

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウム触媒による炭素 - 水素結合活性化に基づく単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応
Title(English)	
著者(和文)	菅拓也
Author(English)	Takuya Suga
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9711号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,鈴木 啓介,後藤 敬,大森 建
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9711号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

ロジウム触媒による炭素-水素結合活性化に基づく

単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応

本博士論文研究では、ロジウム触媒による二酸化炭素(CO_2)を用いた単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応の開発、ならびにその反応機構解析を行った。その結果、溶媒量の単純芳香族化合物に対し $[\text{RhCl}(\text{dcype})]_2$ (dcype = 1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン)、 $\text{AlMe}_{1.5}(\text{OEt})_{1.5}$ を作用させ、DMA(*N,N*-ジメチルアセトアミド)とTMU(*N,N,N',N'*-テトラメチル尿素)存在下、1 気圧の CO_2 雰囲気下で加熱すると単純芳香族化合物の触媒的カルボキシル化反応が進行し、対応する芳香族カルボン酸が得られることを見出した。本反応はベンゼンのほか、フルオロベンゼン、アニソールのような電子不足・電子豊富アレーンの他、ベンゾフランのようなヘテロ芳香族化合物やフェロセンなど、様々な芳香族化合物に適用可能であった。また、想定鍵活性種であるメチルロジウムならびにアリアルロジウム中間体のモデル錯体の合成と反応機構解析を通して、これらが想定通り 14 電子錯体を經由して C-H 結合活性化やカルボキシル化を起こすことを明らかとした。さらに、触媒系における速度論的同位体効果の測定や副生成物の詳細な解析によって、想定反応機構を支持するさらなる証拠を得るとともに、本反応の律速段階が C-H 結合活性化であることを明らかとした。