HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金屬觸媒によるカルボニル基の接觸水素添加機構に就いて
Author(s)	管, 孝男
Citation	觸媒, 1, 99-109
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22389
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P99-109.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

金屬觸媒によるカルボニル基の接觸水素添加機構に就いて (*)

管　　孝　　男

1. 緒　　言

ケトン及びアルデヒドのカルボニル基は，ニッケル又は白金觸媒の何れの存在に於いても，同じやうに水素添加されてアルコールとなる．本論文の目的はこの反應

$$\overset{\vee}{C}{=}O + H_2 = \overset{\vee}{C}(-H)(-O-H)$$

の機構を實驗によつて決定するにある．

水素電極反應の研究によれば，水素は觸媒表面に於いて H, H^+, H^+ [(1)(2)] 及び H_2 なる狀態の何れかにある．上記反應に於いて，水素分子1箇が觸媒表面に來つて，これ等狀態の何れかを採り，1箇のカルボニル基も亦觸媒表面に來つてその影響下にある狀態* $\overset{\vee}{C}\dot{O}$ を採り，次いでこれ等の間に離合集散が起るものとし，且つケトン及びアルデヒドのカルボニル基は，同一機構によつて水素添加せらるるものとすれば，起り得るすべての經路は次の如くなる．

I　$\overset{\vee}{C}{=}O + H_2 \longrightarrow + [H] + [H]'$ ，$\overset{\vee}{C}\dot{O}$ ，$+[H]'$ ，$\overset{\vee}{C}(-H)(-O-H)$ ，$\overset{\vee}{C}\dot{O}$ ，$+[H]'$ ，$\dot{O}-[H]$

II　$\overset{\vee}{C}{=}O + H_2 \longrightarrow \overset{\vee}{C}\dot{O} + H_2^+ \longrightarrow \overset{\vee}{C}(-H)(-O-H)$

III　$\overset{\vee}{C}{=}O + H_2 \longrightarrow \overset{\vee}{C}\dot{O} + H_2 \longrightarrow \overset{\vee}{C}(-H)(-O-H)$

但し $[H]$ 及び $[H]'$ は兩方とも觸媒面にある H 又は H^+ を表すか，或ひは一方が H を，他が H^+ をそれぞれ表すものとする．

(*)　觸媒研究所報告　第4號

(1)　Horiuti & Okamoto; Sc. Pap. I. P. C. R. Tokio, 28 (1936) 231

(2)　Horiuti & Ikusima; Proc. Imp. Acad. Tokio, 15 (1939) 39

(*)　その狀態とは普通吸着といはるるものを含み，すべて觸媒の存在によつて氣相中と異つてゐる狀態を意味する．

經路 I の第1段階は，互に無關係に起るとする $\overset{\vee}{C}=O \longrightarrow \overset{\vee}{\underset{\cdot}{C}}-\underset{\cdot}{O}$ 及び $H_2 \longrightarrow [H]+[H]$ なる素反應を纏めて表すものとし，その岐路は炭素原子が先に $[H]$ を取る經路と，酸素原子が先に $[H]$ を取る經路とを表すものとする．以上各種の反應經路と律速段階の組合はせにより，多數の可能な機構を生ずる．これ等の中から，妥當な機構を實驗によつて，決定する方法は次の如くして求められる．

水素が若し H^+ か H_2^+ の狀態で觸媒面に吸着してゐるならば，これ等イオンの配列に基く電氣二重層が形成される筈である．電氣二重層の電位は，觸媒に接する液體の酸性度に應じて變化するから，ここにアセトン若しくはアセトアルデヒドに，酸性或ひは鹽基性物質を溶かして，その水素添加速度を測定すれば二重層の電位が變化する．反應速度の理論によれば，律速素反應の原系若しくは生成系，又は兩方が荷電を有する場合には，二重層電位の變化に應じて律速素反應の速度は變化するが，しからざる場合には影響を受けない．* 從つて，水素添加速度に對する酸及び鹽基の效果を觀測して，荷電の有無を判定する一つの實驗方法を得る．

