

Title	STUDIES ON PALLADIUM COMPLEX CATALYZED AZIDATION AND CARBONYLATION OF ALLYL ESTERS
Author(s)	谷口, 裕樹
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1412">https://hdl.handle.net/11094/1412</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	たに 谷	ぐち 口	ゆう 裕	き 樹
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8706	号	
学位授与の日付	平成元年3月24日			
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	パラジウム錯体触媒を用いるアリルエステル類のアジド化及び カルボニル化に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一 (副査) 教授 近松 啓明      教授 斉藤 太郎      助教授 細川 隆弘			

## 論文内容の要旨

本論文は零価パラジウム触媒の特性を利用したアリルエステル類と無機物イオンとの反応による新しい型の反応の開発研究の成果をまとめたものである。

第1章では、パラジウム錯体を用いる触媒反応の意義と研究目的について述べた。

第2章では、零価パラジウム錯体触媒を用いるアリルエステル類のアジド化反応の結果と、この反応を応用した第一アリルアミン及び関連化合物の選択的合成法について述べた。種々のアリルエステルとアジ化ナトリウムとの反応を零価パラジウム錯体触媒を用いて行くと、対応するアリルアジドが収率よく得られることを見いだした。パラジウム触媒に二座ホスフィン配位子を加えて本反応を行うと、高い立体選択性で基質のアリルエステルの立体化学を保持したアリルアジドを得ることが出来る。生成物のアリルアジドはホスフィンとの反応によって、従来合成の困難であった第一アリルアミンへと変換することができる。一般に、アリルアジドは1, 3-転位平衡による $\alpha$ -及び $\gamma$ -置換体の混合物として得られるが、トリフェニルホスフィンとの反応では第一アリルアミンのみが選択的に生成する。第一アリルアミンは酵素阻害剤として、また、種々の天然物合成の中間体として最近その重要性が高まっており、本反応の価値は高い。

第3章では、四酸化オスミウム触媒を用いたアリルアジドの酸化反応により3-アミノ-1, 2-ジオールを合成する方法について述べた。この反応はアリルアジドの二重結合のみを官能基選択的に酸化し、3-アジド-1, 2-ジオールを得るものである。環状のアリルアジドの酸化ではアジド基の反対側にcis-ジヒドロキシル基が導入されることを見いだした。このアジドジオールを環元すると、アミノジオール体を得られるが、この骨格は天然物中に多く存在するため、本反応の利用価値は高い。この酸化反応を不斉アミンを配位子として行くと、不斉誘導が起り光学活性アジドジオールが得られることを見いだし

た。

第4章では、零価パラジウム触媒によるアリルアセタートのアルコキシカルボニル化反応について述べた。従来困難とされていたアリルアセタートのカルボニル化反応をパラジウム-ホスフィン系触媒に臭化ナトリウム等の無機塩類を触媒量共存させて行くと、一酸化炭素との反応が容易に進行し $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和酸誘導体が収率よく得られることを見いだした。得られた $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和酸エステルを還元すると、ホモアリルアルコールが得られることから、本反応はアリルアルコールの増炭素反応として重要である。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は零価パラジウム錯体触媒を用いて、アリルエステル類のアジド化及びカルボニル化反応を開発し、その有機合成への応用を明示したものである。

著者は、アリルエステル類とアジ化ナトリウムを零価パラジウム錯体触媒存在下で反応させると、アリルアジドが立体選択的に得られることを見いだしている。このアリルアジドをホスフィンと反応させると、酵素阻害剤等として重要であるが、従来合成が困難であった第一アリルアミンをアリルエステルから選択的に直接合成することができる。アリルアジドを四酸化オスmium触媒を用いて酸化するとアミノジオール類が立体選択的に合成できることを見いだしている。また、アリルアジドは種々の含窒素生理活性物質や機能性材料の重要な合成中間体となることを明らかにしている。

次に、著者は基本的な反応であるが従来成功していないアリルアセタートのカルボニル化反応を、パラジウム-ホスフィン系触媒に臭化物イオンを触媒量共存させることにより、温和な条件下で行うことに成功している。この反応の機構を解明すると共に、生成する $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和酸エステルが有用な合成中間体となることを明らかにしている。

以上、本論文は基本的な遷移金属錯体触媒反応を見だし、その機構を明らかにすると共に、生理活性物質合成への応用を示し、有機合成の分野に貢献するものであり、学位を授与するに値すると認める。