

Title	NEW CARBONYLATION METHODS BASED ON RADICAL/IONIC AND RADICAL/METAL HYBRID REACTIONS
Author(s)	クレイマーマン, ロペズ セルジオ
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/43421">https://hdl.handle.net/11094/43421</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	クレイマーマン ロペズ セルジオ		
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 16989 号		
学位授与年月日	平成14年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻		
学位論文名	NEW CARBONYLATION METHODS BASED ON RADICAL/IONIC AND RADICAL/METAL HYBRID REACTIONS (ラジカル/イオンあるいはラジカル/金属ハイブリッド型反応による新規カルボニル化法)		
論文審査委員	(主査) 教授 小松 満男		
	(副査)		
	教授 甲斐 泰	教授 大島 巧	教授 野島 正朋
	教授 城田 靖彦	教授 平尾 俊一	教授 新原 皓一
	教授 田川 精一	教授 町田 憲一	

### 論文内容の要旨

本論文は、ラジカル/イオンまたはラジカル/金属ハイブリッド型反応による新規カルボニル化法の開発に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論三章、及び総括から構成されている。

緒言では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、特に、これまでに知られているラジカルカルボニル化反応に関するこれまでの研究例を示した。さらに本研究の概略についても示した。

第1章ではラジカル/イオンハイブリッド反応による新規な複素環合成法について述べた。すなわち、まず、光照射下、 $\omega$ -ヒドロキシアルキルヨードと一酸化炭素との反応によりラクトンが高収率で得られることを示した。この反応では、原子移動型カルボニル化反応によりアシルヨードが生成し、続く分子内求核攻撃によりラクタムが生成しており、ラジカル/イオンハイブリッド型カルボニル化反応がラクトン環構築の有用な手法であることを明らかにした。また、ヒドロキシアミンやジアミンをアルキルヨード、一酸化炭素と反応させ、続いて脱水縮合を行うことにより、ベンズイミダゾールやオキサゾリンなどの含窒素複素環化合物が合成可能であることを示した。

第2章では、多段階結合形成プロセスを達成可能なラジカル/金属ハイブリッド型カルボニル化反応について述べた。4-アルケニルヨードをPd触媒存在下、光を照射して一酸化炭素、アルコールと反応させると、カルボニル化、環化、カルボニル化が連続的に進行し、環状ケトエステルが効率的に得られることを明らかにした。また、生成物の立体化学の比較検討より、ラジカルカルボニル化とラジカル環化過程が含まれることなどを考察した。また、アミンとの反応では、三分子の一酸化炭素が取り込まれたジケトアミドが得られることを明らかにした。

第3章ではPd/光系が、アルキルハライドのカルボニル化を含む他の合成反応にも有効である可能性を示した。

総括では、以上の研究結果をまとめ、ハイブリッド型のカルボニル化反応が合成化学的に有用であり、新しいカルボニル化法の開発における有用な手段であることを述べた。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ラジカル/イオンまたはラジカル/金属のハイブリッド型反応による新規なカルボニル化法の開発に関する研究をまとめたものであり、各種の有用カルボニル化合物の合成に非常に有効な手段であることを述べている。

主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1)遷移金属触媒を用いることなく、五から七員環の様々なラクトンが $\omega$ -ヒドロキシアルキルヨージドと一酸化炭素から、ラジカル／イオンのハイブリッド型反応という新しい系を経て合成できることを明らかにしている。

(2)本研究で扱われているラジカル／イオンのハイブリッド型反応は二官能性の化合物に適用でき、続く脱水縮合でオキサゾリンやイミダゾリンなどの含窒素複素環化合物へ容易に誘導できることを見出し、本系の有用性を提示している。

(3)一酸化炭素加圧下、光とPd触媒を組合せた反応条件を用いることにより、4-アルケニルヨージドとアルコールから環状ケトエステルを合成することに成功している。この反応はラジカル種と金属種が同一反応系でともに相補的に機能する新しいカルボニル化反応である。このハイブリッド型反応はカルボニル化、環化、カルボニル化からなる多段階過程が連続的に進行するという際だった特徴を有している。

(4)上記(3)の反応でアルコールの代わりにアミンを用いると、一酸化炭素が一挙に三分子取り込まれたジケトアミドが得られるという興味深い知見を見出している。

(5)ラジカル／金属ハイブリッド型反応は多段階反応であるが、カルボニル化と環化の過程は、ラジカル機構で進行していることを生成物の立体化学の考察から明らかにしている。

以上のように、本論文は、ハイブリッド型のカルボニル化反応が合成化学的に有用であり、新しいカルボニル化法の開発における有用な手段であることを述べている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。