次に上記多數の可能な機構のうち，アルデヒドのカルボニル基に附いた水素原子が，水素添加反應の進行するにつれて氣體水素と交換反應を起し，氣相へ移行し得るものは逆反應速度の無視し得る限り，反應經路 I に於てカルボニル基の酸素原子に $[H]$，若しくは $[H]'$ の附加する段階が律速的なる場合のみである．即ち

$$CH_3\ H \diagdown C(\cdot)-[H] + [H]' \rightarrow CH_3\ H \diagdown C-[H]\ (O-[H])$$

この機構に於いては，半ば水素添加された狀態 $CH\ H \diagdown C-[H]\ (O)$ は，添加されぬ前の狀態と豫備平衡にある故，$[H]$ の代りにに同格の他の水素原子 H が，カルボニル基より脱離して觸媒面に，更に氣體水素中に移行し得るに反し，他の機構では同樣のことが起り得ないからである．水素原子の移行は，豫めアルデヒドのカルボニル基に重水素を附けて置けば檢出出來る．從つて重アルデヒド CH_3CDO の輕水素による添加反應と同時に，交換反應の有無を實測することにより，機構が上記のものなりや否やを決定する第二の實驗方法がある．但し，この方法は，交換反應が水素添加反應の經路を途中まで往復することによつて起るといふ假定に基く．

---

* 律速素反應の前後に荷電がなくても，二重層に荷電體があつてその濃度が十分大きい場合には，二重層の電位に應じてその荷電體の濃度，從つて律速素反應の起り得る場所の數が變化して反應速度が變り得る．然しながら二重層に於ける荷電體の濃度は荷電體が最も安全であつて，從つてその濃度が最も大きい筈の水溶液の場合でも極く僅かである〔Frumkin; Z. physik. Chem. 164 (1933) 121 參照〕從つて觸媒がケトン，アルデヒドの液體と接する現在の場合には，本文の如く推論し得る．

更に，輕水素の添加速度と重水素のものとを比較して，臨界系の構造を推測する次の方法がある．

反應經路 II の第二若しくは第三段階は，金屬原子と有極性分子との間に挾まれた電離水素分子を，生成系若しくは原系とするものである．水素電極反應の電氣化學機構[1][2]も同樣に，金屬原子と有極性なる水水分子に挾まれた電離水素分子を，それぞれ生成系及び原系とする二段階より成立ち，そのために何れの段階の臨界系も，帶電せる2箇の水素原子よりなり，その零點エネルギーは 臨界系が2箇の中性水素原子若しくは1箇の水素原子よりなる場合に比して著しく大きくなる．零點エネルギーが大きいために，輕水素が重水素に比して著しく臨界狀態を超え難くなり，そのために氣體水素がこの臨界系を經て反應して行く速度は，その中に少量混つた重水素が反應する速度より小さく；その約 0.7 倍になる．[3](*)

反應速度の理論によれば，反應經路 II の第二第三段階にも同樣の理論が成立ち，輕水素の添加速度はそれに混つた少量の重水素のに比し，この程度に小さくなる筈である．從つて少量の重水素を含む水素を以つて水素添加反應を行ひ，殘留水素中の重水素含量を最初のと比較して，輕水素と重水素との添加速度の比を定めて機構を推測し得る．

以上三つの實驗方法に基き，カルボニル基の水素添加速度を實測した結果，並びにその結果による機構の決定に就いて以下に述べる．

2. 試　　料

白金觸媒　小島 "化學用" 鹽化白金をフォルマリンにより還元[4]して用ひた．

ニツケル觸媒　カールバウム炭酸ニツケルを，眞空中で 400°C に熱しつつ發生せる炭酸ガスを排氣し，得られた灰綠色の酸化ニツケルを 300°C に保ち，パラジウム眞管にて濾過した水素により還元して用ひた．

