



# Cations in strongly acidic media : Generation, characterization and catalytic application

津森, 展子

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2003-03-31

(Date of Publication)

2009-02-26

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2768

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002768>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 2 2 5 】

氏 名 ・(本 籍) 津森 展子 ( 大阪府 )  
博士の専攻分野の名称 博士 (理学)  
学 位 記 番 号 博い第201号  
学位授与の 要 件 学位規則第4条第1項該当  
学位授与の 日 付 平成15年3月31日

【 学位論文題目 】

Cations in strongly acidic media : generation,  
characterization and catalytic application  
(強酸中における陽イオン種の形成、特性及び触媒反応への応用)

審 査 委 員

主 査 教 授 湯元 昇  
教 授 出来 成人  
教 授 山村 公明  
助教授 徐 強

## 第1章 序文

強酸雰囲気下において生成する陽イオン種は、最近注目されている化学種の一つである。これらは特有の性質を持ち、特異な反応性を示す。本研究では、“強酸雰囲気下”および“陽イオン種”というキーワードで、炭素陽イオンを中間体とする反応と、金属カルボニル陽イオン錯体及び金属ニトロシル陽イオン錯体の形成、特性と触媒作用に焦点を当て研究を行い、新しい知見を得た。

## 第2章 強酸中における炭素陽イオン

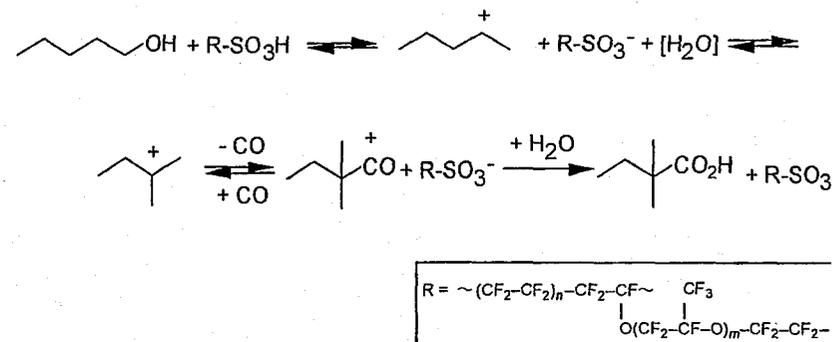
## —ナフィオン-H 触媒によるアルコールのカルボニル化反応

炭素陽イオンに関する研究は、20世紀初頭、すでに Baeyer, Walden, Gomberg, Meerwein らによって進められていた。1960年代に Olah らが、NMRを用いることによって超強酸  $\text{SbF}_6$  中の  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  の観測に成功して以来、炭素陽イオンは有機反応の中間体として注目されるようになった。炭素陽イオンは反応性が高いため、それを中間体とする反応では、種々の副反応が同時に起こる。

Koch 反応は、強酸中においてオレフィン、アルコールと一酸化炭素との反応によって三級カルボン酸を合成する反応として知られているが、炭素陽イオンを中間体とする反応の一つである。三級カルボン酸は、オキシ法やレッベ反応によって合成される一級又は二級カルボン酸と比べ、熱や酸化に対し安定であるため、塗料や化成品の重要な原料として用いられている。Koch 法はシェル社やエッソ社によって工業化されたが、強酸の使用による装置の腐食、生成物の分離、廃酸処理の問題が存在した。

そこで、筆者は固体酸であるナフィオン-H を用い Koch 法によるアルコールのカルボニル化反応を行った。ナフィオン-H とは、96~100%硫酸と同程度の酸強度を持つパーフルオロスルホン酸樹脂であり、近年有機合成反応に酸触媒として用いられている。

実験の結果、本反応に基質として2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、1-アダマンタノールを用いると、対応する三級カルボン酸がそれぞれ、62.5, 64.6, 76.9%の高収率で得られた。本反応では、一級アルコールからでも、対応する三級カルボン酸が高収率で得られたが、これは、ナフィオン-H の細孔内で Wagner-Meerwein 転位が起こり三級炭素陽イオンが形成することを示している (Scheme 1)。



Scheme 1

ナフィオン-H を用いた触媒反応において、このような転位が報告されたのは本研究が初めてである。

本反応の最適反応温度は  $160^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$  であり、それ以上の高温では重合反応が先行する。一酸化炭素の圧力は高くなるほどカルボニル化反応は進行し、極性溶媒を用いた方が、非極性溶媒よりも収率が高くなることがわかった。

