

氏名(本籍)	杉 義 弘(三重県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 2 9 2 号
学位授与年月日	昭和46年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)応用化学専攻
学位論文題目	水素化触媒の選択性に関する研究

(主査)

論文審査委員	教授 三井生喜雄	教授 徳久 寛
	教授 山口 格	教授 橋本 春吉
	教授 萩野 義定	

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

近年の石油化学，高分子化学などの発展とともに触媒の占める比重が増大し，今日では触媒ぬきに化学工業を考えることはできない。それ故，化学工業の今後の発展も選択性ある触媒の開発にかかっている。本研究は水素化触媒の選択性の本質を有機化学的な立場から解明しようとしたものである。

従来，不飽和炭化水素，酸素を含む化合物などの接触水素化反応の立体化学は多くの研究者により研究され，その全貌がかなり明らかにされているが，窒素を含む化合物の水素化反応に関する研究は少なく，その詳細はあまり明らかでない。そこで本研究では窒素を含む有機化合物の接触水素

化反応を行ない、基質と生成物の立体配置関係、ならびに生成物組成から反応機構を論じ、触媒の選択性の本質解明を試みた。

第2章 2-アミノ-2-7エニルプロピオン酸誘導体の接触水素化分解

三井らはベンジルチオエーテル類の水素化分解はPd, Raney nickel (Ra-Ni) 触媒ともラセミ化した生成物を生成するが、ベンジルアルコール類の場合は触媒金属により異なる立体選択性を示し、Pd 触媒では立体配置の反転した生成物を優位に与え、Ra-Ni 触媒では逆に保持生成物を優位に生成することを明らかにした。これらの立体選択性の差は触媒とイオウ、酸素原子の差によるとされている。

そこで、触媒との親和力が水酸基より大きいアミノ基をもつベンジルアミン類：光学活性2-アミノ-2-7エニルプロピオン酸エチル(I_a)、2-メチルアミノ-2-7エニルプロピオン酸エチル(I_b)、および2-ジメチルアミノ-2-7エニルプロピオン酸エチル(I_c)の水素化分解を行なった。I_a、I_b、I_cは触媒によらず立体配置の反転した生成物を優位に与えた。

ベンジルチオエーテル類の水素化分解ではPd、Niともにイオウに対する親和力が大きいので、基質が触媒に吸着するとC-S結合がラジカル的に開裂し、ラセミ化した生成物を与えるが、ベンジルアミン類およびベンジルアルコール類の場合は窒素、酸素原子と触媒の親和力がイオウの場合にくらべて小さいので、ラジカル的な開裂は起らず、光学活性を保って水素化分解されると考えられる。ベンジルアルコール類の水素化分解においてはPdとNiでは酸素原子に対する親和力が異なり、Pd触媒では酸素を吸着しない状態から反応するが、Ra-Ni触媒では酸素を吸着した状態から反応すると考えられている。一方ベンジルアミン類の水素化分解は本研究で明らかにしたようにベンジルアルコール類の場合と異なり、Pd触媒のみならずRa-Ni触媒でも反転生成物を優位に生成した。このことは窒素原子とNiの親和力は酸素原子にくらべて大きいので、アミノ基が、触媒に吸着すると、自己触媒毒として作用し、触媒の仕事函数を増大させるので、S_{Ni}型反応が起こりにくくなり、S_{N2}型反応が相対的に有利になることに基ずくと考えた。

またベンジルアミン類(I)は対応するベンジルアルコール類にくらべて水素化分解されにくかった。このことはその毒性のほかC-N結合のPolarizabilityがC-O結合にくらべて小さいのでC-N結合が開裂する遷移状態の分極が小さいことに基ずくと推定した。

第3章 スチレンイミン誘導体の接触水素化分解

スチレンイミン類は大きなひずみをもち、2-アミノ-2-フェニルプロピオン酸エテル類(I)と異なった挙動を示すことが期待される。そこで、光学活性2-メチル-2-フェニルアジリジン(II_a)および1,2-ジメチル-2-フェニルアジリジン(II_b)をエタノール溶媒中、水素化分解し、立体選択性を検討した。Pd触媒ではIと同様に反転生成物を優位に生成したが、Pt触媒では逆に保持生成物を優位に与えた。またRa-Ni触媒でも保持生成物が得られたが、その立体選択性は悪かった。

