

Title	Studies on Carbon-Carbon and Carbon-Silicon Bond Formation Reactions Using a Titanocene Catalyst
Author(s)	新居, 真輔
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44980
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	新 居 真 輔
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 18665 号
学位授与年月日	平成 16 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 Carbon-Carbon and Carbon-Silicon Bond Formation Reactions Using a Titanocene Catalyst (チタノセン触媒を用いる炭素-炭素および炭素-ケイ素結合生成反応 に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 神戸 宣明 (副査) 教授 野村 正勝 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 黒澤 英夫 教授 松林 玄悦 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 田中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、チタノセン触媒を用いて、炭素-炭素および炭素-ケイ素結合を生成させる新しい合成反応の開発について述べたものであり、緒言、本論三章および総括で構成されている。

緒言では本研究の背景と目的について述べている。

第 1 章では、チタノセン触媒とブチルグリニャール試薬を組み合わせることで、オレフィンやジエンなどの不飽和炭化水素類とアルキルハライドとクロロシランとの反応が効率よく進行し、炭素-炭素不飽和結合にアルキル基とシリル基が位置選択的に導入された生成物が、効率よく得られることを明らかにしている。また本反応は、チタナート錯体からアルキルハライドへの電子移動を鍵過程とし、炭素-炭素結合生成はラジカル機構、炭素-ケイ素結合生成はイオン機構で進行することを明らかにしている。本反応は、従来型の遷移金属触媒反応において利用することが困難とされてきた、アルキルハライドやクロロシランを反応基質として用いる新しいタイプの触媒反応系である。

第 2 章では、第 1 章で得られた知見を基に、チタノセン触媒とブチルグリニャール試薬存在下、アルキルクロリドや立体的に嵩高いアルキルプロミドとスチレンやジエンとの反応を検討し、アルキル基の炭素-炭素不飽和結合へのラジカル付加を鍵過程として含むカルボマグネシウム化反応が効率よく進行することを見出している。本反応で得られるベンジルおよびアリルマグネシウム化合物は種々の求電子剤で捕捉することが可能であることを明らかにし、本反応はアルキル基を含む多様な官能基をオレフィンやジエンに導入する手法として、合成化学的に有用であることを示している。

第 3 章では、チタノセン触媒とブチルグリニャール試薬の存在下、アリルエーテルとクロロシランの反応を低温下で行うことにより、アリルシランが効率よく得られることを見出している。また、本反応の機構を検討した結果、アリルエーテルの 2 価チタノセン錯体への酸化的付加を経て反応が進行することを明らかにしている。さらに、本反応

がアリルエーテルの極性転換手法として合成化学的に有用であることを示している。

総括においては、以上の研究成果をまとめるとともに、本研究の意義について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文はチタノセン錯体を触媒として用い、炭素-炭素結合および炭素-ケイ素結合の新しい生成手法の開発とその合成化学的応用面の開拓を目的として行った研究をまとめたものであり、以下のような新しい知見を得ている。

(1) チタノセン錯体とブチルグリニャール試薬存在下、オレフィンやジエンがアルキルハライドおよびクロロシランと効率よく反応し、炭素-炭素不飽和結合にアルキル基とシリル基が位置選択的に導入される新反応を見出している。また、この3成分カップリング反応の機構を詳細に検討し、この反応がチタナート錯体からアルキルハライドへの電子移動により開始されること、および炭素-炭素結合生成はラジカル機構、炭素-ケイ素結合生成はイオン機構で進行する可能性が高いことを述べている。本反応は、これまでの遷移金属触媒反応において利用することが困難とされてきた、アルキルハライドやクロロシランを反応基質として用いる新しいタイプの触媒反応系であり、合成反応として広い利用が期待される。また、本反応が従来型の触媒系とは異なる新しい反応機構で進行することを示し、有機金属化学の新分野の発展につながる重要な知見を得ている。

(2) 第1章で得られた知見を応用し、アルキル基の炭素-炭素不飽和結合へのラジカル付加を鍵過程として含むカルボマグネシウム化反応を開発している。本反応で得られるベンジルおよびアリルマグネシウム化合物は種々の求電子剤で捕捉することが可能であり、本反応はアルキル基を含む多様な官能基をオレフィンやジエンに導入する手法として、合成化学的に有用であると考えられる。

(3) チタノセン触媒とブチルグリニャール試薬存在下、アリルエーテルとクロロシランの反応を低温下で行うことにより、アリルシランが効率よく得られることを見出している。また、本反応の機構を検討した結果、アリルエーテルの2価チタノセン錯体への酸化的付加を経て反応が進行することを明らかにしている。さらに、本反応がアリルエーテルの極性転換手法として合成化学的に有用であることを示している。

以上のように本論文は、チタノセン触媒とグリニャール試薬を組み合わせるにより、新しい触媒反応が進行することを明らかにしたものである。これらの反応系は、チタノセン錯体の性質を巧みに利用した触媒反応であり、従来型の触媒反応系において用いることが困難とされてきた基質を利用することができる新しい合成手法として有用である。さらに、本反応がアート型錯体を鍵活性種とする新しい反応機構により進行することを明らかにし、有機金属化学の発展に大きく寄与する重要な知見を得ている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。