

氏 名	郷 家 一 夫
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 53 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	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	環状オレフィン類の接触水素化における立体選択性
指 導 教 官	東北大学教授 今泉 真
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 今泉 真 東北大学教授 橋本 春吉 東北大学教授 天野 泉 東北大学教授 宇田 尚

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

遷移金属触媒による接触水素化反応は、現在までに数多くの研究がなされ、その成果は有機化学工業の発展に寄与するとともに、その作用機構についても、主に動力学的研究に基づき、ある程度までの解明がなされている。さらに、近年、立体選択的触媒反応の確立が望まれるに至り、接触水素化反応の立体化学的研究も多く行なわれている。

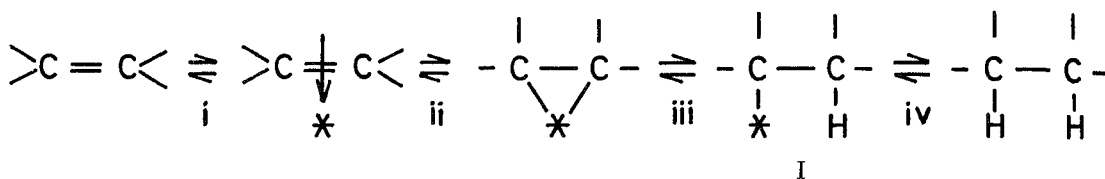
しかしながら、接触水素化の立体選択性は基質の構造のみならず、触媒金属の種類や反応条件によっても影響を受ける場合が多く、立体選択的反応の確立までには至っていない。これを確立するためには、接触水素化の立体選択性を支配する諸因子を解明することがきわめて重要である。

本研究は、立体選択的触媒反応の基礎を確立する目的で、立体配座の制約された環状オレフィン類及び含酸素ヘテロ環状オレフィン類などのⅧ族遷移金属触媒による接触水素化の立体選択性

に及ばず諸因子を解明し、それらの作用機構について論じたものである。

## 第2章 アルキル置換六員環オレフィン類の接触水素化

アルキル置換環状オレフィン類の接触水素化は、水素化の立体化学的研究の基礎として、主に Ni, Pd 及び Pt 触媒を用い非常に多くの研究が行なわれており、その立体選択性は、触媒金属の種類や反応条件により異なることが明らかにされている。Siegel らは、この立体選択性の変化は堀内-Polanyi 機構における律速段階の違いに基づくものと考え、Pd 触媒では (iv) が律速であり、半水素化状態 (I) の安定性により生成物が支配され、安定形生成物を優位に生成するが、Pt 触媒では I に至るまでの素反応が律速段階になるものと推定した。さらに、三井らは、Ni (R) 触媒は Pd 及び Pt 触媒と異なる立体選択性を示す事実などから、吸着段階が生成物を支配すると推定するとともに、Modified 堀内-Polanyi 機構 (Scheme 1) を提出した。しか



Scheme 1 Modified 堀内-Polanyi 機構

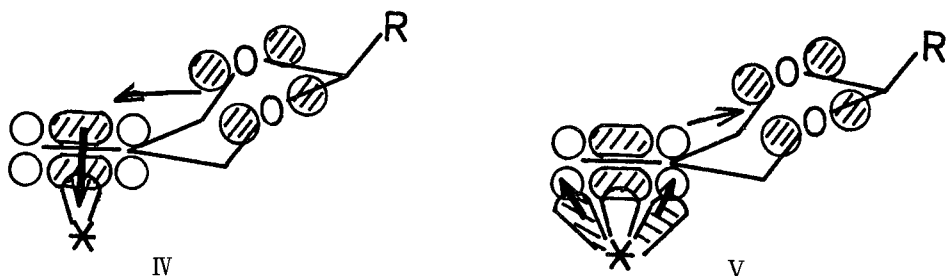
し、他のⅧ族遷移金属触媒については、ほとんど検討されていないのみならず Ni, Pd 及び Pt 触媒についても、いまだ不明な点が多い。

本章では、以上の背景のもとに、主に立体配座の制約されたアルキル置換六員環オレフィン類のⅧ族遷移金属触媒による水素化の立体選択性について検討した。

まず、Pd 触媒による水素化では、基質の構造により異なる立体選択性を示すことを見いだした。すなわち、シクロヘキセン類の水素化では、Siegel らの結果に一致したが、メチレンシクロヘキサン類の水素化では、必ずしも安定な飽和化合物を優位に生成するとは限らないことを明らかにした。この事実から、一級の炭素と金属の結合を持つ半水素化状態を経る場合には、それが速やかに水素化されるため、Pd 触媒でも半水素化状態以前の素反応により生成物が支配されるものと推論した。

