

Title	コバルト, ロジウム錯体触媒によるアセチレン化合物の新規環化カルボニル化反応に関する研究
Author(s)	土山, 和夫
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36568">https://hdl.handle.net/11094/36568</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	と やま かず お 土 山 和 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8 4 0 4 号
学位授与の日付	昭 和 63 年 12 月 14 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	コバルト, ロジウム錯体触媒によるアセチレン化合物の新規環化カルボニル化反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 高橋 成年 (副査) 教 授 三角 荘一 教 授 小田 雅司

### 論 文 内 容 の 要 旨

近年、有機合成の分野における有機金属化合物の利用はめざましい限りであり、新しい均一系触媒を用いた有機合成反応が数多く見いだされている。ヒドロホルミル化反応、レップ法アクリル酸合成等に代表される初期のカルボニル化反応を基礎とする一酸化炭素を用いる有機合成研究の流れもまた、近年の合成化学のファイン化指向を受けて、新規なカルボニル化反応を次々と生み出している。反応基質としてのアセチレン化合物の有用性は広く認識されており、一段階で、カルボン酸、ケトン、アルデヒド等のカルボニル含有生成物を与える有力な手段となっているが、その高い反応性は新規なカルボニル化反応構築の期待をいだかせる。

著者はアセチレン化合物のカルボニル化反応の研究を通して、以下に述べる 3 種類の新規な環化カルボニル化反応を見出し、各々を有機合成に有効な特徴ある反応として確立することができた。

まず、分子内にオレフィン部分とアセチレン部分を有し、しかもそれらが共役して存在する構造上の特徴を持った共役エンイン化合物のロジウム触媒によるカルボニル化反応を検討した。その結果、ヒドロホルミル化条件下において一挙にシクロペンテノン誘導体が生成することを見出した。本反応はエン・イン化合物から触媒的にシクロペンテノンを合成した初めての例であり、新しいシクロペンテノン合成法として位置付けられる。

本反応の反応条件を検討中、水素源を水に変えた系において、アセチレン結合のみの反応生成物である  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和- $\gamma$ -ラクトンが選択率よく生成することをつきとめた。本反応は広く内部アセチレン化合物に適用可能であり、ロジウムを触媒とする水性ガスシフト条件下に特有の新規な環化カルボニル反応として特徴付けることができた。

次に、このラクトン合成についての有効な触媒を調べたところ、コバルト触媒はラクトン合成には不活性であるが、ホスフィン共存下高温での反応で、1-インダノン誘導体を選択率良く与えることを見出した。本反応もまた水性ガスシフト条件での新規な環化カルボニル化反応であり、片方のフェニル基のオルト位の水素の活性化過程を経る興味深い反応として一般化することができた。

以上述べた研究の流れで、著者は3種類の新規な環化カルボニル反応を見出し、反応条件・適用範囲の拡張の検討を通して各々を新しい合成法として確立するとともに、錯体反応等からの情報をもとにして反応機構の推定を行うことができた。特に水性ガスシフト条件においてはじめて達成された後者2種の環化カルボニル化反応については、その構造的な意味付けを行うことができ、これらは、アセチレン化合物のカルボニル化反応に関する研究の新しい流れとして価値ある成果と考えている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は錯体触媒を用いたアセチレンの新しいカルボニル化反応の探索と有機合成への利用に関する研究結果がまとめられたものである。

アセチレンや一酸化炭素を基質とする有機合成の研究はその歴史も古く、今日の錯体触媒化学の発展の端緒になったものも多い。土山君は最近の有機合成のファイン化指向、資源問題を受けて、最新の有機金属化学をベースにアセチレンと一酸化炭素を基質とする有機合成を新しい観点から検討し、多核遷移金属触媒や水性ガスシフト反応条件を利用することによってアセチレンの新規な3種の環化カルボニル化に成功した。第一は、分子内にアセチレン部分とオレフィン部分をもつエン・イン化合物がロジウム触媒を用いると、一酸化炭素と水素の混合気体と反応してシクロペンテノン誘導体を与えることを見いだした。第二に、水と一酸化炭素を用いる、いわゆる水性ガスシフト条件を応用すると前記と同じ触媒を用いてもエン・イン化合物から、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和- $\gamma$ -ラクトンが生成することおよびこの反応はアセチレン化合物一般に適用できることを見いだしている。第三に、同条件下、ロジウム触媒をコバルト触媒に変えるとインダノンを高収率で与える新しい反応に誘導できることを見いだしている。更に、土山君は錯体化学的な考察から、水性ガスシフト条件の特色、C-H結合の活性化、環化カルボニル化に対する複核錯体の関与の可能性など興味ある提案を行っている。

以上、土山君が本研究で見いだした3種の反応は有用なシクロペンテノン、ラクトン、インダノン誘導体の新しい触媒的合成法として、またアセチレンのカルボニル化反応に新しい知見を加えたものとして意義深く、よって本論文は理学博士として十分価値あるものと認める。