



Title	Development of C-C or C-Si Bond Forming Reactions Using π -Allyl Metal Complexes as Key Active Species
Author(s)	内藤, 吉孝
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48493
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

氏 名	ないとうよし たか 内 藤 吉 孝
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 1 3 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 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 C-C or C-Si Bond Forming Reactions Using π -Allyl Metal Complexes as Key Active Species (π -アリル錯体を鍵活性種とする炭素-炭素結合および炭素-ケイ素結合生成反応の開発)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 神 戸 宣 明 (副査) 教 授 茶 谷 直 人 教 授 三 浦 雅 博 教 授 井 上 佳 久 教 授 明 石 満 教 授 馬 場 章 夫 教 授 芝 田 育 也 教 授 真 嶋 哲 朗 教 授 安 蘇 芳 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は π アリル錯体の特異な反応性を利用する新しい触媒反応の開発を目指し研究を行った成果をまとめたものであり、緒言、本編四章および総括によって構成されている。

緒言では π -アリル錯体の一般的な反応と本反応の研究背景について述べている。

第一章では、添加剤としてブタジエン存在下、パラジウム触媒によるハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応について検討し、その結果をまとめている。本研究では、触媒としてニッケルを用いた場合と同様に、パラジウムを触媒として用いた場合にも臭化アルキルやアルキルトシラートとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応が効率的に進行することを明らかにしている。また本触媒系では、アリールや 2 級アルキルグリニャール試薬を用いた場合、ニッケル触媒系に比べ反応効率的が向上することを示している。

第二章では、アリルグリニャール試薬と塩化ニッケル及び塩化パラジウムより調整したビス π アリル錯体を触媒として用いた場合にも、ハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応が進行することを見出している。また、ニッケルのモノ π アリル錯体を用いた場合には、低温下で効率よく反応が進行することを明らかにしている。さらに、ビス π -アリルパラジウムとグリニャール試薬との量論反応によりアニオン性のビスアリルパラデート錯体を調製し、この錯体とハロゲン化アルキルとの量論反応を詳細に検討することにより、反応機構に関する重要な知見を得ている。

第三章では、アリルエーテルを添加剤として用いることにより、二価のパラジウム触媒存在下、ハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応を生起させることに成功している。また、アリルエーテルとブタジエンを添加剤として用いるそれぞれ二つの反応系を比較検討し、 π -アリル基の配位子としての詳細な機能を明らかにしている。

第四章では、触媒量のパラジウム塩とアリールまたはビニルグリニャール試薬を組み合わせ用いることにより、アリルエーテルとクロロシランからアリルシランが効率よく生成することを明らかにしている。また、この反応が触

媒活性種として生成するモノ π -アリルパラデートのアリル配位子をクロロシランが親電子的に攻撃することにより進行する可能性が高いことを明らかにしている。

以上、アリル配位子を有するニッケルまたはパラジウム錯体を触媒とする炭素-炭素結合生成および炭素-ケイ素結合生成の為に新しい触媒系を開発している。本反応の機構を検討し、 π -アリル錯体とグリニャール試薬との反応により生成するアート型錯体が鍵活性種であることを示すと共に、この活性種の詳細な化学的反応挙動を解明している。これらの反応は、有機リン系配位子の代わりにブタジエンなどの安価で多量に供給される π -炭素配位子を用いて、温和な条件下で効率よく進行することから、環境調和型の新しい分子構築手法として有用であると期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、 π -アリル錯体の特異な反応性を利用する新しい触媒反応の開発を目指し研究を行った結果をまとめたものである。

- (1) パラジウム触媒存在下、添加剤としてブタジエンを用いることにより、臭化アルキルやアルキルトシラートとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応が効率的に進行することを明らかにしている。ニッケル触媒を用いた場合にも同様の反応が進行するが、パラジウムを用いることにより、トシラートに対しより基質選択性の高い反応が達成できることを明らかにしている。
- (2) より簡便な構造を持つビス π -アリル錯体をニッケル塩またはパラジウム塩とアリルグリニャール試薬との反応により調整しその反応性を検討した結果、これらを触媒として用いた場合にもハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応が進行することを示している。また、ビス π -アリルパラジウムとエチルグリニャール試薬との反応によりアニオン性の錯体であるアート型錯体を調整し、このアート型錯体と臭化アルキルとの反応を行うことにより、本反応の反応機構に対する重要な知見を得ている。
- (3) アリルエーテル類を添加剤として用いることにより、パラジウム触媒存在下、モノ π -アリル錯体を活性種とするハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応が進行することを示している。
- (4) パラジウム塩とアリールあるいはビニルグリニャール試薬を組み合わせることで用いることにより、アリルエーテルとクロロシランからアリルシランが効率よく生成することを明らかとしている。

以上のように、本論文は、アリル配位子を有するニッケル錯体またはパラジウム錯体を触媒とする炭素-炭素結合および炭素-ケイ素結合形成反応を開発している。また、本反応において、 π -アリル錯体とグリニャール試薬との反応により生成するアート型錯体が鍵活性種であることを明らかにしている。これらの反応は温和な条件下で効率よく進行することから、新しい分子構築手法として有用であると期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。