

氏名	さとうてつお		
授与学位	佐藤徹雄		
学位授与年月日	博士(工学)		
学位授与の根拠法規	平成15年3月24日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項		
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料化学専攻		
指導教官	遷移金属触媒によるアルケンのアリル化反応に関する研究		
論文審査委員	主査	東北大学教授 井上 祥雄	東北大学教授 宮野 壮太郎
		東北大学教授 袖岡 幹子	

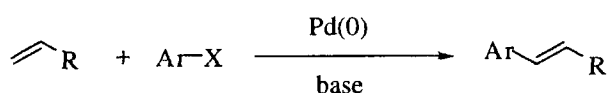
論文内容要旨

第1章 序論

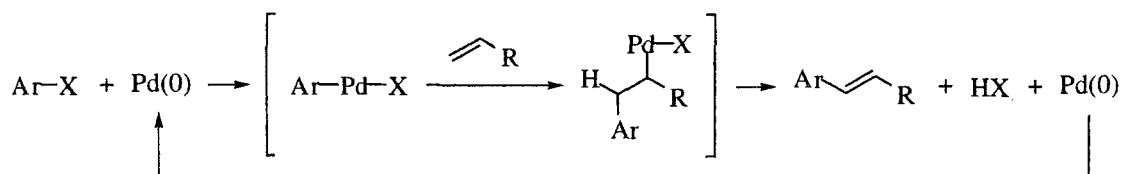
有機合成反応において最も重要な反応のひとつに挙げられるものが、有機化合物の基本骨格を形づくる炭素-炭素結合形成反応であり、ここで遷移金属化合物が果たす役割は極めて大きい。これは、有機遷移金属化合物の他にはない意外性に富んだ反応性により、それまでの合成的手法によっては困難な反応が可能となったためである。これによって、これまで何段階も要したり、厳しい条件を必要としたりする反応を格段に短行程で、また穏和な条件下で行うことができるようになった。

このような遷移金属化合物を介する反応に特有な炭素-炭素結合形成反応の中に、パラジウム触媒によるアルケンのアリル化反応がある(Scheme 1)。この反応は、Heck反応として広く研究が行われており、アリルパラジウム種の炭素-パラジウム結合間へのアルケンの挿入を経て反応が進行している(Scheme 2)。

Scheme 1. Palladium-catalyzed Arylation of Alkenes (Heck Reaction)



