

氏 名	伊 丹 健 一 郎
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1761 号
学位授与の日付	平 成 10 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成・生 物 化 学 専 攻
学位論文題目	Transition Metal Catalyzed Cycloaddition of Vinylallenes (遷移金属触媒を用いるビニルアレンの環化付加反応) (主査)
論文調査委員	教 授 伊 藤 嘉 彦 教 授 吉 田 潤 一 教 授 檜 山 爲 次 郎

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属錯体を用いたアルキンやアルケンなどの環化付加反応は実用性の高い有用な環状炭素骨格の構築手段となっている。しかしながら、可能な反応形式に制限があり、例えば共役ジエンを用いる [4 + 1] 環化付加反応の例はほとんどないなど、さらに新しい形式の環化付加反応の開発が強く望まれていた。アレン (C=C=C) はアルキンやアルケンと同様に化学的及び構造的に興味ある炭素不飽和種であるが、これを遷移金属触媒による環化付加反応で使用した例はこれまでほとんどなかった。

本論文は、ビニルアレン—遷移金属錯体の合成とそこで得た配位に関する知見を基にした遷移金属触媒によるビニルアレンの環化付加反応の開発について述べたものであり序論と7章からなっている。

序論では、遷移金属触媒による環化付加反応及び本研究の背景について概説するとともに、本研究で得られた成果についてまとめている。

第1章では、ロジウム—ビニルアレン錯体の合成及びX線結晶構造解析を行っている。その配位結合様式がビニルアレンの置換様式によって制御可能であることを明らかにしている。アレン末端が無置換のものからは末端二重結合での η^2 配位、ジメチル置換のものからは η^1 配位、ビニル末端が無置換のものからは平面型5員環メタラサイクルが生成している。また、得られた錯体の反応の中で一酸化炭素との [4 + 1] 環化付加反応は通常の1,3-ジエンでは達成不可能で、ビニルアレンの特徴を生かした新しい形式の反応である。

第2章では、第1章で見出したビニルアレンの [4 + 1] 環化付加反応をカチオン性のロジウム錯体を用いることで触媒的の反応とすることに成功している。本反応はビニルアレンを用いた触媒的 [4 + 1] 環化付加反応の最初の例である。

第3章では、第2章で見出したロジウム触媒によるビニルアレンの [4 + 1] 環化付加反応を不斉触媒化するための検討を行っており、不斉配位子DuPHOSが最も良い結果を与えることを明らかにした。最高95%eeという、カルボニル化反応としては極めて高いエナンチオ選択性が実現されている。また、白金触媒を用いても本反応が進行することを明らかにするとともに、同じ絶対配置の不斉配位子DuPHOSを用いてロジウムと白金では全く逆の絶対配置の生成物を与えることを示した。

第4章では、ロジウム触媒によるビニルアレンと不活性アルキン類との分子間 [4 + 2] 環化付加反応の開発を行っている。適切な配位子の選択が本反応の成功の鍵である。すなわち、電子吸引性のホスファイトを配位子として用いることで初めて十分な触媒活性を得た。本反応は、置換ベンゼン類の位置選択的合成という観点から興味深い。

第5章では、パラジウム触媒によってビニルアレンと1,3-ブタジエン類の分子間 [4 + 2] 環化付加反応が非常に高い位置及び立体選択性で進行することを見出している。不活性1,3-ジエン間の交差 [4 + 2] 環化付加反応の初めての例である。通常のアレフィンでは全く反応が進行しないことや、得られた立体選択性から π -アリアルパラジウム中間体を經由して反応が進行していることが示唆された。

第6章では、パラジウム触媒によってビニルアレン2分子と一酸化炭素1分子が[4+4+1]環化付加反応を起こすことを見出している。本反応は、ビス π -アリアルパラジウム中間体を經由すると思われる、2分子のビニルアレンはhead-to-headで連結している。本反応は、これまで報告例のない全く新規な反応形式である。

第7章では、ビニルアレンのホモログであるアレニルシクロプロパンがイリジウム触媒により一酸化炭素と[5+1]環化付加反応を起こすことを見出している。本反応は、芳香族化を伴わない初めての触媒的[5+1]環化付加反応である。

本研究では、錯体レベルで得た基礎的知見を土台に新規触媒反応を設計し開発している。特に、これまで不可能であった形式の環化付加反応の開発は、この基礎研究に負うところが大きい。すなわち、ロジウム-ビニルアレン錯体の構造論に関する研究に基づいて、遷移金属触媒を用いた様々な新規環化付加反応の開発に成功している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ロジウム-ビニルアレン錯体の構造論に関する基礎研究と、それに基づく遷移金属触媒によるビニルアレンの新規環化付加反応の開発研究について記述した論文であり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ロジウム-ビニルアレン錯体の合成及び構造解析を行い、その配位結合様式がビニルアレンの置換様式によって制御可能であることを明らかにした。特に、5員環メタラサイクルの形成によりビニルアレンが π 結合性配位子から σ 結合性配位子に変化することが、本研究で開発された環化付加反応全てに共通したキー・ステップであることを明らかにした。

2. 1. で得られた知見を基にしてロジウム触媒によるビニルアレンの一酸化炭素との[4+1]及びアルキン類との[4+2]環化付加反応を開発した。また、[4+1]環化付加反応がロジウム触媒だけでなく、白金触媒によっても同様に進行することを見出し、不斉配位子DuPHOSを用いて不斉環化付加反応にも成功している。特に、不斉配位子の絶対配置が同じでありながらロジウムと白金で逆の絶対配置の環化生成物を与えることを見出した。

3. パラジウム触媒を用いるとビニルアレンと1, 3-ジエンの立体特異的な交差[4+2]環化付加反応が高収率で進行することを明らかにした。また、ビニルアレン2分子と一酸化炭素1分子が[4+4+1]環化付加反応して9員環ケトンを与えることを見出した。

4. ビニルアレンのホモログであるアレニルシクロプロパンと一酸化炭素がイリジウム触媒により[5+1]環化付加反応して不飽和6員環ケトンを与えることを見出した。

以上、要するに本論文は、共役ビニルアレンの遷移金属錯体を構造論的に研究し、得られた知見を基にして一酸化炭素やアルキンなどとの反応で数種の新規な触媒的環化付加反応を開発したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年6月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。