The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of New Catalytic Reactions Using Grignard Reagents and Their Application to Organic Synthesis
Author(s)	渡部, 弘康
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45796
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【15】

氏　　名	渡　部　弘　康（わたべ　ひろやす）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　１９４５３　号
学位授与年月日	平成 17 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	Development of New Catalytic Reactions Using Grignard Reagents and Their Application to Organic Synthesis （グリニャール試薬を用いる新規触媒系の開発と有機合成反応への応用）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　神戸　宣明 （副査） 教　授　茶谷　直人　　教　授　真嶋　哲朗　　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　安蘇　芳雄　　教　授　田中　　稔

論　文　内　容　の　要　旨

本研究は、遷移金属触媒とグリニャール試薬を組み合わせてアート型錯体を形成させることにより、アリル、及びジエン配位子を求核反応点として活性化する新たな方法論をまとめたものであり、緒論、本論４章、結論から構成されている。

緒論では、本研究の背景、目的と意義、および研究内容の概略について述べた。

第１章では、ニッケル触媒とビニルグリニャール試薬を用いることにより、アリルエーテルからその極性反転種であるアリル金属種を効率よく発生させる方法を見出した。本反応は、グリニャール試薬としてビニルグリニャール試薬を用いた場合に効率よく進行した。

第２章では、ニッケル触媒存在下、アルキルフルオリドとビニルグリニャール試薬との反応により、ビニルグリニャール試薬の二量化による４炭素骨格の構築と、続く、位置選択的アルキル化の２段階の過程を含む新しい触媒反応を開発した。本反応は、温和な条件下で効率よく進行し、２位の炭素にアルキル基を有するホモアリルグリニャール試薬を高収率で与えることを明らかにした。また、本反応では、一般に不活性な化合物と考えられるフッ化アルキルが、アルキル化剤として合成反応に十分利用可能であることを示した。

第３章では、前の２章で見出した反応系に、親電子剤としてクロロシランを用いることにより、ニッケル触媒存在下、ビニルグリニャール試薬とクロロシランから1,4-ジシリル-2-ブテンの効率的合成法を見出した。

第４章では、上記のニッケル触媒を用いた反応で得られた知見をチタン触媒系に応用した結果、３章で述べた反応がチタノセン触媒を用いることにより、より速く進行することを明らかにした。また、本反応が環状有機ケイ素化合物合成にも応用可能であることを示した。さらに、チタノセン触媒を用いる反応として、ビニル水素をアルキル基で置換する新反応を見出した。

結論では得られた主要な成果とその意義をまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属触媒とグリニャール試薬を組み合わせて利用する新しい触媒反応系を開発し、炭素－炭素結合および炭素－ケイ素結合生成の新方法論を創出することを目的として行われた研究の成果をまとめたものである。本研究により得られた主な成果を要約すると次の通りである。

(1) ニッケル触媒とビニルグリニャール試薬を用いることにより、アリルエーテルからその極性反転種であるアリル金属化合物を効率よく発生させる方法を開発している。また、クロロシランやハロゲン化アルキルに対するアリルグリニャール試薬の高い反応性を応用し、アリル化合物にシリル基およびアルキル基を導入することに成功している。

(2) ニッケル触媒存在下、ビニルグリニャール試薬が効率よく二量化することを明らかにしている。また、本反応系にフッ化アルキルを加えることにより、温和な条件下でアルキル化が進行し、ホモアリルグリニャール試薬が生成することを明らかにするとともに、一般に不活性な化合物と考えられるフッ化アルキルが、アルキル化剤として合成反応に十分利用可能であることを示している。

(3) 上記の(2)の反応系に親電子剤としてクロロシランを用いることにより、ニッケル触媒存在下、ビニルグリニャール試薬とクロロシランから1,4-ジシリル-2-ブテンの効率的合成法を開発している。

(4) ニッケル触媒を用いる上記の反応で得られた知見をチタン触媒系に応用することにより、クロロシランとビニルグリニャール試薬の反応の高効率化に成功している。さらに、チタノセン触媒を用いて、芳香族オレフィンのビニル水素をアルキル基で置換する新反応を見出している。

以上のように、本研究では遷移金属触媒とグリニャール試薬を組み合わせて用いることにより、アリルエーテル、オレフィン、ジエンなどの炭素－炭素不飽和結合を有する化合物にシリル基およびアルキル基を導入する新しい手法を多数開発している。また、本反応がアート型錯体を経て進行する新しい型の触媒反応であることを明らかにしている。これらの成果は、有機合成化学及び有機金属化学の発展に大きく寄与すると考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。