Scheme 2. Reaction Mechanism of Heck Reaction

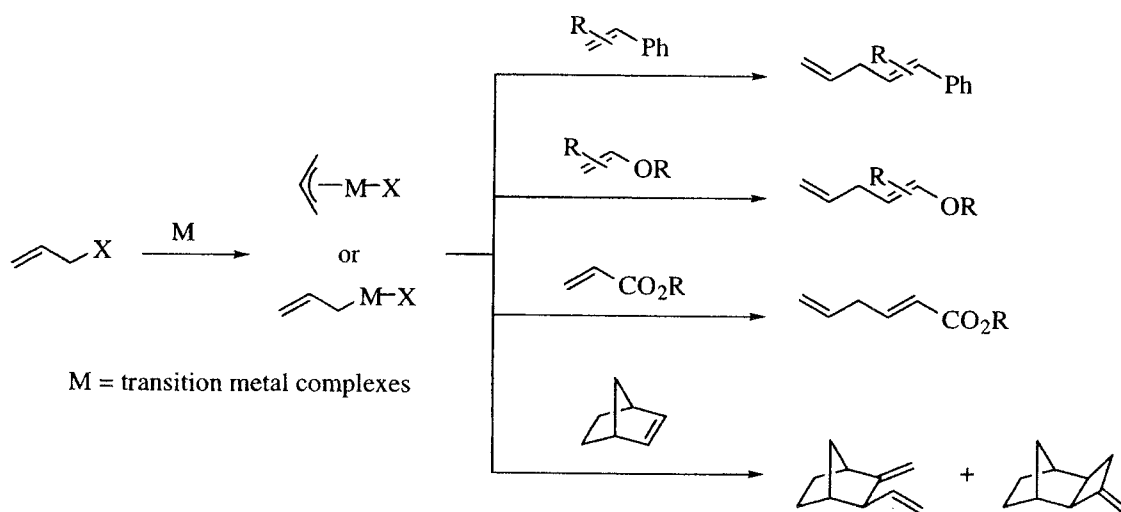


これに対して、アリル化合物を用いたアリル遷移金属錯体へのアルケンの挿入を経る触媒反応については、分子内でのアルケンの挿入による反応は比較的容易に進行するものの、分子間でのアルケンの挿入を経る反応は報告例が少ない。さらに、このようなアルケンのアリル化反応により得られると予想される1,4-ジエンは、有機合成的な利用価値は高いものの、その合成手法は限られており、新たな合成法として期待

される。

本研究では、このようなアリル遷移金属錯体へのアルケンの分子間での挿入を鍵反応とする、遷移金属錯体触媒によるアルケンとアリル化合物との反応により、1,4-ジエンを合成する新規触媒反応の開発を行った。この結果、電子リッチなアルケンであるスチレン類やエノールエーテル、また、電子吸引性基を有するアルケンであるアクリル酸エステル、そして、大きな歪みを有するアルケンであるノルボルネンのそれぞれについて、遷移金属触媒を用いたアリル化合物との反応によって1,4-ジエンが合成できることを見出した(Scheme 3)。

Scheme 3. Outline of This Study



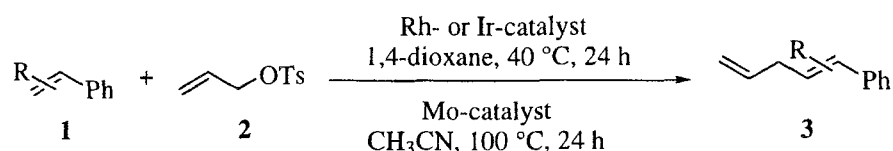
第2章 ロジウム、イリジウムおよびモリブデン触媒によるスチレン類のアリル化反応 ならびにイリジウム触媒によるエノールエーテルのアリル化反応

アリールパラジウム錯体へのアルケンの挿入を鍵反応とする Heck 反応は、様々なアルケンに対して高収率かつ高選択的に進行するが、 π -アリールパラジウム錯体への分子間でのアルケンの挿入は起こりにくく、Heck 反応に対応するパラジウム触媒によるアルケンのアリル化反応はこれまで見い出されていない。そこで、まず Heck 反応において良好な反応性を示す電子リッチなアルケンであるスチレン類 **1** についてアリル化反応の検討を行った。

この結果、アリル錯体を形成し、かつルイス酸性の高い遷移金属錯体であるロジウム、イリジウムカチオン錯体およびモリブデン 0 価錯体を触媒として用い、さらに、優れた脱離基を有するアリルトシラート **2** をアリル化剤として用いることにより、アリル化反応が進行し、スチレン類 **1** の β -位にアリル基が置換した *E*-体の 1,4-ジエン **3** が生成することが分かった(Scheme 4)。そして、 α -位のカルボカチオンを安定化させる効果の大きい α -置換スチレンや環状の α,β -二置換スチレンを基質として用いることにより高収率でアリル化体を得ることができた。

また、スチレン類と同様に α -位のカルボカチオンを安定化させる効果を有するエノールエーテル **4** についても、スチレン類のアリル化反応において優れた触媒活性を示したカチオン性イリジウム錯体を触媒とし

Scheme 4. Rh-, Ir- or Mo-catalyzed Allylation of Styrenes

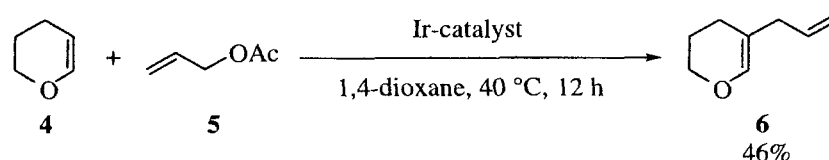


て用いることにより、同様の条件下においてアリル化反応が進行することが分かった(Scheme 5)。ただし、この場合は、基質および生成物が酸に不安定であることから、アリル化反応の進行に伴って強酸である