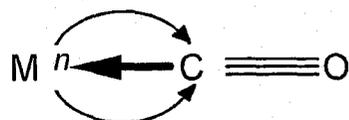
以上のように、ナフィオン-H による三級カルボン酸合成の反応条件が確立したことにより、工業的三級カルボン酸合成における強酸使用による諸問題の解決に可能性を示した。

## 第3章 強酸中における銅(I)、銀(I)、金(I)カルボニル陽イオン錯体

## —分光学的キャラクタリゼーションと触媒反応への応用

金属カルボニルの分野は、一連の新しい陽イオン錯体の発見によって近年著しく発展し、注目されている。金属カルボニル陽イオン錯体は求電子性が高く、その合成は溶媒（または対陰イオン）と CO との競合を避けるため（超）強酸溶液（または弱配位性対陰イオン）を使用しているのが特徴である。金属カルボニル錯体における金属-CO 結合は、CO から金属への  $\sigma$  結合と、金属から CO への  $\pi$  逆供与によって構成されているが、金属カルボニル陽イオン錯体では、CO から金属への  $\sigma$  結合が強く、金属から CO への  $\pi$  逆供与は著しく弱い (Scheme 2)。

(氏名: 津森 展子 NO. 3)



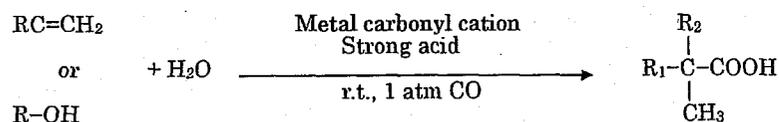
$$n = +1, +2, +3$$

metal carbonyl cation

Scheme 2

多くの金属カルボニル陽イオン錯体においては、CO の伸縮振動数 $\nu(\text{CO})$ は、free CO ( $2143 \text{ cm}^{-1}$ )より高波数側に、 $^{13}\text{C}$ NMR の化学シフト $\delta(^{13}\text{C})$ は、free CO ( $184 \text{ ppm}$ )より高磁場側に観測される。また、従来の金属カルボニル錯体が 18 電子則に従うのに対して、多くの金属カルボニル陽イオン錯体は 18 電子則に従わない。

これら金属カルボニル陽イオン錯体は、誘導体も含めると現在 6 族から 12 族にわたって発見されている。強酸中において生成する金属カルボニル陽イオン錯体は、Cu, Ag, Au, Co, Rh, Pt, Pd などの金属について報告されており、これらの多くは Koch 法のオレフィン、アルコールのカルボニル化反応の触媒として用いられている(Scheme 3)。



Scheme 3

11 族の銅、銀、金カルボニル陽イオン錯体は、他の金属カルボニル陽イオン錯体と異なり化学量論の温度や酸強度依存性を示すが、それらの構造や性質については詳細な分光学的研究がなされていなかった。そこで本研究では、IR, Raman, NMR 法を用いて 11 族の金属カルボニル陽イオン錯体について、広い温度領域と異なる酸強度の溶媒を用いて詳細な分光学的研究を行った。その結果、硫酸、フルオロ硫酸、マジック酸中で生成するすべての銅、銀、金カルボニル陽イオン錯体の錯体種について構造が解明された(Scheme 4)。

(氏名: 津森 展子 NO. 4)

	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_3\text{F}$	Magic acid
Cu			
Ag			
Au			

: Major species in concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at room temperature

Scheme 4

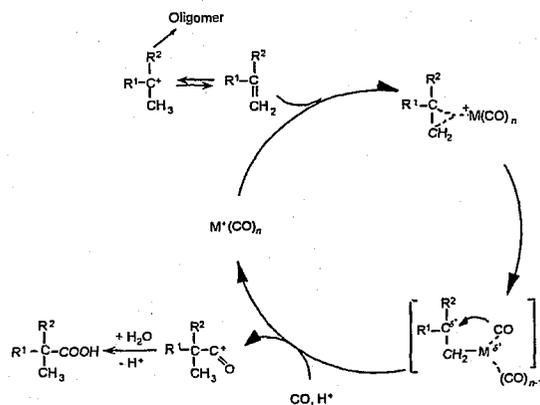
また室温の硫酸中において主な錯体種は、 $\text{Cu}(\text{CO})_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{CO})^+$ 、 $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ であることも明らかになった。

