

氏名	にしむらたかひろ 西村貴洋
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2012号
学位授与の日付	平成13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 Development of Transition Metal - Catalyzed Novel Homogeneous Reactions and Their Application to Catalyst Recyclable System (遷移金属錯体を触媒とする新規均一系反応の開発及びその触媒再利用系への応用に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 植村 榮 教授 光藤 武明 教授 伊藤 嘉彦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、パラジウムを均一系触媒として用い、なおかつ酸素を最終酸化剤とする酸化反応系の開発、ならびにその均一系触媒を相分離や担体への固定化等の手法により触媒の容易な回収および再利用を可能にする反応系の開発について述べたものであり、序章と二編9章からなっている。

序章では、遷移金属を触媒とする酸化反応の現状と現在の化学に求められている環境に対する配慮について要約し、酸素を酸化剤とする酸化反応系の開発の必要性について述べている。また、触媒の回収および再利用可能な触媒反応系の有用性についても述べている。

第1章では、パラジウムを触媒とするアルコール類のアルデヒドおよびケトンへの新しい酸素酸化反応を見出した。この反応系により、様々なアルコール類が常圧の酸素雰囲気下で効率良く対応するカルボニル化合物へ変換される。酸化剤として理想的な酸素のみを用いた反応であり、環境にも優しい反応系である。

第2章では、第1章で述べたアルコールの酸素酸化反応を行う過程で見出された知見から、末端アルケンの酸素酸化反応を試み、対応するメチルケトンが効率よく得られることを見出した。この反応系は、通常の塩化銅を助触媒として用いるワッカー型反応において腐食の原因とされる酸性条件やハロゲン化物を含まない穏和な反応系である。

第3章では、パラジウムを触媒とする酸素雰囲気下における3級シクロブタノール類のケトン類への酸化的変換反応を行い、炭素-炭素結合の開裂、すなわち、アルコキシパラジウム種からの $\beta$ -炭素脱離を経由する反応が進行し脱水素型生成物が得られることを見出した。この反応では、生成物の種類はシクロブタン環上の置換基に大きく依存し様々な化合物が選択的に得られる。

第4章では、パラジウムを触媒とするアリールブロミドおよびアリールトリフラートと3級シクロブタノール類の反応を行い、炭素-炭素結合の開裂を経た後、新たに炭素-炭素結合形成反応が進行し対応するアリール基が導入された鎖状ケトンが高収率で得られることを見出した。

第5章では、パラジウムを触媒とするシクロブタノンO-アシルオキシム類の反応を行い、シクロブタンイミノパラジウム中間体からシクロブタン環のひずみを駆動力として $\beta$ -炭素脱離が進行し、 $\gamma$ -シアノアルキルパラジウム種が生成し続く $\beta$ -水素脱離によって不飽和ニトリル類が生成することを見出した。

第6章では、第1章に示したアルコールの酸素酸化反応系をフッ素化有機溶媒-有機溶媒2相系に応用し、触媒の再利用が可能なアルコール類の酸素酸化反応系の開発に成功した。すなわち、フッ素化アルキル鎖を有するピリジン配位子を新たに合成しこれを用いることで、触媒のパラジウムをフッ素化有機溶媒相に溶解させアルコールの酸素酸化反応を行い、反応終了後にパラジウム錯体を含むフッ素化有機溶媒相を分離、再利用することに成功した。

第7章では、パラジウム錯体を塩基性粘土鉱物であるハイドロタルサイトに担持することで、再利用可能な不均一系固体

触媒 [Pd(II)-hydrotalcite] を新たに合成し、これを用いてアルコール類の酸素酸化反応を行った。この固体触媒は再利用できるだけでなく、均一系触媒を用いたときには良好な結果を与えなかった不飽和アルコール類の酸素酸化反応においても高い触媒活性および選択性を示した。

第8章では、層状粘土鉱物であるモンモリロナイトの触媒担体としての利用に着目し、ビピリジン配位子をモンモリロナイトの層間を含む表面上に固定化し、ルテニウムを配位させることで不均一系触媒 [Ru(II)-bpy-mont] を合成した。このビピリジンルテニウム錯体を担持したモンモリロナイト触媒を用いてアルケン類の酸化を行い、均一系触媒との反応性および選択性の比較を行った。

第9章では、金属カチオン交換モンモリロナイトを触媒とする還元的アルキル化反応に着目し、様々なシクロヘキサノン類とフェノールとの反応により、一段階でシクロヘキシルフェノール類を合成することに成功した。生成物の収率は中程度であるが、バラ体が選択的に得られた。さらに、4-置換シクロヘキシル基を用いた場合には、トランス体が選択的に得られた。これらの選択性は、液晶材料用合成中間体を製造する上で重要な条件である。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、パラジウムを均一系触媒として用い、酸素を最終酸化剤とする酸化反応系の開発、ならびにその均一系触媒を相分離や担体への固定化等の手法により触媒の容易な回収および再利用を可能にする反応系の開発について述べたもので、主な成果は以下の通りである。

1. パラジウムを触媒とする分子状酸素だけを酸化剤としたアルコール類のアルデヒドおよびケトンへの酸素酸化反応を行い、効率の高い触媒反応系を新たに見出した。この酸化触媒系は基質の適用範囲も比較的広く、またその選択性も高いものである。

2. アルコールの酸素酸化で得られた知見から、パラジウムを触媒とし、アルコールを還元剤として用いたアルケン類の酸素酸化反応系を見出した。この系を用いると末端アルケンだけが対応するメチルケトンに選択的に変換される。この系は、塩化銅を助触媒として用いる通常のワッカー型反応において腐食の原因とされる酸性条件やハロゲン化物を含まない環境保全型触媒反応系である。

3. これまであまり注目されていなかった3級アルコール類の酸化的反応では、シクロブタン環のひずみを利用することで、 $\beta$ -炭素脱離を経る様々な変換が可能であることを見出した。この反応も2価のパラジウム触媒を用いて、酸素だけを最終酸化剤として進行する。一方、0価のパラジウムを触媒とする3級シクロブタノール類のアリールハライドとの反応において、炭素-炭素結合の選択的な開裂を経て反応が進行し、 $\gamma$ -アリール化ケトンが高収率で得られることも見出した。

4. 新たに見出した均一系触媒反応をフッ素化有機溶媒-有機溶媒2相系への応用および触媒の固体担体への担持によって触媒の再利用が可能な不均一反応系へと展開した。いずれの場合も触媒の回収および再利用が可能であることを明らかにした。

以上要するに、本論文はパラジウムを触媒とするアルコールおよびアルケンの新規均一系酸化反応の開発を行い、さらに様々な手法を用いて経済的および地球環境保全の観点から、不均一反応系への応用を行ったもので、これらは学術上、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13年1月19日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。