



Title	STUDIES ON THE NOVEL RUTHENIUM-CATALYZED ADDITION OF AROMATIC CARBON-HYDROGEN BONDS TO OLEFINS
Author(s)	園田, 素啓
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40611
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	園 田 素 啓
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 8 6 0 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	STUDIES ON THE NOVEL RUTHENIUM-CATALYZED ADDITION OF AROMATIC CARBON-HYDROGEN BONDS TO OLEFINS (ルテニウム触媒による芳香族炭素-水素結合のオレフィンへの新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 稔 教 授 黒 澤 英 夫 教 授 真 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芳香族炭素-水素結合のオレフィンへの新付加反応に関する研究のまとめであり、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、およびその背景について述べ、特に、炭素-水素結合の切断を含む遷移金属触媒反応の新規性について示している。さらに本研究の概略についても示している。

第一章では、芳香族ケトンとオレフィン類との反応において、芳香族炭素-水素結合のオレフィンへの付加反応がルテニウム錯体を触媒として進行することを示している。この付加反応は芳香族ケトン分子内の配位性置換基であるカルボニル基のルテニウムへの配位を利用しており、これによって、オルト位の炭素-水素結合が選択的に切断されることを示している。またこの触媒反応は、反応効率がよく、用いる基質の適用範囲が広いという合成化学的利点を具えていることも示している。

第二章では、芳香環上に種々の官能基を有するアセトフェノン類を基質に用いた反応の検討から、本触媒反応が広い官能基許容性を有していることを示している。また、メタ置換アセトフェノンを基質に用いて反応を行った場合、生成する炭素-炭素結合の芳香環上の位置は主に立体的因子によって支配されることを示している。

第三章では、本触媒反応が芳香族エステルにも適用可能であることについて示している。

また、本反応では生成物が得られない条件であっても炭素-水素結合の切断が容易に生起していることを示している。さらに律速過程と考えられる還元的脱離に関して、協奏機構ではなく、金属上の有機基が芳香環上へ求核的に転位するという機構の存在の可能性を指摘している。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、本研究で示している反応が、遷移金属錯体による芳香族炭素-水素結合の切断過程を含む、効率的な新反応であることについて述べている。また、第三章において得られた知見は、一般に不活性とされている炭素-水素結合を反応に直接利用するための新しい方向を示すものであることについても述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ルテニウム触媒による芳香族炭素-水素結合のオレフィンへの新付加反応に関する研究をまとめたものである。主な成果を要約すると次の通りである。

- (1)ルテニウム錯体を触媒として用いることにより、芳香族ケトンのオルト位の炭素-水素結合が切断され、オレフィンの二重結合部分に効率良く付加することを明らかにしている。また、この触媒反応では、芳香族ケトンのカルボニル酸素のルテニウムへの配位が重要であることを明らかにしている。
- (2)(1)で述べた触媒反応に関して種々のアセトフェノン類を基質として用いることにより、この反応が広い官能基許容性を有していることを明らかにしている。
- (3)(1)で述べた触媒反応が芳香族エステルにも適用できることを明らかにしている。また、この芳香族エステルを用いた反応の還元的脱離過程が、従来考えられてきた協奏的な機構ではなく、金属上の有機基が芳香環上へ求核的に転位する機構で進行している可能性を示している。

以上のように、本論文は芳香族炭素-水素結合を直接利用する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、広く有機金属化学や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。