

Title	Studies on Development of Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Using Copper and Nickel Catalysts
Author(s)	藤堂, 紘久
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48660
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	藤 堂 紘 久
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 9 8 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Development of Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Using Copper and Nickel Catalysts (銅およびニッケル触媒を用いる炭素-炭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 三 浦 雅 博 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 生 越 専 介 教 授 真 嶋 哲 朗 教 授 安 蘇 芳 雄 教 授 芝 田 育 也

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、安価で入手が容易にもかかわらず従来触媒系では利用が困難と考えられていたハロゲン化アルキルを反応基質として用いて炭素-炭素結合を構築するための新しい触媒反応の開発を目的に研究を行った結果をまとめたものである。本論文は、緒言、本論 3 章、及び総括から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的と意義、及び研究の概略について述べた。

第 1 章では、ニッケル触媒とビスジエン配位子を用いることにより、ハロゲン化アルキル類とグリニャール試薬及び有機亜鉛試薬とのクロスカップリング反応が効率よく進行することを見出した。本反応では、すでに報告されているニッケル-ブタジエン触媒系と比較すると、大幅な反応効率の向上が見られた。これは、ビスジエン配位子を用いることにより鍵活性種であるビス π アリルニッケル錯体を効率よく生成することが可能になったためと考えられる。

第 2 章では、銅触媒とアルキン配位子を組み合わせて用いることにより、種々のハロゲン化アルキル類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よく進行することを見出した。本反応は、第 1 章の反応系とは異なり 2 級や 3 級アルキルおよびアリールグリニャール試薬を用いることが可能なことから、分岐したメチレン鎖の構築手法として有効な手法であると考えられる。

第 3 章では、銅触媒を用いることにより、2 級及び 3 級アルキルグリニャール試薬のジエン及びエンイン類への付加反応が効率よく進行することを見出した。本手法を用いると複雑な炭素骨格を有するアリル及びアレニルグリニャール試薬を容易に調整することができる。また、種々の親電子剤を用いることにより、様々な置換アリル化合物及びアレンの合成が可能である。

総括では、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、炭素-炭素結合生成という、有機合成化学における重要な反応をターゲットに据え、安価で入手が容易にもかかわらず従来の触媒系では利用が困難と考えられていたハロゲン化アルキルを反応基質とする触媒反応の開発を目的に研究を行った結果をまとめたものである。

主な成果は下記のとおりである。

- (1) ニッケル触媒とビスジエン配位子を組み合わせることで、ハロゲン化アルキル類とグリニャール試薬および有機亜鉛試薬とのクロスカップリング反応が効率よく進行することを明らかにしている。
- (2) 銅触媒とアルキン配位子を組み合わせることで、種々のハロゲン化アルキル類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よく進行することを見出している。本反応は、上記のニッケル-ビスジエン触媒系では用いることの困難な2級や3級アルキルおよびアリールグリニャール試薬を利用することが可能なことから、3級および4級炭素を含むメチレン鎖の構築手法として有効な手法である。
- (3) 銅触媒を用いることにより、ジエンおよびエンイン化合物に対して2級及び3級アルキルグリニャール試薬が効率よく付加することを明らかにしている。本手法を用いることにより複雑な炭素骨格を有するアリルおよびアレニルグリニャール試薬を容易に調製することが可能である。また、本反応で得られるグリニャール試薬を種々の親電子剤で捕捉することにより、様々な置換アリル化合物およびアレン類の合成法を開発している。

以上のように、本研究では、銅およびニッケル触媒と π 炭素系配位子を用いることにより、新しい炭素-炭素結合生成反応の開発に成功している。これらの反応は温和な条件下で効率よく進行し、直鎖および分岐を有するメチレン鎖の構築手法として、合成化学上有用である。この成果は、有機合成化学、触媒化学、および有機金属化学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。