



Title	THE STUDY ON THE RUTHENIUM-CATALYZED CARBONYLATIVE CYCLOCOUPLING REACTIONS
Author(s)	Morimoto, Tsumoru
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3155343">https://doi.org/10.11501/3155343</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	森 本 積 <sup>もり もと つもる</sup>
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 5 8 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 11 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	THE STUDY ON THE RUTHENIUM-CATALYZED CARBONYLATIVE CYCLOCOUPLING REACTIONS (ルテニウム触媒によるカルボニル化環化付加反応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 村 井 眞 二
	(副査) 教 授 井 上 佳 久    教 授 馬 場 章 夫    教 授 松 林 玄 悦 教 授 坂 田 祥 光    教 授 野 村 正 勝    教 授 池 田 功 教 授 黒 澤 英 夫    教 授 眞 嶋 哲 朗    教 授 田 中 稔

#### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ルテニウム触媒による、一酸化炭素を一成分とする環化付加反応に関する研究のまとめである。その構成は、緒言、本論三章、および総括より構成されている。

緒言では、本研究の目的と意義とその背景について述べ、特に、一酸化炭素の導入をともなった遷移金属錯体による環化付加反応に関するこれまでの研究例を示している。さらに本研究の概略についても示している。

第一章では、ルテニウムを触媒とする分子内のアセチレン、オレフィンと一酸化炭素との  $[2+2+1]$  環化付加反応について述べている。本反応はエンイン類の分子内 Pauson-Khand 型反応であり、このタイプの変換反応にルテニウムカルボニルを触媒として用いることができることを初めて示している。また、このルテニウム触媒反応では、アセチレン末端に種々の置換基を有する基質にも適用できることが明らかにされている。

第二章では、ルテニウムを触媒とする分子内のアセチレン、アルデヒドと一酸化炭素との  $[2+2+1]$  環化付加反応について述べている。本反応では、アセチレン末端に種々の置換基を有する基質や、アセチレンとアルデヒドをつなぐ炭素鎖の長い基質も利用できることを明らかにしている。また、アセチレンとアルデヒドをつなぐ主鎖にヘテロ原子を含む基質にも適用でき、ヘテロ環の縮環したラクトン類の合成も可能であることを示している。さらに、本変換反応には、アルデヒドの代わりにイミン部分を持つ基質も利用でき、対応するラクタム誘導体が得られることも示されている。

第三章では、ルテニウムを触媒とする  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和イミン類と一酸化炭素との  $[4+1]$  環化付加反応について述べている。この反応には、種々の骨格のイミン類が適用可能であり、従来報告されていた類似反応と比べて、一般性の高い反応であることを示している。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究で見いだされた反応を用いることで、種々の環状カルボニル化合物の合成が可能であることについて述べている。

#### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

有機合成化学の分野において、環状化合物の合成は重要な研究課題の一つである。本論文は、そのような環状化合

物の合成手法として、一酸化炭素を一成分とした触媒的環化付加反応を取り上げ、その新規変換反応の開発・展開を目的としたものであり、主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) エンイン類を基質として、そのアセチレン、オレフィンおよび一酸化炭素との触媒的  $[2+2+1]$  環化付加反応を見だし、この反応にルテニウムカルボニルを触媒として用いることができることを初めて示している。
- (2) エンイン類のオレフィン部分をアルデヒドで置き換えたインーアルデヒド類を基質に用いた場合、(1)と類似の変換反応、すなわち、アセチレン、アルデヒドおよび一酸化炭素の  $[2+2+1]$  環化付加反応が、ルテニウムカルボニルを触媒として進行することを見いだしている。さらに、本変換反応には、アルデヒドの代わりにイミン部分を持つ基質も適用できることも明らかにされている。
- (3) ルテニウムカルボニルを触媒として用いることにより、 $\alpha, \beta$ -不飽和イミン類と一酸化炭素との  $[4+1]$  環化付加反応が効率良く進行することを明らかにしている。この反応に関して、種々の骨格のイミン類を基質に用いることで、従来報告されている類似反応より一般性が高いことを明らかにしている。

以上のように、本論文は一酸化炭素を一成分とする、新しい型の触媒的環化付加反応について述べたものである。これらの成果は、均一系触媒化学の分野だけでなく、広く有機金属化学、さらには有機合成化学の分野に対しても貢献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。