Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Carbonylation and Substitution Reactions of Aryl Halides using Transition Metal Catalysts
Author(s)	大黒, 一美
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38807
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【4】

氏　　名	大黒一美（おおくろかずみ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　11339　号
学位授与年月日	平成6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 and Substitution Reactions of Aryl Halides using Transition Metal Catalysts **（遷移金属触媒を用いる芳香族ハロゲン化物のカルボニル化反応ならびに置換基導入反応に関する研究）**
論文審査委員	（主査） 教　授　野村　正勝 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る芳香族ハロゲン化物のカルボニル化および置換基導入反応により，ファインケミカルズ合成を指向した芳香族化合物の新規誘導体化反応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3章，および結論から構成されている。

緒言では，本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ，本研究の内容についての概要を記している。

第1章では，塩基およびヨウ化メチルの存在下，コバルトカルボニルを用いる *o*-ハロ安息香酸のカルボニル化反応が常温，常圧で進行し，*o*-アセチル安息香酸が選択的に生成することを見い出している。さらに，この反応は種々の芳香族 *o*-ハロ酸に適用可能であること，およびアセチル体の生成過程に隣接基であるカルボキシル基が関与していることを示している。

第2章では，これまでほとんど報告例のないパラジウム触媒を用いる芳香族ヨウ化物と不飽和化合物との分子間クロスカルボニル化反応について検討を行い，不飽和化合物としてアリールアルキニルケトンを用いると3-アロイルフラン誘導体が得られることを見い出している。また，3-アロイルフラン誘導体はヒドラジンと処理することによりピラゾール誘導体へ変換できることも示している。一方，不飽和化合物としてイミンを用いるとイソインドリノン誘導体が得られることを見い出し，オルトパラデーションを鍵反応として含む反応機構を提案している。

第3章では，従来，量論量以上の銅塩が必要とされていた芳香族ハロゲン化物と末端アルキンならびに活性メチレン化合物とのカップリング反応を，反応系を適切に設定することにより触媒量の銅塩存在下で効率よく進行させることに成功している。また，本反応の応用例として，インドール誘導体の一段階合成や，抗炎症性作用を示す医薬の基本骨格の一つとして知られる α-アリールプロピオン酸合成に適用できることを示している。

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

本論文は，芳香族ハロゲン化物を出発原料とし，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反応ならびに銅触媒を用いるカップリング反応による芳香族化合物の誘導体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) オルト位にカルボキシル基をもつ芳香族ハロゲン化物が，コバルトカルボニルにより温和な条件でカルボニル化され，複素環化合物などの合成中間体として有用なオルトアセチル芳香族カルボン酸類を選択的に合成できることを見いだし，反応径路に基質中のカルボキシル基が関与していることを明らかにしている。

(2) パラジウム触媒を用いる芳香族ヨウ化物と不飽和化合物とのクロスカルボニル化反応に成功している。これは分子間反応としては数少ない新しい効果的な反応例である。

(3) 配位子，塩基，溶媒などの反応系を適切に設定することにより，銅塩を用いる芳香族ヨウ化物と炭素求核剤とのカップリング反応の触媒化を可能にし，銅の化学に関する新しい知見を提供している。

以上のように，本研究では均一系遷移金属触媒を用いる芳香族ハロゲン化物の置換基導入に関するいくつかの新しい方法論を確立したものであり，有機合成化学の分野，特に，医薬や農薬などの芳香族ファインケミカルズ合成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認める。