

Title	シッフ塩基およびアゾベンゼン誘導体と遷移金属錯体間の相互作用ならびに触媒反応に関する研究
Author(s)	城, 崇
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29904
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	じょう 城	たかし 崇
学位の種類	理	学 博 士
学位記番号	第	1 8 6 6 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 1 2 月 2 0 日	
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当	
学位論文題目	シッフ塩基およびアゾベンゼン誘導体と遷移金属錯体間の 相互作用ならびに触媒反応に関する研究	
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊介	(副査) 教授 金子 武夫 教授 萩原 信衛

論 文 内 容 の 要 旨

シッフ塩基あるいはアゾベンゼン誘導体の遷移金属錯体による触媒作用およびこれに関連してこれらの間の相互作用に関する知見を得る目的で行った本研究の内容を要約すると次のようになる。

シッフ塩基あるいはアゾベンゼン誘導体のコバルトカルボニルを触媒とするカルボニル化反応について、その触媒の作用機構を明らかにするため、コバルトあるいはロジウム錯体の生成反応を検討し、アゾベンゼンとロジウム化合物の反応からアゾベンゼンのフェニル基のオルト位置の炭素原子とロジウム金属の間に σ -結合を有する。カルボニル化反応の中間体の一つであると考えられる錯体を得た。

また、オキシ反応においてコバルト触媒と同様に活性を示すロジウム錯体を触媒とするシッフ塩基およびアゾベンゼンのカルボニル化反応を検討した。シッフ塩基のカルボニル化反応では、用いたロジウム触媒の中で容易に $[\text{Ro}(\text{CO})_3]_2$ を生成すると考えられる $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が最も活性な触媒で、フタルイミジン誘導体を生成した。アゾベンゼンのカルボニル化反応では、ロジウム触媒の種類によって生成物の比率が異なり $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いた場合には主として 6H, 12H-インダゾロ [1, 2- α]-6, 12-ジオキソインダゾールを与えたが、 $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ は N, N'-ジフェニル尿素を殆んど定量的に生成した。

次にシッフ塩基のコバルトカルボニル触媒によるカルボニル化反応の諸条件を詳細に調べ、カルボニル化速度が触媒濃度およびシッフ塩基濃度に比例し、一酸化炭素圧の二乗に逆比例することを認めた。これらの事から、コバルトカルボニルの触媒作用機構について考察した。

また、 π -シクロパタジエニルコバルトあるいはロジウム化合物とアゾベンゼンの反応においては、アゾベンゼンが金属への配位の場においてヒドラゾベンゼンの O-セミジン転移に相当す

る転移をおこし、O-フェニレンジアミン誘導体の金属アミドの形で金属に配位した構造の錯体を得た。アゾベンゼンについてこのような転移反応は知られておらず、金属に配位することによって起る新しい型の反応である。

さらに、遷移金属錯体を触媒に用いてシッフ塩基あるいはアゾベンゼン誘導体と一酸化炭素以外のものとの反応を検討しコバルトカルボニルあるいはニッケルカルボニルの存在下において、アルキルビニルエーテルがシッフ塩基と反応してキノリン誘導体を生成することを見出した。種々の置換基を有するシッフ塩基について検討し、また触媒の作用機構について考察した。

論文の審査結果の要旨

コバルトカルボニルを触媒とするシッフ塩基およびアゾベンゼンのカルボニル反応が従来から知られているが、城君の論文は、まず種々の遷移金属錯体とシッフ塩基あるいはアゾベンゼン誘導体との相互作用について研究し、それらの間に生成する金属錯体の構造を明らかにし、これらの知見をもとにして上記カルボニル反応の機構を考察し、更に新しい触媒反応を見出した一連の研究について記されている。

まず、いろいろの金属錯体とアゾベンゼンなどの反応で生成する錯体について研究し、ロジウム錯体からは、アゾベンゼンのフェニル基のオルト位の炭素原子とロジウム原子との間に σ 結合を有する錯体を得た。この構造からの錯体はカルボニル化反応の中間体となると考えられ、ロジウム錯体触媒を用いてシッフ塩基およびアゾベンゼンのカルボニル化を行なった。その結果、シッフ塩基からはコバルト触媒の時と同様にフタルイミジン誘導体を生成するが、アゾベンゼンからはインダゾロジオキソインダゾール誘導体を生成することを明らかにした。

また π -シクロペタンタジエニルコバルトあるいはロジウム錯体とアゾベンゼンの反応で、アゾベンゼンが転位してO-フェニレンジアミン金属アミド型錯体を生成することが見出された。

これらの知見をもとにして、コバルト触媒によるシッフ塩基のカルボニル化の反応機作についての一提案がなされた。更に、コバルトカルボニルあるいはニッケルカルボニルの存在下において、アルキルビニルエーテルがシッフ塩基と反応してキノリン誘導体を生成することを見出し、この反応の置換基効果などをもとに、触媒機作について考察を行なっている。

以上、城君の研究はシッフ塩基あるいはアゾベンゼン誘導体と種々の遷移金属体との相互作用について研究し、多くの錯体の構造を明らかにすると共に、キノリン誘導体合成の新しい触媒反応を見出したので、有機金属錯体化学及び触媒化学に寄与するところが大きい。よって本研究は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。