる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、パラ水素誘起分極核磁気共鳴法（PHIP NMR）により、[$Rh_2(CH_3COO)_4$] を触媒とするフェニルアセチレンの水素化反応には二つの異なる反応経路があることを見出し、それぞれの反応について反応中間体を同定し、反応機構を推定した。また、IrCl{(*S*)-binap}(PPh_3) の酸化的水素付加反応について、2 種類の反応中間体、*cis, fac*-dihydride および $Ir(H)_2Cl$\{(*S*)-binap\}(PPh_3) の検出に成功し、その反応機構を確立した。よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。