次に、Ni (R) 触媒では、水素圧や触媒量のみならずエタノール中で種々の処理をすることによっても立体選択性が変化することを明らかにし、触媒表面上の有効水素量やエタノールとの反応により生成する一酸化炭素の吸着効果により、吸着段階 (i), (ii) のみならず飽和生成物の形成段階 (iv) が生成物組成に複雑に寄与するものと考察した。さらに、Fe (R) 及び Co (R) 触媒も Ni (R) 触媒と類似の立体選択性を示すことを見いだした。



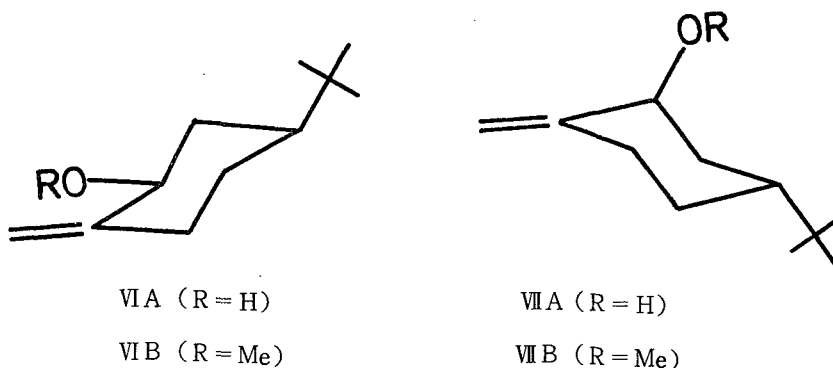


前者が後者よりも有利になるものと考えた。また、環内酸素は、半水素化状態の生成段階及び飽和化合物の生成段階にも同様に関与し、これらの段階をも促進するため、いずれの触媒でもシス体を選択的に生成したものと考察した。さらに、この効果は、加溶媒分解反応における隣接基関与効果と類似していることを指摘し、これを極性基関与効果と名付けた。

#### 第4章 極性基置換メチレンシクロヘキサン類の接触水素化

本章では、前章で提案した極性基関与効果が、環外の水酸基やメトキシ基などでも同様に作用し得るか否かを調べる目的で、ヒドロキシ及びメトキシ置換メチレンシクロヘキサン類の接触水素化における立体選択性について検討した。

4位に $t$ -ブチル基を導入し、2位の水酸基及びメトキシ基の立体配座を制約したメチレンシ



クロヘキサン類 (VI, VII) の水素化における立体選択性は、触媒金属の種類によってはあまり影響を受けないが、極性基の種類やそれらの立体配座により大きな影響を受けることを見いだした。すなわち、メトキシ基は、それが $e$ 位にあるVIBでも、 $a$ 位にあるVIIBでもメトキシ基と反対側からの水素付加の割合を増加し、水酸基が $e$ 位にあるVIAも、VIBと類似の選択性を示したが、それが $a$ 位にあるVIIAでは、VIIBの場合と異なり、水酸基側からの水素付加の割合を増加した。以上の事実から、水酸基がメトキシ基などの環外の酸素でも、それらの二重結合との立体的関係

により、環内酸素の場合と同様に、極性基関与効果を作用し得ることを明らかにするとともに、水酸基の場合には、その立体配座により、錯効果も競争的に作用し得ることを明らかにした。

また、錯効果の作用が困難な立体配座に極性基を有するⅥAとⅥBの水素化における立体選択性が同程度であった事実から、水酸基とメトキシ基の極性基関与効果の作用にはあまり差がないものと推定し、Ⅶの場合のように、見掛上、水酸基とメトキシ基が異なる効果を示す事実は、前者ではその水素を解離し、アルコキシ吸着種を形成できるため、後者よりも強い錯効果を示すことに基づくものと考察した。

さらに、単純な2-及び4-ヒドロキシならびに2-, 3-及び4-メトキシメチレンシクロヘキサンの水素化においても、これらの極性基の効果が二重結合との立体的関係により、立体選択性に影響を与え得ることを明らかにした。

## 第5章 シクロヘキセニルエーテル類の接触水素化

本章では、シクロヘキセニルエーテル類の接触水素化における立体選択性を統一的に解明する目的で、メトキシ基の立体配座の制約されたシクロヘキセニルメチルエーテル類の水素化について検討した。

その結果、アリルエーテル類の水素化は、半イス型の遷移状態を経て進行することを明らかにするとともに、そのメトキシ基は、多くの場合、3章で提案した極性基関与効果を支配的に作用するが、酸素と強い親和力を有するFe、Co及びNi触媒では、基質の構造により、錯効果を支配的に作用する場合のあることを明らかにした。

