OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON THE ALKYLATION AND SILYLATION OF ALKENES CATALYZED BY EARLY TRANSITION METALS
Author(s)	寺尾, 潤
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155337
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	寺尾（てらお） 潤（じゅん）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 14583 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	STUDIES ON THE ALKYLATION AND SILYLATION OF ALKENES CATALYZED BY EARLY TRANSITION METALS （前周期遷移金属触媒を用いるアルケン類のアルキル化及びシリル化反応に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 馬場 章夫 （副査） 教授 村井 眞二　教授 池田 功　教授 松林 玄悦 教授 坂田 祥光　教授 野村 正勝　教授 井上 佳久 教授 黒澤 英夫　教授 真嶋 哲朗　教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は，前周期遷移金属の特性を活かした新しい触媒反応系の創出と，その合成化学的応用を目的として行われたものである。その中で，ジルコノセン及びチタノセン錯体を触媒として利用する，アルキルハライド及びクロロシランによるアルケン類の新しいアルキル化反応及びシリル化反応を見出した。本論文は，これらの成果をまとめたものであり，緒言と本論4章及び総括より構成されている。以下に得られた主な成果をまとめる。

緒言では，本研究の背景と目的，ならびに研究成果の概要について述べている。

第1章では，ジルコノセン触媒を用いて，クロロシランによるアルケン類のシリル化反応を検討した結果，Grignard試薬存在下で，末端アルケン類が位置選択的にシリル化されることを見出している。また，本反応を利用することにより，ビニルシラン及びアリルシランの新規合成法を開発している。さらに，反応経路についても検討を加え，本反応がジルコノセン（Ⅱ）のアート型錯体を経て進行している可能性が高いことを明らかにしている。

第2章では，第1章で開発したジルコノセン触媒反応系を，アルケン類のアルキル化反応に応用し，炭素－炭素二重結合に，種々のアルキル基を位置選択的に導入する新手法を開発している。また，アルキル化剤として，アルキルトシラート及びアルキルブロミド等が利用できることを明らかにしている。

第3章では，チタノセン触媒を用いたアルキルハライドとアルケン類との反応を検討し，チタノセン（Ⅲ）のアート型錯体を活性種とするアリールアルケン類の位置選択的ダブルアルキル化反応を開発している。また，反応条件を制御することにより，モノアルキル化生成物が選択的に得られることを明らかにしている。

第4章では，チタノセン触媒系を用いるシリル化反応について検討し，アルケン及びジエン類のカルボシリル化反応及びダブルシリル化反応を開発している。

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ている。

論文審査の結果の要旨

遷移金属触媒を用いるアルケン類への官能基導入反応は，有機合成化学上重要な手段として合成反応に広く用いられている。しかし，従来の触媒系では，アルキルハライドやクロロシランをアルキル化剤及びシリル化剤として利用

することは困難であり，新しい反応原理に基づく新触媒系の開発が切望されてきた。このような背景のもとに，本研究は，前周期遷移金属の特異な反応性を活用することにより，アルキルハライド及びクロロシランを用いる新触媒反応系の開発を目的として行われたものである。その主な成果は以下の通りである。

(1) ジルコノセン錯体が，クロロシランによるアルケン類のシリル化反応に高い触媒能を有することを見出し，本触媒反応系を利用することにより，ビニルシラン及びアリルシラン類の新規合成法を開発している。本反応は，今まで困難とされていたクロロシランを用いる触媒的シリル化反応の最初の例としてその意義は大きい。また，本反応がジルコノセン（Ⅱ）のアート型錯体を活性種とする，新しい型の反応機構で進行している可能性が高いことを明らかにしている。

(2) ジルコノセン触媒／Grignard 試薬反応系を利用することにより，アルキルトシラート，アルキルブロミド等をアルキル化剤とする，アリールアルケン類への位置選択的アルキル基導入反応を開発している。

(3) Grignard 試薬存在下，チタノセン錯体を用いる新触媒反応系を開拓し，アルキルハライドによるアリールアルケン類の位置選択的ダブルアルキル化反応を開発している。また，反応条件を制御することにより，モノアルキル化反応を選択的に進行させることに成功している。さらに，これらの反応がチタノセン（Ⅲ）のアート型錯体からの一電子移動により進行することを明らかにしている。

(4) チタノセン触媒系を用いることにより，アルケン及びジエン類のクロロシランによるダブルシリル化反応を開発している。また，同様の条件下，クロロシランとアルキルハライドを併せて用いることにより，カルボシリル化反応が効率よく進行することを明らかにし，アルケン及びジエン類にアルキル基とシリル基を位置選択的に同時に導入する新手法を開発している。

以上のように，本論文は前周期遷移金属の反応性を巧みに活用することにより，有用な多くの新触媒反応を開発し，従来の触媒系では困難とされていたアルケン類へのアルキル基及びシリル基導入反応の新しい方法論を確立している。これらの成果は，有機合成化学及び有機金属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。