



Title	Studies on Transition Metal-Catalyzed Allylic Transformations. Carbonylations and Aminations.
Author(s)	今田, 泰嗣
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37806">https://hdl.handle.net/11094/37806</a>
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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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

氏 名	いま だ やす し 今 田 泰 嗣
博士の専攻分野 の 名 称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 9 9 7 3 号
学位授与年月日	平 成 3 年 12 月 12 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	Studies on Transition Metal-Catalyzed Allylic Transformations. Carbonylations and Aminations. (遷移金属錯体触媒を用いるアリル化合物の変換反応に関する研究 ーカルボニル化反応およびアミノ化反応ー)
論文審査委員	(主査) 教 授 村 橋 俊一 (副査) 教 授 畑 田 耕一 教 授 谷 一英 教 授 今 中 利信

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、遷移金属錯体触媒の特性を利用したアリル化合物の変換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り、緒論と本論 8 章から成っている。以下にその概要を述べる。

緒論では遷移金属錯体触媒を用いる触媒反応の意義と研究目的について述べた。

第 1 章から第 3 章ではアリル化合物のカルボニル化反応による  $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和カルボン酸およびその誘導体の合成反応に関する研究成果について述べた。アリルエステルのカルボニル化反応は従来困難とされていたが、アリルリン酸エステルのオキサカルボニル化反応が、0 価パラジウム-ホスフィン錯体を触媒として効率良く進行し、 $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和酸エステルが収率良く合成できることを見いだした(第 1 章)。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一酸化炭素を用いる増炭反応として重要である。

このカルボニル化反応における鍵中間体が  $\sigma$ -アリル錯体であることを明らかにし、ロジウムクラスター触媒を用いるアリルリン酸エステルのアザカルボニル化反応による、 $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和酸アミドの合成法を開発した(第 2 章)。本反応はアリル化合物のアザカルボニル化反応としては初めての例であり、温和な条件下、効率良く進行する。本反応によりアリルアルコールからのホモアリルアミン合成が効率良く行える。

また、アリルアミンはパラジウム-2 座ホスフィン錯体を触媒とするカルボニル化反応により、相当する  $\beta$ ,  $\gamma$ -不飽和酸アミドへと効率良く変換できることを見いだした(第 3 章)。本反応はアミンの炭素-窒素結合間への選択的な一酸化炭素の挿入反応の初めての例であり、新しい含窒素化合物の骨格合成法を提供するものである。

第 4 章と第 5 章では含窒素生理活性物質の重要な中間体であるばかりでなく、その特異な生理作

用から最近注目を集めている、アリルアミン類の新しい合成法に関する研究成果について述べた。0価パラジウム錯体触媒存在下、アリルエステルはヒドロキシルアミン類と立体選択的に反応して、N-アリルヒドロキシルアミンを収率良く与えることを見いだした(第4章)。本反応を用いて、これまで合成が困難であった、第2アリルアミンの選択的合成法を示した。

また、銅塩触媒存在下、プロパルギルエステルのアミノ化反応が効率良く進行し、相当するプロパルギルアミンを収率良く与えることを明らかにした(第5章)。本反応はプロパルギルアミンの一般的な合成法を提供するものである。さらに、プロパルギルアミンを経由するアリルアミン類の選択的合成法を示した。

第6章では2価パラジウム錯体と1,3-ジエンとの反応で、酸素求核剤がパラジウムに対してシス付加した $\pi$ -アリルパラジウム錯体が得られる初めての例を示した。さらに合成したピネン $\pi$ -アリルパラジウム錯体を触媒として、アリルフェノールの不斉酸化的環化反応による光学活性ジヒドロベンゾフラン合成を行った。

第7章では2価パラジウム錯体を触媒とする環状アセタール化合物の $\alpha$ -ブチルヒドロペルオキシドによる酸化的環開裂反応について述べた。本反応によりアセタールから脱保護を行わずに酸化して、直接ヒドロキシエステルを合成することができる。

第8章ではロジウム錯体触媒を用いる水性ガスシフト反応条件下での、含窒素芳香族化合物の位置選択的水素化について述べた。化石燃料に多く含まれる含窒素芳香族化合物の水素化が一酸化炭素と水を水素源として行えるので、本反応は省資源的観点からも重要な反応である。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属錯体触媒を用いてアリルエステル類のカルボニル化反応により $\beta$ 、 $\gamma$ -不飽和カルボニル化合物を合成する方法、およびアミノ化反応によりアリルアミンを選択的に合成する方法を開発し、その有機合成への応用を明示したものである。

著者は、従来困難とされていたアリルエステルのカルボニル化反応に関して、アリルリン酸エステルに0価のパラジウムホスフィン錯体を触媒として、温和な条件下で効率良く行なわせることに成功している。この反応で得られた $\beta$ 、 $\gamma$ -不飽和エステルを還元とすると、ホモアリルアルコールが容易に合成できる。次にアリルリン酸エステルのアザカルボニル化反応をロジウムカルボニルクラスター触媒を用いて初めて成功させ、簡便なアリルアルコールからのホモアリルアミン合成法の開発に成功している。また、パラジウム-2座ホスフィン錯体を触媒とするカルボニル化反応により、アリルアミンが相当する $\beta$ 、 $\gamma$ -不飽和アミドへと効率良く変換できることを見いだしている。本反応は、アミンの炭素-窒素結合に一酸化炭素を挿入させた初めての例である。

さらに著者は、特異な生理作用を示す第2アリルアミン類の合成法として、パラジウム0価錯体を用いるアリルエステル類のアミノ化反応や、銅塩触媒を用いるプロパルギルエステルのアミノ化反応

を開発している。

この他 1, 3-ジェンへの 2 価パラジウム錯体を用いる酸素求核剤のシス-付加反応, 環状アセタールの過酸化物による開環反応, 水性ガスシフト条件下での含窒素芳香族化合物の位置選択的水素化法等々を開発している。

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ものと認める。