アセトン　カールバウム „aus der Bisulfitverbndung" を鹽化カルシウムにより脫水し，これを眞空中で蒸溜し，更に白金黑と十分振盪して觸媒毒を除き用ひた．

アセトアルデヒド　カールバウム "分析用" のものを，同上の方法で精製して用ひた．

重アセトン CH_2DCOCH_2D　上記アセトンと D一原子率 10% 重水の炭酸ソーダ $\frac{N}{10}$

(*) 堀內；『重水素と同位元素化學』昭和 11 年，44 頁，岩波書店．

(3) 堀內；未發表，B. Topley and H. Eyring; J, Chem. Phys. 2 (1934) 217

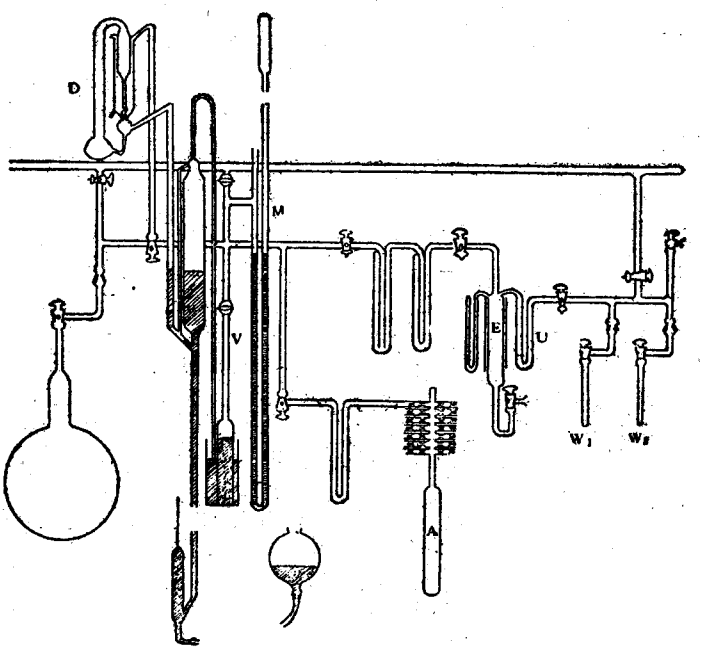
(*) 重水溶液電解に於ける電解分離率 S_L は次の如く定義せられる．$S_L=\frac{dH_L}{H_L}\Big/\frac{dD_L}{D_L}$ 但し H_L は電解される溶液中の輕水素の量を，D_L は同樣に重水素の量を，DH_L dD_L は電解により同時に溶液より失はれる輕水素及び重水素の量をそれぞれ示す．逆に，氣相から水素分子が溶液に入つて行く時の分離率を次式を以つて定義する．$S_G=\frac{dH_G}{H}\Big/\frac{dD_G}{D_G}$

規定液とを混ぜ，50°C に 2 日間保ち，これより重亞硫酸ソーダによりアセトンを分離し，先と同様に精製して用ひた．生成せる重アセトンを，酸化銅の爐で酸素氣流中燃燒し，重水として測定した D-原子率は約 8% であつた．

重アセトアルデヒド CH_3CDO　D-原子率約 10% の重水に 60% の靑酸加里を溶かし，その溶液を 120°C に保ちて數日間加水分解を行ふ．生成せる重蟻酸加里 $DCOOK$ をカルシウム鹽に變じ，これを醋酸カルシウムと共に乾溜して，目的のアセトアルデヒドを作り，これを Gattermann[5] に從つて精製し，更に白金黑と接觸振盪し，觸媒毒を除いて用ひた．生成せる重アルデヒドのカルボニル基には，D-原子率 6% の重水素の附加せることを，重アセトンと同樣の處理によつて確めた．

