



Title	遷移金属触媒によるオレフィン類の選択的酸化反応
Author(s)	伊藤, 賢
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31664
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

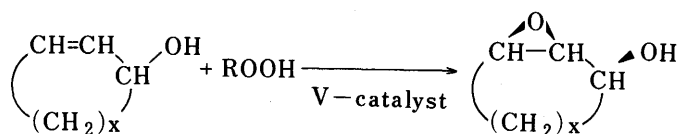
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	伊藤賢
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 3950 号
学位授与の日付	昭和 52 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	遷移金属触媒によるオレフィン類の選択的酸化反応
論文審査委員	(主査) 教授 寺西士一郎 (副査) 教授 中崎 昌雄 教授 笛野 高之 教授 大竹 伝雄 助教授 今中 利信

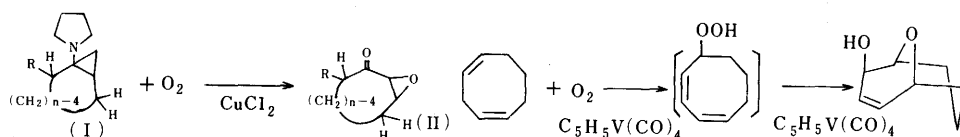
論文内容の要旨

遷移金属触媒による高選択性酸化反応の開発は触媒化学の重要な課題である。それには次の二通りのアプローチが考えられる。(a)中心金属の原子価，配位子等触媒の工夫。(b)基質に適当な官能基を導入するか，あるいは高活性誘導体に導びき反応方向を潜在的に限定した上で触媒的に高選択性を発現させる方法，このうち後者の方法論に立脚し次の二つの型の選択性発現様式を調べた。すなわち(i)炭素炭素二重結合の酸化開裂への作用選択性に関連してエナミンの銅触媒酸素酸化の機構を検討し，基質エナミンと分子状酸素の銅への配位活性化から配位圏内での一電子移動を経て環状酸化物中間体1，2-ジオキセタンの生成を含む機構を推定した。また(ii)炭素・炭素二重結合のエポキシ化における立体選択性の問題と関連して，環状アリルアルコールのバナジウム触媒によるエポキシ化の立体化学を検討し有機過酸の場合とは対照的に一貫して高いcis-配向性を示すことを初めて明らかにした。これ



らの知見をさらにそれぞれ次の様な選択的な触媒的酸素酸化反応の開発に応用した。すなわち(iii)シクロプロピルアミンの銅触媒酸素酸化による新規な環拡大エポキシケトン生成反応を見出した。

また (iv) 環状オレフィン，環状ジエンの低原子価バナジウム触媒酸素酸化による立体選択的 cis-エポキシアルコール生成反応を開発した。



論文の審査結果の要旨

本論文はエナミンの選択的酸化反応，および環状アリルアルコールのエポキシ化の立体選択性について研究したものである。炭素・炭素二重結合の酸化開裂への選択性に関して銅ハロゲン化物によるエナミンの酸素酸化を生成物分布，速度論の観点から，その反応機構を検討した。また環状アリルアルコールのヒドロ過酸化物—バナシウム触媒系によるエポキシ化の立体化学を検討し，有機過酸の場合とは対照的に一貫して高い cis-配向性を示すことを明らかにした。更にシクロプロピルアミンの銅触媒酸素酸化による新規な環拡大エポキシケトンの生成反応，また環状オレフィン，環状ジエンの低原子価バナジウム触媒による立体選択的 cis-エポキシアルコールの生成反応を開発した。よって本論文は学位論文として価値あるものと認められる。