



Title	Rhodium-Catalyzed Reaction of Aromatic Carboxylic Acid Derivatives or Aldehydes with Unsaturated Compounds
Author(s)	小久保, 研
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3144007">https://doi.org/10.11501/3144007</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	小 久 保 研
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 8 9 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学 位 論 文 名	Rhodium-Catalyzed Reaction of Aromatic Carboxylic Acid Derivatives or Aldehydes with Unsaturated Compounds (ロジウム触媒を用いる芳香族カルボン酸誘導体あるいはアルデヒドと不飽和化合物との反応)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 野村 正勝
	(副査) 教 授 池田 功      教 授 坂田 祥光      教 授 村井 眞二 教 授 井上 佳久      教 授 馬場 章夫      教 授 黒沢 英夫 教 授 松林 玄悦      教 授 田中 稔      教 授 真嶋 哲朗

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ロジウム触媒を用いる芳香族カルボン酸誘導体あるいはアルデヒドと不飽和化合物との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、芳香族酸無水物および分子状水素を用いるアルケンのヒドロアシル化反応が穏和な条件下で進行し、対応する芳香族ケトンを与えることを見い出している。さらに重水素を用いた実験により、アルケンの配位および挿入段階の両者が可逆であることを明らかにし、反応機構についての考察を行っている。

第2章では、芳香族酸塩化物とアルキンの反応について検討し、用いる基質の構造と反応条件によって反応生成物が劇的に変化することを見い出している。末端アルキンとの反応では酸塩化物の脱カルボニル化を伴って塩素とアリール基が付加した塩化ビニル誘導体が位置および立体選択的に良好な収率で生成する。反応機構に関する検討により、この反応では鍵中間体であるアリールクロロロジウム種から塩素がアルキンに転移するクロロロデーションを含むことを示唆する結果を得ている。内部アルキンとの反応では塩化ビニル誘導体ではなく、付加環化によるインデノン誘導体が生成する。この場合、一旦脱離したCOが鍵中間体でのアリール-ロジウム結合へのアルキンの挿入に続いてビニル-ロジウム結合へ再挿入をするという特異的な経路で反応が進行すると推察している。また、内部アルキンとの反応において、ヘキサメチルジシラン存在下で反応を行うとインデノン誘導体はほとんど生成せず、脱カルボニル化を伴ってアリール基とアロイル基がアルキンに1, 2-付加するアロイルアリール化が進行し、対応する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンが得られることを示している。

第3章では、2位にヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒド、すなわちサリチルアルデヒド類とアルキンとの反応について検討を行ったところ、アルデヒドのC-H結合の開裂を伴ってアルキンのヒドロアシル化が極めて効率よく進行し、対応する2-アルケノイルフェノール類を高収率で与え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、均一系遷移金属錯体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、中でもロジウムは高い活性を有しながら未だに開発があまりされていない金属の一つであり、これを用いた様々なタイプの炭素-炭素結合生成反応の開発が興味深い研究対象となっている。本研究では、医薬品、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、ロジウム触媒を用いる芳香族カルボン酸誘導体あるいはアルデヒドと種々不飽和化合物とのカップリング反応について検討を行い、いくつかの有用な新規反応の開発、および高活性触媒系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) 芳香族酸無水物および分子状水素を用いるアルケンのヒドロアシル化反応が穏和な条件下で進行し、対応する芳香族ケトンを経率よく与えることを見出ししている。さらに重水素を用いた実験により、反応機構の詳細に関する知見を得ている。
- (2) 芳香族酸塩化物と末端アルキンとの反応では酸塩化物の脱カルボニル化を伴って塩素とアリール基が付加した塩化ビニル誘導体が位置および立体選択的に良好な収率で生成することを見出ししている。反応機構に関する検討により、この反応ではほとんど例のないクロロローション機構を含むことを示唆する結果を得ている。
- (3) 芳香族酸塩化物と内部アルキンとの反応では塩化ビニル誘導体ではなく、付加環化によるインデノン誘導体が生成することを示している。この場合、一旦脱離したCOが鍵中間体でのアリール-ロジウム結合へのアルキンの挿入に続いてビニル-ロジウム結合へ再挿入をするという特異的な経路で反応が進行すると推察している。
- (4) 芳香族酸塩化物と内部アルキンとの反応を、ヘキサメチルジシラン存在下で処理するとインデノン誘導体はほとんど生成せず、脱カルボニル化を伴ってアリール基とアロイル基がアルキンに1, 2-付加する新規なアロイルアリール化反応が進行し、対応する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトンが得られることを見出ししている。
- (5) 2位にヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒド、すなわちサリチルアルデヒド類とアルキンとの反応において、アルデヒドのC-H結合の開裂を伴ってアルキンのヒドロアシル化反応が極めて経率よく進行し、種々生理活性物質の合成中間体として有用な2-アルケノイルフェノール類を高収率で与えることを見出ししている。

以上のように、本論文はロ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有用ないくつかの新規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。