

Title	パラジウム錯体触媒を用いた安定化アニオンの反応に関する研究
Author(s)	宇野, 晃成
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36388
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【4】

氏名・(本籍)	宇野晃成
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 8547 号
学位授与の日付	平成元年3月24日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	パラジウム錯体触媒を用いた安定化アニオンの反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 高橋 成年 (副査) 教授 花房 昭静 教授 小田 雅司

論文内容の要旨

活性メチレン化合物から容易に発生できる安定化アニオンの反応としては、有用な官能基導入法の一つであるマロン酸エステル合成法が古くから知られている。しかしこの反応は、求核反応に対して反応性の低い芳香族化合物に適用できない欠点を有している。一方、近年有機金属錯体の研究が進むにつれ、その金属の特性を生かした様々な有機合成反応が数多く見い出されている。しかし、先の安定化アニオンを用いた芳香族置換反応に対して活性な触媒系は未だ報告されていない。ここで、芳香族化合物に適用できる反応系が見い出されれば脂肪族化合物に限られている上記の合成法には飛躍的な発展が期待できる。私はこの観点から種々の金属錯体触媒の検討を行い、以下に述べるパラジウム錯体触媒による2種類の新規な反応を見出し、更に錯体化学及び計算化学の両面からその反応経路の検証を行い、この新しい反応に対して考察を加えた。

まず、芳香族ハライドとマロンニトリルとの反応にパラジウム錯体触媒を用いたところ、クロスカップリング反応が進行し一段階でアリールマロンニトリル類が得られることを見いだした。本反応は、TCNQの合成前駆体であるp-フェニレンジマロンニトリル類の合成にも有効である。また本反応は、アリールシアノ酢酸エステル類の合成にも適用できることから、安定化アニオンで置換された芳香族化合物の新規な合成法として有用なものと考えられる。

続いて、この芳香族ハライドと安定化アニオンとのクロスカップリング反応を、ブタジエン共存下で行ったところ、ブタジエンの1,4-位に一度にアリール化/アルキル化が起こることを見出した。本反応は、触媒的にブタジエンの1,4-位を一挙に官能基化した最初の例であり、末端に芳香族置換基をもつ脂肪酸の新しい合成法として位置付けられる。

次に、以上述べた二つの新規な触媒反応の反応経路を明確にするために、二つの反応に共通する鍵中間体の白金類似錯体の合成を行い、単離することに成功した。この錯体の熱的挙動を調べた結果、反応は推定した鍵中間体を経る経路で進行していることを明らかにできた。また、安定化アニオンとアリール基が一つの金属に結合している錯体は、ここで合成した錯体が初めての例であり、反応経路の解明のみならず、錯体化学の立場からも興味もたれる新しい種類の錯体である。また、計算化学によって、パラジウムと安定化アニオンとの相互作用についても明らかにすることができ、今後の触媒設計に役立つものと思われる。

論文の審査結果の要旨

本論文は、安定化アニオンの反応に遷移金属錯体触媒を用いた新しい有機合成反応に関する研究結果がまとめられたものである。

安定化アニオンを使った有機合成には、古くからマロン酸エステル合成に代表される一連の有用な合成法があり、官能基の導入、炭素鎖の延長等に広く利用されている。この合成法の基本は有機ハロゲン化物と安定化アニオンをカップリングさせて新しく炭素-炭素結合を形成させるところにある。しかしこの方法には、脂肪族のハロゲン化物に適用できるが、芳香族ハロゲン化物には使えない大きな欠点がある。

宇野君は有機金属化学の観点から安定化アニオンの反応に錯体触媒の利用を考え、種々検討を行った結果、安定化アニオンと芳香族ハロゲン化物が金属錯体触媒の作用でクロスカップリングする新しい反応を発見した。即ち、パラジウム-ホスフィン錯体触媒の存在下、マロンニトリル、シアノ酢酸エステルなどのアニオンが種々の芳香族ハロゲン化物と円滑に反応して、相当するカップリング生成物を好収率で与えること、言い替えれば通常では起こらない芳香族化合物の求核置換反応がパラジウム触媒を用いることにより容易に達成できることを見いだした。またこの方法が、簡便な合成法が囑望されていたテトラシアノキノジメタン及びその類縁体の合成にも応用できることを示した。更に、反応機構の検討から、本反応をジェンの存在下で行うと1種の触媒で異なる3種の基質が2つの炭素-炭素結合を形成しながら反応することを予測し、実際にブタジエンを使ってその1, 4位の同時官能基化を実現すると共に、この反応が芳香族置換脂肪酸の新合成法となりうることも示した。また、これらの反応を錯体化学及び計算化学の観点から考察を加え、安定化アニオンの反応についての新しい提案も行っている。

以上、宇野君が本研究で見いだしたこれらの新規な反応は有機合成法としても高く評価でき、また安定化アニオンの反応に新しい知見を加えたものとして意義深く、よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。