Pd触媒による水素化分解はIの場合と同様に立体電子的因子に主として支配され、S_N2型反応により反転生成物を優位に与えたと考えられる。白金-炭素結合はNi, Pdの場合にくらべて長く、Pt触媒はCatalyst hindranceに比較的鈍感であることが知られている。またスチレンイミン類は大きなひずみをもっているため、フェニル基および窒素により触媒に吸着すると、C-N結合が弱くなると考えられる。これらの理由によりPt触媒によるII_a, II_bの水素化分解では立体電子的因子よりも窒素の吸着が反応の方向を主として支配し、少々のCatalyst hindranceがあっても窒素を吸着した状態からS_Ni型反応により立体配置を保持した生成物を与えたと考えられる。NiはPd, Ptにくらべて窒素原子との親和力が大きいので、Ra-Ni触媒による水素化分解ではS_Ni型反応のほかにC-N結合がラジカル的に開裂する反応が起こると推定した。またIとIIのRa-Ni触媒による水素化分解における挙動の差はIIのひずみによるものと考えた。

II_aのRa-Ni触媒による水素化分解では2-メチルスチレンオキシド(III)の場合と異なり、ベンジル位からの開環のほかにホモベンジル位からの開環も若干見られた。このことはIIの窒素のlone-pairはIIIの場合と異なり方向性をもつので、触媒に対する吸着が規制されることを示している。

II_a, II_bのPd触媒による水素化分解において、溶媒としてエタノールを用いると立体配置を反転した生成物を優位に与えるが、ベンゼン中では逆に保持生成物を優位に生成した。このことはベンゼンが触媒に強く吸着するので、基質および水素の吸着を減少させ、また触媒の親核性を減少させることに基ずくと推定した。

II_aのエタノール中、Pd触媒により水素化分解する際に水酸化ナトリウムを添加すると、保持生成物を優位に与えるようになった。しかしII_bでは水酸化ナトリウムを添加しても立体選択性は変化しなかった。このことよりII_aの水素化分解では窒素についた活性水素があり、水酸化ナトリウムが存在すると、“ナトリウムアミド”となると考えられ、これが水素化分解に関与すると推定した。

第4章 アルキル置換アジリジン誘導体の接触水素化分解

2位にアルキル基またはアラルキル基をもつアジリジン類の水素化分解を検討した。Ra-Ni, Pd, Pt 触媒とも置換基のないC-N結合が優先的に水素化分解され、スチレンイミン類の場合と異なることが明らかになった。つぎに1-メチルシクロヘキセンイミン(IV)の水素化分解でも置換基の少ないC-N結合が優先的に水素化分解されたが、メチル基側から水素化された2-メチルシクロヘキシルアミンも20~30%生成し、立体配置を保持したtrans体が多かった。

スチレンイミン類の水素化分解では π -ベンジル吸着種を経由するので、フェニル基側から水素化分解をうけるが、アルキル置換アジリジン類の場合、反応の方向がCatalyst hindrance および中間体の安定性に主として支配され、置換基の少ないC-N結合が優先的に水素化分解されると考えた。またRa-Ni触媒の場合、対応するエポキシドと非常に異なる挙動を示したが、この差は窒素原子と酸素原子のNiに対する親和力の差、C-N結合とC-O結合のPolarizabilityの差および窒素のlone-pairが方向性をもつことに起因すると考察した。

第5章 アリルアミン誘導体の接触水素化

ベンジル型化合物と似た化学的挙動を示すアリル型化合物として一連のシクロヘキセニルアミン類：1-メチル-3-アミノシクロヘキセン(V), 2-メチル-3-アミノシクロヘキセン(VI) および2-フェニル-3-アミノシクロヘキセン(VII)類の接触水素化反応を行なった。

第1アミン(V_a, VI_a), 第2アミン(V_b)ではRa-Ni, Pt, Pdいずれの触媒でも水素添加のみが起こり、水素化分解は観測されなかった。また第3アミン(V_c, VI_c)はRa-Ni触媒ではほとんど水素化分解されなかったが、Pd, Pt, 触媒では水素添加のほか水素化分解が起った。

アリル化合物の水素化分解はベンジル型化合物の場合と同様に水素添加との競争反応であり、一般にS_N2型反応により π -アリル吸着種をへて進行すると考えられているが、この場合もS_N2型反応により進行するものと思われる。この際、V_cよりVI_cが水素化分解されやすかった。VI_cでは2位のメチル基とジメチルアミノ基の間に大きなallylic strainが存在するが、ジメチルアミノ基が脱離し π -アリル吸着種になると、このひずみが解消されるので水素化分解を受けやすいと考えた。一方V_cでは2位の水素とジメチルアミノ基の間にはあまり大きなallylic strainが存在しないので、I_cにくらべて水素化分解されにくいと推定した。

