



Title	Studies on Carbonylation of Aromatic Compounds and Related Reactions using Cobalt and Palladium Catalysts
Author(s)	伊藤, 健司
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3065885">https://doi.org/10.11501/3065885</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	伊 藤 健 司
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 7 1 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 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 応 用 化 学 専 攻
学 位 論 文 名	Studies on Carbonylation of Aromatic Compounds and Related Reactions using Cobalt and Palladium Catalysts (コバルトおよびパラジウム触媒を用いる芳香族化合物のカルボニル化反応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 足 立 吟 也 教 授 池 田 功 教 授 米 山 宏 教 授 永 井 利 一 教 授 松 林 玄 悦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、均一系遷移金属触媒を用いたカルボニル化反応によるファインケミカルズとしての芳香族カルボン酸誘導体および関連化合物の新規合成法の開発を目的とした研究について記したものであり、緒言、本文4章および結論からなっている。緒言では、本研究の背景、目的、およびその内容についての概略を述べている。

第1章では、コバルト触媒を用いる芳香族ハロゲン化物のカルボニル化反応において、安価で取扱いの容易な塩化コバルトを用いた簡便かつ温和な条件での触媒活性種の調製法について検討し、これを利用した常温常圧カルボニル化反応による芳香族 $\alpha$ -ケト酸ならびにカルボン酸メチルエステルの選択的合成法を開発している。

第2章では、ナフタレンへの位置選択的置換基導入法として、 $\alpha$ 体、 $\beta$ 体の選択的合成が可能なナフタレンスルホニルクロリドを基質として用いるカルボニル化反応について検討し、パラジウム触媒存在下、求核剤として塩基性の低いチタンアルコキシドまたは酢酸亜鉛を用いることにより、効率よく反応が進行することを見いだしている。さらに、同様の反応系を用いて芳香族スルホニルクロリドを窒素下で処理すると、ピアリアルが得られることも明らかにしている。

第3章では、芳香族置換アリルアルコールを基質とするカルボニル化反応が、前章で用いたパラジウム触媒-チタンアルコキシド反応系を用い、助触媒として塩化リチウムを添加することにより効率よく進行し、 $\beta$ 、 $\gamma$ -不飽和エステルが得られることを見いだしている。また、窒素下、同様の反応条件を用いた亜鉛エノラートとのカップリング反応についても検討し、 $\gamma$ 、 $\delta$ -不飽和カルボニル化合物が良好な収率で得られることを明らかにしている。

第4章では、芳香族末端アルキンのレギオ選択的ヒドロエステル化反応による $\alpha$ -アリールアクリル酸エステルの簡便な合成法について検討を行い、パラジウム触媒存在下、フェノール類とともに処理することにより、温和な条件下で効率よく反応が進行し選択的に目的生成物を得ている。また、触媒量の酸を添加することにより、フェノール類の代わりに脂肪族アルコールを用いることも可能であることを明らかにしている。

結論では、本論文で得られた知見を総括している。

## 論文審査の結果の要旨

均一系遷移金属錯体触媒を用いる芳香族化合物の誘導体化反応は近年活発な研究対象となっている。本論文は特にコバルトおよびパラジウム触媒を用いる新規カルボニル化法の開発を目的として行われた研究の結果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 安価で取り扱いの容易な塩化コバルト(Ⅱ)を水中、常温常圧一酸化炭素下という穏やかな条件で処理することにより、芳香族ハロゲン化物のカルボニル化反応に有効な触媒種の調製が可能であることを赤外吸収分光法を用いて確認しており、これを利用して医薬品の合成中間体として有用な芳香族 $\alpha$ -ケトカルボン酸あるいはカルボン酸メチルエステルの高収率かつ選択的な合成法を開発している。
- (2) 従来この種の反応で多用されてきたハロゲン化物では実現不可能な、 $\alpha$ 体、 $\beta$ 体の選択的合成が容易に達成できるナフタレンスルホニルクロリドを出発物質とするカルボニル化反応が、パラジウム触媒存在下、求核剤として塩基性の低いチタンアルコキシドまたは酢酸亜鉛を用いることにより、塩基に反応性を示す基質の分解を防ぎつつ、効率よく進行することを見いだしている。
- (3) 芳香族置換アリルアルコールを直接反応基質として用いるカルボニル化反応が、前節で開発した反応系を利用し、さらに助触媒として塩化リチウムを添加することにより高効率で進行することを見いだしており、反応機構に関して添加物の効果を考察している。
- (4) 芳香族末端アルキンの位置選択的ヒドロエステル化反応が、フェノール類を求核剤として用いることにより従来法に比べ簡便な反応系で効率よく進行することを明らかにし、フェノールの持つ弱酸性が反応を促進するものと考察している。

以上のように、本論文は均一系触媒を用いるカルボニル化法について有用な知見を与えており、これらの成果は学術的な意義ばかりでなく、いずれの反応も従来法に比べ高効率化されており、工業的応用を企てる上でも資するところが大きく、有機合成化学、触媒化学および有機工業化学の発展に寄与するところが極めて大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものとみとめる。