

Title	Development and Understanding of New Transition Metal-Catalyzed C-N and C-O Bond Formations
Author(s)	宇都宮, 賢
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48842
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	宇都宮 賢 <small>うつのみや まさる</small>
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21582 号
学位授与年月日	平成 19 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Development and Understanding of New Transition Metal-Catalyzed C-N and C-O Bond Formations (遷移金属触媒による新規 C-N 及び C-O 結合生成反応の開発と理解)
論文審査委員	(主査) 教授 真島 和志 (副査) 教授 戸部 義人 教授 直田 健 教授 茶谷 直人

論文内容の要旨

オレフィンへの付加反応、あるいはアルコールの変換反応により化学結合を形成できれば、副生物を生成せずに、あるいは安全無害な水のみを副生して目的化合物を合成することができる。しかしながら、これまで多くの反応は、塩あるいは有機物を排出するハロゲン化物、エステル類を原料として開発されてきた。本研究ではスチレン類、共役ジエン類のマルコフニコフ型及び反マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応の開発、共役ジエンへのフェノール、カルボン酸の付加、及びアリルアルコールの直接アミノ化反応の開発を行った。これらの反応は副生物を生成せず、あるいは水のみを副生物として新たな C-N 結合、C-O 結合を生成し、種々のアミン類、エーテル類、エステル類の合成に適用できる。以下に本研究の結果概要を述べる。まず、2 座ホスフィン配位子を有するパラジウム触媒と、強酸助触媒によりアルキルアミンを用いたスチレン類のマルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応を開発した。本反応は遷移金属を触媒とした初のアルキルアミンによるオレフィンのマルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応である。また本触媒は共役ジエンとアルキルアミン類との付加反応にも適用できることを明らかにした。次に、スチレン類の末端炭素を選択的に修飾する反マルコフニコフ型反応の触媒を開発した。この反応は従来、困難な反応とされてきたが、特定の 2 座ホスフィン配位子を有するロジウム触媒により最高選択率 79% でスチレン類から末端アミン類を合成できることを明らかにした。また、新たに開発したルテニウム触媒では、ロジウム触媒の課題であったエナミンを副生する副反応を抑制することに成功し、末端アミン類へのヒドロアミノ化反応を選択率 99% で達成した。上記ヒドロアミノ化反応の開発で得た知見を生かし、パラジウム錯体触媒を用いた共役ジエン類への可逆的なフェノール、カルボン酸付加反応の開発を行った。更に、水のみを副生するアリルアルコールのアミノ化反応向けの白金触媒を開発した。2 座ホスフィン配位子を有する白金触媒により、高選択的にアリル位の水酸基をアミン類で置換することを可能とした。

論文審査の結果の要旨

遷移金属を触媒とした新反応の開発は、より簡便に目的化合物を合成する手段を提供する重要な研究領域の一つである。特に環境負荷を緩和する廃棄物を削減、あるいは安全な共生成物のみを発生する新反応の開拓は研究が急がれる分野である。今回、学位申請者は共生成物を排出しない共役オレフィン類へのアミン類、フェノール類、カルボン酸類の付加反応の開発に成功した。また、安全無害な水のみを排出するアリルアルコールのアミノ化反応を見出した。これらの反応は温和条件下で C-N、C-O 結合を形成して種々のアミン類、エーテル類、エステル類の合成を可能とする。以下、学位論文の概要を説明する。第一章では、従来の研究概要と課題、今回の研究の重要性を示し、本論文の目的を示した。第二章では、パラジウム触媒と強酸助触媒を用いて、アルキルアミンを用いたスチレン類のヒドロアミノ化反応を達成した。本反応は遷移金属を触媒とした初のアルキルアミンによるスチレン類のマルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応である。第三章では、同じくパラジウム触媒が、共役ジエンへのアルキルアミン付加反応にも適用できることを明らかにした。第四章ではスチレン類の末端炭素を選択的に修飾する反マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応を実現するロジウム触媒を開発した。また、第五章で開発したルテニウム錯体触媒は、ロジウム触媒の課題であるエナミンの副生回避に成功し、スチレン類の末端炭素へのヒドロアミノ化反応を選択率 99%で達成した。第六章では、パラジウム錯体触媒を用いて共役ジエン類へフェノール、カルボン酸の付加反応の開発を行った。第七章では、水のみを副生するアリルアルコールのアミノ化反応のための新しい白金触媒を開発した。以上、本学位論文で学位申請者は、種々の遷移金属錯体がオレフィンのヒドロアミノ化反応、及びアリルアルコールのアミノ化反応において、優れた活性や選択性を発現することを見出した。これらの研究業績により、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。