The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	遷移金属一過酸化物系を用いるオレフィン類の選択的酸化
Author(s)	實川, 浩一郎
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33397
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

【44】

氏名・(本籍)	實川浩一郎（じつかわ こういちろう）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 6069 号
学位授与の日付	昭和58年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**遷移金属—過酸化物系を用いるオレフィン類の選択的酸化**
論文審査委員	(主査) 教授 寺西士一郎 (副査) 教授 村橋 俊一 教授 今中 利信

論文内容の要旨

高選択的な酸化反応のための試剤の開発，特に有機化合物に位置及び立体選択的に酸素を導入する反応試剤は，他の還元反応等に比べてその開発が遅れており，有機合成上の重要な課題となっている。本研究はオレフィン類の選択的酸化における遷移金属—ヒドロ過酸化物系に関して，その触媒作用を明らかにしたものである。

第1章ではモリブデン（Mo）触媒とtert-ブチルハイドロパーオキサイド（^{t}BuOOH）系試剤を用いてオレフィン類の酸化反応を行ない，従来エポキシ化試剤として知られていたこのMo系に過剰量の^{t}BuOOHを用いると，オレフィンの二重結合に開裂が起こり，カルボニル化合物が生成することを見い出した。この反応はエポキサイドを中間に経ており，Mo=0種のオキシラン環への攻撃による5員環遷移状態を経て開裂化合物が得られるものと考えられる。またこの試剤はアリリックアルコールの酸化開裂にも有効であり，この場合開裂は二重結合とその隣接した単結合で起こり，選択的にカルボン酸が生成することも明らかにした。

第Ⅱ章では電子豊富オレフィンであるシリルエノールエーテルが，Mo-^{t}BuOOH系試剤による酸化をうけてカルボニル化合物となること，さらにこの反応がケトンのα位の位置選択的な酸化開裂のための有効な手段となることを示した。

第Ⅲ章ではバナジウム触媒の存在下，分子状酸素を酸化剤に用いてオレフィンを反応させると，エポキシアルコールが得られることを示した。この反応は自動酸化によって一旦生成したアリリックハイドロパーオキサイドからアリリックアルコールへの分子間酸素移行反応がバナジウム触媒によって促進されるものであり，オレフィンから直接に好収率でエポキシアルコールの合成が可能である。

第Ⅳ章ではオレフィンをその一種の活性化形態であるπ-アリルパラジウム錯体に誘導し，それをMo-^{t}BuOOH試剤で酸化することによって，活性化されていない場合とは異なった生成物が得られることを明らかにした。すなわちオレフィンの場合はエポキシ化が起こるのに対して，このパラジウム錯体をいわゆる「鋳型反応」として用いた場合には，オレフィンのα位が位置及び立体選択的に水酸化されてアリリックアルコールとなる。

以上のようにパーオキサイドをヘテロリティックに分解するモリブデン，バナジウム等の遷移金属とヒドロ過酸化物を用いる試剤は，各種オレフィン類の選択的酸化に有効な手段となることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本論文は遷移金属—アルキルヒドロ過酸化物系に関して，これより生ずるメタル—アルキルパーオキソ種がオレフィン類の選択的酸化に有効な試剤となり得ることを示し，又その触媒作用について調べたものである。著者は液相均一系でオレフィン類の二重結合を酸化開裂して対応するカルボニル化合物を生成する試剤としてMo-^{t}BuOOH系を見出し，その特徴反応機構等を調べている。この系はオレフィンの二重結合に対してエポキシ化試剤であるが，過剰の^{t}BuOOHの存在では二重結合の酸化開裂が起こることを見出した。又この反応はエポキシ化を経て進行すること，金属錯体としてはMo-オキソ錯体が特に有効であることを明かにした。次いでこの系はアリリックアルコール類の酸化に対しても有効で二重結合とこれに隣接するＯＨ基側の単結合の２つの位置で酸化開裂した生成物を与える特徴のあることを見出した。更に基質のカルボニル基を活性化してシリル・エノール・エーテルに変換し，その二重結合をこの系で酸化開裂することにより対応するカルボニル化合物を得る方法を開発しその反応機構について調べている。又基質のオレフィンをπアリルパラジウム錯体に誘導し，パラジウム鋳型に固定化することにより選択性の発現を試み，この系で酸化することによりオレフィンのα位に位置並びに立体選択的にＯＨ基を導入し得ることを見出した。又これらに関連してバナジウム触媒の存在下で分子状酸素を用いて環状オレフィンより一段でエポキシアルコールを生成する方法をも開発している。このようにMoV等の遷移金属とヒドロ過酸化物系を用いる試剤は各種のオレフィン類の選択的酸化に有効であることを示したもので，博士論文として価値あるものと認める。