



Title	Studies on Catalytic Transformation of Aldehydes via η^2 -Coordination to Nickel(0)
Author(s)	Hoshimoto, Yoichi
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27542
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	星 本 陽 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 26155 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Catalytic Transformation of Aldehydes via η^2 -Coordination to Nickel(0) (0価ニッケルへの η^2 -配位を鍵とするアルデヒドの触媒的分子変換反応に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 生越 専介
	(副査) 教 授 茶谷 直人 教 授 神戸 宣明 教 授 三浦 雅博 教 授 井上 佳久 教 授 明石 満 教 授 馬場 章夫 教 授 関 修平 教 授 真嶋 哲朗 教 授 安蘇 芳雄 教 授 斎田 育也

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、カルボニル基のNi(0)に対する η^2 -配位を鍵とするアルデヒドの分子変換方法の開発を行った。これらの反応の達成には電子供与能が高いN-ヘテロサイクリックカルベン配位子を用いることが重要であった。

本論文は五章構成となっており、第一章では緒言を述べた。

第二章では、Ni(0)触媒を用いたアルケンの分子内ヒドロアシル化反応によるベンゾサイクリックケトンの新規合成法の開発を行った。錯体化学的手法を用いることで、 $\eta^2\cdot\eta^2$ -エナール錯体、さらにオキサニッケラサイクルを単離し、これらが本触媒反応に関与していることを明らかにした。本反応は、脱カルボニル反応を回避した高効率かつ環境に与える負荷が少ないヒドロアシル化反応である。

第三章では、Ni(0)が、アルデヒドの二量化によるエステル合成反応(Tishchenko反応)の高活性な触媒となることを見出した。本反応は、ビス(η^2 -アルデヒド)Ni(0)錯体の形成を鍵としていることを錯体化学的なアプローチにより示した。

更に、第四章では第三章で得られた知見を交差Tishchenko反応の開発へと展開した。Ni(0)触媒存在下、脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドを反応させることで選択的に单一の交差エステルが生成した。これは、百年以上に渡り、有機合成における課題として多くの化学者がその開発に挑戦してきた交差Tishchenko反応を、世界で初めて達成したものである。また、反応速度論に基づく考察により、本反応はジオキサニッケラサイクル中間体からの β -水素脱離を経由して進行していることを明らかとした。

第五章では、(η^2 -アルデヒド)Ni(0)錯体におけるオキサニッケラシクロプロパン構造の寄与を利用した、アリールシランの求電子付加を経由するベンゾオキサンロール合成を開発した。

典型金属、及び遷移金属を用いたアルデヒドの活性化、それに続く分子変換反応は今日の有機化学において必要不可欠な手法の一つである。本研究はカルボニル基の Ni(0)に対する η^2 -配位を鍵とするアルデヒドの分子変換方法の開発に従事したものであり、これらの結果は、従来の η^1 -配位を経る反応では実現できないアルデヒドの変換反応を複数達成した。主な成果を要約すると以下の通りである。

1. Ni(0)触媒を用いたアルケンの分子内ヒドロアシル化反応によるベンゾサイクリックケトンの新規合成法の開発を達成している。錯体化学的手法を用いることで、 η^2 : η^2 -エナール錯体、さらにオキサニッケラサイクルを単離し、これらが本触媒反応に関与していることを明らかにしている。本反応は、脱カルボニル反応を回避した高効率かつ環境に与える負荷が少ないヒドロアシル化反応であるため高い評価に値する。
2. Ni(0)が、アルデヒドの二量化によるエステル合成功応 (Tishchenko 反応) の高活性な触媒となることを示している。本反応は、ビス(η^2 -アルデヒド)Ni(0)錯体の形成を鍵としていることを錯体化学的なアプローチにより示している。
3. 上記 2 で得られた知見を交差 Tishchenko 反応の開発へと展開している。Ni(0)触媒存在下、脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドを反応させることで選択的に単一の交差エステルが生成することを示している。これは、百年以上に渡り、有機合成における課題として多くの化学者がその開発に挑戦してきた交差 Tishchenko 反応を、世界で初めて達成したものであるため非常に高い評価に値する。また、反応速度論に基づく考察により、本反応はジオキサニッケラサイクル中間体からの β -水素脱離を経由して進行していることを明らかにしている。
4. (η^2 -アルデヒド)Ni(0)錯体におけるオキサニッケラシクロプロパン構造の寄与を利用した、アリールシランの求電子付加を経由するベンゾオキサシロール合成を開発している。

以上のように、本論文は遷移金属への η^2 -配位を鍵とするアルデヒドの分子変換方法の開発に取り組み、従来の方法とは一線を画する手法を発展させた。加えて、反応機構研究を錯体化学および物理化学的視点から評価しており、論理的な考察が丁寧に成されている。本論文で得られた知見は、当該分野の応用化学研究の発展を大いに促すと期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。