

Title	STUDIES ON PALLADIUM-CATALYZED CARBONYLATION AND RELATED REACTIONS OF AROMATIC COMPOUNDS
Author(s)	佐藤, 哲也
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3144194
DOI	10.11501/3144194
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	佐 藤 哲 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 5 5 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 10 年 2 月 25 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 PALLADIUM-CATALYZED CARBONYLATION AND RELATED REACTIONS OF AROMATIC COMPOUNDS (パラジウム触媒を用いる芳香族化合物のカルボニル化ならびに関連反応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 野 村 正 勝 (副査) 教 授 村 井 眞 二 教 授 黒 沢 英 夫 教 授 井 上 佳 久 教 授 池 田 功 教 授 馬 場 章 夫 教 授 松 林 玄 悦 教 授 田 中 稔 教 授 眞 嶋 哲 朗 教 授 坂 田 祥 光

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、パラジウム触媒を用いる芳香族化合物のカルボニル化ならびに関連反応に関する研究をまとめたものである。

緒言では、本研究の背景、目的、および論文内容についての概略を記している。

第1章では、パラジウム触媒を用いる芳香族スルホニル化合物のカルボニル化反応について検討を行い、対応するスルホン酸から容易に誘導できる芳香族スルホニルクロリドあるいはチオスルホン酸エステルを、塩化パラジウムとともに1価の銅塩を助触媒として併用する触媒系を用い、一酸化炭素下、適当な求核剤存在下処理すると、脱スルホニル化を伴ってカルボニル化が効率よく進行し、対応するエステルが高収率で生成することを見い出している。さらに、芳香族スルホニルクロリドから対応する芳香族ヨウ化物を得る、簡便な手法の開発にも成功している。

第2章では、前章で見い出したパラジウム-銅触媒系の、芳香族ヨウ化物のカルボニル化への適用について検討している。いくつかの求核剤を用いて反応を行った結果、いずれの場合も銅塩を共存させることにより、反応がより速やかに進行することを明らかにしている。

第3章では、これまでほとんど報告例のない芳香族ヨウ化物と不飽和化合物のクロスカルボニル化について検討し、不飽和化合物として五員環アルケンを用いると、対応する非対称ケトンが効率良く合成できることを見い出している。

第4章では、アルコール類のカルボニル化について検討し、これまで高圧を必要とされてきた芳香族置換アリルアルコール類の反応が、求核剤としてフェノールを用いることにより、常圧ないし5気圧程度の条件でも進行し、対応するエステルを与えることを明らかにしている。また、アリルアルコール類とフェノール類との直接カップリングについても検討を行い、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-Ti}(\text{Ohr})_4$ 触媒系を用いると対応するアリルアリールエーテルが高収率で合成できることを示している。

第5章では、芳香族ヨウ化物とサリチルアルデヒド類をパラジウム触媒存在下処理すると、アルデヒドのC-H結合の開裂を伴って、クロスカップリング反応が効率よく進行し、対応する2-アロイルフェノール誘導体を得られること

を見い出している。

結論では、以上の結果についての総括を記している。

論文審査の結果の要旨

近年、均一系遷移金属触媒を用いた有機合成反応が、特に芳香族ファインケミカルズ等の有機精密合成手法として有効であることから注目されており、中でもパラジウムは最も有用性の高い金属の一つであり、これを用いた様々なタイプの炭素-炭素生成反応の開発が活発な研究対象となっている。本研究では、医農薬、液晶、あるいはエンジニアリングプラスチック等の合成中間体として幅広く利用されている芳香族カルボニル化合物の効果的な合成法となる、パラジウム触媒を用いるカルボニル化反応および関連反応について検討を行い、有用な新規反応の開発、および高活性触媒の開発に成功している。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 芳香族スルホニル化合物の脱スルホニル化を伴うカルボニル化反応が、パラジウム-銅複合触媒を用いることにより効率よく進行することを明らかにしている。さらに種々の有機合成反応の出発物質となる芳香族ヨウ化物の簡便な合成法の開発にも成功している。
- (2) パラジウム触媒を用いる芳香族ヨウ化物のカルボニル化反応において、助触媒として銅塩を添加すると効果的に促進されることを明らかにしている。また、その促進作用の一つの可能なメカニズムについても示している。
- (3) 芳香族ヨウ化物-一酸化炭素-アルケンの三成分カップリングによる全く新規の芳香族ケトン合成法の開発に成功している。この反応は単にケトン合成反応として有用であるだけでなく、素反応としてほとんど報告例のない分子間アシルパラデーションを含むと考えられることから錯体化学的観点からも興味深い。
- (4) 従来苛酷な反応条件を必要とするとされてきたアリルアルコール類のカルボニル化反応が、反応系を適切に設定することにより極めて穏和な条件下でも円滑に行えることを示している。
- (5) 芳香族ヨウ化物とサリチルアルデヒド類の新規クロスカップリング反応が、パラジウム触媒存在下、効率よく進行し、対応する非対称ジアリールケトンが良好な収率で生成することを明らかにしている。

以上のように、本論文はパラジウム触媒反応に対する様々な検討を行い、合成化学的観点から非常に興味深いいくつかの反応の開発に成功している。その成果は、有機合成化学および有機金属化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。