

氏 名	高 橋 邦 之 たか はし くに ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 647 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Addition Reactions of Active Hydrogen Compounds Involving Noble Metal Catalysts (貴金属触媒の存在下での活性水素化合物の付加反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 熊 田 誠 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、II価および0価のパラジウムおよび白金の錯体を触媒とする種々の有機活性水素化合物と1, 3-ジエン類, アリルエーテル, アリルエステルなどの不飽和有機化合物との間の新しい反応について研究して得た結果をまとめたもので、緒論, 6章よりなる本論, および結論から構成されている。

緒論では、まず著者が本研究を行なった動機と従来の関連ある他の研究を簡単に紹介しつつ、第1章から第6章にわたる本研究の内容を要約している。

第1章は、触媒として用いたパラジウムまたは白金の第三ホスフィン錯体の存在下における1, 3-ブタジエンと各種の活性メチレンおよび活性メチン化合物との反応による2, 7-オクタジェニル誘導体の合成法を骨子として述べたものである。すなわち、たとえば $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ と PhONa とから作った触媒系の存在下に、2つの陰性置換基(カルボニル, アルコキシカルボニル, ニトロ, シアノ, ホルミル, スルホニル基など)をもつ活性メチレン化合物を1, 3-ブタジエンと処理すると容易に反応が進行して、ブタジエンの二量化で生成した2, 7-オクタジェニル基が1つおよび2つ導入された化合物が主生成物として高収率で形成される事実を新しく見出し、これによって多数の化合物を合成し、かつそれらの構造を主として分光学的に確定した。この反応は $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ のごときパラジウム(0)錯体を触媒とすれば、それ単独にて進行することも観察している。また、イソプレンおよび1, 3-ペンタジエンも同様な条件下で活性メチレン化合物と反応するが、前者ではジエンの尾尾二量化で生成した2, 7-ジメチル-2, 7-オクタジェニル誘導体をほとんど選択的に与えるのに、後者ではジエンの頭尾二量体への付加物が生成することを明らかにした。白金(II)および白金(0)錯体の触媒能はパラジウム錯体のそれに比して劣り、かつ生成物としても2, 7-オクタジェニル誘導体のほかに、かなり多量の1-ビニル-5-ヘキセニル誘導体が形成することを観察した。実験結果に基づき、パラジウム触媒の場合の反応に対し、(二置換アルキル)(π -アリル)ホスフィンパラジウム(I)中間体を提出している。

第2章は、二座配位ホスフィンを有するパラジウム錯体を触媒とした場合の活性メチレン化合物ならび

に第一および第二アミンと 1, 3-ジエン類との反応を論じたもので、この場合は第 1 章で述べた単座配位ホスフィンを含むパラジウム触媒のときと異なり、もっぱら 1:1 付加反応が起こり、それぞれ対応する 2 種の異性体が生成することを明らかにしている。この反応の触媒としては $\text{Pd Br}_2 (\text{Diphos})/\text{Ph O Na}$ が最も高い活性を示すことを確立した。

第 3 章では、パラジウム触媒の存在下における数種のアリルエーテルおよびアリルエステル類と各種の活性水素化合物（たとえばフェノール、アルコール、カルボン酸、第一および第二アミン、活性メチレン化合物）との間のアリル基-活性水素交換反応による活性水素化合物のアリル誘導体の合成反応について述べている。そしてこの交換反応に対する活性はアリルエーテルのほうがアリルエステルよりも高いことを確立し、かつ触媒としては $\text{Pd Cl}_2 (\text{PPh}_3)_2/\text{Ph O Na}$ や $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ など数種のものが有効であることを見出している。なお、フェニルアリルエーテルはこれらの触媒の存在下、容易に活性水素化合物と交換反応を行なうのに反し、メチル-およびベンジル-アリルエーテルでは上記触媒に更にフェノールの添加を必要とすることを観察し、後者の場合、メチル-またはベンジル-エーテルとフェノールとの間で、まず可逆的なフェニルアリルエーテルの形成反応が起こり、これが活性水素と反応するという過程を提案している。

第 4 章は、第 3 章に記載したのと同じ触媒系の存在下における数種のアリルエーテルおよびエステルとカルボン酸無水物との間のアリル基-カルボニル基交換反応を述べたものである。

