OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Synthetic Methods of Grignard Reagents Involving C-C Bond Formation by Using Transition Metal Catalysts
Author(s)	藤井, 佑樹
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2314
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【15】

氏名	藤井佑樹（ふじい ゆうき）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第２２９０６号
学位授与年月日	平成21年３月24日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Synthetic Methods of Grignard Reagents Involving C-C Bond Formation by Using Transition Metal Catalysts （遷移金属触媒を用いた炭素－炭素結合形成を伴うグリニャール試薬の合成法に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 神戸 宣明 （副査） 教授 三浦 雅博　教授 茶谷 直人　教授 井上 佳久 教授 明石 満　教授 馬場 章夫　教授 生越 専介 教授 真嶋 哲朗　教授 安蘇 芳雄　教授 芝田 育也

論文内容の要旨

本論文では、遷移金属触媒を用いた炭素－炭素結合形成を伴うグリニャール試薬の合成法に関する研究について述べたものであり、緒言、本論４章及び総括で構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的と意義、及び研究の概略について述べた。

第１章では、パラジウム触媒存在下、アレンの位置選択的なカルボマグネシウム化反応が進行し、アリルグリニャール試薬が得られることを見出した。また、クロロシランやハロゲン化アルキルを共存させることによりアレンのシリル化及びアルキル化が効率良く進行することを示した。

第２章では、銀触媒と1,2－ジブロモエタンを組み合わせて用いることにより、末端アルキン及びエンインの位置選択的なカルボマグネシウム化反応が効率良く進行することを明らかにし、種々のビニル及びプロパルギル/アレニルグリニャール試薬を合成した。本反応は、ヘテロ官能基が導入されていないアルキン及びエンインを用いても効率よく進行し、級数の高いアルキルグリニャール試薬の利用が可能であることを示した。

第３章では、ニッケル触媒を用いてビニルグリニャール試薬と環状エーテルとの反応により3－ブテニルグリニャール試薬が得られることを見出した。本反応は、ビニル基の二量化によって発生するブタジエンに環状エーテル由来の炭素骨格が求電子的に導入される三成分連結型の新しいカルボマグネシウム化反応であることを示した。

第４章では、チタノセン触媒を用いてビニルグリニャール試薬とハロゲン化アルキルとの反応を検討し、アリルグリニャール試薬の新しい合成法を開発した。本反応は、系中で発生したブタジエンにハロゲン化アルキル由来のアルキル基がラジカルとして導入されるカルボマグネシウム化反応であり、第３章に示したニッケル触媒系と異なったアルキル化段階を経ることを明らかにした。

総括では、得られた主要な成果とその意義をまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属触媒を用いた炭素－炭素結合形成を伴うグリニャール試薬の合成法に関する研究の成果をまとめたものである。

主な成果は下記にまとめられる。

（１）アレンとグリニャール試薬をパラジウム触媒存在下で反応させることにより、位置選択的な付加反応が進行し、アリルグリニャール試薬が効率良く生成することを見出している。また、本反応系にクロロシランやハロゲン化アルキルを共存させると、グリニャール試薬のアレンへの付加反応とシリル基あるいはアルキル基の導入反応が連続的に進行し、三成分カップリング体が得られることを明らかにしている。

（２）末端アルキン及びエンインへのグリニャール試薬の付加反応が、触媒量の銀錯体と1,2－ジブロモエタンを組み合わせて用いることにより効率よく進行することを見出している。さらに、本反応が位置選択的に進行することを示すと共に、活性化されていないアルキンや級数の高いアルキルグリニャール試薬を用いても効率良く進行することを明らかにしている。

（３）ビニルグリニャール試薬と環状エーテルをニッケル触媒存在下で反応させることにより、ビニル基同士のカップリングを経て3－ブテニルグリニャール試薬が生成することを見出している。本反応の経路として、系中で発生するブタジエンとニッケルとグリニャール試薬よりアート型ニッケル錯体が生成し、これが触媒活性種として環状エーテルと反応する触媒サイクルを提案している。

（４）ビニルグリニャール試薬とハロゲン化アルキルをチタノセン触媒存在下で反応させることにより、アリルグリニャール試薬が得られることを見出している。本反応は、チタノセン錯体からアルキルハライドへの１電子移動により生成するアルキルラジカルがビニル基の二量化により発生したブタジエンに付加する過程を経て進行する可能性が高いことを明らかにしている。

以上のように、本研究では、様々な遷移金属触媒を活用することにより、グリニャール試薬を炭素－炭素不飽和結合に効率よく付加させることに成功している。さらにクロロシランやアルキルハライドを用いて、不飽和炭化水素にシリル基やアルキル基を導入する新手法を開発している。これらの成果は、触媒化学、有機金属化学および有機合成化学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。