Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Transition Metal-Catalyzed Oxidations of Hydrocarbons and Ketones
Author(s)	織田, 佳明
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39587
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 117 】

氏　　名	織　田　佳　明（おだ よしあき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学位記番号	第　12263　号
学位授与年月日	平成8年2月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Studies on Transition Metal−Catalyzed Oxidations of Hydrocarbons and Ketones （炭化水素とケトンの遷移金属触媒酸化に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 村橋 俊一 （副査） 教授 畑田 耕一　教授 谷 一英

論文内容の要旨

金属錯体を用いる不活性なC－H結合の酸素化は，有機合成化学や生物無機化学ばかりでなく工業的観点からも重要な課題である。申請者は炭化水素を温和な条件下で容易に酸化する酸素添加酵素チトクロムP－450の機能を非ポルフィリン金属錯体を用いてシミュレートすることで効率的な炭化水素の酸化反応を開発すべく系統的な研究を行った。その結果，いくつかの新規な酸化触媒系を開発するとともに，これらの反応がチトクロムP－450と同様にオキソ金属活性種が関与していることを速度論的に解明した。さらに，これらの反応機構に関する知見をもとに，新規なケトンのバイヤービリガー型酸素酸化反応を開発した。本論文ではこれらの結果の詳細を3章にわたって記述した。

第1章では，低原子価ルテニウム触媒を用いるアルカンの過酸化物酸化反応について記述した。ルテニウム触媒の存在下，アルカンを過酸化物と反応させると，室温でアルコールやケトンに変換できる。シクロヘキサンでの重水素同位体効果や置換エチルベンゼンにおけるHammettの取扱による速度論解析等により，本反応ではオキソルテニウム活性種が関与していることを明らかにした。

第2章では，低原子価ルテニウムおよび鉄触媒を用いる炭化水素の酸素酸化反応について記述した。ルテニウム，鉄等の遷移金属触媒，酸およびアルデヒドの存在下，アルカンの酸素酸化が室温下容易に進行する。アルケンが基質の場合にはエポキシ化が進行する。これらの反応についても上記と同様の反応速度の研究からオキソ金属活性種によるP－450類似の反応機構によることを明らかにした。

第3章では，ケトンのバイヤービリガー型酸素酸化反応について記述した。前章の酸素酸化触媒系において0価鉄粉にかわり3価の酸化鉄を用いると，全く異なる酸化挙動を示すようになり，ケトンのエステルやラクトンへの変換が行える。本法は抗生物質鍵中間体の4－アシロキシ－β－ラクタム合成にも適用でき，精密有機合成上有用であることを示した。

論文審査の結果の要旨

金属錯体触媒による不活性な炭素－水素結合の酸素化は有機合成化学，錯体化学，生物無機化学のみでなく工業的観点からも重要な課題であり，温和な条件下で進行する効率的な酸化反応の開発が望まれている。本論文は，炭化水素とケトンの遷移金属触媒による酸化反応を開発し，その反応機構を明らかにしたものである。

著者は炭化水素等の有機化合物を温和な条件下で容易に酸化する酸素添加酵素チトクロム P－450 に着目し，その機能を非ポルフィリン金属錯体を用いてシミュレートすることにより，アルカンの効率の良い酸化触媒反応を開発している。すなわち，t－ブチルヒドロペルオキシドや過酢酸のような過酸化物と非ポルフィリン低原子価ルテニウム触媒からなる酸化触媒系を用いることにより，アルカンが室温で相当するアルコールやケトンに変換できることを見い出した。このアルカンの酸化触媒反応は，重水素同位体効果の測定や相対反応速度のHammett処理等の速度論解析により，チトクロム P－450 と同様なオキソルテニウム種が関与した機構で反応していることを解明している。

次に，著者は上記過酸酸化を酸素酸化へと展開することに成功している。低原子価ルテニウム，鉄等の遷移金属触媒と酸の存在下，アルデヒドと分子状酸素とから系中で過酸を発生させて，常温，常圧にてアルカンの酸素酸化を効率良く行なわせることに成功している。これらの反応についても速度論解析等からオキソ金属活性種による P－450 類似の反応機構であることを明らかにしている。

最後に，著者は上記酸素酸化触媒系において鉄粉を酸化鉄に代替すると全く異なる酸化挙動を示すことを見い出し，ケトンのエステルやラクトンへのバイヤービリガー型酸素酸化触媒反応を開発している。本法は抗生物質合成の鍵中間体である4－アシロキシ－β－ラクタム合成にも応用でき，精密有機合成上極めて有用である。

以上，本論文は遷移金属触媒反応により不活性炭化水素およびケトン類を温和な条件下で酸化する反応を開発し，その反応機構を明らかにしたもので，有機合成化学の分野に大きく貢献するものであり，工学博士として価値あるものと認める。