さらにそれらが触媒として作用するオレフィン、アルコールのカルボニル化反応の反応機構について考察した。これまで硫酸中におけるオレフィンやアルコールのカルボニル化反応の触媒活性種は、銅、銀についてはそれぞれ  $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$

(氏名: 津森 展子 NO. 5)

と  $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$  とされていたが、今回の研究結果から、それぞれ  $\text{Cu}(\text{CO})_2^+$  と  $\text{Ag}(\text{CO})^+$  であることが判明した。

反応機構についてもこれまでオレフィン-金属ポリカルボニル陽イオン錯体が反応中間体とされていたが、銀モノカルボニル陽イオン錯体が触媒として作用していることが本研究により明らかになったことから、本反応機構は、オレフィン-金属ポリカルボニル陽イオン錯体(Cu, Au)またはオレフィン-金属モノカルボニル陽イオン錯体(Ag)のいずれかが中間体として存在すると修正された (Scheme 5)。



This work:  
Cu,  $n = 2, (3)$   
Ag,  $n = 1$   
Au,  $n = 2$

#### 第4章 強酸中における銅(II)ニトロシル陽イオン錯体

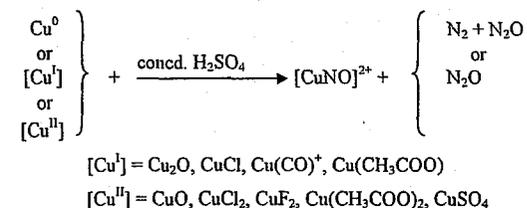
##### —形成と分光学的キャラクタリゼーション

近年、環境汚染物質である NO の分解還元触媒として銅イオン交換ゼオライトが注目されているが、その NO 分解還元反応機構に、銅ニトロシル陽イオン錯体が重要な役割を担っていることが報告されている。一方、これまで金属カルボニル陽イオン錯体が数多く発見されているのに対し、金属ニトロシル陽イオン錯体はその類縁化合物でありながらほとんど知られていない。

そこで本研究において、強酸中における銅ニトロシル陽イオン錯体の形成を試みた。硫酸、フルオロ硫酸、マジック酸中において、金属銅、銅(I)化合物、

(氏名: 津森 展子 NO. 6)

銅(II)化合物を一酸化窒素 NO と反応させると、銅(II)ニトロシル陽イオン錯体、 $[\text{CuNO}]^{2+}$  が形成した (Scheme 6)。



Scheme 6

IR と Raman スペクトルでは、NO の伸縮振動がそれぞれ  $1929 \text{ cm}^{-1}$  と  $1930 \text{ cm}^{-1}$  に観測された。この錯体は Cu-NO 結合が極めて弱く、真空排気によって NO 配位子を失うが、再び NO を導入することによって錯体は再形成された。真空排気によって錯体から NO 配位子を除去した溶液に、CO を導入しても銅(I)カルボニル陽イオン錯体は形成されないが、金属銅または 1 価の銅化合物を添加すると、銅(I)カルボニル陽イオン錯体が形成されることから、錯体において銅は 2 価であることが示唆された。また、ESR スペクトルの結果からも錯体の銅が 2 価であることが支持された。

この銅(II)ニトロシル陽イオン錯体は、どのような酸化状態の銅化合物を出発物質として用いても同じ錯体種が形成されるが、出発物質の酸化状態によって NO の還元挙動が異なる。0 価の銅を出発物質とすると、NO は還元され  $\text{N}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$  が形成された。1 価の銅を出発物質として用いると、主に  $\text{N}_2\text{O}$  が形成された。しかし、2 価の銅を出発物質とすると、NO の還元は起こらなかった。これは、銅イオン交換ゼオライトの NO 分解機構と深いつながりがあると考えられる。

#### 第5章 総括

本研究では、“強酸雰囲気下”および“陽イオン種”というキーワードで、炭素陽イオンを中間体とする反応と、金属カルボニル陽イオン錯体及び金属ニトロシル陽イオン錯体の形成と特性に焦点を当てた研究を行った。

(氏名:津森 展子 NO. 7)

