

|              |                                                                                                                   |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Studies on Transition Metal-Catalyzed Cleavage of Carbon-Chalcogen Bonds and Addition to Unsaturated Hydrocarbons |
| Author(s)    | Toyofuku, Masashi                                                                                                 |
| Citation     | 大阪大学, 2009, 博士論文                                                                                                  |
| Version Type | VoR                                                                                                               |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/23455">https://hdl.handle.net/11094/23455</a>                               |
| rights       |                                                                                                                   |
| Note         |                                                                                                                   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

|            |                                                                                                                                                                     |  |  |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| 氏名         | 豊 福 昌 志                                                                                                                                                             |  |  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学)                                                                                                                                                              |  |  |
| 学位記番号      | 第 22905 号                                                                                                                                                           |  |  |
| 学位授与年月日    | 平成21年3月24日                                                                                                                                                          |  |  |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科応用化学専攻                                                                                                                                         |  |  |
| 学位論文名      | Studies on Transition Metal-Catalyzed Cleavage of Carbon-Chalcogen Bonds and Addition to Unsaturated Hydrocarbons<br>(遷移金属触媒を用いる炭素-カルコゲン結合の切断と不飽和炭化水素類への付加反応に関する研究) |  |  |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 神戸 宣明<br>(副査)<br>教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久<br>教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 生越 専介<br>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

本論文は、遷移金属触媒を用いる炭素-カルコゲン(硫黄またはセレン)結合の切断と不飽和炭化水素類への付加反応を利用した新規な炭素骨格構築手法の開発に関する研究について述べたものであり、緒言、本論4章、および総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的について述べている。

第1章では、0価パラジウム触媒による炭素-カルコゲン結合の切断と、それに続くアルキンへの付加反応を分子内反応に応用することにより、チオおよびセレンカーバメート( $R_2NC(O)-YPh$ ;  $Y = S$  or  $Se$ )から $\alpha$ -アルキリデンラクタム類が高効率・高選択的に得られることを示した。興味深いことに、本系では5, 6員環ラクタムよりも環歪みの大きな4員環ラクタムの生成が優先した。また、本反応は環状ケトン類の合成にも適用可能であった。理論化学計算を用いた機構解析に基づき、パラジウム-カルコゲン結合へのアルキンの分子内挿入による5員環パラダサイクルの形成が4員環化合物構築の鍵過程である可能性が高いことを示した。なお、生成物のフェニルセレン基は、有機銅試薬との反応により容易にアルキル基に置換されることを示した。

第2章では、*cis*型不飽和アミド構造を有するビニルスルフィドおよびビニルセレンドを用いるアルキンの分子内ビニルカルコゲノ化反応が、0価白金触媒により効率よく進行することを明らかにした。理論化学計算により、本反応は白金-カルコゲン結合へのアルキンの分子内挿入によるプラチナサイクルの形成を経て進行することが示唆された。

第3章では、0価パラジウム触媒存在下セレンールエステル類とアレンとの反応を検討したところ、炭素-セレン結合の切断と、それに続くアレンへの付加反応が完全な位置選択性で進行し、共役エノン構造を有するアリルセレンドが高効率・高選択的に得られることを示した。理論化学計算により、本反応は炭素-パラジウム結合へのアレンの末端二重結合の挿入による $\sigma$ -アリルパラジウムの形成を経て進行することが示唆された。

第4章では、0価パラジウム触媒による炭素-カルコゲン結合の切断と、それに続くアレンへの付加反応を分子内反応に応用することにより、環内に不飽和部位を有するラクタムおよび環状ケトン類が高効率・高選択的に得られることを示した。なお、第3章、第4章で得られたアリルセレンドはm-CPBAによる酸化反応により対応する多置換アリルアルコールへと容易に変換されることが明らかとなった。

総括では、本研究で得られた主要な成果とその意義をまとめた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、パラジウムまたは白金触媒を用いる炭素-カルコゲン結合の切断と不飽和炭化水素への付加反応に関する研究についてまとめたものである。本研究により得られた主な成果は次の通りである。

(1) 分子内の適当な位置に炭素-炭素三重結合を有するチオおよびセレンカーバメート( $R_2NC(O)-YPh$ ;  $Y = S$  or  $Se$ )を0価パラジウム触媒で処理することにより、炭素-カルコゲン結合の切断とそれに続く分子内三重結合への付加反応が効率よく進行し、4~8員環の $\alpha$ -アルキリデンラクタムが位置および立体選択的に得られることを明らかにしている。また、本反応系では、5員環あるいは6員環ラクタムよりも環歪みの大きな4員環ラクタムの生成が優先するという興味ある結果を得ている。さらに、理論化学計算によりその反応経路を詳細に検討している。

(2) 0価白金錯体が、ビニルスルフィドおよびビニルセレンドのアルキンへの分子内付加反応に高い触媒活性を有することを見いだしている。本反応が6員環ラクタムの有用な合成法となり得ることを示すと共に、本環化反応の速度および選択性が、基質の電子的および立体的要因により大きな影響を受けることを明らかにしている。また上記(1)の反応と同様に、本反応は白金-カルコゲン結合へのアルキンの分子内挿入による7員環プラチナサイクルの形成を経て進行する可能性の高いことを示している。

(3) セレンールエステル、セレンカーボネートおよびセレンカーバメートのアレンに対する分子間付加反応が、0価パラジウム触媒存在下で効率よく進行し、合成化学的に有用な多置換アリルセレンド類が高効率・高選択的に得られることを明らかにしている。反応経路および位置選択性の発現に関して理論化学計算による詳細な検討がなされ、炭素-パラジウム結合へのアレンの挿入を経る経路が速度論的に有利であること、およびこの経路により実験事実を矛盾無く説明できることが示されている。

(4) 上記(3)で述べられたアレンへの付加反応を分子内反応に応用することにより、環内に二重結合を有するラクタムおよび環状ケトン類が高効率・高選択的に得られることを見いだしている。また、この反応が環状化合物の新規構築手法として有用であることを示している。

以上のように、本論文は炭素-カルコゲン結合の切断と炭素-炭素不飽和結合への付加反応を利用することにより、様々な炭素骨格を有する有機ヘテロ原子化合物を高効率・高選択的に構築する手法を開発するとともに、理論化学計算による解析を通じて反応機構に関する重要な知見を得ている。これらの成果は、触媒化学、有機金属化学および有機合成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あるものと認める。