

Title	パラジウム錯体を用いるカルボニル化反応の研究
Author(s)	木地, 実夫
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29987
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)	木 地 実 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 8 6 4 号
学位授与の日付	昭和44年 12 月 20 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	パラジウム錯体を用いるカルボニル化反応の研究
論文審査委員	(主査) 教授 萩原 信衛 (副査) 教授 広田 鋼蔵 教授 中川 正澄

論 文 内 容 の 要 旨

1660年頃からパラジウムを触媒に用いる合成反応は学問的にも工業的にも興味ある反応として注目されてきた。その端緒となったのはワッカー法の出現であった。この反応はパラジウム塩の存在下にエチレンからアセトアルデヒドをうる反応である。その機構として、パラジウムにエチレンが配位して錯体ができ、これに $\ominus\text{OH}$ が求核的に反応し、続いてヒドリド転位がおこってアセトアルデヒドが生成すると考えられている。その後、 $\ominus\text{OAc}$, $\ominus\text{OR}$ も反応してビニル化合物が得られることが明らかにされた。

われわれがパラジウム錯体の研究を始めた1961年頃の考えでは、形式的にはオレフィン炭素における置換反応によるビニル化がおこっているものと考えられた。これはまったく新しいタイプの反応である。このように考えると塩化パラジウムを用いるオレフィン類の反応は新しい研究分野であるのでさらに深く検討するためこの研究を行なった。ここでは「求核試薬」として一酸化炭素をとりあげた。その結果、塩化パラジウムによるオレフィンおよびアリル化合物の新しいカルボニル化反応を見いだした。

1) オレフィン—塩化パラジウム錯体と一酸化炭素の反応

オレフィン—塩化パラジウム錯体、または塩化パラジウムの存在下にオレフィンと加圧の一酸化炭素を反応させると β -クロルカルボン酸塩化物が得られることを明らかにした。 C_6 以下の α -オレフィンでは一酸化炭素が末端に導入され、直鎖のカルボン酸誘導体を得られた。1-ヘプテン以上的高级オレフィンではカルボニル化に先立って、二重結合の移動がおこるため β -クロルカルボン酸の混合物が得られた。内部オレフィンでも同様にカルボニル化がおこった。シクロヘキセンからシスおよびトランスの β -クロルカルボン酸の混合物が得られた。これら一連の反応機構として次のものを提出した。すなわち Pd-Cl 間にオレフィンが挿入され

て σ -錯体ができるとき立体障害の少ない側で反応がおこるため、 α -オレフィンから直鎖のカルボン酸が得られるとして説明した。

2) 塩化パラジウムを用いるシクロプロパンのカルボニル化

オレフィンと化学的性質の似たシクロプロパンのカルボニル化を行なった。生成物として α -, β -, および γ - 位に塩素の入った3種の酪酸塩化物が得られた。ベンゼン中で反応を行なうと副生成物として *n*-プロピルベンゼンが得られた。塩化パラジウムが Friedel-Crafts 反応の触媒になる初めての例である。ただし、一酸化炭素が共存しないと、この Friedel-Crafts 反応はおこらなかった。

3) π -アリルパラジウム錯体と一酸化炭素の反応

ベンゼン中でアリルパラジウムクロリドと一酸化炭素を反応させるとビニル酢酸塩化物が得られた。エタノール中で反応を行なうとビニル酢酸が得られた。

4) 塩化パラジウム触媒によるアリル型化合物のカルボニル化

アリル型化合物と一酸化炭素を触媒量の塩化パラジウムの存在のもとに反応させるだけでビニル酢酸誘導体 (β , γ -不飽和カルボン酸) が得られることを明らかにした。アルコール中で反応を行なうと副生する塩化水素のために異性化がおこり α , β -不飽和カルボン酸や飽和のカルボン酸エステルが得られた。THF を溶媒に用いると塩化水素の発生がおさえられ、選択的にビニル酢酸エステルが高収率で得られた。

一般にここで見いだした反応はアリル位についた $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{R}}$ などの置換基とアリル炭素の間に一酸化炭素が挿入され、 β , γ -不飽和カルボン酸誘導体を得られる反応である。すなわち、アリルアルコール、酢酸アリル、ジアリルエーテルなども同様にカルボニル化される。酢酸アリルからは mixed anhydride が得られ、ジアリルエーテルに一酸化炭素が段階的に挿入され最終的に酸無水物が得られた。

以上要約したように、本研究によってパラジウム錯体を用いる新しいタイプのカルボニル化反応が見いだされ、ワッカー法、酢酸ビニル合成反応と関連して、パラジウム錯体の触媒作用の重要性が示唆された。

論文の審査結果の要旨

種々の不飽和化合物のカルボニル化触媒としては従来金属カルボニル類が多く用いられてきたが、最近になって塩化パラジウム系の化合物もカルボニル化の良好な触媒になることが見出されている。木地君の論文は、このパラジウム系触媒によるカルボニル化の基礎となる反応の機構を明らかにすると共に、この種の新しい合成反応を見出すべく行なわれたものであって、主要部分は四章から成っている。

まず、オレフィン-塩化パラジウム錯体は一酸化炭素と反応すると β -クロロアシルクロリドを生成することを見出し、この反応は β -クロロアシル・パラジウム・ジカルボニルクロリドを

経ることを明らかにした。この知見に基づき、オレフィン類似の性質を有するシクロプロパンのカルボニル化反応を塩化パラジウム触媒の存在下に行って、クロロ酪酸クロリドの混合物を生成することを見出した。

また π -アリル-塩化パラジウム錯体と一酸化炭素の反応では、ベンゼン溶媒の時には 3-ブテン酸クロリドを、エタノール溶媒中では 3-ブテン酸エステルを生成することを明らかにした。この知見を基礎にして、アリルクロリドまたはアリルアルコールと一酸化炭素との反応を塩化パラジウム触媒の存在下に行ない、3-ブテン酸エステルの合成法を確立した。同様に酢酸アリルやアリルエーテルからのカルボニル化反応についても明らかにされている。

またこれらのカルボニル化反応を通じて、パラジウム系触媒の価値、他の金属カルボニル触媒との差異などについて考察される。

以上、木地君の研究は、オレフィン-塩化パラジウム錯体あるいは π -アリル-塩化パラジウム錯体と一酸化炭素との反応について多くの知見を得、それを基にして、シクロプロパン、アリルクロリド、アリルアルコールなどの塩化パラジウム触媒による新しいカルボニル化反応を見出したので触媒化学や有機合成化学に寄与するところ大きい。よって本論文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。