一方、ホモアリルエーテル類の水素化では、いずれの場合も、メトキシ基の極性基関与効果が生成物を支配することを指摘するとともに、その遷移状態においては、半イス型のみならず、ボート型の配座も考慮する必要があることを明らかにした。

以上の結果から、単純なシクロヘキセニルメチルエーテル類などの水素化においても、多くの場合、シス体を優位に生成する事実は、メトキシ基などの極性基関与効果によるものと結論した。

## 第6章 シクロヘキセノール類の接触水素化

本章では、水酸基の立体配座が制約されたシクロヘキセノール類のⅧ族遷移金属触媒による水素化を行ない、それらの立体選択性を基質の構造及び触媒金属間で比較検討した。

シクロヘキセノール類の水素化では、多くの場合、水酸基側からの水素付加が優位に起こるが、その程度は触媒金属により異なることを見いだした。すなわち、水酸基は多くの場合、錯効果を支配的に作用するが、その作用は、周期律上、上列の触媒金属ほど強いことを明らかにし、軟かさ(softness)の小さな金属ほど水酸基と強い親和力を有することに基づくものと推論した。

一方、水酸基の錨効果が支配的に作用する場合には、水酸基の位置や立体配座と立体選択性の間に明確な関連性が認められないことを指摘し、この場合の遷移状態における立体配座は、触媒金属や基質の構造により大きな影響を受けるものと推定した。

また、酸素との親和力の小さい周期律表上、下列の金属触媒では、水酸基と二重結合間の立体的関係により、その極性基関与効果が支配的に作用する場合のあることを明らかにした。さらに、触媒、基質の構造によっては、水素化分解反応が、水素化と競争的に起こり、それが主反応となる場合のあることを明らかにするとともに、それが水素化の立体選択性に影響を与え得ることを指摘し、シクロヘキセノール類の接触水素化における立体選択性は、見掛上非常に複雑になるものと推定した。

## 第7章 総 括

第2章から第6章までに得られた結果を総括し、触媒金属による立体選択性の差は、主にその軟かさ (softness) の差に基づく炭素-炭素二重結合や極性原子との親和力の差及び炭素-金属結合の分極し易さの差によるものと推論した。さらに、極性原子を有する環状オレフィン類の接触水素化における立体選択性は極性基の種類、基質の構造及び触媒金属の種類により、極性基関与効果と錨効果を含めた諸因子を考慮することによって始めて統一的に解析することが可能になるものと結論した。

## 審査結果の要旨

遷移金属触媒による接触水素化反応は、有機化学工業における重要な反応であり、これまでに、数多くの研究がなされているが、その立体選択的反応の確立までには至っていない。これを確立するには、その立体選択性を支配する諸因子を解明することがきわめて重要である。本論文は、立体配座の制約された環状オレフィン類のⅧ族遷移金属触媒による接触水素化の立体選択性に及ぼす諸因子を解明し、それらの作用機構について論じたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では、アルキル基置換6員環オレフィン類の接触水素化における立体選択性を支配する諸因子について検討し、オレフィンの構造及び触媒金属の種類と立体選択性との関連を明らかにしている。

第3章では、含酸素ヘテロ環状オレフィン類の接触水素化における立体選択性が、触媒金属の種類によらず、きわめて高いことを見いだしている。この事実から、接触水素化における環内酸素の役割を立体電子的効果に基づき検討し、接触水素化の立体選択性を支配する新しい因子を提案している。

第4章では、水酸基及びメトキシ基置換メチレンシクロヘキサン類の接触水素化について検討し、極性基とオレフィン結合が適当な立体関係にある場合には、極性基の錨効果のみならず、前章で提案した因子が、接触水素化の立体選択性を支配する場合のあることを明らかにしている。

第5章及び第6章では、メトキシシクロヘキセン類及びシクロヘキセノール類の接触水素化について検討している。その結果、極性基とオレフィン結合間の立体関係と触媒金属によっては、極性基の錨効果のみならず、3章で提案した因子が、接触水素化の立体選択性を支配する場合のあることを指摘している。以上の事実に基づき、極性基を有するオレフィン類の接触水素化における立体選択性は、これまでに提案されている諸因子に本研究で提案した因子を加えることにより、統一的に説明できることを明らかにしている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、Ⅷ族遷移金属触媒によるオレフィン類の接触水素化における立体選択性について研究し、立体選択的反応を確立する上で基礎となる諸因子を明らかにしたもので、有機合成化学とその工業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。