The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	遷移金属化合物を触媒とする有機合成反応に関する研究
Author(s)	梶本, 庸右
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33712
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【19】

氏名・（本籍）	梶本庸右（かじもと つねすけ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 6132 号
学位授与の日付	昭和58年6月27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	**遷移金属化合物を触媒とする有機合成反応に関する研究**
論文審査委員	（主査）教授 大平 愛信 教授 阿河 利男　教授 松田 治和　教授 竹本 喜一 教授 園田 昇　教授 笠井 暢民

論文内容の要旨

本論文は，遷移金属化合物を触媒とする有機合成反応に関する研究のまとめであり，序論，本論3章，結論からなっている。

序論では，本研究の目的，その内容の概略について述べている。

本論第1章では，鉄，コバルト，ニッケル等の各金属カルボニルを触媒とするカルボニル化反応について検討し，酢酸溶媒中金属カルボニルを触媒としてニトロベンゼンに一酸化炭素を高温高圧下に反応させるとアセトアニリドを与えることを明らかにしている。また芳香族ジホルミル化合物のシッフ塩基に，オクタカルボニルジコバルトを触媒として，ベンゼン溶媒中一酸化炭素を高温高圧下に反応させると，一酸化炭素が二分子導入されたフタルイミジン誘導体が生成し，このフタルイミジン誘導体を硝酸酸化すると芳香族テトラカルボン酸へ高収率で誘導できることを明らかにしている。

本論第2章では，パラジウム化合物を触媒とする合成反応について検討し，パラジウム黒を触媒とするアルデヒド類の脱カルボニル反応に関して詳細に検討を加え，たとえばテレフタル酸ジメチル製造工程の副生成物であるp－ホルミル安息香酸メチルは，常圧下の加熱によって容易に脱カルボニル化し，高収率で安息香酸メチルに誘導できることなどを明らかにしている。また反応中間体を検討するために，π－アリル塩化パラジウム類についてシクロヘキサノンオキシム等の配位による新規な塩化パラジウム錯体の合成もおこなっている。

本論3章では，塩化銅(I)を触媒とする酸化反応を検討し，o－フェニレンジアミンをピリジン溶媒中分子状酸素で常圧下で酸化し，cis，cis－ムコノニトリルを高収率で合成する方法を明らかにしている。また同様の酸化反応系は，第二級アミンから四置換ヒドラジンの合成や，α－ジケトンのジヒドラゾン

からアセチレン誘導体の合成などアミノ化合物の選択的酸化反応に利用できることを明らかにしている。

結論では，本論文の成果を要約して全体を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は，第ＩＢ族および第Ⅶ族の遷移金属化合物を触媒とする新しい合成反応の開発を目的としたもので，そのおもな成果はつぎのとおりである。

(1) 一酸化炭素を利用する新しい合成反応として，鉄，コバルト，ニッケル等の金属カルボニルを触媒とするニトロベンゼンからアニリドの一段合成法を確立するとともに，二官能性芳香族シッフ塩基のオクタカルボニルジコバルトを触媒とするカルボニル化によりベンゾジピロールジオン誘導体の高選択合成法をみいだすとともに，それらの硝酸酸化を経る芳香族テトラカルボン酸の簡便合成ルートを開発している。

(2) アルデヒド類の金属パラジウムによる脱カルボニル化反応を開発するとともに，本法をポリエステル繊維原料のテレフタル酸ジメチル製造時の有害副生物であるｐ－ホルミル安息香酸の除去に応用している。

(3) 各種アミン類の液相酸素酸化反応がハロゲン化第一銅を用いることにより温和な条件下（常温・常圧）で高選択的に進むことをみいだすとともに，ｏ－フェニレンジアミンからcis, cis－ムコノニトリルの新規な合成法を開発し，本反応が酵素酸化類似の反応であることを明らかにしている。

以上のように，本論文でえられた遷移金属化合物を触媒とする新しい有機合成に関する重要な知見は，学術および応用の両面において，有機合成化学の分野に貢献することが大きい。

よって，本論文は，博士論文として価値のあるものと認める。