Osaka University Knowledge Archive

Title	A STUDY ON NEW CYCLOCARBONYLATION REACTIONS CATALYZED BY TRANSITION METAL COMPLEXES
Author(s)	上谷, 亮人
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44229
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

【8】

氏　　名	上谷亮人（かみたに あきひと）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　17795　号
学位授与年月日	平成15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	A STUDY ON NEW CYCLOCARBONYLATION REACTIONS CATALYZED BY TRANSITION METAL COMPLEXES （遷移金属触媒を用いる新規環化カルボニル化反応に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　神戸　宣明 （副査） 教　授　野村　正勝　教　授　馬場　章夫　教　授　井上　佳久 教　授　黒澤　英夫　教　授　松林　玄悦　教　授　真嶋　哲朗 教　授　田中　稔

論文内容の要旨

本論文は、遷移金属触媒による新しい形式の環化カルボニル化反応の開発を目的として行われた研究のまとめである。その構成は、緒言、本論四章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的、意義とその背景について述べた。これまで一酸化炭素との付加環化に対して検討がなされていなかった化合物を用いることで、これまでにない新しい形式の触媒的環化カルボニル化反応の開発が期待できることを述べた。

第一章では、ルテニウム触媒を用いたシクロプロピルイミン類のカルボニル化付加環化反応について述べた。この反応は、シクロプロピルイミンが3員環の開裂を伴い5原子成分としてはたらき、一酸化炭素との［5+1］型付加環化により6員環不飽和ラクタム誘導体が生成することを示した。

第二章では、ルテニウム触媒によるα,β-不飽和イミン類、一酸化炭素、オレフィンとの反応について示した。本反応は、α,β-不飽和イミンのβ位の炭素－水素結合の直接カルボニル化によって生成するエチルケトンが鍵中間体であることを、それを示唆する実験結果とともに示した。

第三章では、ベンザインと一酸化炭素が触媒的に反応した最初の例を示した。ベンザインは、その短寿命と高反応性のために触媒反応に展開しにくいとされてきたが、コバルトやロジウム触媒を用いると一酸化炭素との付加環化が進行し、パラジウム触媒存在下、酢酸アリルを共存させると異なる形式の環化カルボニル化が進行することを示した。

第四章では、パラジウム触媒存在下、分子内にアセチレンを有するアリル化合物の環化カルボニル化反応について述べた。本反応は、系中でのケテン発生を含む経路で進行している可能性があり、本反応によって、基質が2分子の一酸化炭素と反応し、複数の縮環した不飽和度の高いラクトン誘導体が生成することを示した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、今までにない新しい形式の中間体を想定することにより、カルボニル化付加環化のみならず様々なタイプの触媒的環化カルボニル化が進行することを示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属触媒を用いた新規環化カルボニル化反応について述べたものである。以下に得られた成果について要約する。

(1) シクロプロピルイミン類と一酸化炭素との反応が、ルテニウム触媒を用いるとシクロプロパン環の開環を伴って進行し、6員環不飽和ラクタム誘導体が生成することを見出している。この反応は、触媒的［5＋1］型付加環化反応とみなすことができ、シクロプロピルイミンが5原子成分として働き得ることを明らかにした。

(2) ルテニウム触媒存在下、α,β-不飽和イミン類と、一酸化炭素、オレフィンとの反応によってγ-ブチロラクタム誘導体が生成することを見出している。この反応は、類似研究で提案されている反応機構で進行しているのではなく、イミンβ位の炭素－水素結合の直接カルボニル化を鍵過程とする反応機構で進行していることを、得られた実験データをもとに提案している。

(3) ベンザインと一酸化炭素が触媒的に反応した初めての例の開発に成功している。コバルトやロジウム触媒存在下では、ベンザインと一酸化炭素だけによる［2＋2＋1＋1］型付加環化が進行しアントラキノンが生成することを見出している。さらに、パラジウム触媒存在下では、ベンザイン、酢酸アリル、一酸化炭素との反応による環化カルボニル化が進行し、インデノン誘導体が生成することも見出している。

(4) 分子内に炭素－炭素三重結合を有するアリルリン酸エステル類と一酸化炭素との反応をパラジウム触媒存在下行うと、一酸化炭素が2分子取り込まれた環化カルボニル化反応が進行することを見出している。この反応は、複数の環が縮環した不飽和度の高いラクトン誘導体を一段階で合成できる新しい方法であり、合成化学的に有用であることが期待できる。

以上のように本論文は、これまで一酸化炭素との触媒的付加環化反応に利用されなかった化合物について検討を行うことにより、新しい触媒的環化カルボニル化反応が進行することを明らかにしており、有機合成化学、有機金属化学の分野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。