-

トルエンスルホン酸を発生するアリルトシラート2はアリル化剤としては適さず、酢酸アリル5が最適であった。

Scheme 5. Ir-catalyzed Allylation of Enol Ether

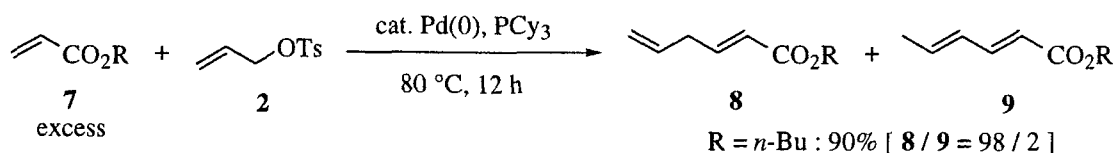


第3章 パラジウム触媒によるアクリル酸エステルのアリル化反応

これまで報告されているπアリルパラジウム錯体への分子間でのアルケンの挿入を経る触媒反応は、アルケンとして、歪みの大きいノルボルネンや極めて活性化されたアルケンなどの特殊なアルケンを用いた場合に限られており、しかも 1,4-ジエンは得られていなかった。そこで、より汎用性のあるアルケンに対してもアリル化反応を達成するべく、電子吸引性基を有するアルケンであるアクリル酸エステル 7 をアルケンとして選び、パラジウム触媒によるアリル化反応の検討を行った。

この結果、アリルトシラート 2 のような非常に優れた脱離基を有するアリル化合物を用いることによって、配位座の空いたπアリルパラジウムカチオン錯体を中間体として発生させ、さらに、かさ高いホスフィン配位子の添加によりこの中間体の活性を高めることで、求電子的な性質を有するπアリルパラジウムに対して電子不足のアクリル酸エステル 7 が挿入し、2,5-ヘキサジエン酸エステル 8 が生成することを見出した(Scheme 6)。

Scheme 6. Pd-catalyzed Allylation of Acrylates with Allyl Tosylate



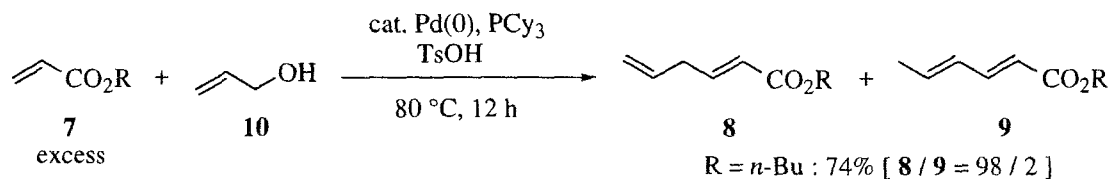
さらに、この反応をアリルアルコールを用いて達成することができれば、合成的利用価値が向上するとともに、アリルアルコールの活用法として新たな領域を開拓できる可能性がある。このようなことから、アリルアルコールをアリル化剤として用いて検討を行ったところ、反応系内に触媒量の

-

トルエンスルホン酸を添加することにより、アリルアルコール10でも効率的にアクリル酸エステル7のアリル化反応を行う

ことができた(Scheme 7)。

Scheme 7. Pd-catalyzed Allylation of Acrylates with Allyl Alcohol

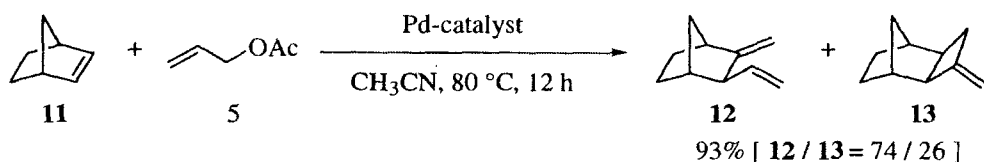


第4章 パラジウム触媒によるノルボルネンと酢酸アリルの反応

π -アリルパラジウムへのアルケンの分子間での挿入を経る触媒反応における数少ない報告例の中に、歪みの大きいノルボルネン **11** を用いた反応がある。しかしながら、これまでの反応は、ノルボルネン **11** とアリル化合物の他に第三の反応剤を添加したものである。