VIIはVIにくらべて水素化分解を受けやすい、Pd触媒では第1アミン(VII_a)でも水素化分解がみられた。第2アミン(VII_b), 第3アミン(VII_c)はさらに水素化分解されやすくなり、とくにVII_cの

場合はいずれの触媒でも水素化分解が主反応となった。このことはフェニル基がメチル基より立体的に大きいこと、およびアミノ基の脱離により生成する π -アリル吸着種がフェニル基により共鳴安定化されることに基ずくと考えた。

つぎにV, VIの水素添加においては対応するアリルアルコール類, ジメチルシクロヘキセン類の場合と同様に触媒により立体選択性が異なることが明らかになった。すなわち, Ra-Ni触媒ではいずれもtrans体を優位に生成した。またPt触媒でも第1アミン(Va, VIa), 第2アミン(Vb)はtrans体を優位に生成するが, 第3アミン(Vc, VIc)ではcis体の生成が多かった。さらに第1アミン(Va, VIa)でも塩酸塩にするとcis体を優位に生成した。つぎにPd触媒では二重結合の異性化を伴いながら水素化され, 半水素化状態が安定な異体を優位に生成した。以上の結果および対応するアリルアルコール類, ジメチルシクロヘキセン類の水素化結果より, これらの二重結合の水素添加における生成物決定段階はRa-Ni触媒では吸着段階, Pt触媒では半水素化状態を形成する段階, Pd触媒では半水素化状態から生成物に移行する段階であると結論された。しかしVIIの水素添加では他のフェニル置換オレフィンと同様にPd触媒でも半水素化状態から生成物に移行する段階が生成物決定段階にならず, それ以前の段階に移ることがわかった。

第6章 総括

以上のように含窒素有機化合物の水素化反応は基質の構造, 触媒の種類により異なり, また溶媒添加物の影響をうけることが明らかになった。さらに対応する酸素, イオウを含む化合物とも異なる挙動を示した。

水素化触媒の選択性は基質の構造, 触媒, 反応条件などによる生成物決定段階, 反応機構の違いによるものであり, 選択性を支配する因子としてはCatalyst hindrance, 触媒と置換基の親和力, ひずみの解消, 水素化分解される結合のPolarizability, 基質の吸着による触媒の仕事函数の変化などが挙げられる。これらの因子の各触媒, 各段階における作用機構を明らかにすれば, 触媒の選択性の本質が明らかになると思われる。

審査結果の要旨

近年石油化学工業，高分子化学工業などの発展はめざましく，それには触媒が大きな寄与をしている。しかし現在用いられている触媒の選択性は必ずしも充分ではない。そこで選択性の大きな触媒を開発することはきわめて重要なことである。しかし触媒の選択性の本質については未だ十分に解明されていない。本論文は水素化触媒の選択性の本質を解明するため，窒素を含む種々の化合物の接触水素化を行ない，その立体選択性から反応の機構を論じ対応する酸素化合物などと比較検討し触媒の選択性の本質解明を試みたもので6章よりなる。

第1章は緒論であり本研究の背景，意義，目的などについて述べている。

第2章は2-アミノ-2-フェニルプロピオン酸誘導体の接触水素化分解に関する研究であり，Pd, PtのみならずNi触媒によっても反転生成物を選択的に生成することをみだし，対応する酸素化合物と異なることを明らかにし，アミノ基の吸着により触媒の仕事函数が増大するためと考察した。

第3章はステレンイミン誘導体の接触水素化分解についての研究であってPd触媒では反転生成物が優位に得られるが，Ni, CoのみならずPt触媒でも立体配置を保持したものが過剰に生成し，これに対応する酸素化合物と異なることを指摘し，Ptに対する親和力および電気的陰性度の差によるものと考察した。

第4章はアルキル置換アジリジン誘導体の接触水素化分解の研究であり，いづれの触媒でも置換基の少ない位置で開裂することを確認し，対応するエポキシドと異なることを示し，その差は窒素と酸素原子の構造ならびに陰性度の違いによるものと考察した。

第5章は環状アリルアミン誘導体の接触水素化の研究である。第1および第2アミンは水素添加のみ行なわれるが第3アミンは水素化分解を伴い，特にPdはこれが多いことを認めその理由を考察した。さらに水素添加生成物の立体配置から，Niは吸着段階，Ptは第1の水素移行段階，Pdは第2の水素移行段階が生成物決定段階であるものと考察した。

第6章は全体の総括である。

以上要するに本論文は触媒の選択性を支配する諸因子を指摘し，これらの因子が触媒反応のどの段階で如何に作用するかにつき考察したものであって触媒の選択性の本質解明に一知見を与え，合成化学工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。