



Title	含窒素化合物とパラジウム錯体の反応に関する研究
Author(s)	前田, 一行
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31097
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

氏名・(本籍)	まえ 前	だ 田	かず 一	ゆき 行
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	3	1	12号
学位授与の日付	昭和49年3月25日			
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	含窒素化合物とパラジウム錯体の反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 守谷 一郎			
	(副査) 教授 大塚齊之助 教授 中崎 昌雄 教授 戸倉仁一郎			
	教授 中川 正澄 助教授 村橋 俊一			

論文内容の要旨

従来、オキシムは、生物化学反応における種々の重要な基質とも密接な関係を有し、さらに、有機合成反応においても、アミド、ニトリル、複素環化合物等の重要な前駆体でもある。本論文は、含窒素化合物の内、主として、オキシムと、パラジウム錯体との反応を有機合成化学的立脚点に立って検討した結果新しい合成反応を見出し、その結果を、述べたものである。

まず第Ⅰ編では、 α, β -、 β, γ -、 γ, δ -不飽和ケトオキシムと、2価のパラジウム錯体との反応を検討した結果、新しい分子内酸化環化反応を見出す事により、一段階で容易に、イソオキサゾールやピリジン類が得られる事を記した。さらに、この反応形式を応用すると、アリルフェノールから、ベンゾフランが、一段階で合成できる。この新しい環化反応は、一般性に富み、今後、有機合成反応において、幅広い応用性が期待できる。

次に、第Ⅱ編では、ケトオキシムと、0価のパラジウム錯体との反応を、酸素ガスで活性化する事により、ベックマン開裂反応が、容易に進行する事を、新しく見出した事を示した。従来、強酸等のかなり強い条件を必要とした反応が、この反応を利用すると、中性かつ温和な条件下でも、容易に進行するので、合成化学上有効であるが、これは0価のパラジウム錯体の酸化的付加の特性を、巧みに応用したものである。

第Ⅲ編では、酸素錯体の反応性を検討した結果、高収率で、オキシムをケトンに変換する方法を見出した事を示した。この新しい脱オキシム化反応は、中性条件下、室温で、極めて短時間で完了するので、不安定なケトン体の合成には、有効な方法を開発したことになる。

論文の審査結果の要旨

本論文は、含窒素化合物主としてオキシムと、種々のパラジウム錯体との反応により、新しい有機合成反応を開発し、その機作を解明したものである。まず、不飽和ケトオキシムと2価のパラジウム化合物の分子内酸化環化反応により、イソオキサゾールやピリジンなどの複素環化合物を、さらにアシルフェノールからベンゾフラン体を、一段階で容易に合成することに成功している。この環化反応は、一般性に富み、有機合成上広い応用が期待できる。一方、パラジウムの0価錯体へのオキシムの酸化的付加を酸素存在下に行なわせて、温和な中性条件下で、炭素-炭素結合開裂反応に成功している。さらに、この研究より、パラジウム酸素錯体が、中性かつ室温で短時間に高収率で脱オキシム化反応を行なうことを発見している。これら一連のパラジウム錯体を利用した反応は全く新しい反応であり、合成反応としていずれも極めて応用性も高く、極めて有意義であり、博士論文に充分値するものであると認める。