



| | |
|--------------|---|
| Title | オキシ反応の研究 |
| Author(s) | 若松, 八郎 |
| Citation | 大阪大学, 1964, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/987 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|-----------|-------------------------------------|
| 氏名・(本 籍) | 若 松 八 郎 |
| | わか まつ はち ろう |
| 学 位 の 種 類 | 理 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 第 543 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 39 年 3 月 26 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 | オ キ ソ 反 応 の 研 究 |
| | (主 査) (副 査) |
| 論文審査委員 | 教 授 村 橋 俊 介 教 授 金 子 武 夫 教 授 中 川 正 澄 |
| | 教 授 谷 久 也 教 授 萩 原 信 衛 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は5部からなり単純オレフィンのオキシ反応に関する研究を内容とする。

第1報ではコバルトカルボニルとロジウムカルボニル両触媒による単純オレフィンのオキシ反応で反応速度、生成アルデヒド分枝/直鎖比及びオレフィン異性化を比較研究し明瞭な差異が見出され其の理由を考察した。第2報ではオキシ反応に及ぼす一酸化炭素分圧の影響がコバルトカルボニル触媒では著しく、反応速度のみならずアルデヒド分枝/直鎖比、オレフィン異性化まで大きく影響されるのに対しロジウムカルボニル触媒では影響は小さい事があきらかにされ反応に関与するカルボニルの形の相異が理由として推論された。ロジウムはオキシ反応条件下でトリカルボニル形で存在すること、一方 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$, $\text{HRh}(\text{CO})_4$ 合成の試みは文献追試を含めていづれもこれらテトラカルボニル類を与えず従来認められていたコバルトロジウム両者の金属カルボニルの形式的対応は再検討されねばならぬ事が第3報であきらかにされた。第4報では化学量論的室温オキシ反応でのアルデヒド分枝/直鎖比、オレフィン異性化が触媒的オキシ反応の場合と著しく異なる点があきらかにされ反応機構を考察した。アルキル及びアシルコバルトテトラカルボニルはオキシ反応条件で処理すると高収率で相当するアルデヒドを与えることが第5報であきらかにされこれ迄の結果と総合して新しいオキシ反応機構を提出した。オレフィンと最初に反応するのはハイドロテトラカルボニル、ハイドロトリカルボニル双方が可能でハイドロカルボニル、これがオレフィンに付加して出来るアルキルカルボニルさらにアシルカルボニルいづれに就てもトリカルボニル種、テトラカルボニル種間に平衡がありこの平衡は金属の種類、反応温度及び一酸化炭素分圧で決定されるところとこれまで得られた結果が工合よく説明される。

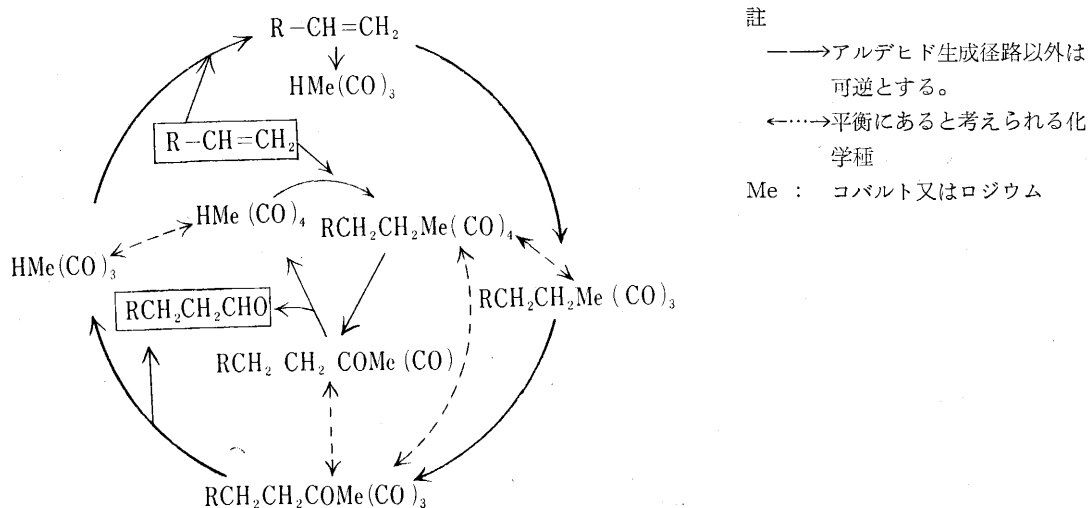
論文の審査結果の要旨

ロジウムカルボニルはコバルトカルボニルと同様オキシ反応の触媒となる。両者は多くの面で異なつた性質と触媒能を有することが明らかになつた。コバルト、ロジウム両触媒によるオキシ反応をさらにコバルカルボニルを化学量論的に用いる室温オキシ反応と比較検討し、従来コバルトカルボニル触媒に限り行なわれてきた知見を進展させ総合的な見地からオキシ反応機構を提出したものである。

論文は五章にわかれており第一章ではコバルトカルボニル (I), ロジウムカルボニル (II) を触媒とする単純オレフィン C_3-C_6 のオキシ反応を行ない (II) の (I) に比較して著しく活性であること、生成アルデヒドの異性体組成について明らかにしたものである。第二章においては (I)(II) オキシ反応に対する一酸化炭素、水素分圧の影響に就いて両者に著しい差異のあること (II) に於いては一酸化炭素の分圧の影響を受けないことが反応機構上問題となることを指摘し異性体の生成に関しても分圧の影響を調べている。第三章はオキシ反応の進行中に於ける活性化学種が金属—一酸化炭素比 3.0 であり $[Rh(CO)_3]_n$ であることを示した。コバルトヒドロカルボニルに対応するロジウムヒドロカルボニルはこの場合反応に関与しないことを明らかにしている。第四章はシコバルトオクタカルボニルを化学量論的に用いたオキシ反応について研究しこの反応ではコバルトヒドロカルボニルがこの反応に関与していないとの結論を得ている。第五章に於いては以上の実験的な諸事実および最近コバルトカルボニルについて行なわれた Heck らの反応機構をも取り入れ総合的なオキシ反応の機構として次に図示する新しい合理的と考えられる提案を行なっている。

以上同君の研究はロジウムカルボニル触媒について多くの新知見を得たほかにコバルトカルボニル触媒との比較検討することにより一般オキシ反応について総合的な解釈を加えたもので合成化学上の貢献は大

オキシ反応の機構



きく、なお参考論文鉄カルボニル、アンモニアの反応など8篇をも併せ考えて博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。