



Title	Studies on Transition Metal Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds under CO/H2O Conditions
Author(s)	野村, 琴広
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3091401
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	の 野	むら 村	琴 広
博士の専攻分野の名称	博 士	(工 学)	
学 位 記 番 号	第	1 0 5 4 4	号
学 位 授 与 年 月 日	平 成	5 年 3 月 2 日	
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当		
学 位 論 文 名	Studies on Transition Metal Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds under CO/H ₂ O Conditions (遷移金属錯体触媒を用いる芳香族ニトロ化合物の一酸化炭素／水系還元反応に関する研究)		
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 園田 昇		
	教 授 松田 治和	教 授 黒沢 英夫	教 授 村井 真二
	教 授 大城 芳樹	教 授 竹本 喜一	教 授 坂田 祥光

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、還元系として一酸化炭素／水系を利用する芳香族ニトロ化合物の還元反応に適用し得る、高活性かつ高選択性を有する触媒の開発を目的として実施した研究の成果をまとめたものであり、緒論、本論2章および結論から構成されている。

緒論では本研究の背景、目的とその意義について述べている。

第1章では、一酸化炭素／水系における常温、常圧下での芳香族ニトロ化合物の還元についての各種遷移金属錯体触媒の検討結果を示し、ロジウムカルボニル錯体またはルテニウムカルボニル錯体がアルカリ性条件下において高い触媒活性を有することを見出している。またこの反応系に特定のアミンあるいはホスフィンを少量添加することにより、一層顕著な触媒活性の向上が認められることを明らかにしている。さらに、これらの新しい触媒反応系における芳香族ニトロ化合物の還元により、対応するアミノ化合物が99%以上の収率で得られ、従来のいずれの方法よりも優れた結果を与えることを示し、その触媒反応の機構についても検討し、多くの知見を得ている。

第2章では、アルカリを使用しない中性条件下での一酸化炭素／水系での芳香族ニトロ化合物の還元反応を検討し、ルテニウムカルボニルアミン触媒を用いることにより、常温、常圧で高選択還元が実現できることを見出している。またこの触媒系で反応温度、圧力を高めることにより触媒活性が顕著に増大し、一酸化炭素圧60気圧、180°Cの条件では触媒のターンオーバー数は10⁴以上に達することを認めている。さらに、この反応系では水性ガスシフト反応による水素の発生が全く生起しないという特徴を有すること、II価銅イオンが助触媒効果を示すこと、カルボニル基などの不飽和基は還元されず、ニトロ基のみの官能基選択性還元が可能であること等を明らかにしている。

結論では、本研究で得られた結果をまとめると共に、これらの成果が合成化学のみならず、工業的観点からも重要な意義をもつものであることを述べている。

論文審査の結果の要旨

芳香族ニトロ化合物の還元は合成化学における基本的反応の一つであるが、反応条件の緩和、還元剤の選択、副生成物の抑制など、未だ解決すべき多くの問題を残している。本論文は一酸化炭素と水を還元剤とする芳香族ニトロ化合物の還元反応に関し、金属錯体化学の立場から、ニトロ基に対する高い官能基選択性を有する新規高活性触媒の開発を目的として行なわれた研究の結果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 一酸化炭素と水を還元剤とする芳香族ニトロ化合物の還元反応において、アルカリ共存下でロジウムカルボニル錯体およびルテニウムカルボニル錯体が高い触媒活性を有することを見出し、常温、常圧下で効率よく芳香族アミン類が合成できることを見出している。
- (2) 上記のロジウムおよびルテニウム錯体触媒還元反応系に、アミンまたはホスフィン類を添加することにより顕著な触媒活性の向上が認められ、芳香族アミンへの還元が収率99%以上の高効率をもって達成できることを明らかにしている。
- (3) 中性条件下での一酸化炭素／水系における芳香族ニトロ化合物の還元反応においては、ルテニウムカルボニルアミン触媒が高い活性をもつことを見出し、常温、常圧の温和な条件下で対応する芳香族アミノ化合物を合成する方法を確立している。
- (4) 上記中性条件下での反応において、II価の銅イオンが助触媒効果を示すこと、また本反応系ではカルボニル基等の不飽和基は還元されず、ニトロ基のみの高い官能基選択性還元が実現できることを明らかにしている。
- (5) 見出した新規錯体触媒反応について、その触媒作用機構を明らかにしている。

以上のように、本論文は化学工業における基幹原料である芳香族ニトロ化合物の、対応するアミノ化合物への効率的還元法の開発を目的とし、遷移金属錯体化学の立場から高活性かつ高選択性の優れた触媒反応系を創出したもので、有機合成化学および触媒化学の発展に寄与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。