The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	錯体触媒によるアリルアミンの変換反応
Author(s)	雲林, 秀徳
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35406
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【80】

氏名・(本籍)	雲林秀徳（くもばやしひでのり）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 7516 号
学位授与の日付	昭和61年1月16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	**錯体触媒によるアリルアミンの変換反応**
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一 (副査) 教授 近松 啓明　教授 齋藤 太郎　講師 谷 一英

論文内容の要旨

本論文は，イソプレンを二量化して天然型の二量体となるアリルアミン体を，遷移金属錯体を用いて不斉異性化させエナミン体とする反応を基本反応として開発し，メントール等の生理活性物質の合成を行なう一連の研究をまとめたものである。まず最初に，アリルアミンによるアセト酢酸メチルのアルキル化をパラジウム－ホスフィン錯体を用いて検討し，パラジウムアセチルアセトナート－1－フェニル－3－メチル－2－ホスホレンが優れた触媒であることを明らかにした。またアルキル化生成物をケン化および脱炭酸してゲラニルアセトンを高収率で合成する方法を確立した。次に，パラジウム－ホスフィン錯体を用いて，7－ヒドロキシ－N，N－ジエチルゲラニルアミンの脱アミノ化反応によるミルセノールの合成を検討した。ジホスフィンを配位子とするパラジウムのカチオン錯体が優れた触媒となることを明らかにし，このカチオン錯体の簡便な合成方法を見出した。三級アリルアミンの二級アリルアミンへの変換反応を検討し，硝酸パラジウム水溶液－1－フェニル－3－メチル－2－ホスホレンから調製した錯体が，この変換反応に有効であることを明らかにした。一方，硝酸パラジウム水溶液とホスフィンから生成した錯体を取出し，これを触媒とすると，変換反応と異性化反応が同時に進行して，シトロネラールのシッフ塩基が選択的に生成することを明らかにした。

アリルアミンのエナミンへの異性化反応を検討し，コバルト－ホスフィン錯体を用いると，N，N－ジエチルネリルアミンがシトロネラールジエチルエナミンに変換できることを明らかにした。更に，不斉コバルト触媒を用いて不斉収率30％ｅｅで光学活性シトロネラールジエチルエナミンを得た。

次にロジウム－ＢＩＮＡＰ錯体によるアリルアミンの不斉異性化反応の工業化を検討し，ＢＩＮＡＰの多量合成方法を見出した。更に新しいロジウム－ＢＩＮＡＰ錯体を見出し，その構造を明らかにすると

ともに，この錯体が不斉異性化反応で，不斉収率98％ｅｅを与え，活性の優れた触媒となることを明らかにした。またこの異性化で得られたエナミンが，重要な香料，医薬，農薬中間体となることを明らかにした。不斉異性化反応の応用として，ロジウム－ＢＩＮＡＰ錯体による（７Ｒ）－１－ジメチルアミノ－３，７，11－トリメチル－２－ドデセンの異性化により，光学活性ビタミンＥの側鎖となる（３Ｒ，７Ｒ）－３，７，11－トリメチル－１－ドデカナールを97％ｅｅで合成した。更に，不斉コバルト触媒によるα－ケト酸エステルのトランスアミノ化反応により，光学活性α－アミノ酸エステルを合成した。

論文の審査結果の要旨

本論文は，イソプレンを選択的に頭尾二量化させて得られる炭素数10のアリルアミンを，化学変換する新しい種々の触媒反応を開発し，これを用いて天然型のイソプレノイドの合成を行ったものである。著者はアリルアミンからエナミンへの異性化反応を系統的にくわしくしらべ，2，2'－ビス（ジフェニルホスフィノ）－１，１'－ビナフチルを配位子とするロジウムカチオン錯体が不斉異性化反応の触媒となることを見い出し，安定で優れた錯体触媒を得ることに成功した。この錯体触媒を用いて，Ｎ，Ｎ－ジエチルネリルアミンをシトロネラールジエチルアミンに，極めて高い不斉収率で異性化させ，さらに加水分解等の処理をほどこして，メントールを合成する工業的プロセスを確立した。またシトロネロール等の香料やビタミンＥの側鎖の合成法を開発している。

本研究は新技術の開拓に資すると共に，有機合成化学の進歩に寄与するもので，博士論文として価値あるものと認める。