

氏 名 富 田 春 生
 とみ た はる お
 学位の種類 工 学 博 士
 学位記番号 工 博 第 711 号
 学位授与の日付 昭 和 56 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
 研究科・専攻 工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
 Studies on Chemical Reactivities of Superoxo Cobalt
 Complex
 (スーパーオキシコバルト錯体の反応性に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 松 浦 輝 男 教 授 吉 田 善 一 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、スーパーオキシコバルト錯体の化学反応性について研究した結果をまとめたもので、序章および本論10章からなる。

序章では、本研究の背景として遷移金属-酸素錯体の生成、物理化学的特性および有機化合物に対する酸化反応性を概観し、遷移金属-酸素錯体の生体内酸素酸化における重要性を述べ、本研究の目的と結果を総括している。

第1章では、酸素分子と可逆的に結合してスーパーオキシ錯体を生成することのできる数種の5配位型コバルト(Ⅱ)-シッフ塩基錯体を合成し、これらの錯体を用いて4-アルキル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類を非プロトン性溶媒中で酸素酸化した結果、酸素がフェノール基質の*p*-位に選択的に導入されたペルオキシ-*p*-キノラート Co(Ⅲ) 錯体が好収率で得られることを見出し、X線結晶解析によりその構造を決定している。

第2章では、上記のコバルト(Ⅱ)-シッフ塩基錯体を用いて4-アリール-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類を塩化メチレン中で酸素酸化した結果、酸素がフェノール基質の*o*-位に選択的に導入されたペルオキシ-*o*-キノラート Co(Ⅲ) 錯体が好収率で得られること、および得られたペルオキシ錯体を酸処理して、*o*-キノン誘導体が好収率で得られることを見出している。

第3章では、前章までに見出されたフェノール基質の4-位の置換基の種類に依存した位置選択的ペルオキシキノラート Co(Ⅲ) 錯体の生成反応を主として動力学的に研究し、その反応機構を考察している。即ちこの反応が、可逆的に少量生成するスーパーオキシ Co(Ⅲ) 錯体によるフェノール基質からの律速的水素ひき抜きで開始され、生じたフェノキシラジカルが過剰に存在する Co(Ⅱ) 種によって速い反応で還元されてフェノラート Co(Ⅲ) 錯体中間体を生成し、この中間体に酸素が位置選択的に導入される機構で進行することを述べている。

第4章では、数種のペルオキシキノラート Co(Ⅲ) 錯体の各種溶媒中における化学的挙動について研究

し、特にメタノール中でペルオキシ-p-キノラート錯体が容易に還元されてp-キノール類が好収率で得られることを見出している。

第5章では、4-アルキル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類のメタノール中 Co(II)- Schiff 塩基錯体触媒酸素酸化で選択的に p-キノール類の得られる反応を速度論的に研究し、この反応が速い反応で生成するペルオキシ-p-キノラート Co(III) 錯体のメタノールによる律速的還元を含む機構で進行し、触媒サイクル活性種が Co(III) (OH) 錯体であることを明らかにしている。またメタノールによるペルオキシ結合還元反応に対し、各種アルコール類との反応を研究した結果に基づいて、イオン機構を提案している。

第6章では、自動酸化を受けにくいp-ニトロフェニルヒドラゾン類を Co(II) Schiff 塩基錯体を用いて酸素酸化した結果、新規の1-(p-ニトロフェニルアゾ)-1-ペルオキシド Co(III) 錯体が好収率で得られることを見出し、この反応に合理的な解釈を与えている。

第7章では、不可逆的に生成する比較的安定なスーパーオキシペンタシアノ Co(III) 錯体を用いる2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類の酸素酸化反応を研究し、この錯体が2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類に対して酸化剤としてではなく塩基として作用することを明らかにしている。

