

Title	Studies on the Carbon-Carbon Bond Formation by Carbon-Hydrogen Bond Activation of Nitriles and Carbonyl Compounds with Transition Metal Complex Catalysts
Author(s)	高谷, 光
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40663
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

氏名	高谷光
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第13945号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Studies on the Carbon-Carbon Bond Formation by Carbon-Hydrogen Bond Activation of Nitriles and Carbonyl Compounds with Transition Metal Complex Catalysts (遷移金属錯体触媒を用いるニトリルおよびカルボニル化合物のC-H結合活性化による炭素-炭素結合形成反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一 (副査) 教授 苗村浩一郎 教授 谷 一英 助教授 直田 健

論文内容の要旨

炭素-炭素結合形成反応は有機化合物の骨格構築に必要不可欠な反応であり、効率的な新規手法の開発は有機合成化学における重要な課題である。しかし、現在一般的に行われている等量の強塩基もしくは強酸を用いる手法では競争する多くの副反応のため目的生成物のみを選択的に得ることは困難である。また官能基の保護、脱保護やハロゲン化合物等の高反応性中間原料の使用にともなう無機塩や廃有機物の副生が環境問題の一因となっている。したがって、温和な中性条件下での高効率かつ高選択的な触媒的炭素-炭素結合形成反応の開発は有機合成化学的に重要であるだけでなく、将来の環境調和型プロセスとして工業的にも重要な課題である。本論文は基質の遷移金属への配位を利用することにより有機化合物のC-H結合を活性化させる新しい手法、および生成する金属-炭素結合を変換することによる新しいタイプの触媒的炭素-炭素結合形成反応について記述したものである。

第1章では、シクロペンタジエニル配位子を有するルテニウムヒドリド錯体を用いるニトリルおよびカルボニル化合物のアルドールおよびマイケル反応について述べた。ヘテロ元素効果に基づくC-H結合の活性化により、温和な中性条件下でのニトリルおよびカルボニル化合物の触媒的アルドール、マイケル反応の開発に成功した。また、シクロペンタジエニル基の特異な電子的および立体効果により、ケトンの直接マイケル付加反応が行えることを見出した。さらに錯体化学的考察から本反応の活性中間体と考えられるシクロペンタジエニル配位子を有する新規なルテニウムエノレート錯体の合成と単離に成功し、NMR およびX線構造解析によりその構造を明らかにした。

第2章では、イリジウムヒドリド錯体を用いるニトリルのCN3重結合への付加反応に関する研究について述べた。著者はイリジウムヒドリド錯体がルイス酸および塩基、双方の機能を有していることを見出し、これらの機能を巧みに発現させることにより、C-H結合の活性化およびニトリルのCN3重結合の活性化を同時に行うことに成功した。これによりニトリルの α 位のC-H結合がニトリルのCN3重結合に付加するという、中性条件下で進行する新形式の触媒的炭素-炭素結合形成反応の開発に成功した。本手法によれば塩基による従来法では困難な異種ニトリル間の交差カップリング反応が極めて効率良く行える。さらに、塩基性の高いポリヒドリドイリジウム錯体触媒を用いることにより不活性なアルカンニトリルからの炭素-炭素結合形成反応が中性条件下で行えることを見出した。

第3章では、低原子価ロジウム錯体触媒を用いるニトリルおよびカルボニル化合物のイソニトリルのCN3重結合への付加反応に関する研究について述べた。ロジウムモノヒドリド錯体およびロジウムクラスター触媒がイソニトリルのCN3重結合の活性化に有効であり、ニトリルおよびカルボニル化合物のイソニトリルのCN3重結合への

付加反応が中性条件下で進行し、対応するエナミンが得られることを見出した。

論文審査の結果の要旨

炭素-炭素結合形成反応は有機化合物の骨格構築に必要不可欠な反応であり、効率的な手法の開発は合成化学における重要な課題の一つである。本論文は、遷移金属錯体のヘテロ原子への配位を活用し、有機分子の炭素-水素結合の活性化を行わせ、生成する活性中間体と親電子剤との反応を行わせることによる炭素-炭素結合形成反応の開発に関する研究について述べたものであり、ルテニウムやイリジウムのヒドリド錯体触媒を用いてニトリルおよびカルボニル化合物の中性条件下における炭素-炭素結合形成反応の開発を行い、これを明示したものである。

著者はまず、シクロペンタジェニルルテニウムヒドリド錯体を触媒として、ニトリルおよびカルボニル化合物の α 位の炭素-水素結合を活性化させることにより、アルドール反応やマイケル付加反応が、中性条件下で進行することを見出している。さらに、本反応の活性中間体であるルテニウムエノラート錯体を合成し、その構造を明らかにして触媒反応の機構を解明している。

つぎに、著者はイリジウムヒドリド錯体を用いて、ニトリルの α 位の炭素-水素結合の活性化とニトリルのCN 3重結合の活性化を同時に行い、中性条件下でのニトリルとニトリルの新規クロスカップリング反応の開発に成功している。また、高活性なポリヒドリドイリジウム錯体を合成し、これを触媒として従来困難とされていたアルカンニトリルの活性化に成功し、ピリミジン化合物の触媒的合成法を見出している。さらに、上記の原理を応用し、低原子価ロジウム錯体触媒を用いてニトリルおよびカルボニル化合物のイソニトリルへの付加反応も開発している。

以上、本論文はニトリルやカルボニル化合物等のヘテロ原子の遷移金属への配位能を活用して α 位の炭素-水素結合を直接活性化させる新しい手法を開発するとともに、生成する活性中間体を親電子剤と反応させることにより中性条件下での新しいタイプの炭素-炭素結合形成反応の開拓を行っており、有機合成分野に貢献するものであり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。