OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Substitution Reactions of Aromatic Compounds Catalyzed or Promoted by Metal Salts
Author(s)	Pivsa-Art, Sommai
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40596
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	PIVSA-ART SOMMAI（ピブサアート ソンマイ）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 13863 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	Substitution Reactions of Aromatic Compounds Catalyzed or Promoted by Metal Salts （金属塩を触媒あるいは促進剤とする芳香族化合物の置換反応）
論文審査委員	（主査） 教授 野村 正勝 （副査） 教授 田中 稔　教授 坂田 祥光　教授 村井 眞二 教授 井上 佳久　教授 池田 功　教授 馬場 章夫 教授 黒沢 英夫　教授 松林 玄悦　教授 真嶋 哲朗

論文内容の要旨

本論文は，金属塩を触媒あるいは促進剤とする芳香族化合物の置換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。

第一章では，触媒量のルイス酸を用いる2－メトキシナフタレンと酸塩化物のFriedel-Craftsアシル化反応について検討を行い，反応の位置選択性が，用いる酸触媒の種類ならびに反応温度により顕著に影響されることを見い出している。すなわち，加熱条件で，$InCl_3$のような中程度のルイス酸を用いると，2－アシル－6－メトキシナフタレンが主生成物として選択的に得られることを明らかにしている。一方，$AlCl_3$のような強いルイス酸を用いた場合，1－アシル－2－メトキシナフタレンが主生成物となる。これは，$InCl_3$を用いる反応では，反応条件下で1位アシル化生成物からより安定な6位置換体に異性化するが，$AlCl_3$の場合は異性化はほとんど起こらないことによると結論している。

第二章では，ヨウ化銅存在下，活性メチン化合物を求核剤として用いる芳香族ヨウ化物とのカップリング反応について検討を行っている。アセトアミノマロン酸ジエチルおよび2－シアノプロピオン酸エチルとの反応では，対応するカップリング生成物が生成するが，メチルマロン酸ジエチルとの反応では，アレーンならびに求核剤の2量体が生成することを示している。また，置換基効果の検討から，用いるメチン化合物の種類により，反応機構が大きく変化することを示唆する結果を得ている。

第三章では，酢酸パラジウム－トリフェニルホスフィン触媒および塩基としてアルカリ金属炭酸塩を用い，芳香族ヨウ化物または臭化物とアゾール誘導体とのクロスカップリング反応について検討を行っている。その結果，炭酸セシウムを塩基として用いると，それぞれ5位にアリール基の導入された生成物が選択的に良好な収率で生成することを見い出している。さらに2位に置換基が存在しないアゾール化合物では，この位置にもアリール基が導入されることを示している。芳香族ヨウ化物の代わりに臭化物を用いる場合，炭酸カリウムも炭酸セシウムと同程度有効である。また，チアゾール誘導体の反応では，量論量のヨウ化銅を添加すると，反応が顕著に促進されることを明らかにしている。

第四章では，酢酸パラジウム－トリフェニルホスフィン触媒および塩基として炭酸セシウムを用い，芳香族臭化物とジアルキルアセチレンのクロスカップリング反応について検討を行い，その結果，芳香族置換アレン誘導体が良好な収率で選択的に生成す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

芳香族化合物への効率的かつ選択的な置換基導入法の開発は，医薬，農薬ならびに機能性有機材料などの芳香族ファインケミカルズおよびその合成中間体の合成法に関連して重要であり，広く研究が行われている。その最も有効な方法の一つに，金属塩を触媒あるいは促進剤とする種々置換反応が挙げられ，活発な研究対象となっている。本研究は，このような背景のもと，均一系触媒あるいは促進剤として金属塩を用いる芳香族化合物の，特に炭素－炭素結合の生成を伴う新規置換反応の開発を目的として検討を行い，いくつかの有用な新規反応の開発，および高活性触媒あるいは促進剤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)触媒量のルイス酸を用いる2－メトキシナフタレンと酸塩化物のFriedel-Craftsアシル化反応の位置選択性が，用いる酸触媒の種類ならびに反応温度により顕著に影響されることを見い出している。すなわち，加熱条件で，$InCl_3$のような中程度のルイス酸を用いると，2－アシル－6－メトキシナフタレンが主生成物として選択的に得られることを示している。

(2)ヨウ化銅存在下，活性メチン化合物を求核剤として用いる芳香族ヨウ化物とのカップリング反応では，芳香族ヨウ化物の置換基効果の検討から，用いるメチン化合物の種類により，反応機構が大きく変化することを示唆する結果を得ている。

(3)酢酸パラジウム－トリフェニルホスフィン触媒および塩基としてアルカリ金属炭酸塩を用い，芳香族ヨウ化物または臭化物とアゾール誘導体とのクロスカップリング反応について検討し，炭酸セシウムを塩基として用いると，それぞれ5位にアリール基の導入された生成物が選択的に良好な収率で生成することを見い出している。2位に置換基が存在しないアゾール化合物では，この位置にもアリール基が導入されることを明らかにしている。

(4)酢酸パラジウム－トリフェニルホスフィン触媒および塩基として炭酸セシウムを用い，芳香族臭化物とジアルキルアセチレンのクロスカップリング反応について検討し，芳香族置換アレン誘導体が良好な収率で選択的に生成することを見い出している。

以上のように，本論文は金属塩を触媒あるいは促進剤として用いる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。