

Title	2価パラジウム触媒を用いるオレフィンの酸化に関する研究
Author(s)	大田, 利幸
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34701">https://hdl.handle.net/11094/34701</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 【36】

氏名・(本籍)	お 大 田 とし 幸
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 8 8 9 号
学位授与の日付	昭 和 60 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	2 価パラジウム触媒を用いるオレフィンの酸化に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 村 橋 俊 一 (副査) 教 授 畑 田 耕 一 教 授 齋 藤 太 郎 講 師 細 川 隆 弘

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年、遷移金属を触媒に用いる新しい合成反応の開発研究は活発に行なわれ、ますます重要となっている。本論文は 2 価パラジウム化合物の特性を活用した有機合成反応の開発研究の成果をまとめたものである。

第 1 章では、パラジウム触媒反応の意義と研究目的について述べた。

第 2 章では、2 価パラジウム触媒を用いるオレフィンのアセタール化反応の結果を示した。電子吸引力置換基(例えば、COOR, COR, CN 等)を有する末端オレフィンをジオール化合物とワッカー型触媒 ( $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl} - \text{O}_2$ ) を用いて反応させると、オレフィンの末端位が位置選択的に反応した環状アセタールが生成することを見出した。生成物の環状アセタールは酸触媒により容易にアルデヒドに変換できる。また、光学活性ジオールを用いて得られる環状アセタール化合物は不斉合成の重要な前駆体となるため、本反応の利用価値は高い。この反応に一般性があることを明らかにするとともに、重水素置換した基質を用いた研究により、本反応の機構を解明した。ジオールがオキシパラジウム化して、まず  $\sigma$ -パラジウム錯体を生成し、これよりパラジウムヒドリドが  $\beta$ -脱離して、エノールエーテル中間体が生成する。次いで、分子内付加してアセタールが生成する。

第 3 章では、ワッカー反応の触媒系である  $\text{PdCl}_2 - \text{CuCl} - \text{O}_2$  にオキシムを共存させて調製したパラジウムニトロ錯体を触媒として、末端オレフィンを酸素で酸化し、メチルケトン体を合成する方法について述べた。この反応は、オレフィンを酸素酸化する数少ない例である。触媒の生成する過程を詳しく検討した結果、オキシムは脱オキシム化され、系内で生成したパラジウムニトロ錯体が触媒活性種であることを明らかにした。

第4章では、パラジウム触媒によるケトオキシムのアルキル化反応について述べた。2価パラジウム存在下、カリウムスーパーオキシドを用いてケトオキシムと塩化メチレンを縮合させると、新しい、オキシムエーテル構造を持つメチレンジオキシムを与えることを見出した。また、この反応を応用して、1,2-ジケトンジオキシムと塩化メチレンから2員環や2.8員環を有する大環状メチレンジオキシムの合成に成功した。これらのメチレンジオキシム化合物は、パラジウム等と興味ある金属錯体を形成する。

第5章では、パラジウム2価錯体、ジ- $\mu$ -クロロ-ビス { [ 1-3- $\eta$ - (1-メチル-1-トリメチルシリルアリル) ] パラジウム(II) } の合成とその反応について述べた。塩化パラジウムを2分子のトリメチルビニルシランと反応させて、syn体とanti体の2つの立体異性体を別々に作り分けることに成功した。次いで、それらの構造をX線回折等を用いて決定した。合成した $\pi$ -アリル錯体に種々の求核試剤を反応させると、重要な合成中間体であるE体とZ体のビニルシラン誘導体を、立体選択的に合成できることを明らかにした。

#### 論文の審査結果の要旨

本論文は2価のパラジウム錯体の特性を用いてオレフィンの酸化反応を新たに展開し、オレフィンのアセタール化法、および酸素酸化法を提供するものである。

著者はまず、オレフィンとジオールをパラジウム触媒を用いて酸素下反応させると、末端位が酸化されたアセタールが選択的に得られることを見出した。得られたアセタール、特に不斉ジオールから導かれるアセタールは、不斉合成に広汎に利用できる重要なファインケミカル中間体である。詳細な反応機構の研究により、この反応はビニルエーテル中間体を經由することが明らかにされている。

次に著者はオキシムを2価パラジウムで酸化的に処理して調整したニトロパラジウム錯体を触媒として用い、オレフィンを酸素酸化してケトン合成する新しい手法を見出している。この反応はパラジウム上のニトロ-ニトロソ酸化還元系を活用した酸化法である。また、これらの研究と関連して、パラジウム触媒によるオキシムのアルキル化反応、ならびにビニルシランからのシリル置換 $\pi$ -アリル錯体の合成とその有機合成への応用に関する結果についても記述している。以上、本論文は遷移金属錯体触媒を用いる有機合成反応開発の分野に貢献するものであり、学位を授与するに値すると認める。