「強酸中における炭素陽イオン」では、ナフィオン-H 触媒によるアルコールのカルボニル化反応における炭素陽イオンの挙動について研究した。また、当反応において三級カルボン酸合成の反応条件が確立したことによって、工業的三級カルボン酸合成における強酸使用による諸問題の解決に可能性を見出した。「強酸中における銅(I)、銀(I)、金(I)カルボニル陽イオン錯体」では、11 族の金属カルボニル陽イオン錯体について、広い温度領域と異なる酸強度の溶媒を用いて詳細な分光学的研究を行い、その結果に基いて各錯体種の構造を決定した。また、金属カルボニル陽イオン錯体を触媒とするオレフィン、アルコールのカルボニル化反応の触媒について、これまで触媒活性種は  $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$  と  $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$  であるとされていたが、本研究結果に基づき、それぞれ  $\text{Cu}(\text{CO})_2^+$  及び  $\text{Ag}(\text{CO})^+$  であることが判明した。活性種の一つが  $\text{Ag}(\text{CO})^+$  であることから、これまでオレフィン-金属ポリカルボニル陽イオン性錯体が反応中間体であるとされていた反応機構を、“オレフィン-金属モノカルボニル陽イオン性錯体も反応中間体として存在しうる”という様に修正した。

「強酸中における銅(II)ニトロシル陽イオン錯体」では、銅モノニトロシル陽イオン錯体の形成とそれに伴う NO の還元挙動について研究した。銅ニトロシル形成時の NO の還元挙動は、銅イオン交換ゼオライトの NO 分解機構を考察する上で重要な意味を持つと考えられる。

以上の研究を通し、強酸雰囲気下で生成する陽イオン種-陽イオン錯体や炭素陽イオンなどの反応中間体は相互に関係しており、個別に研究するだけでなく総合的に考察することによって、反応機構を知る手がかりとなり、あるいは触媒作用を見出すきっかけにつながるということが考察された。

氏名	津森 展子		
論文 題目	Cations in strongly acidic media: generation, characterization and catalytic application (強酸中における陽イオン種の形成、特性及び触媒反応への応用)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	湯元 昇
	副査	教授	出来 成人
	副査	教授	山村 公明
	副査	助教授	徐 強

## 要 旨

強酸雰囲気下において生成する陽イオン種は、最近注目されている化学種の一つである。これらは特有の性質を持ち、特異な反応性を示す。本研究では、“強酸雰囲気下”及び“陽イオン種”という2つのキーワードで、炭素陽イオンを中間体とする反応と、金属カルボニル陽イオン錯体及び金属ニトロシル陽イオン錯体の形成、特性と触媒作用に焦点を当てて研究を行い、新しい知見を得ている。

第一章では、序論として、本研究に関連する研究状況をまとめ本研究の目的と意義について述べている。

第二章では、強酸雰囲気下における炭素陽イオンを中間体とする反応の一つである Koch 反応について研究を行っている。Koch 反応は、強酸中においてオレフィン、アルコールと一酸化炭素との反応によって三級カルボン酸を合成する反応であるが、工業的に用いるには、強酸の使用による装置の腐食、生成物の分離、廃酸処理の問題がある。

そこで本研究では、本反応を固体酸であるナフィオン-H を用いて行うことにより、上記問題の解決を図った。実験の結果、基質として2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、1-アダマンタノールを用いると、対応する三級カルボン酸がそれぞれ、62.5, 64.6, 76.9% の高収率で得られた。本反応では、一級アルコールからでも、対応する三級カルボン酸が高収率で得られたが、これは、ナフィオン-H の細孔内で Wagner-Meerwein 転位が起こり、三級炭素陽イオンが形成されることを示している。ナフィオン-H を用いた触媒反応において、このような転位が報告されたのは本研究が初めてである。また、本反応の最適反応温度は 160℃~170℃であり、それ以上の高温では重合反応が先行する。一酸化炭素の圧力は高くなるほどカルボニル化反応は進行し、極性溶媒を用いた方が、非極性溶媒よりも収率が高くなることが明らかにされた。

以上のように、固体酸であるナフィオン-H による三級カルボン酸合成の反応条件を確立したことによって、工業的に三級カルボン酸を合成する際の強酸使用による諸問題の解決の可能性を示した。

第三章では、11 族の金属カルボニル陽イオン錯体の研究について述べている。近年金属カルボニルの化学は一連の新しい陽イオン錯体の発見によって著しく発展し、注目されている。金属カルボニル陽イオン錯体は求電子性が高く、その合成は溶媒（または対陰イオン）と CO との競合を避けるため（超）強酸溶液（または弱配位性対陰イオン）を使用しているのが特徴である。これら金属カルボニル陽イオン錯体は、誘導体も含めると現在 6 族から 12 族にわたって発見されている。強酸中において生成する金属カルボニル陽イオン錯体は、Cu, Ag, Au, Co, Rh, Pt, Pd などの金属について報告されており、これらの多くは上述したオレフィン、アルコールのカルボニル化反応の触媒として用いられている。11 族の銅、銀、金カルボニル陽イオン錯体は、他の金属カルボニル陽イオン錯体と異なり化学量論の温度や酸強度依存性を示すが、それらの構造や性質については詳細な分光学的研究がなされていなかった。

