

Title	STUDIES ON NOVEL TRANSITION METAL COMPLEXES WITH N-HETEROCYCLIC MULTIDENTATE LIGANDS FOR EFFICIENT REDOX SYSTEMS
Author(s)	森内, 敏之
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3106807
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	もり うち とし ゆき 森 内 敏 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 0 8 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 9 月 2 8 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科 応用化学専攻
学 位 論 文 名	STUDIES ON NOVEL TRANSITION METAL COMPLEXES WITH <i>N</i> -HETEROCYCLIC MULTIDENTATE LIGANDS FOR EFFICIENT REDOX SYSTEMS (効率的なレドックス系を指向した含窒素複素環系多座配位子から なる新規遷移金属錯体に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 池田 功 教 授 米山 宏 教 授 松林 玄悦 教 授 足立 吟也 教 授 野村 正勝 教 授 福住 俊一 教 授 大島 巧

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、効率的なレドックス系を指向した含窒素複素環系多座配位子からなる新規遷移金属錯体に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論3章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、特に分子状酸素を用いた酸素化反応や、レドックス部位を有する配位子のこれまでの報告例を紹介している。さらに、本研究の概略についても示している。

第一章では、イミダゾリル基を有する Podand型複素環系多座配位子と鉄(II)からなる遷移金属錯体触媒が、還元剤を用いない分子状酸素によるオレフィンの触媒的エポキシ化反応を誘起でき、ピリジル基を有する Podand型複素環系多座配位子とコバルト(II)からなる遷移金属錯体触媒は、置換フェノールのキノンへの選択的な酸素化反応において有効であることを見い出している。

遷移金属と複素環系多座配位子の組合せにより触媒活性が異なるということが判明し、高い自由度をもって多座配位できる複素環系多座配位子との錯形成が酸素化反応に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

第二章では、キノン部位を有する複素環系多座配位子と酢酸パラジウムおよび塩化パラジウムとの新規錯体を合成している。酢酸塩ではキノン酸素がパラジウムに配位し、塩化物塩ではキノン酸素がパラジウムに配位せずにピリジル基のみで配位しており、複素環配位サイトと遷移金属の対アニオンを変えることで配位様式が変わることを見い出している。

第三章では、フェロセン部位を有する複素環系配位子が、シクロペンタジエニル環の自由回転に基づき、ピリジル基で錯形成した特徴的な挙動を示すことを明らかにしている。特に、光励起によりキノンとの相互作用が可能であることを見い出している。イミド架橋 [3] フェロセノフェンの一段階合成法を見い出し、X線結晶構造解析から、シクロペンタジエニル環は従来の [3] フェロセノフェンと異なり、スタaggered型で、二面角に大きな歪みのあることを明らかにしている。

結論では、以上の研究成果をまとめて述べ、新規に設計合成した複素環系配位子からなる遷移金属錯体が、合成化学において効率的な酸素化の触媒システムとして有用であることを述べている。また、錯形成において、新しい知見を与

えると共に、その合成化学的有用性を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、従来にない配位子の機能を考慮した複合系遷移金属錯体および反応場設計に基づいた電子伝達系の構築を目的としたもので、主な成果を要約すると次のとおりである。

- 1) イミダゾリル基を有するPodand型複素環系多座配位子と鉄(II)からなる遷移金属錯体触媒が、還元剤を用いない分子状酸素によるオレフィンの触媒的エポキシ化反応を誘起できることを明らかにしている。
- 2) ピリジル基を有するPodand型複素環系多座配位子とコバルト(II)からなる遷移金属錯体触媒が、置換フェノールのキノンへの選択的な酸化反応において有効であることを見出ししている。
- 3) 遷移金属と複素環系多座配位子の組合せにより触媒活性が異なるということを見出し、高い自由度をもって多座配位できる複素環系配位子との錯形成が酸化反応に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。
- 4) キノン部位を有する複素環系配位子のパラジウム塩に対する錯形成挙動について明らかにし、複素環配位サイトと遷移金属の対アニオンを変えることで配位様式が変わることを見出ししている。
- 5) フェロセン部位を有する複素環系配位子が、シクロペンタジエニル環の自由回転に基づき、ピリジル基で錯形成した特徴的な挙動を示すことを明らかにしている。特に、光励起によりキノンとの相互作用が可能であることを見出ししている。
- 6) イミド架橋 [3] フェロセノファン的一段階合成法を見出し、X線結晶構造解析から、シクロペンタジエニル環は従来の [3] フェロセノファンと異なり、スタaggerド型で、二面角に大きな歪みのあることを明らかにしている。

以上のように、本論文はPodand型複素環系多座配位子の錯形成挙動を明らかにし、複合系遷移金属錯体の特性を利用した新規で効率的なシステムを構築するとともに、酸化反応における錯体触媒に関して有用な結果を与えたもので、遷移金属を用いた酸化反応に重要な知見を与えた意義は大きい。これらの成果は有機合成および工業化学分野に対して貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。