



Title	NEW METHODOLOGY FOR THE INTRODUCTION OF CARBON MONOXIDE INTO ORGANIC MOLECULES BASED ON FREE-RADICAL REACTIONS
Author(s)	永原, 清人
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40625
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

氏 名	なが はら きよ と 永 原 清 人
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 8 6 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学 位 論 文 名	NEW METHODOLOGY FOR THE INTRODUCTION OF CARBON MONOXIDE INTO ORGANIC MOLECULES BASED ON FREE-RADICAL REACTIONS (ラジカル反応を基軸とする有機分子への一酸化炭素導入の新方法論)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 馬場 章夫
	(副査) 教 授 村井 眞二 教 授 池田 功 教 授 松林 玄悦 教 授 坂田 祥光 教 授 野村 正勝 教 授 井上 佳久 教 授 黒澤 英夫 教 授 真嶋 哲朗 教 授 田中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、ラジカル反応を利用することにより、一酸化炭素を有機分子に効率的に組み込むための新しい方法論の開発を目的として行われている。その結果、アシルラジカルを鍵活性種とするいくつかの新規合成反応を開発している。本論文は、これらの成果をまとめたものであり、緒言と本論四章および総括より構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的、ならびに研究成果の概要について述べている。

第一章では、すでに速度の知られている5-exo型のラジカル環化をラジカルグロックに用い、有機溶媒中での一級炭素ラジカルの一酸化炭素への付加速度定数を求めている。その速度定数は、80℃においては $6.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、各種有機ラジカル反応に利用する上で十分な速さであることを明らかにしている。

第二章では、高希釈条件下での反応の利点を活用し、トリストリメチルシリルシランをメディエーターとする $n+1$ 型のアシルラジカル環化反応を経て、大環状オキサクトンが合成できることを示している。アリルスズをメディエーターとする反応系では、三炭素成分カップリング型のマクロ環化反応を達成している。本反応系により、一酸化炭素をカルボニル源として有機分子に導入しつつ、11員環より大きい環状カルボニル化合物を効率的に合成できることを明らかにしている。

第三章では、光照射条件下、およびラジカル開始剤を共存させた加熱反応条件下における、アルキルヨージド、一酸化炭素を用いるカルボン酸エステルならびにアミドの新規合成法について示している。本反応系では、アシルラジカルへのヨウ素原子の移動とイオン反応とを組み合わせることにより、脂肪族ヨージドをカルボン酸誘導体へ効率的に変換することに成功している。

第四章では、3-ハロプロピルスルフィド、一酸化炭素、およびスズヒドリドの反応による γ -チオラク톤の新規合成法について示している。本反応では、炭素ラジカルの一酸化炭素捕捉と、それに続く硫黄上でのアシルラジカルホモリティックな置換反応とを組み合わせることにより、 γ -チオラク톤を効率的に合成できることを明らかにしている。

総括では、本研究の成果をまとめるとともに、その意義について述べている。

論文審査の結果の要旨

有機化合物への一酸化炭素の導入法の開発は有機合成化学における重要な研究課題のひとつである。一酸化炭素によるカルボニル化法は各種のカルボニル化合物を与える方法として直截性を有していることから、新規な方法論の開発の意義は大きい。これまで、この分野においては主に遷移金属種を用いる反応の研究に力が注がれてきた。しかし、近年、ラジカル反応を利用したアルデヒド合成が見出され、カルボニル化の新しい方法論としてラジカルカルボニル化反応が注目されつつある。本研究は、このような背景のもとに、炭素ラジカル種の一酸化炭素への付加過程における速度論的な基礎的知見を得ると共に、ラジカル反応を基軸とする新たなカルボニル化法の開発とその合成化学的応用を目的として行われたものである。その主な成果は以下のとおりである。

- (1)競争反応を利用して、有機溶媒中での一級炭素ラジカルの一酸化炭素への付加速度定数および活性化パラメーターを初めて明らかにし、一級ラジカル反応点への一酸化炭素導入速度を推定する道を開いた。その結果、ラジカルカルボニル化反応が合成化学的に利用する上で十分な速さで進行し得ることを明らかにしている。
- (2)高希釈条件下では炭素ラジカル種による分子間の一酸化炭素捕捉およびアシルラジカルによる分子内環化の双方が有利になることを利用し、比較的低圧の一酸化炭素加圧下で $n + 1$ 型のラジカル環化反応を経る大環状オキソラクトンの合成が可能であることを示している。また、アリスズをメディエーターとする反応系では、三成分カップリング型のマクロ環化反応を達成している。
- (3)アルキルヨードからアシルラジカルへのヨウ素原子の移動反応を利用することにより、ラジカルカルボニル化法によるカルボン酸誘導体の新規合成手法を見出している。すなわち、アルキルヨード、一酸化炭素、アルコールからカルボン酸エステルが、また、アルキルヨード、一酸化炭素、アミンからカルボン酸アミドが合成できることを明らかにしている。さらに、この変換反応が、光照射条件下、およびラジカル開始剤を共存させた加熱反応条件下のいずれの反応系においても、共に効率よく進行することを明らかにしている。本研究によって、これまで困難と考えられていたアルキルヨードからアシルラジカルへのヨウ素原子の移動反応が、続くイオン反応と組み合わせることにより、十分利用可能であることを示している。
- (4)トリブチルスズヒドリドをラジカルメディエーターに用いることにより、3-ハロプロピルスルフィドへの一酸化炭素の組み込みによる γ -チオラクトンの新規合成手法を開発している。

以上のように、本論文は、炭素ラジカル種と一酸化炭素との反応速度を明らかにするとともに、有機分子への一酸化炭素導入の新方法論の開発とその合成化学的応用面の開拓を行ったものである。特に本研究では、遷移金属種を用いた従来型的手法では達成困難であった新しいカルボニル化反応を多数創出しており、これらの成果は有機合成化学の発展に寄与するところが大い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。