3. 實 驗 操 作

水素添加速度實測の裝置を下圖に示す．



第 34 圖　水素添加速度測定裝置

卽ち S_G は氣體水素中輕水素が反應し得る速度と，重水素のものとの比を與へる．S_L 及び S_G が電解に於いて電位に無關係のものとすれば，電極平衡に於いては $dH_L=dH_G$, $dD_L=dD_G$. 故に $S_L/S_G=D_L/H_L \cdot H_G/D_G$ しかるに右邊は $HD+H_2D_L=H_2+H_2DO_L$ なる反應の平衡恒數であり，實測によれば $K_{0°C}=4.7$ である．[Okamoto; J. Fac. Sc. Hokkaido Imp. Univ., 12 (1936) 81] 電氣化學機構の S_L は，理論的にも實驗的にも約 3 である．從つて結局 $S_G=S_L/K=0.7$

(4) Houben; "Methoden der org. Chem." II S. 312

5) Gattermann; "Prak. org. Chem" S. 197

反應器 A は可碎子十數本を有する內容約 100 cc のテレツクス容器で，豫めこの容器中に還元ニツケル若しくは白金黑觸媒を作り，10^{-5} mm Hg 程度に排氣して熔封する．次に可碎子の一つより眞空操作により，アセトン又はアセトンアルデヒドを蒸溜し込み，液體空氣で內容物を凝縮せしめ，他の可碎子より水素を既知量封じ込む．しかる後，反應器を所要溫度，所要時間振盪し，直ちに內容物を液體空氣にて凝縮せしめ，未反應の水素を可碎子より抜き，テプラーポンプ T 及び擴散ポンプ D により，容積 133 cc なる V へ蒐め，附屬せるマノメーター M を讀んでその量を知る．重水素を用ひたる場合は，引續きトラップを經て 300°C に保つた酸化銅の爐に導いて燃燒し，得られた重水を液體空氣の溫度に保ちたる U 字管 U に凝縮せしめ，更に試料容器 W_1 に蒸溜し，これを −10°C に保ち，−30°C に保つた W_2 へ再蒸溜し，その試料の密度を微量浮秤比重計[6]により測定して，D 原子率を決定する．

4. 實驗結果

(1) 酸及び鹽基效果

酸として鹽酸ガス，鹽基としてトリエチルアミンを用ひ，アセトンに對し約一規定溶液になる如く反應容器に封じ込み，水素添加速度に對する效果を調べた結果を第 1 表に示す．

第 1 表　アセトンの水素添加反應に對する酸鹽基效果

觸媒	實驗番號	酸又は鹽基	反應溫度 °C	反應時間 min.	水素壓 mm Hg 反應前	水素壓 mm Hg 反應後	添加速度 mmHg/min.
還元ニツケル	1	—	21	60	472	140	5.5
4g	2	—	21	20	491	311	9.0
	3	—	21	30	482	299	7.1
	4	$\frac{N}{1}(C_2H_5)_3N$	21	30	478	278	6.7
	5	〃	21	30	487	270	7.2
	6	〃	21	30	498	279	7.3
白金黑	1	—	0	10	618	338	27.9
0.03g	2	—	0	10	610	373	23.7
	3	$\frac{N}{1}HCl$	0	10	593	203	39.0
	4	〃	0	10	611	203	34.8
	1	—	20	30	675	313	11.7
	2	$\frac{N}{1}(C_2H_5)_3N$	20	30	600	523	2.6

(6) 岡本，遠藤；『日本化學會誌』5 (1936) 607

表は豫め酸・鹽基の共存せざる場合の水素添加速度の觀測値に再現性の得られたる後，十分注意して觸媒毒を除いた鹽酸，若しくはトリエチルアミンを封じ込み，續いて添加速度を觀測したものである．表の第6及び7行は，容積 133 cc なる部分に 20°C に於いて示す反應前後の水素の壓力をそれぞれ示し，第8行はその壓差を反應時間で除した値を示す．ここに示す如く，ニツケル觸媒を用ひたる場合には，アミンを加へることにより，水素添加速度が何等變化しないのに對し，白金觸媒では鹽酸 $\frac{N}{1}$ 規定共存に對して添加速度が約 2 倍に，アミン $\frac{N}{1}$ 規定共存に對して $\frac{1}{4}$ 倍に變ることが觀測された．

