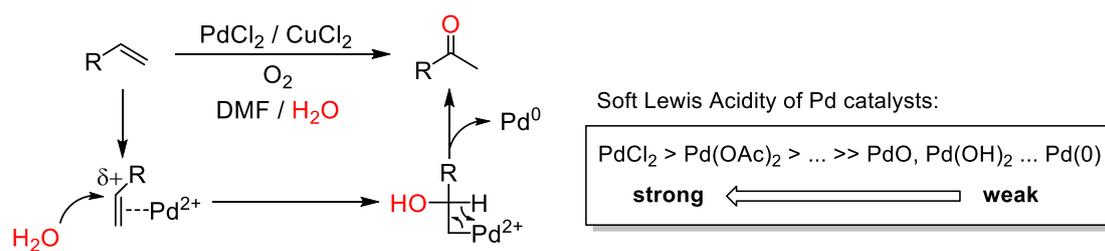


## 担持パラジウム触媒を用いた非強酸条件下でのワッカー酸化 Wacker oxidation over supported palladium nanoparticles under acid-free conditions

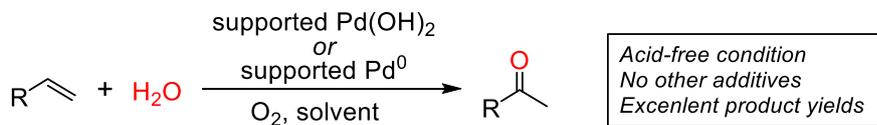
張 振中<sup>1</sup>、橋口大真<sup>1</sup>、隈元勇也<sup>1</sup>、石田玉青<sup>2</sup>、村山美乃<sup>1</sup>、徳永 信<sup>1</sup>  
(九州大学<sup>1</sup>・首都大学東京<sup>2</sup>)

ワッカー酸化は酸素を酸化剤としてアルケンをカルボニル化合物へと酸化する反応であり、エチレンをアセトアルデヒドへと酸化するプロセスとして工業的に用いられてきた<sup>1)</sup>。ワッカー酸化の反応機構としては、まずソフトルイス酸である二価のパラジウム触媒によりアルケンが活性化されそこに水から求核攻撃が起こることで反応が進行する。一般的にソフトルイス酸性度が高い塩化パラジウム、酢酸パラジウム等が触媒として使われる。酸化パラジウムや水酸化パラジウム、また 0 価のパラジウム触媒はソフトルイス酸性は非常に弱いとされ、ソフトルイス酸触媒として使われることはない。しかしワッカー酸化はソフトルイス酸触媒である塩化パラジウムやパラジウム再酸化のための塩化銅などを使用するため系中が強酸条件となっており、これにより装置の腐食や塩素化物の副生が問題となっていた。そこで非強酸条件下における反応が強く望まれ、可能な限り助触媒等の添加を必要としないワッカー酸化の開発が望まれてきた。さらに様々な反応において再利用性や反応系との分離の容易さから不均一系触媒による代替の研究が進み、ワッカー酸化においても不均一系触媒を用いた研究が行われてきた。



そこで今回、固体触媒を用いた非強酸条件下でのワッカー酸化反応を報告する。我々は非強酸条件下、担持水酸化パラジウム<sup>2)</sup>、また担持 0 価のパラジウム触媒<sup>3)</sup>によってスチレンや 1-オクテンが対応するカルボニル化合物に酸化されることを確認した。この方法は系中で塩酸等の強酸が発生せず、また塩化銅などの助触媒も必要なく酸素だけで反応サイクルが回る。

**This work:**



<参考文献>

- 1) T. Mitsudome, T. Umetani, N. Nosaka, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 481.
- 2) T. Ishida, R. Tsunoda, Z. Zhang, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**, 150-151, 523.
- 3) Z. Zhang, T. Hashiguchi, T. Ishida, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *Org. Chem. Front.*, **2015**, 2, 654.

発表者紹介

氏名 張 振中 (ちょう しんちゅう)  
所属 九州大学理学研究院化学部門  
学年 ポスドク  
研究室 触媒有機化学講座 徳永研究室

