

Title	THE STUDY ON THE RUTHENIUM-CATALYZED DIRECT CARBONYLATION AT AN AROMATIC C-H BOND
Author(s)	福山, 高英
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41390
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/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	福山 高英
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 14584 号
学位授与年月日	平成11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	THE STUDY ON THE RUTHENIUM-CATALYZED DIRECT CARBONYLATION AT AN AROMATIC C-H BOND (ルテニウム触媒による芳香族炭素-水素結合の直接カルボニル化反 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 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-水素結合の触媒的直接カルボニル化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とその背景について述べ、とくに、遷移金属錯体による炭素-水素結合の切断を含む触媒反応に関するこれまでの研究例を示している。さらに本研究の概略についても示している。

第一章では、ルテニウムカルボニル錯体を触媒とする、イミダゾールを始めとする種々の5員環含窒素複素環化合物の炭素-水素結合の直接カルボニル化反応について示している。炭素-水素結合のカルボニル化反応は不飽和窒素原子に隣接する炭素-水素結合(窒素原子に対して α 位)で選択的に進行することを示している。また、種々のオレフィンについてもこのカルボニル化反応が適用できることを示している。

第二章では、ルテニウム触媒存在下、芳香族イミン類と一酸化炭素とオレフィンとの反応によりインデノン誘導体が得られる反応について示している。この場合、窒素原子に対して γ 位の炭素-水素結合で選択的にカルボニル化反応が進行することを示している。

第三章では、ルテニウム触媒による、縮合含窒素複素環化合物と一酸化炭素、オレフィンとの反応について示している。これらの複素環化合物では、配位窒素原子に対して β 位の炭素-水素結合で選択的にカルボニル化が進行することを明らかにしている。また本反応には、種々の縮合含窒素複素環化合物、種々のオレフィンが適用可能であることも示している。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、分子内配位を利用した炭素-水素結合の触媒的カルボニル化反応に関して、用いる基質の構造の違いによって、配位窒素原子に対して異なる位置の炭素-水素結合でカルボニル化が進行することを述べている。

論文審査の結果の要旨

遷移金属錯体を用いた炭素-水素結合の切断を含む触媒反応の開発は、有機合成化学の分野において重要な研究課題の一つである。本論文は、遷移金属錯体を用いた炭素-水素結合の触媒的直接カルボニル化を取り上げ、その新規

変換反応の開発・展開を目的としたものである。主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) ルテニウムカルボニル触媒を用いることにより、種々の5員環含窒素複素環化合物の窒素原子に隣接する炭素-水素結合が選択的に切断され、一酸化炭素、オレフィンが取り込まれたケトンが効率的に得られることを見出している。また、この反応では窒素原子のルテニウムへの配位が重要であること、さらに、種々のオレフィンが適用可能であり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。
- (2) ルテニウム触媒による、芳香族イミン類と一酸化炭素、オレフィンとの反応により、ベンゼン環オルト位炭素-水素結合がカルボニル化され、インデノン誘導体が効率良く得られることを示している。
- (3) ルテニウムカルボニル錯体を触媒として用いることにより、縮合含窒素複素環化合物の触媒的 direct カルボニル化反応が効率良く進行することを明らかにしている。また、本反応ではカルボニル化は、窒素原子に対して β 位の炭素-水素結合で位置選択的に進行することを明らかにしている。

以上のように、本論文は芳香族炭素-水素結合の direct カルボニル化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はなく、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。