(2)　重アルデヒドと輕水素との反應

第 2 表　重アルデヒドと輕水素との反應

觸　　媒	實驗番號	反應溫度 °C	反應時間 mm	水素壓 mm Hg		D-原子率	
				反應前	反應後	反應前	反應後
還元ニッケル 2 g	1	14	60	51	496	< 0.02	0.26
	2	19	300	518	351	< 0.02	1.39
	3	19	300	570	418	< 0.02	1.06
	4	19	350	2084	1690	< 0.02	0.27
	5	19	150	199	149	< 0.02	1.09
白金黒 0,07 g	1	21	21	473	113	< 0,02	0.16
	2	21	21	541	457	< 0.02	< 0.02
	3	21	21	579	294	< 0.02	< 0.02

重アセトアルデヒド CH_3CDO の輕水素による水素添加反應速度，及びこれに伴ふ重水素交換反應の有無を調べた結果を第2表に示す．

表の第7及び8行目に，反應前の重水素中の D 原子率及び反應後のそれを示す．即ちニツケル觸媒では，反應前に密度測定の誤差範圍内で重水素を含まなかつたものが，反應後では明かに重水素を含んでゐるのに對し，白金觸媒ではニツケルとほぼ同程度の水素添加反應を進める間に，やや不確實なる實驗番號1*のものを除き，何等重水素の移行が認められない．

ニツケル觸媒を用ひた場合に，觀測されたカルボニル基より氣體水素への重水素の移行が，逆反應たるエチルアルコールの脫水素反應によるものでないことは，白金觸媒によつて得た次の實驗結果より明かである．即ち水酸基の D 原子率 35 % の重エチルアルコール C_2H_5OD 數 cc を 0.3 g の白金黒及び水素と共に封管に入れ 35 日間常溫に放置したる後，これを取出してアルコールを沃度エチルに變へて燃燒し得られた水を同位元素分析した結果，エチル基に重水素の入つてゐないことが認められた．即ちこのことは，逆反應たるアルコールの脫水素反應が，35 日間に認め得る程度に起らないことを示す．しかるに，白金觸媒によるカルボニル基の水素添加反應は遙かに短時間で終了する．從つてこの狀況に於いては，この種の交換反應は殆ど不可逆である．

(*)　液體空氣の溫度に保ちたるトラップを水素が通る際，トラップが十分液體空氣に浸つてゐないと重アルデヒドが水素に混つて燃燒壺に來り，燃えて D- 原子率の增加を起すことがある．

しかも正逆兩反應の速度の比は，觸媒の種類によつて變らない故，この結論はそのままニツケル觸媒の場合に持來し得る．即ちニツケル觸媒に就いても逆反應の速度は無視される．

(3) 重水素と輕水素の添加速度

D-原子率數%の重水素により，カルボニル基の水素添加反應を行ひ，水素添加につれて重水素の消費され方を觀察した，この結果を第3表に示す．

第 3 表　アセトンと重水素との反應

觸　媒	實驗番號	反應溫度 °C	反應時間 min.	水素壓 mm Hg		D-原子率		分離率 $S_G=\frac{dH/H_G}{dD_G/D_G}$
				反應前	反應後	反應前	反應後	
還元ニッケル 2 g	1	21	10	600	548	4.11	4.09	~1
	2	21	360	593	393	4.11	4.14	~1
	3	−21	60×48	636	516	4.11	4.14	~1
白金黑 0.07 g	1	0	10	482	332	2.33	1.66	0.6
	2	0	10	569	455	2.33	1.98	0.6
	3	0	10	555	403	2.33	1.92	0.7