氏名 津森 展子

そこで本研究では、IR, Raman, NMR 法等を用いて 11 族の金属カルボニル陽イオン錯体について、広い温度領域と異なる酸強度の溶媒を用いて詳細な分光学的研究を行った。その結果、硫酸、フルオロ硫酸、マジック酸中で生成するすべての銅、銀、金カルボニル陽イオン錯体の錯体種について構造が解明され、室温の硫酸中において主な錯体種は、 $\text{Cu}(\text{CO})_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{CO})^+$ 、 $\text{Au}(\text{CO})_2^+$  であることも明らかになった。

さらにそれらが触媒として作用するオレフィン、アルコールのカルボニル化反応の反応機構について考察した。

これまで硫酸中におけるオレフィンやアルコールのカルボニル化反応の触媒活性種は、銅、銀についてはそれぞれ  $\text{Cu}(\text{CO})_2^+$  と  $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$  とされていたが、今回の研究結果から、それぞれ  $\text{Cu}(\text{CO})_2^+$  と  $\text{Ag}(\text{CO})^+$  であることが判明した。反応機構についてもこれまでオレフィン-金属ポリカルボニル陽イオン錯体が反応中間体とされていたが、銀モノカルボニル陽イオン錯体が触媒として作用していることが本研究により明らかになったことから、本反応機構は、オレフィン-金属ポリカルボニル陽イオン錯体(Cu, Au)またはオレフィン-金属モノカルボニル陽イオン錯体(Ag)のいずれかが中間体として存在すると修正された。上記のように、本研究によって 11 族の金属カルボニル陽イオン錯体の構造の詳細が明らかになり、その触媒反応機構についても新しい知見が得られた。

第四章では銅ニトロシル陽イオン錯体についての研究を報告している。近年、環境触媒分野や生体関係において金属ニトロシル陽イオン錯体が重要な役割を担っていることが報告されている。一方、これまで金属カルボニル陽イオン錯体が数多く発見されているのに対し、金属ニトロシル陽イオン錯体はその類縁化合物でありながらほとんど知られていない。

そこで本研究では、強酸中における銅ニトロシル陽イオン錯体の形成を試みている。硫酸、フルオロ硫酸、マジック酸中において、金属銅、銅(I)化合物、銅(II)化合物を一酸化窒素 NO と反応させると、銅(II)ニトロシル陽イオン錯体、 $[\text{CuNO}]^{2+}$  が形成した。IR と Raman スペクトルでは、NO の伸縮振動がそれぞれ  $1929 \text{ cm}^{-1}$  と  $1930 \text{ cm}^{-1}$  に観測された。この錯体は Cu-NO 結合が極めて弱く、真空排気によって NO 配位子を失うが、再び NO を導入することによって錯体は再形成された。銅カルボニル陽イオン錯体との関係と、ESR スペクトルの結果によって錯体の銅が 2 価であることが支持された。

この銅(II)ニトロシル陽イオン錯体は、どのような酸化状態の銅化合物を出発物質として用いても同じ錯体種が形成されるが、出発物質の酸化状態によって NO の還元挙動が異なる。0 価の銅を出発物質とすると、NO は還元され  $\text{N}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$  が形成された。1 価の銅を出発物質として用いると、主に  $\text{N}_2\text{O}$  が形成された。しかし、2 価の銅を出発物質とすると、NO の還元は起こらなかった。これは、銅イオン交換ゼオライトの NO 分解機構と深いつながりがあると考えられる。

第五章では、以上の結果を総括し、“強酸雰囲気下”で生成する“陽イオン種”が、化学の諸分野において重要な意味を持ち、そこに着眼し得られたこれらの知見は、基礎的見地からも応用的見地からも非常に重要であることが示された。

以上のように本研究は、炭素陽イオンを中間体とする反応と、金属カルボニル陽イオン錯体及び金属ニトロシル陽イオン錯体の形成、特性と触媒作用について陽イオン種という観点から研究したものであり、その特性について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって、学位申請者の津森展子は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。