



Title	Development of the Catalytic Reactions of Organochalcogen Compounds with Allenes and Isocyanides
Author(s)	城, 大輔
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52132
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名(城大輔)	
論文題名	Development of the Catalytic Reactions of Organochalcogen Compounds with Allenes and Isocyanides (有機カルコゲン化合物とアレンおよびイソシアニドとの触媒反応の開発)
論文内容の要旨	
<p>不飽和化合物を炭素ーヘテロ元素結合に挿入する反応は、新たな炭素ー炭素結合の構築とヘテロ元素官能基の導入を、一段階かつ高効率で行えるため、合成化学的に非常に優れた反応である。その一つの手法として、遷移金属触媒を用いたアルキン類の挿入反応が精力的に研究されている。一方、その異性体であるアレンはアルキンと同様に高い反応性を有する不飽和炭化水素であるが、その反応例は少ない。またイソシアニドは、窒素を有する天然物や薬理活性を持つ有用な化合物の合成原料としての利用が期待される不飽和化合物であるが、その挿入反応は報告されていない。この様な背景のもと、本研究では遷移金属触媒を用いたアレンおよびイソシアニドの有機カルコゲン化合物への挿入反応を開発し、ヘテロ原子化合物の効率的新規合成法の創出を目指して研究を行った。本論文は、緒言、本論3章、および総括で構成されている。</p> <p>緒言では、本研究の背景と目的について述べている。</p> <p>第1章では、窒素上に直接アレニル基を有するアリールチオおよびアリールセレノカーバメートを0価パラジウム触媒、BINAP配位子存在下で反応させることにより、カルバモイル基($R_2NC(O)$)からの脱一酸化炭素を伴った転位反応が進行することを見出した。すでに当研究室において、同条件下で類似化合物を用いたアレンへの分子内付加によるα, β-不飽和ラクタムの生成反応を報告しているが、今回の反応では窒素とアレニル基の間にメチレン鎖を持たない基質を用いたことにより、アレンへの付加ではなく、脱一酸化炭素を伴った転位反応が優先したと考えられる。これは、$R_2NC(O)-M$構造を有する遷移金属錯体から一酸化炭素が脱離する初めての例である。またBINAP配位子に代えてPPhMe₂を配位子として用いると、アリールセレノ基の脱離を伴って分子内付加環化反応が進行することも見出した。</p> <p>第2章では、アリールチオおよびアリールセレノカーバメートとイソシアニドを0価パラジウム触媒で反応させると、炭素ーカルコゲン元素結合の切断と、それに続くイソシアニドの挿入反応が進行することを見出した。イソシアニドの挿入反応では一般的にイソシアニドの多重挿入体が副生する傾向にあるが、イソシアニドに対して過剰量のカルコゲノカーバメートを加えることにより、一挿入体のみを選択的に得ることに成功した。またチオカーバメートにおけるDFT計算による反応機構解析により、本反応の挿入過程はカーボパラデーションではなくチオパラデーションで進行している可能性が示唆された。</p> <p>第3章では、スルフェンアミド(R_2N-SR')の窒素ー硫黄結合間へのイソシアニドの挿入反応を目指したところ、塩化アルミニウム等のルイス酸触媒を用いることにより、目的の挿入反応が進行することを見出した。前章での挿入反応と異なり、本反応はイソシアニドの窒素上にアルキル基およびアリール基のどちらを有している場合でも効率良く反応が進行する。また、ルイス酸に代えて酢酸を添加剤として用いると、対応する挿入体であるイソチオウレアがさらに加水分解された非対称尿素が直接得られることも見出した。</p> <p>総括では、本研究で得られた主要な成果とその意義をまとめた。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (城大輔)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	神戸 宜明
	副査 教授	三浦 雅博
	副査 教授	茶谷 直人
	副査 教授	井上 佳久
	副査 教授	明石 満
	副査 教授	安田 誠
	副査 教授	生越 専介
	副査 教授	関 修平
	副査 教授	真嶋 哲郎
	副査 教授	安蘇 芳雄
	副査 教授	芝田 育也

論文審査の結果の要旨

本研究は、金属触媒を用いる有機カルコゲン化合物の新しい分子変換手法の開発を目的として行われたものであり、カルコゲン原子と炭素および窒素原子間結合の切断を伴ったアレンおよびイソシアニドへの新規な付加反応を見いだし、種々のヘテロ原子化合物の効率的合成法を開発している。本論文は、緒言、本論3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について述べている。

第1章では、遷移金属触媒を用いるセレノおよびテルロカーバメートの分子内付加反応について検討している。その中で、パラジウム触媒を用いる事により、窒素上に直接アレニル基を有するカーバメートが、一酸化炭素の脱離を伴う分子内転移反応を経て、イミノ基を有するビニルセレニドおよびビニルテルリドを与えることを見いだしている。配位子の効果についても詳細に検討し、BINAP配位子を用いる事により転移生成物が高収率で得られることを明らかにしている。一方、 PPhMe_2 を配位子として用いた場合には、セレンの脱離を伴いながら分子内付加環化反応が進行することを見いだしている。

第2章では、パラジウム触媒存在下、チオおよびセレノカーバメートとイソシアニドを反応させることにより、炭素-カルコゲン原子結合へのイソシアニドの挿入反応が進行することを明らかにしている。また、反応条件を詳細に検討することにより、イソシアニドの多重挿入を抑制し、一対一反応生成物のみを選択的に生成させることに成功している。また、DFT法を用いた理論計算により、パラジウム錯体による炭素-硫黄結合の切断過程、および続くイソシアニドの挿入過程における遷移状態の構造とエネルギーを明らかにし、本反応がカーボパラデーション経路ではなくチオパラデーション経路で進行している可能性が高いことを示している。

第3章では、スルフェンアミドとイソシアニドとの反応を詳細に検討し、種々のルイス酸触媒を用いることにより、窒素-硫黄結合間へのイソシアニドの挿入反応が効率よく進行することを見いだしている。また、本反応がアルキル基およびアリール基のいずれの置換基を有するイソシアニドを用いても効率よく進行することを明らかにし、本法がイソチオ尿素類の汎用性の高い合成手法として有用であることを示している。更に、ルイス酸の代わりに酢酸を用いる事により、挿入と同時に加水分解が進行し対応する尿素が生成することを見いだし、非対称尿素の簡便な効率的合成法を開発している。

上記の様に、本研究では、種々の遷移金属触媒および酸触媒を用いるヘテロ原子化合物の新しい変換反応を開発し、有用な合成手法として確立している。これらの成果は、ヘテロ原子化学、触媒化学および有機合成化学の発展に大きく寄与するものと考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。