

氏 名	まえ だ やす なり 前 多 泰 成
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2479 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Studies on Vanadium-, Palladium-, and Copper-Catalyzed Oxidation and Carbon-Carbon Bond Cleavage of Organic Compounds (バナジウム, パラジウムおよび銅を触媒とする有機化合物の酸化反応および炭素-炭素結合開裂反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 光 藤 武 明      教授 檜 山 爲 次 郎      教授 大 江 浩 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、バナジウム、パラジウムおよび銅を触媒とする有機化合物の酸素酸化反応と、炭素-炭素結合開裂反応を経由する有機合成反応の開発に関する研究について述べたものであり、序章と2編7章からなっている。

序章では、遷移金属化合物を触媒とした酸素を酸化剤とする酸化反応ならびに遷移金属化合物を触媒とした炭素-炭素結合開裂反応についての現状と今後の可能性について要約し、環境保全や有機合成化学の観点から、これらの反応を開発することの重要性について述べている。

第1章では、基質や生成物の安定性の問題からこれまで成功した例が数少なかった遷移金属を触媒とするプロパルギル型アルコールの常圧酸素酸化反応において、オキソバナジウム錯体-モレキュラーシーブ3A触媒系が有効に働き、様々なプロパルギル型アルコールに対し、対応するカルボニル化合物(イノン)が高収率で得られることを見出した。

第2章では、第1章で述べたバナジウムを触媒とするプロパルギル型アルコールの酸素酸化反応において、触媒としてバナジウムを機能性材料の一種であるヒドロキシアパタイトに組み込んだバナジウムヒドロキシアパタイト(CPVAP)を用いることで、回収が容易であり、触媒の再利用が可能で環境負荷が低い反応系の構築に成功した事実を述べている。実際、この触媒は再利用が可能であり、触媒活性を維持したまま少なくとも10回の再利用が可能であることも明らかにした。

第3章では、これまで生成物の選択性、触媒活性について改善すべき点が見られた銅塩を触媒とするアミン類の酸素酸化反応によるニトリルもしくはイミンへの変換反応において、脱水剤として反応系中にMS3Aを添加することにより生成物の選択性、触媒活性について大きな改善が見られることを明らかにした。ニトリルやイミンは医薬品、農業等を合成する際の前駆体として有用な化合物であり、その簡便で経済的な方法の開発は有機合成上有用である。

第4章では、バナジウム触媒存在下、チオールとインドールもしくは2-ナフトールとの反応を常圧酸素雰囲気下で行うことにより対応する3-スルファニルインドールおよび1-スルファニル-2-ナフトールが良好な収率で得られることを見出した。また、本反応はヨウ化カリウムおよび2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresolの添加により促進されることを明らかにした。

第5章では、三級プロパルギル型アルコールとアルケンとの反応をパラジウム触媒存在下、ピリジン、MS3Aを用い常圧酸素雰囲気下で行うと、アルコキシパラジウム種の $\beta$ -炭素脱離による炭素-炭素結合開裂を経て、アルキニルパラジウム種が生成し、これとアルケンが反応することによりエンイン化合物が得られることを述べている。本反応では、通常のHeck型の反応で生じるハロゲン化合物が生成せず、酸化剤として常圧酸素を用いる点が大きな特徴である。

第6章では、パラジウム触媒を用いたシクロブタノン *O*-ベンゾイルオキシムの炭素-炭素結合開裂反応において、適当な位置に置換基を有する基質を用いることで、炭素-炭素結合開裂だけでなく、引き続き新たな炭素-炭素結合形成が起り、様々なニトリル化合物が合成できることを明らかにした。

第7章では、シクロプロパンメタノール化合物のホモアリル型アルコール化合物への変換反応において、アリル型アルコールの1,3-アリル転位の触媒として知られているオキソバナジウム化合物が有効な触媒となることを述べている。また同

様に、アリル型アルコールの1,3-アリル転位に用いられる触媒として知られているオキソモリブデン化合物やオキソレニウム化合物をシクロプロパンメタノール化合物の変換反応の触媒として用いた場合、ホモアリル型アルコール化合物ではなく、テトラヒドロフラン誘導体が主生成物として生成することを明らかにした。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文は、バナジウム、パラジウムおよび銅を触媒とする有機化合物の酸素酸化反応と、炭素-炭素結合開裂反応を経由する有機合成反応の開発に関する研究について述べたものであり得られた主な成果は次のとおりである。

1. 遷移金属を触媒とするプロパルギル型アルコールの酸素酸化反応において、オキソバナジウム錯体-モレキュラーシーブ3A触媒系が有効に働き、対応するカルボニル化合物（イノン）が高収率で得られることを見出した。また、バナジウムをヒドロキシアパタイトに組み込んだバナジウムヒドロキシアパタイト（CPVAP）を用いることにより回収が容易で触媒の再利用が可能で、環境負荷がより低い反応系の構築に成功した。さらに、バナジウム触媒存在下、酸素雰囲気下においてインドール等がチオールと反応し、芳香環に有機硫黄基が導入されることを見出した。
2. 銅塩を触媒とするアミン類の酸素酸化反応によるニトリルもしくはイミンへの変換反応において、脱水剤として反応系中にMS3Aを添加することにより生成物の選択性、触媒活性に大きな改善が見られることを明らかにした。
3. バナジウムまたはパラジウム触媒存在下、炭素-炭素結合開裂反応を鍵反応とする、シクロプロパンメタノール化合物、三級プロパルギル型アルコール、シクロブタノン *O*-ベンゾイルオキシム等の新変換反応を見出した。これらの反応により種々のホモアリル型アルコール、各種エンイン化合物およびニトリル化合物の合成が可能となり天然物合成等の有機合成化学への寄与が期待される。

以上要するに、本論文は、バナジウム、パラジウムおよび銅を触媒とする、新しい触媒系を用いて有機化合物の酸素酸化反応および炭素-炭素結合開裂反応を深く検討し、新規環境低負荷型反応系や、新たな骨格変換反応の構築を行っており、これらの成果は、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。