

Title	Studies on Palladium-Catalyzed Arylation Reactions of Carbonyl Compounds and Alcohols
Author(s)	寺尾, 嘉人
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44266
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	寺尾嘉人
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17797 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	Studies on Palladium-Catalyzed Arylation Reactions of Carbonyl Compounds and Alcohols (パラジウム触媒を用いるカルボニル化合物ならびにアルコール類のアリール化反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 野村 正勝 (副査) 教授 井上 佳久 教授 真嶋 哲朗 教授 戸部 義人 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 黒澤 英夫 教授 松林 玄悦 教授 田中 稔

論文内容の要旨

医農薬や有機機能性材料などの芳香族ファインケミカルズとの合成と関連した、芳香族化合物の高効率かつ選択的な誘導体化手法の開発は、近年ますます重要な研究課題となっている。その中でも炭素-炭素結合生成を行う有力な反応法として、パラジウム触媒を用いた種々基質への芳香族ハロゲン化物によるアリール基導入反応は、現在活発な研究対象となっている。

このような背景のもと、本研究ではパラジウム触媒を用いるカルボニル化合物ならびにアルコール類のアリール化反応の検討を行ったところ、以下に要約される知見を得た。

第一章では、 α, β -不飽和カルボニル化合物のアリール化反応について検討したところ、通常の溝呂木・Heck 反応で見られる、 β 位アリール化ではなく γ 位アリール化が選択的かつ効率よく進行することを見出した。

第二章では、アルキルアリールケトンや α, β -不飽和カルボニル化合物などのカルボニル化合物を過剰量の芳香族臭化物とともに処理することにより、一挙に複数のアリール基を導入することに成功した。

第三章では、芳香族ハロゲン化物として *o*-ジブロモベンゼンあるいは *o*-プロモベンズアルデヒドを用い、上述のカルボニル化合物との反応による環状化合物の合成について検討し、この方法によりベンゾシクロブタン、ベンゾフランならびにナフトール誘導体などが得られることを見出した。

第四章では、アルコール類のアリール化について検討を行い、第三級ベンジルアルコールを基質として用いると、芳香族炭素-水素結合の切断をとまうアリール化反応が進行するだけでなく、ベンジルアルコールの sp^2 - sp^3 炭素-炭素結合の切断をとまうアリール-アリールカップリングが起こることがわかった。

論文審査の結果の要旨

医薬品や有機機能性材料などの芳香族ファインケミカルズの合成と関連した、芳香族化合物の高効率かつ選択的な誘導体化手法の開発は、近年ますます重要な研究課題となっている。その中でも炭素-炭素結合生成を行う有力な合成法として、パラジウム触媒を用いた種々の基質への芳香族ハロゲン化物によるアリール基導入反応は、現在活発な研究対象となっている。本研究では、パラジウム触媒を用いるカルボニル化合物ならびにアルコール類のアリール化反応について検討を行い、いくつかの有用な新規反応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) α, β -不飽和カルボニル化合物のアリール化反応が、通常溝呂木-Heck 反応で見られる β 位ではなく、 γ 位で選択的にかつ効率よく進行することを示している。さらに適切に条件を設定することにより、これまで困難と考えられていた脂肪族アルデヒドのアリール化にも成功している。
- (2) カルボニル化合物を過剰量の芳香族臭化物とともに処理することにより、一挙に複数のアリール基が導入される多重アリール化が進行することを示している。この反応はオリゴフェニル化物の合成法の一つとして有用であると考えられる。
- (3) *o*-ジプロモベンゼンあるいは *o*-プロモベンズアルデヒドと、カルボニル化合物との反応により、二つの炭素-炭素結合あるいは炭素-炭素結合と炭素-酸素結合が円滑に形成され、ベンゾフラン、ベンゾシクロブタン、およびナフトール誘導体などが得られることを見出ししている。
- (4) 第三級ベンジルアルコールのアリール化反応が、芳香族炭素-水素結合の切断だけでなく、ベンジルアルコールの sp^2 - sp^3 炭素-炭素結合の切断をともなって進行し、ビアリールが生成することを示している。この反応はアリール金属種を用いない触媒的アリール-アリールカップリングの新手法として有用であると考えられる。

以上のように、本論文は、パラジウム触媒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興味深く、有用ないくつかの新しい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のあるものと認める。