表の第7及び8行に示す如く，ニツケル觸媒では水素添加反應に伴つて，氣體水素中の *D*-原子率が實驗誤差範圍内で概ね恒定であるに對し，白金觸媒では *D*-原子率の減少が著明に觀測される．

この *D*-原子率の減少が Farkas[7] 等のいふ如く，アセトンのメチル基の水素と氣體水素中の重水素との交換反應によるものであるか否かを吟味するために，更に次の實驗を行つた．即ちメチル基に約 8% の重水素を含む重アセトン CH_2DCCH_2D を，白金觸媒を用ひて通常の水素により還元し，その速度を實測すると同時に，氣體水素中の *D*-原子率を測定した．結果を第4表に示す．

第 4 表　重アセトンと水素との反應

觸　媒	實驗番號	反應溫度 °C	反應時間 min.	水素壓 mm Hg		*D*-原子率	
				反應前	反應後	反應前	反應後
白金黑 0.07 g	1	0	10	411	170	< 0.02	0.11
	2	0	5	428	270	< 0.02	< 0.02
	3	0	5	372	250	< 0.02	< 0.02

第4表の實驗狀況は第3表のとほぼ同樣であつて，第4表はその實驗狀況下に，アセトンのメチル基の水素は氣體水素のと先に述べたと同一の理由により，やや不確實なる實驗番號1のものを除き，交換反應を起さないことを示してゐる．

氣體水素中の *D*-原子率の減少を起すべきもう一つの可能性は，水素添加されて生じたイソプロピルアルコールの水酸基の水素と，氣體水素との重水素交換反應である．

(7) Farkas and L. Farkas; J. A. C. S. *61* (1939) 1336

アルコールの水酸基の水素が，白金黒觸媒存在の下に氣體水素と容易に重水素交換反應を起し，次式で表される平衡恒數

$$K = \frac{[OD][H]}{[OH][D]}$$

が 0°C で，4.30 であることが知れてゐる.[8] 但し $[OH]$ は水酸基中の輕水素の $[OD]$ は同じく重水素の原子率を $[H]$ 及び $[D]$ は氣體水素中輕水素と重水素の原子率を示す. 若し重水素添加されて生じたアルコールと，氣體水素との間の交換反應が速かに起るものならば，氣體水素中 D-原子率は，反應の進行するにつれて減少する筈である. この點を吟味するために次の實驗を行つた. 豫め，水酸基の水素の D-原子率 15% の重イソプロピルアルコールを含むアセトンと輕水素を，白金黒觸媒存在の下に振盪し，添加反應と同時にアルコール水酸基の重水素が氣體水素と交換する速度を，後者の D-原子率を實測することにより求めた. 結果を第 5 表に示す.

第 5 表　重アルコールを含むアセトンと輕水素との反應

觸　媒	實驗番號	反應溫度 °C	反應時間 min.	水素壓 mm Hg		D-原子率	
				反應前	反應後	反應前	反應後
白金黒 0.07 g	1	20	60	406	0	15.00	—
	2	0	0	279	247	0.50	0.63
	3	0	10	397	397	0.03	0.39

實驗番號 1 の實驗にて，アセトン 5 cc に D-原子率 15% の重水素を完全に添加して，重イソプロピルアルコールを含むアセトンを作り，次いで實驗 2 及び 3 に，輕水素により添加反應と同時に交換反應を實測したものである.

實驗 3 の實測値に就き，交換反應の一次恒數*を計算すれば次の如くなる.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t} = 0.0095$$

但し，D_∞ は交換平衡に達したる，D_0 は反應前の，D_t は t 時間後の氣體水素中の D-原子率をそれぞれ示す. この値を第 3 表のアルコール生成のかなり認められる實驗番號 3 の値に就いて補正すれば，氣體水素中の D-原子率は 0.2% 足らず減少すべき結果となる. 第 3 表に示された氣體水素中 D-原子率の減少は，明かにこれよりも大きいから，重水素の添加速度は輕水素のよりも速い. アルコール生成のより少い實驗番號 1 及び 2 に就いては，交換による如上の補正値は益々小さくなり，表の最終行に示す「分離率」は水素添加反應に於ける分離率 S_α として十分信用される.

