

Title	Studies on the Catalytic Oxidation of Alkenes by Using Palladium-Copper Heterometallic Complexes
Author(s)	高野, 稔
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39175
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	たかの野 みのる 穂
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11920 号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Studies on the Catalytic Oxidation of Alkenes by Using Palladium-Copper Heterometallic Complexes (パラジウム-銅複合錯体を用いるアルケンの触媒的酸化に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一 (副査) 教授 谷 一英 教授 苗村浩一郎 助教授 細川 隆弘

論文内容の要旨

均一系遷移金属錯体触媒を用いるアルケンの酸化反応に関する研究は、有機合成化学における重要な課題のひとつであるばかりでなく、新しい構造や機能を有する錯体触媒の開発にもつながる。本研究において申請者は、Pd-Cu 複合錯体触媒系を構築し、アルケンの活性化をPdで、酸素分子の活性化をCuでそれぞれ行わせ、それらの共同作用により酸素分子をアルケンに取り込ませる新しい酸化反応システムを開発した。本論文ではこれらの結果の詳細を5章にわたって記述した。

第1章では、酸素分子による酸化反応を概説し、本研究の目的と成果の概要について述べた。

第2章では、PdCl₂(MeCN)₂とCuClとHMPAから反応系中で調製した複合錯体触媒によるアルケンの酸素酸化反応について記述した。この触媒を用いると1-アルケンは酸素分子により酸化されてメチルケトンを与える。この反応では、Pd-Cu複合錯体が活性種として働き、酸素分子の二つの酸素原子が共に生成物に取り込まれることが示された。

第3章では、上記の複合錯体触媒を用いたアルケンの位置選択的酸化反応の結果について述べた。アリル系化合物、例えば*N*-アリルアミド化合物の酸素酸化反応ではアルケンの末端位炭素が位置選択的に酸化されアルデヒドが生成する。一方、系中に水を加えるとメチルケトンが得られる。この位置選択性の逆転現象は基質のカルボニル基のPdへの配位の有無によることを示した。

第4章では、本酸素酸化反応に関与するPd-Cu複合錯体の単離、構造決定および反応の詳細について記述した。PdCl₂(MeCN)₂とCuClとHMPAを酸素雰囲気下で反応させるとクラスター状複合錯体Pd₆Cu₄Cl₂O₄(HMPA)₄が得られた。この錯体のμ₄-酸素原子は1-アルケンに容易に移行し、定量的にメチルケトンを与える。また、別途に単離したポリマー状複合錯体[Pd₂CuCl₆(HMPA)₂]_nは本酸素酸化反応の触媒となる。これらの結果から、酸素分子はPd-Cu複合錯体により活性化されることが明らかになった。

第5章では、本触媒によるアルケンのアミド化反応について記述した。電子求引性置換基を持つ1-アルケンにアミド化合物を反応させると、対応するエナミド化合物が収率よく得られる。本反応においても、Pd-Cu複合錯体が触媒活性種として関与することを示した。

論文審査の結果の要旨

アルケンの温和な条件下での酸素酸化反応は、重要で不可欠な課題である。著者は、均一系遷移金属錯体触媒として二価パラジウムと一価銅とからなる複合錯体を調製し、二種の金属の共同作用を利用する方法によりアルケンの酸素酸化反応の開発を行った。

まず、著者は塩化パラジウム、塩化第一銅、およびヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) から 1, 2-ジクロロエタン中で複合錯体を調製しこれを触媒に用いると、1-アルケンが酸素分子により酸化されてメチルケトン体を与えることを見出した。また、この触媒系を用いて *N*-アリルアミド化合物を反応させると、基質のカルボニル基のパラジウムへの配位によりアルケンの酸化の位置選択性が逆転しアルデヒドが生成することを見出した。これはアルケンの酸化反応における位置選択性の制御が明確に示された最初の例である。

次に、著者は酸素酸化反応に関与するパラジウム-銅複合錯体の単離を行い、その反応について検討した。塩化パラジウム、塩化第一銅、および HMPA を酸素下で反応させることによりクラスター状複合錯体 $\text{Pd}_6\text{Cu}_4\text{Cl}_{12}\text{O}_4(\text{HMPA})_4$ とポリマー状複合錯体 $[\text{Pd}_2\text{CuCl}_6(\text{HMPA})_2]_n$ を単離することに成功した。これらの錯体はいずれもパラジウムと銅とが塩素原子により橋架けされ、HMPA が銅に配位した構造を持つ。また、クラスター状錯体には三つのパラジウムと一つの銅が配位した四配位の酸素原子が含まれている。この酸素原子は 1-アルケンに容易に移行し、定量的にメチルケトンを与える。さらに、これらの複合錯体は共にアルケンの酸素酸化反応の触媒となることから、本酸素酸化反応の触媒活性種はパラジウム-銅-酸素錯体であることが明らかとなった。

以上、著者はパラジウム-銅複合錯体触媒系の構築により、アルケンの酸素酸化反応の開発に成功し、その触媒機構を解明した。本論文は遷移金属錯体触媒を用いる酸素酸化反応に新たな知見を与えるものであり、博士論文として価値あるものと認める。