

Title	貴金属錯体を用いる有機合成に関する研究
Author(s)	楠, 泰夫
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33055
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)	(姓) 楠 泰 夫
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 3 5 8 号
学位授与の日付	昭和 56 年 6 月 1 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	貴金属錯体を用いる有機合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大平 愛信 教授 笠井 暢民 教授 園田 昇 教授 松田 治和 教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一 教授 林 晃一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はニコチン酸やビニルピリジンの原料として注目されている5-エチル-2-メチルピリジンおよび2-メチルピリジン（以下EMPおよび2-MPと略す）を塩化パラジウムを触媒とすることによりエチレンとアンモニアから直接合成する全く新しい方法に関するもので基礎から応用にわたる総合的な研究をまとめたものであり、4編9章から構成されている。

第1編第1章ではパラジウムの各種アンモニア錯体とエチレンとの反応を行ない、パラジウムテトラアンミン錯体によりアセトアルデヒドを経由してピリジン類が生成することを明らかにしている。

第2章では、レドックス試剤として塩化銅(Ⅱ)の添加効果を明らかにし、さらにこの系での最適反応条件を決定している。

第2編では、反応後の触媒の酸化再生について記述している。すなわち、第1章では、還元状態にある個々の触媒成分の酸化反応を速度論的に考察し、酸化再生が比較的容易に進行することを明らかにしている。

第2章では合成反応と触媒の再生反応をくり返し、再生触媒による反応成績の再現性を確認している。

第3編では工業化を目的とした連続化について記述している。すなわち、第1章では反応と同時に空気による再生を行なう一段連続法により、エチレン転化率、アルキルピリジン選択率が向上し、同時に酸素濃度により2-MPとEMPの生成比が制御されることを明らかにしている。

第2章では触媒溶液を連続的に供給する二段連続法で前章と同様の結果を得、また触媒溶液の平均滞留時間により2-MPとEMPの生成比を制御し得ることを明らかにしている。反応後の触媒成分の

分析結果から、このような現象は触媒の酸化還元の状態により支配されることを明らかにしている。

第4編第1章では本法のプロピレンへの応用により2,4,6-コリジン等の高級アルキルピリジンが生成することを明らかにしている。

第2章では、ホルムアルデヒドの前駆物質を添加することによりピリジンおよび3-メチルピリジンを得ることを明らかにしている。

第3章では、アンモニアの代わりにアルキルアミンも同じように反応するが、エチレンジアミンはキレートを形成するため全く反応しないことを明らかにしている。

結語では、以上の研究結果をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、貴金属錯体を用いる新しい有機合成として、塩化パラジウム触媒によるオレフィンからのアルキルピリジン類の直接合成法を開発するとともに、プロセスの連続化による工業化の可能性を明らかにしたもので、その主な成果は次の通りである。

- (1) 塩化パラジウムアンミン錯体とエチレンとの反応による2-メチルピリジンおよび5-エチル-2-メチルピリジンの新しい合成法を確立するとともに、アセトアルデヒドを反応中間体とする反応過程を解明している。
- (2) 本反応系にレドックス試剤である塩化銅(Ⅱ)の添加により原料の転化率および生成物の選択率を著しく向上させるとともに、塩化銅(Ⅱ)と空気とを併用する酸化系での簡便な触媒再生法を確立している。さらにこれらの組み合わせによるプロセスの連続化をはかり、工業化への明るい見通しを示している。
- (3) 本法の応用として、プロピレンやC₁化合物を用いる新しいアルキルピリジン類の合成法を提示している。

以上のように、本論文で得られた貴金属錯体を用いる新しい有機合成に関する重要な知見は、学術および応用の両面において、有機合成化学の分野に貢献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。