5. 反應機構の決定

(8) 岡本・菅；『日本化學會誌』 *11* (1936) 1179

* 交換反應は同位元素の原子率に就いて本質的に一次である. (Mckay; Nature, *142* (1938) 997 參照)

緒言に於いて提出した水素添加反應のあらゆる機構の中より，以上の實驗結果に基いてニツケル及び白金觸媒の場合に，それぞれ最も妥當なるものを次の如く推論して決定する．

先づニツケル觸媒に就いて推論する．前節2の實驗結果によれば，水素添加反應に伴ひ，カルボニル基に附いた水素原子が氣體水素と交換を起し，しかもその交換反應は，逆反應たるアルコールの脱水素反應によるものではない．緒言に述べた如く，交換反應は添加反應の途中まで往復することによつて起るとすれば；この實驗結果に適合する反應經路はIのみである．反應經路II及びIIIは，全經路の往復が起り得る場合，即ち逆反應が相當の速度を以つて走る場合にのみ，交換反應を起し得るからである．

反應經路Iに於いて，その第1段階は水素添加反應の律速段階であり得ない．第1段階の表す一方の素反應 $\overset{\vee}{C}\!=\!O \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O$ が律速的であつても，或ひは又他の素反應 $H_2 \longrightarrow [H]+[H]'$ が律速的であつたとしても，出來た $[H]$ 及び $[H]'$ は直にカルボニル基に添加されて，カルボニル基の水素原子と交換して氣體水素に戻り得ないからである．從つて，律速段階は第2又は第3段階になければならない．從つて，Iの岐路と律速段階 $\longrightarrow$ との組合はせにより，4種の可能な機構を生ずる．それ等を第1段階を省略して表はせば次の如くなる．

$$(I_a)\quad \overset{\vee}{C}\!=\!O + [H] + [H]' \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O[H] + [H]' \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O\!-\!H + [H]$$

$$(I_b)\quad \overset{\vee}{C}\!=\!O + [H] + [H]' \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O[H] + [H]' \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O\!-\!H + [H]$$

$$(I_c)\quad \overset{\vee}{C}\!=\!O + [H] + [H]' \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O[H] + [H]' \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O\!-\!H + [H]$$

$$(I_d)\quad \overset{\vee}{C}\!=\!O + [H] + [H]' \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O[H] + [H]' \longrightarrow \overset{\vee}{C}\!-\!O\!-\!H + [H]$$

このうち (I_b) に於いては，$[H]$ がカルボニル基の炭素原子に附いて，前から附いてゐるものと同格の地位を占め，元へ戻る時，これ等二つの中，何れかが機會均等に炭素原子から外れることによつて交換反應を起し得る．第3段階が律速的であらば，それ以外の段階は正逆方向に遙かに頻繁に起るからである．他の (I_a)，(I_c)，(I_d) に於いては，このやうに水素添加反應の經路を途中まで往復する*ことによつて，交換反應は起り得ない．$[H]$ は緒言に述べた如く，H 若しくは H^+ を表すが双極子の正極たる炭素原子に，H^+ は安定に附き得ないから，この機構に於いて，

* 緒言參照

炭素原子に附いてゐる〔H〕は中性水素原子でなければならない.