第8章では、スーパーオキシペンタシアノ Co(III) 錯体と数種の安定なフェノキシラジカルとの反応を研究した結果、ラジカル結合によりペルオキシキノラート Co(III) 錯体が好収率で得られるが、ペルオキシ結合生成位置の選択性が第1章および第2章で述べた場合と異なることを見出している。その結果は第3章で述べている2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール類よりの位置選択的ペルオキシキノラート Co(III) 錯体生成反応機構の議論に傍証を与えている。

第9章では、可逆的および不可逆的に生成するスーパーオキシ Co(III) 錯体とp-キノンメチド類との反応を研究し、いずれの場合にも主としてp-ベンゾキノン類および2,5-シクロヘキサジエノンスピロオキシラン類が生成することを見出している。その結果はスーパーオキシ種の求核反応性を実証したものである。また、各種中間体を単離することにより合理的な反応機構を考察している。

第10章では、スーパーオキシ Co(III) 錯体とキノン類との反応を主として電子スピン共鳴法を用いて研究した結果、スーパーオキシ種よりキノン類に電子移動の起こることを見出している。特に、o-キノン類に対しては一電子移動のみ起こり、溶媒の極性およびキノン類の構造に依存するセミキノン Co(III) 錯体の解離平衡の存在することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

遷移金属-酸素錯体の化学は生体内の酸素の輸送、生体内酸素酸化、接触自動酸化などの基礎として注目されている分野の一つである。本論文の著者は遷移金属-酸素錯体の中でもかなり安定で構造的知見の多いスーパーオキシコバルト錯体を取りあげ、生体内酸素酸化のモデルとしてフェノール類を中心とする有機化合物との反応を反応機構論の立場から研究し、この目標に沿いしかも合成化学的に有用ないくつかの新しい知見を得た。その主なる成果はつぎのようにまとめられる。

1. 可逆的に酸素を脱着する5配位型コバルト(II) Schiff 塩基錯体を用いて、4-アルキル-および4-

アリール-*o*-*p*-チルフェノール類を非プロトン性溶媒中で酸素酸化すると、それぞれ選択的にペルオキシ-*p*-およびペルオキシ-*o*-キノラート Co(III) 錯体が高収率で得られることを見出した。

2. これらのペルオキシキノラート Co(III) 錯体の生成反応を動力学的に追求し、この反応がスーパーオキシ Co(III) 錯体によるフェノール類からの水素引き抜きで開始され、生じたフェノキシラジカルが Co(II) で還元されてフェノラート Co(III) 錯体中間体となり、これが酸素化されて最終生成物に到るという機構を提出した。

3. 上記のペルオキシキノラート Co(III) 錯体から対応するペルオキシ-*p*-キノール、*p*-キノール、*o*-キノールなどに選択的に誘導することに成功した。さらに *p*-キノールが、フェノール類を触媒量の Co(II) シッフ塩基錯体の存在下メタノール中で酸素酸化するという接触プロセスでも生成することを見出し、この反応に対し合理的な機構を与えた。

4. 不可逆的に生成するスーパーオキシペンタシアノ Co(III) 錯体を用いた 2,6-*o*-*p*-チルフェノール類の酸素酸化反応では、これらの塩基触媒酸素酸化生成物が得られることを見出し、この場合にはスーパーオキシ Co(III) 錯体が酸化剤としてではなく、塩基として作用することを明らかにした。

5. 以上の反応に加えて、スーパーオキシ Co(III) 錯体と安定フェノキシラジカル、キノンメチドあるいはキノン類との反応を追求した結果、スーパーオキシ Co(III) 錯体の反応性として、先に述べたラジカルの水素引き抜きや塩基としての働き以外に、求核反応性や電子供与性などスーパーオキシドイオンとしての化学的特性を示すことを明らかにした。

以上を要するに、本論文はスーパーオキシコバルト錯体と有機化合物との反応を系統的に研究し、この種の錯体の化学反応性を明らかにするとともに、合成化学的に重要ないくつかの選択的反応を見出したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。