

Title	Studies on Rhodium-and Ruthenium-Catalyzed Carbonylation Reactions by Utilization of a Directing Group
Author(s)	井上, 聡
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/57470">https://hdl.handle.net/11094/57470</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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	井上 聡
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 23775 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Rhodium-and Ruthenium-Catalyzed Carbonylation Reactions by Utilization of a Directing Group (ロジウムおよびルテニウム触媒による配向基を用いたカルボニル化反応)
論文審査委員	(主査) 教授 茶谷 直人 (副査) 教授 三浦 雅博 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 関 修平 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

### 論文内容の要旨

分子内官能基の触媒への配位を足がかりとした位置選択的な炭素-水素結合の官能基化の反応の研究は、有機合成化学において一般的手法となっている。われわれの研究室でも炭素-水素結合の直接カルボニル化反応について検討を行っており、その結果、様々な含窒素化合物の位置選択的な炭素-水素結合のカルボニル化反応を見出してきた。これらの反応では、分子内に存在するsp<sup>2</sup>窒素の触媒への配位が鍵となっている。本研究では、この分子内配位による活性化を、酸素-水素や窒素-水素結合などの他の結合の活性化へも利用し、新たなカルボニル化反応の開発を目指した。

#### 第一章 ロジウム触媒によるアセチレンのダブルヒドロエステル化反応

今まで報告されているアセチレンのダブルヒドロエステル化反応は、アセチレンの両末端がエステル基により活性化されたアセチレンを用いた例が1例あるのみである。本反応では、アルコールとしてピリジン環を有するピリジニルメタノールを用いることにより、様々なアセチレンが適用できることを見出した。この反応では、ピリジン窒素の触媒への配位が重要であることが明らかとなった。さらに反応機構の詳細な検討より、ケテン中間体の生成も鍵となっていることがわかった。

#### 第二章 ロジウム触媒によるアセチレンの環化カルボニル化反応

ピリジン環を有するアミンを用いるとアルコールの場合とはまったく異なった形式のカルボニル化反応が進行することを見出した。アセチレンとアミン、一酸化炭素が酸化的に環化することにより環状イミドを生成した本反応は、新しい形式の触媒反応である。様々なアセチレンの適用が可能であり、いずれも良好な収率で環状イミドを与えた。本反応においても分子内にあるピリジン窒素の触媒への配位が重要となっており、反応中間体

としてイソシアナート錯体が生成していると考えている。

#### 第三章 2座配位を利用したルテニウム触媒による芳香族アミドの炭素-水素結合のカルボニル化反応

われわれが行ってきた炭素-水素結合のカルボニル化反応において、カルボン酸誘導体の直接カルボニル化反応は全く進行しなかった。一酸化炭素に比べ、カルボニル基の配位力が弱いことに問題があるためだと思われる。この問題を解決するため、今まで用いられてきた単座の配向基の代わりに2座の配向基を利用した。ピリジニルメチル基を持った芳香族アミドを用いて反応を行うと、予想通り炭素-水素結合の切断が起こり、脱水素を伴った環化カルボニル化反応が進行した。本反応は高い官能基許容性を示し、良い収率で対応するフタルイミドを得ることができた。反応機構の検討を行うと、ピリジン窒素とアミドの窒素が1つのルテニウムに配位した新規の錯体を得ることができ、さらにその錯体は反応系中で触媒活性を示すことがわかった。

### 論文審査の結果の要旨

本論文ではロジウムとルテニウム錯体を触媒とし、分子内の配向基を利用した新規のカルボニル化反応が見出されている。検討内容の概要を以下に示す。

(1) ロジウム触媒によるアセチレンのダブルヒドロエステル化反応を見出している。両末端がエステル基により活性化されたアセチレンでのみ反応が進行していたこれまでのアセチレンへのダブルヒドロエステル化反応とは異なり、ピリジン環を有するピリジニルメタノールをアルコールとして用いることにより、様々なアセチレンの反応が可能となった。反応機構の詳細な検討より、この反応ではピリジン窒素の触媒への配位とケテン中間体の生成が重要な役割を担っていること鍵過程であることが解明されている。

(2) ロジウム触媒を用い、ピリジン環を有するアミンを用いてカルボニル化反応を行うと上述のアルコールの場合とはまったく異なった形式の反応が進行することを見出している。アセチレンとアミン、一酸化炭素が酸化的に環化することにより環状イミドを生成する本反応は、新しい形式の触媒反応である。本反応においても分子内にあるピリジン窒素の触媒への配位が重要となっており、反応中間体としてイソシアナート錯体が生成していると考えている。

(3) これまで利用されてきた単座の配向基の代わりに2座の配向基を利用することにより、ルテニウム触媒による芳香族アミドの炭素-水素結合のカルボニル化反応を見出している。2-ピリジニルメチル基を持った芳香族アミドを用いて反応を行うことにより、位置選択的な炭素-水素結合の切断が起こり、脱水素を伴った環化カルボニル化反応が進行している。本反応は高い官能基許容性を示し、良好な収率で対応するフタルイミドを得ている。反応機構の検討より、ピリジン窒素とアミドの窒素が1つのルテニウムに配位した新規の錯体を得ることができており、さらにその錯体が反応系中で触媒活性を示すこともわかっている。

以上のように、本論文ではロジウムとルテニウム錯体を触媒とし、分子内の配向基を利用することにより新規のカルボニル化反応を達成している。これら一連の研究から、分子内の配向基を用いることによって新たな形式のカルボニル化反応の開発が可能であると認識され、有機合成化学にさらなる発展が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。