

Title	Development of Nickel- and Cobalt-Catalyzed Transformations of Conjugated Alkenes and Alkynes via Metallacycle Intermediate
Author(s)	西村, 章
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34473
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (西村 章)

論文題名

Development of Nickel- and Cobalt-Catalyzed Transformations of Conjugated Alkenes and Alkynes via Metallacycle Intermediate
(メタラサイクル中間体を経るニッケル触媒ならびにコバルト触媒を用いた共役アルケンおよびアルキンの変換反応の開発)

論文内容の要旨

本研究では共役不飽和化合物が遷移金属上で形成するメタラサイクルの特徴に着目し、エノンおよび1,3-エンインを基質とした新規分子変換反応の開発を行なった。また、錯体化学的手法によりそれらの反応機構を明らかにした。

本論文は、緒言および以下の四章で構成される。

第1章では、ニッケル触媒存在下、エノン2分子とアルキン1分子との[2 + 2 + 2]環化付加反応によるシクロヘキセン合成法の開発ならびにその不斉反応への展開を行った。ニッケル上でのエノンとアルキンとの酸化的環化によって得られるニッケラサイクルの単離およびその反応性を検討することにより、環状 σ -エノラート錯体を鍵中間体として進行していることを明らかにした。本反応では、4つの不斉点を有するシクロヘキセン誘導体を一段階でジアステレオ選択的に合成することが可能である。

第2章では、ニッケル触媒を用いたエノンとエチレンとの共三量化反応を見出した。本反応では、エチレン2分子が直鎖C4源として利用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た電子不足アルケンと1,3-エンインとの[2 + 2]環化付加反応を見出した。さらに鍵中間体である η^3 -ブタジエニル環状ニッケル錯体を単離し、この η^3 -ブタジエニル配位が副反応を抑制することで、選択的に[2 + 2]環化付加が進行することを明らかにした。

第4章では、コバルト触媒を用いる単純アルケンと1,3-エンインとの共二量化によるシクロブテンおよびアレン合成について述べた。アリル位水素を持たないアルケンではニッケルと同様に[2 + 2]環化付加が、アリル位水素を有するアルケンではメタラサイクルからの β -水素脱離によりヒドロアリル化が進行することを明らかにした。本反応により、これまで困難であったスチレン誘導体やビニルボロン酸エステル、ビニルシランを用いた効率的な[2 + 2]環化付加反応を達成した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (西 村 章)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	生越 専介
	副 査	教 授	茶谷 直人
	副 査	教 授	三浦 雅博
	副 査	教 授	井上 佳久
	副 査	教 授	明石 満
	副 査	教 授	神戸 宣明
	副 査	教 授	関 修平
	副 査	教 授	真嶋 哲朗
	副 査	教 授	安蘇 芳雄
	副 査	教 授	芝田 育也
論文審査の結果の要旨			
<p>遷移金属上での不飽和化合物の酸化的環化反応は、効率よく炭素-炭素結合を形成する反応であり、環化付加反応や共多量化反応など様々な変換反応の鍵中間体として提唱されている。一方、異なる不飽和化合物を反応させる場合、いかにその選択性を制御するかが課題であった。本論文では、遷移金属上での共役不飽和化合物の酸化的環化によって形成される η^3-配位構造に着目し、それを中間体とする種々の反応開発を展開しており、主な成果を要約すると以下の通りである。</p> <p>(1) ニッケル触媒を用いたエノンとアルキンとの反応において、独立した3分子間での[2+2]環化付加反応を開発し、完全なジアステレオ選択性を達成している。さらに、酸化的環化体の単離および X 線構造解析によるその分子構造の解明にも成功しており、錯体を用いた量論反応によってその反応機構を明らかにしている。また、キラル N-ヘテロサイクリックカルベン配位子を用いることで、シクロヘキセン誘導体の4つの立体中心をジアステレオおよびエナンチオ選択的に構築する手法の開発にも成功している。</p> <p>(2) 工業的に大量生産され安価なエチレンの変換反応を開発しており、従来の反応とは異なりニッケル触媒を用いたエノンとの反応によってエチレンを4炭素源として利用できることを見出だしている。</p> <p>(3) 反応基質に共役エンインを用いることで、これまで困難であった歪みの小さなアルケンとアルキンの[2+2]環化付加反応によるシクロブテン合成法の開発を達成している。また、反応中間体の単離 X 線構造解析によるその分子構造の解明にも成功しており、η^3-ブタジエニル構造が副反応である β 水素脱離や不飽和基質の挿入を抑制し選択的な[2+2]環化付加反応を進行させる鍵であることを明らかにしている。</p> <p>(4) ニッケル触媒の反応で得られた知見を基にし、コバルト触媒を用いることでこれまで報告例のないスチレン誘導体を用いた[2+2]環化付加によるシクロブテン誘導体合成法の開発に成功している。また、アリル位に水素を有するアルケンにおいては、鎖状のアレン誘導体が同触媒条件下で得られることを見出だしている。</p> <p>以上のように、本論文は共役不飽和化合物を基質とする環化付加反応ならびに共多量化反応を新規に開発し、有機合成化学上有用な分子変換反応を提供した。また、中間体錯体の単離・構造決定を行い、酸化的環化によって形成される η^3-配位環状遷移金属錯体が反応の鍵であることを見出だしており、これらは新たな反応設計の指針となり得る。本研究で得られた知見は、当該分野の応用化学研究の発展を多いに促すと期待される。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値のあるものとして認める。</p>			