第 5 章では、 $\text{Pd Br}_2 (\text{Diphos})/\text{Ph O Na}$ 系触媒によるイソプレンの二量化反応をまとめている。触媒の活性はフェノールの添加によって著しく向上することを確立し、生成する 5 種の鎖状二量体の構造を決定し、かつこれら二量化異性体の分布がフェノールとイソプレンとの比率に著しく依存することを明らかにした。

第 6 章は、白金およびパラジウムのホスフィン錯体を触媒とするマロノニトリルおよびシアノ酢酸エチルの二量化反応について述べたものである。触媒としては $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ および $\text{PtCl}_2 (\text{PPh}_3)_2/\text{Ph O Na}$ が最も活性で、類似のパラジウム錯体はずっと低活性であることを観察した。

結論では、本研究で得られた新しい知見を簡潔にまとめている。

論文審査の結果の要旨

遷移金属錯体を触媒とするいわゆる均一系触媒反応の化学と技術は近年長足の進歩を遂げ、合成化学における重要な分野となっている。なかんづく貴金属、とりわけそのうちでもパラジウムおよび白金、の化合物の触媒作用は最も広くかつ深く研究されており、すでに工業的に実施されているいくつかのプロセスがあるほか、近き将来にその可能性を有するものも少なくない。本論文は、パラジウムおよび白金の錯体触媒の存在下における各種の有機活性水素化合物と不飽和有機化合物（1, 3-ジエン類、アリルエーテルおよびエステル等）との間の新しい反応について著者が研究して得た結果をまとめたもので、主な成果は次のとおりである。

(1) II 価および 0 価のパラジウムの第三ホスフィン錯体は、1, 3-ブタジエンと各種の活性メチレン化合物との反応を有効に促進する触媒として作用することを見出し、これによって 2, 7-オクタジエニル誘

導体を高収率で合成する方法を確立した。更に、イソプレンおよび 1, 3-ペンタジエンと活性メチレン化合物との反応では、前者からはジエンの尾尾二量化で形成される 2, 7-ジメチル-2, 7-オクタジエニル誘導体を選択的に、後者からはジエンの頭尾二量体への付加物が優勢的に生成することを明らかにし、これらの生成物の形成過程を(アルキル) (π -アリル) ホスフィンパラジウム(I) 中間体の仮定によって最も合理的に説明した。なお同様な白金触媒はパラジウムに比して活性が劣り、かつ生成物も一部異なることを示した。

(2) パラジウムの二座配位ホスフィン錯体は単座配位ホスフィン錯体と異なり、活性メチレン化合物ならびに第一および第二アミンと 1, 3-ジエン類との間の 1:1 付加反応を有効に促進することを明らかにした。

(3) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{PhO Na}$ や $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ のときパラジウム触媒の存在下では、アリルエーテルあるいはエステルと各種の活性水素化合物との間で、アリル基-活性水素交換反応が円滑に進行することを見出し、それによって多数の新しいアリル化合物を合成した。なおこの反応で、ある場合には、触媒系にフェノールの添加の必要なことを観察し、かつその作用機構を明らかにしている。またカルボン酸無水物も上と同じ触媒の存在下にアリルエーテルおよびエステルと反応し、アリル基-カルボニル基交換を行なうことを確立した。

(4) $\text{PdBr}_2(\text{Dipos})/\text{PhONa}/\text{PhOH}$ 系触媒がイソプレンの二量化に対してきわめて有効に働くことを見出し、この反応で生成する 5 種の鎖状二量体の構造を決定するとともに、フェノールの添加量が異性体分布に顕著な影響を及ぼすことを示した。

(5) 白金およびパラジウムのホスフィン錯体がマロノニトリルおよびシアノ酢酸エチルの二量化触媒として有効なこと、かつこの場合は、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ および $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{PhO Na}$ のとき白金錯体が類似のパラジウム錯体に比し高活性であることを明らかにした。

これを要するに、本論文はパラジウムおよび白金の主としてホスフィン錯体を触媒とした種々の有機活性水素化合物と不飽和有機化合物との間の新しい反応のいくつかを実験的に詳細に研究し、触媒活性と生成物の構造および分布を明らかにしたもので、ここで得られた知見は遷移金属錯体の化学ならびにそれらの系を用いる合成反応の展開に寄与するものであり、学術上、工業上貢献するところが少なくない。

よって、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。