



Title	The study on the ruthenium-catalyzed cyclocoupling of ketones, olefins, and carbon monoxide
Author(s)	鳶巢, 守
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184293
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	とびす まもる 鷹 巢 守
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 1 7 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 13 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学 位 論 文 名	THE STUDY ON THE RUTHENIUM-CATALYZED CYCLOCOUPLING OF KETONES, OLEFINS, AND CARBON MONOXIDE (ルテニウム触媒によるケトンとオレフィンと一酸化炭素との環化カップリング反応に関する研究)
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 黒 澤 英 夫 教 授 坂 田 祥 光 教 授 田 中 稔 教 授 野 村 正 勝 教 授 池 田 功 教 授 神 戸 宜 明 教 授 松 林 玄 悦 教 授 真 嶋 哲 朗

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はルテニウム触媒による、ケトンやイミンなどの炭素-ヘテロ原子 2 重結合が関与するカルボニル化環化付加反応に関する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、本研究の目的と意義とその背景について述べている。特に、炭素-ヘテロ原子 2 重結合が関与するカルボニル化環化付加反応に関しては、これまで研究例がほとんどなく、さらに、分子内反応に限られていることを示している。

第一章では、ルテニウム触媒存在下、1, 2-ジカルボニル化合物を基質として用いるケトンとオレフィンと一酸化炭素との [2 + 2 + 1] 環化付加による新しいラクトン環構築反応について述べている。本反応はホスフィン配位子の添加により促進され、塩基性の低いホスフィンが特に有効であることを示している。

第二章では、ピリジン環などの sp^2 窒素原子を含む N -複素環を有するケトンを用いた触媒的 [2 + 2 + 1] 環化付加反応について述べている。本反応においては、1, 2-ジカルボニル化合物を用いるカップリングでは必要であったホスフィン配位子を添加することなく、効率よくラクトンを得ることができることを示している。さらに、オレフィン成分として、種々の環状オレフィンや内部アセチレンも適用可能であることも示している。

第三章では、第一章、第二章で述べた新触媒反応の反応機構を、類似の量論反応をもとに提案している。また、第一章と第二章の反応とではホスフィン配位子の添加効果、エチレン圧依存性、一酸化炭素依存性などが異なっている。このことは、律速段階の違いにより説明できることを本章では述べている。

第四章では、ケトンの代わりにイミンを用いることでラクタム環の構築法としても本手法が有効であることを示している。

総括では、以上の研究結果をまとめ、本研究により見出された反応が、今までほとんど例のなかった新しい形式のカルボニル化環化付加反応であることについて述べている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、ルテニウム触媒による、ケトンやイミンなどの炭素-ヘテロ原子 2 重結合が関与する新しいカルボニル

化環化付加反応に関するものである。主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1)ルテニウム錯体を触媒とする 1,2-ジカルボニル化合物とオレフィンと一酸化炭素との環化付加反応について述べ、これらはケトンとオレフィンと一酸化炭素が触媒的に分子間でカップリングした初めての例であることを示している。
- (2)N-複素環を有するケトンにも(1)で述べた触媒反応が適用可能であり、様々なオレフィン及びアセチレンとの環化付加反応が効率よく進行することを明らかにしている。
- (3)本触媒反応において、ケトンの代わりにイミンを一成分として用いることで、ラクタム環を構築できることを明らかにしている。

以上のように、本論文はルテニウム錯体を触媒とする、炭素-ヘテロ原子2重結合が関与する新しいカルボニル化環化付加反応について述べたものである。ここで得られた成果は、ラクトン環やラクタム環の新しい合成手法を提供するものであり、広く有機合成化学や有機金属化学の分野に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。