

Title	Studies of Carbon-Cyano Bond Cleavage Reactions Using Rhodium Catalyst and Disilane
Author(s)	喜多, 祐介
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58314
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	喜多祐介
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24138 号
学位授与年月日	平成 22 年 6 月 30 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 of Carbon-Cyano Bond Cleavage Reactions Using Rhodium Catalyst and Disilane (ロジウム触媒とジシランを用いる炭素-シアノ結合切断反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 茶谷 直人 (副査) 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 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 関 修平 教授 芝田 育也 教授 真嶋 哲郎 教授 安蘇 芳雄

論文内容の要旨

遷移金属錯体を用いる不活性結合の切断反応は、有機金属化学における素反応としての基礎的な興味に加えて、新しい形式の触媒反応への応用という観点からも興味深い。不活性結合の中でも炭素-炭素結合は大きな結合エネルギーを有するため、その切断は一般的に困難な過程である。従って、これまで報告されている炭素-炭素結合切断反応の大部分は、環ひずみや芳香族化、配向性置換基を用いるなど特殊な駆動力が利用可能な系に限られている。このような駆動力を必要としない比較的切断されやすい炭素-炭素結合の一つとして、炭素-シアノ結合がある。この結合切断反応は、シアノ基の持つ配位能や炭素-シアノ結合の大きな分極のために、通常の炭素-炭素結合よりも、遷移金属錯体と相互作用しやすいという特性に基づいている。

遷移金属錯体を用いた、炭素-シアノ結合切断の反応機構は大きく二つに分けることができる。一つは、炭素-シアノ結合の金属への酸化的付加である。もう一つは、シリル金属種を用いた反応である。この反応は、ケイ素-金属結合にシアノ基が挿入しイミノアシル錯体を形成し、シリルイソシアニドが脱離することで炭素-シアノ結合が切断される。

炭素-シアノ結合切断反応の報告例の大部分は、酸化的付加の過程を経て進行している。一方、シリル金属種を用いる炭素-シアノ結合切断反応は、量論反応で 4 例知られており、触媒反応においては、私がこの研究を始めたときには、照射下での還元反応が 1 例知られているのみであった。私はシリル金属種を用いる機構に注目し、この機構を鍵過程とする新たな触媒的炭素-シアノ結合切断反応の開発を目指した。ジシランをケイ素源として用いたところ、炭素-シアノ結合が切断されシリル化された生成物が得られた。

上述のシリル化反応では、中間体としてアリアルロジウム種が生成していると考えている。一方、アリアルロジウム種は、様々な求電子剤と反応することが知られている。そこで、ニトリルの適切な位置に求電子部位を導入することで、アリアルロジウム種を捕捉することが可能であると考えた。様々な求電子剤を検討した結果、ク

ロロフェニル基を導入した場合に目的とする反応が進行することが分かった。すなわち、アリアルロジウムに対して炭素-塩素結合が酸化的付加し、続いて還元的脱離が進行することにより分子内で炭素-炭素結合が形成され、三環性の化合物が生成した。

次に、アリアルロジウム種の分子間での捕捉を目指して検討を行った。その結果、ビニルシランを添加することでアルケニル化体が得られることが分かった。本反応はビニルシランに特有の反応であり、ニトリルを出発原料として用いる Mizoroki-Heck 型の反応とみなすことができる。

本研究では、ジシランをケイ素源として用いることにより、炭素-シアノ結合を切断し触媒的なシリル化反応を達成できることを明らかにした。また、シリル化反応における鍵中間体として考えているアリアルロジウム種を、分子内のハロゲン化アリアルル及びビニルシランで捕捉し、炭素-炭素結合形成反応へと応用することにも成功した。本触媒系を用いることでニトリルからアリアルロジウム種を発生させることが可能であり、新たなアリアルロジウム種の発生活法を確立することができた。

論文審査の結果の要旨

本論文では、炭素-シアノ結合切断を経る新たな触媒反応の開発を行っている。特に、炭素-シアノ結合切断の機構の中でも、シリル金属種を用いる機構に着目した研究を行っている。この反応は、シリル金属種がニトリルに付加し、イミノアシル錯体を形成した後にシリルイソシアニドが脱離する機構により進行する。この反応を触媒系へと展開するためにジシランをケイ素源として用いると、炭素-シアノ結合切断を経るニトリルのシリル化反応が進行することを明らかにしている。また、このシリル化反応においてベンジルシアニドを基質として用いると、反応機構を議論する上で重要な知見が得られることも見出している。例えば、ベンジルシアニドを基質として用いた場合、シリル化体に加えてエナミン型の化合物が生成しており、この生成物はイミノアシル錯体を經由して生成すると考えられるため、想定している反応機構を支持する結果であると言える。さらに、炭素-シアノ結合切断の後に生成するアリアルロジウム中間体に着目し、この中間体が捕捉できることを明らかにしている。まず、適切な位置にクロロフェニル基を持つニトリルを基質とすることで、分子内反応による捕捉が可能となり、目的とする反応が進行することを見出している。この反応は、ニトリルとハロゲン化物という従来とは電子的要請の異なる電子不足種間でのカップリングとして興味深い。次に、分子間反応による捕捉を行っており、ビニルシランと反応させることにより Mizoroki-Heck 型の反応が進行することを明らかにしている。これらの結果から、ニトリルがハロゲン化物等価体として触媒反応系で利用可能であることを明らかにしている。

以上のように、本論文はニトリルという一般的な触媒反応条件では不活性化化合物が、触媒的に変換可能であることを明らかにしており、基礎研究として非常に興味深く、応用面でも展開が期待されるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。