本研究では、歪みの大きいアルケンであるノルボルネン**11**を用いて、パラジウム触媒による酢酸アリル**5**との反応について検討を行ったところ、他の反応剤の添加無しに、高転化率で反応が進行することを見出した(Scheme 8)。この場合、得られる生成物は、二重結合にアリル基が結合した単純なアリル化体ではなく、アリル基が解裂した生成物**12**と[2+2]環化付加体**13**であった。

Scheme 8. Pd-catalyzed Reaction of Norbornene with Allyl Acetate



第5章 総括

以上、本論文では、遷移金属錯体を触媒として用いた、有機合成上最も重要な反応の一つである炭素-炭素結合形成反応についての研究を行った。このような反応において、 π -アリル遷移金属錯体を用いた有機合成反応は盛んに研究が行われているが、 π -アリル遷移金属錯体の炭素-遷移金属結合間へのアルケンの分子間での挿入を経る触媒反応は報告例が少ない。さらに、この反応によって有機合成的に利用価値の高い1,4-ジエンが得られることは極めて稀であった。本研究では、遷移金属触媒を用いて、このようなアルケンとアリル化合物とにより、1,4-ジエンを合成することが可能となるような新規触媒反応の開発を目指し検討を行った。

この結果、電子リッチなアルケンであるスチレン類やエノールエーテル、また、電子吸引性基を有するアルケンであるアクリル酸エステル、そして、大きな歪みを有するアルケンであるノルボルネンのそれぞれについて、遷移金属触媒によるアリル化合物との反応によって、1,4-ジエンを合成できることを見出した。

論文審査結果の要旨

π -アリル遷移金属錯体を触媒とする炭素-炭素結合形成反応は有機化合物合成の基本となる重要な反応である。しかし、 π -アリルパラジウム錯体の金属-炭素結合間へのアルケンの挿入を経て、有機合成的に利用価値の高い 1,4-ジエンを生成する反応は極めて少ない。本研究では、このようなアルケンとアリル化合物とによる 1,4-ジエンの合成を可能とする新たな触媒反応を見出すことを目的として検討を行った。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、電子リッチなアルケンであるスチレン類およびエノールエーテルのアリル化反応について検討を行った。この結果、スチレン類のアリル化反応においては、ルイス酸性の高い遷移金属錯体であるロジウム、イリジウムカチオン錯体およびモリブデン錯体を触媒として用い、さらに、優れた脱離能基であるトシル基を有するアリルトシラートをアリル化剤として用いることにより、アリル化反応が進行し、1,4-ジエンが得られることを見出した。この反応では、 α -位のカルボカチオンを安定化させる効果の大きい α -置換スチレンなどにおいて高収率でアリル化体を得ることができた。

第 3 章では、電子吸引性基を有するアルケンであるアクリル酸エステルのパラジウム触媒を用いたアリル化反応について検討を行った。この結果、非常に優れた脱離基を有するアリルトシラートをアリル化剤として用い、そして、かさ高いトリシクロヘキシルホスフィン配位子とすることによりアリル化反応が進行し、2,5-ヘキサジエン酸エステルが得られることが分かった。さらに、反応系内に触媒量の *p*-トルエンスルホン酸を添加することにより、アリルアルコールでも効率的にアクリル酸エステルのアリル化反応を行うことができた。

第 4 章では、高度な歪みを有するアルケンであるノルボルネンについて、パラジウム触媒を用いて酢酸アリルとの反応を検討した。この結果、これまで起こりにくいとされてきた π -アリルパラジウムへのアルケンの分子間での挿入を利用した触媒反応もノルボルネンを用いた場合には容易に進行することが分かった。この場合、得られる生成物は、二重結合にアリル基が結合した単純なアリル化体ではなく、アリル基が解裂した生成物と[2+2]環化付加体であった。

第 5 章は総括である。

以上本研究は遷移金属錯体触媒を用いる有機合成化学分野の発展に寄与するところ大である。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。