

Title	Rh(I)錯体触媒によるアリルアミンの不斉水素移動
Author(s)	山縣, 恒明
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33164
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	やま 山	がた 縣	つね 恒	あき 明
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	5578	号	
学位授与の日付	昭和57年3月20日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	Rh(I)錯体触媒によるアリルアミンの不斉水素移動			
論文審査委員	(主査) 教授	大塚齊之助		
	(副査) 教授	中崎 昌雄	教授 結城 平明	教授 村橋 俊一
	教授	寺西士一郎		

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属錯体触媒による官能基を有するアリル化合物の異性化反応が数多く研究されている。しかし不斉異性化反応に関する研究例として、光学活性ジホスフィン配位子とするコバルト低原子価錯体触媒によるN, N-ジエチルネリルアミン (1) および, N, N-ジエチルゲラニルアミン (2) の不斉水素移動反応の1例しかない。しかも生成物であるジエチルシトロネラール-(E)-エナミン(3)の収率 (~85%) および不斉収率 (~30%) の点で、充分実用に耐え得るものではない。そこで筆者は、不斉水素移動反応の触媒系の検討を行い、光学活性ジホスフィン配位子とするカチオン性 Rh(I) 錯体がこのアリルアミンの異性化触媒として極めて有効であり、高い触媒活性と飛躍的な不斉収率の向上を示すことを見出した。本研究は、この高いエナンチオ選択性を有する不斉水素移動反応とその反応機構についてまとめたものである。

本研究に用いたプロキラルなアリルアミンとして主として 1, 2 およびマイクロヘキシルゲラニルアミン (4) である。触媒系として [Rh(diphos)(diene)] ClO₄ {diene = 1.5-cyclooctadiene (COD), norbornadiene (NBD)} および [Rh(diphos)(S)_n] ClO₄ (S = Solvent, n ≅ 2) を用いた。光学活性なジホスフィン配位子として、(-)-2,3-0-イソプロピリデン-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン |(-)-DIOP|, (-)-DIOP のテトラアルキル同族体 |(-)-RDIP: R = Cy, i-Pr, Et|, および (R)-(+)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル |(+)-BINAP| を用いた。特に (+)-BINAP を配位子とするカチオン性 Rh(I) 錯体触媒の場合、1 より (3R)-3, 2 より (3S)-3 および 4 より (3S)-シクロヘキシルシトロネラールイミンがそれぞれ選択的に高収率 (≧95%) で得られた。しかも不斉収率はそれぞれ95%, 88% および96% と極めて高いエナンチオ選択性を示した。1,

2の幾何学構造、生成物の不斉炭素および配位子の立体配置の間に、明確な相関関係が成立することを発見した。

次に、高いエナンチオ選択性を有する不斉水素移動反応の反応機構の解明を行った。2位を重水素化したアリルアミンを基質として、転移反応を行った結果100%1,3-重水素移動したエナミンを得たことより、ヒドリド- η^3 -アリル中間体を経て反応が進行していることを示唆した。 ^1H および ^{31}P NMRの測定の結果、ロジウムに対して、アリルアミンが N, π -オレフィン配位した2種のジアステレオマー中間体が存在し、多い方のジアステレオマー中間体が主たるエナンチオマー生成物を与えることを見出した。すなわち本反応の不斉選択は、このジアステレオマー中間体を生成する段階で決定されることが分った。次に1を基質として $[\text{Rh}(\pm)\text{-BINAP}(\text{COD})]\text{ClO}_4$ および $[\text{Rh}(+)\text{-BINAP}(\text{MeOH})_2]\text{-ClO}_4$ を用いて本反応の速度論的研究を行った結果、それぞれ次式を得た。

$$\text{Ro} \propto [\text{C}][\text{Ao}]/(1 + k[\text{Ao}] + k'[\text{COD}] + k''[\text{P}]),$$

$$\text{Ro} \propto [\text{C}][\text{Ao}]/(1 + k[\text{Ao}] + k'[\text{P}])$$

ここでRoは初期速度、[C]、[Ao]、[COD]、[P]はそれぞれ触媒、基質(初濃度)、CODおよび生成物の濃度である。

^1H NMR, ^{31}P NMR, 速度論的研究および1,3-重水素移動反応の結果に基づいて、本反応の反応機構について提唱した。

高いエナンチオ選択性を有する本反応は、光学活性テルペン合成化学上極めて意義がある。

論文の審査結果の要旨

本論文は不斉ロジウム錯体触媒による置換アリルアミンの異性化によって光学活性のエナミンを合成する手段を提供するものである。

著者はまず、アリルアミンをほぼ完全に選択的にエナミンに異性化することを可能ならしめるカチオン性ロジウムジホスフィン錯体を見出した。次いで、種々の不斉ジホスフィンを合成し、その異性化をエナンチオ選択的な触媒反応にすることに挑戦した。その結果、ネリルおよびゲラニルアミンの異性化に対してこれまで想像されなかったほど高いエナンチオ選択性(>95%)を得ることが軸不斉のピナフルジホスフィン配位子を用いることによって可能となることを見出した。また、著者の詳細な反応機作の検試はこの新しい触媒反応に対する理解を深めた。さらに本反応は上記アミンに限らずかなり広範囲の置換アリルアミンに適用し得ることも明かにした。本論文の不斉触媒反応はその高い化学選択性、光学収率、広範囲に互る適用性により実験室的規模を超える工業生産にも応用できるものである。したがって、合成化学全般に対して重要な貢献であり、学位論文として充分価値あるものと認める。