次に，前節1の實驗結果によれば，律速素反應の原系及び生成系は中性である．從つて，(I_b)の〔H〕も中性水素原子 H でなければならない．しかるに，中性水素原子が觸媒面に安定に存在する狀況に於いて，H^+ は實際的に存在しないから[9]，第3段階の原系の〔H〕及び〔H〕も H でなければならない．從つて，ニツケル觸媒の場合に最も妥當なる機構として次のものを得る．

$$\overset{\vee}{C}(=O) + H_2 \longrightarrow \overset{\vee}{C}\cdot O + H + H \longrightarrow \overset{\vee}{C}(-H)-O + H \longrightarrow \overset{\vee}{C}(-H)-O-H$$

次に白金觸媒に就いて攝論する．前節Ⅰの實驗結果によれば，水素添加速度は鹽酸 $\frac{N}{1}$ 規定共存に對し2倍に，トリエチルアミン $\frac{N}{1}$ 規定に對し $\frac{1}{4}$ 倍になる．この點はニツケル觸媒と明かに異るところであつて，律速素反應の前後を通じて水素が荷電を有し，從つて反應經路はII若しくはⅠの特別な場合でなければならない．Ⅰなりとすれば，第1段階の $\overset{\vee}{C}(=O) \longrightarrow \overset{\vee}{C}\cdot O$ は律速的となり得ないことはニツケル觸媒の場合と同樣である．

又第1段階の他の素反應 $H_2 \longrightarrow 〔H〕 + 〔H〕$ も律速的であり得ない．當實驗室の實驗結果によれば，本論文の實驗狀況とほぼ同狀況に於いて，アセトンを H_2 と D_2 との混合物を以つて水素添加すれば，氣體水素中に HD を生ずる[10]．

$H_2 \longrightarrow 〔H〕 + 〔H〕'$ が律速的ならば，この反應は起り得ないからである．しからば反應經路がⅠなる限り，律速段階は第2若しくは第3段階になければならない．然しながら，これ等の段階は何れも〔H〕若しくは〔H〕' が1粒づつ反應する素反應である．かかる素反應が律速段階なりとすれば，輕水素の方が重水素よりも遲く添加するといふ前節3の實驗事實を說明出來ない．從つて經路はⅠであり得ない．殘る唯一の反應經路 II に於いて，第1段階の素反應が律速的であり得ないことは，Ⅰに於けると同樣である．しからば律速段階は第2段階でなければならない．從つて次の機構に到達する．

$$\overset{\vee}{C}(=O) + H_2 \longrightarrow \overset{\vee}{C}\cdot O + H_2^+ \longrightarrow \overset{\vee}{C}(-H)-O-H$$

即ちカルボニル基が觸媒の影響下の狀態 $\overset{\vee}{C}\cdot O$ になると共に，これと無關係に H_2 が觸媒に電子1箇を與へて H_2^+ となり，次に H_2^+ が觸媒から1箇の電子を回復すると共に，$\overset{\vee}{C}\cdot O$ に結合してア

(9)　堀內;『日本學術十三小委．講演集』第1輯 15 頁

(10)　三谷;未發表

ルコールを完成するとする機構である．この機構は白金觸媒存在に於いては，カルボニル基の水素原子は，氣體水素と交換しないといふ前節2の實驗事實に適合する．律速段階の前まで反應經路を往復しても，かかる機會はあり得ないからである．

以上の如く，ニツケル觸媒若しくは白金觸媒存在に於ける，カルボニル基の水素添加反應の機構をそれぞれ決定した．これ等機構に到達する推論は，次の諸假定即ちケトン及びアルデヒドのカルボニル基は，同一機構によつて水素添加せらるること．カルボニル基及び H_2 が別々に觸媒面に來つて，その影響下の狀態を取つてから反應して，水素添加反應を完結すること，及び交換反應は水素添加反應の經路を，その途中まで往復することによつてのみ起ること，並びに水素電極反應機構よりの類推事實に依存する．

これ等の假定又は類推事實が，將來理論若しくは實驗によつて確かめられ，或ひは改訂されれば，ここに得られた2種の機構に就いても同樣であることは勿論である．

本研究を行ふに當り，終始御懇篤なる御指導を賜はつた堀內壽郎教授に謹みて謝意を表す．