

Title	Studies on Synthesis of π -Conjugated Compounds by Nickel-Catalyzed Alkynylation Reactions
Author(s)	松山, 直人
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59173
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	まつ やま なお と 松 山 直 人		
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)		
学位記番号	第 25476 号		
学位授与年月日	平成24年3月22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 Synthesis of π -Conjugated Compounds by Nickel-Catalyzed Alkynylation Reactions (ニッケル触媒を用いたアルキニル化反応によるパイ共役化合物の合成に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教授 三浦 雅博 (副査) 教授 神戸 宣明 教授 芝田 育也 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 茶谷 直人 教授 生越 専介 教授 関 修平 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄		

論文内容の要旨

本論文では、有機機能性材料ならびに生理活性化合物などの基本骨格として重要なパイ共役アルキン類をターゲット分子とし、その新たな合成手法の開発を検討した。その結果、従来の菌頭反応に対し補填的な新規触媒的アルキニル化反応がニッケル触媒を用いることにより効率よく進行することを見出した。

第1章：ニッケル触媒による末端アルキンの内部アルキンとの交差付加反応

遷移金属触媒を用いる末端アルキンの内部アルキンへの交差付加反応は、共役エンイン骨格を短段階で合成する手法として近年注目されている。しかし、この反応は末端アルキン同士のホモ二量化を抑制するとともに、交差二量体の位置および立体選択性の制御を必要とする難易度の高い方法であり、高度な選択的反応手法の開発が望まれてきた。本研究では、アルキンの交差付加反応において、これまでほとんど注目されることのなかったニッケル触媒を用いて検討を行ったところ、種々配位子を適切に選択することにより、交差二量化反応に加え、これまで確認のみされていた交差三量化反応がそれぞれ選択的に進行することを見出した。また、非対称内部アルキンとの交差二量化反応においては、配位子の種類によって二種の異なる位置異性体がそれぞれ優先して得られるという、これまでのアルキンの交差付加反応において前例のない新たな現象も見出した。

第2章：ニッケル触媒を用いるアゾール類の直接アルキニル化反応

遷移金属触媒を用いる芳香族炭素-水素結合の直接官能基化反応は、不活性なアレーンを簡便に修飾すること

ができるため極めて有用な反応である。これまで直接アリアル化やアルケニル化反応が活発に研究され数多くの報告があるが、アルキニル化反応に関しては成功例に限られていた。そこで本研究では、臭化アルキニルをアルキニル化剤として直接アルキニル化反応の検討を行ったところ、ニッケル触媒存在下、電子不足芳香環の一つであるアゾール類との反応が効率よく進行することを見出した。さらに、臭化アルキニルを末端アルキンに代えて検討を行ったところ、アゾール類との直接酸化的カップリング反応が酸素雰囲気下において進行することが明らかとなった。すなわち、ニッケルを用いる触媒化学において、これまでほとんど報告例のないニッケル/酸素系を用いる新しい酸化的結合生成反応の開発にも成功した。

以上のように、本論文では、有機合成化学において重要なパイ共役アルキン類の新規合成法の開発を検討し、目的とする選択的アルキニル化反応に対しニッケル触媒が有効であることを明らかにするとともに、ニッケルに特有な新たな触媒特性を見出すことにも成功した。

論文審査の結果の要旨

パイ共役アルキン類は、有機機能性材料ならびに生理活性化合物などの基本骨格として頻繁に見られるだけでなく、様々な有機合成反応に適用可能な有用なビルディングブロックでもあり、近年その選択的かつ効率的な合成手法の開発が重要な研究課題となっている。この化合物群を合成する手法として、パラジウム/銅触媒を用いるハロゲン化物と末端アルキンの菌頭カップリングが現在広く用いられている。しかしながら、ハロゲン化物をアレーンやアルケンのハロゲン化などのプロセスによって別途合成する必要があるため、これに代わる新たな合成手法の開発が望まれている。このような背景のもと、本論文では、アルキニル化を行う触媒として、これまであまり利用されることのなかったニッケル錯体に着目し、その特性を活用する新規触媒反応の開発を目指して研究を行い、以下の重要な結果を得ている。

(1) まず、アルキンの交差付加反応について検討している。末端アルキンの他のアルキンへの交差付加反応は原子効率の観点から優れた反応であるが、一般に複数の位置および立体異性体が生成するため、その選択性を高度に制御することが課題とされている。特に、内部アルキンとの交差付加反応においてはより多くの異性体が生成可能なため、その成功例は限られている。これに対し本研究では、ニッケル錯体触媒を用いたアルキンの選択的な交差二量化反応に加え、交差三量化反応の開発に成功している。さらに、非対称内部アルキンとの反応においては、配位子を選択するという簡便な操作で、異なる二つの位置異性体をそれぞれ優先して作りわけるといふ、アルキンの交差付加反応では初めての配位子による制御法の開発に成功している。

(2) もう一つの効率的なパイ共役アルキン構築法として、芳香族炭素-水素結合のアルキニル化反応を検討している。この反応では、炭素-水素結合が直接アルキニル基へと変換されるため極めて有用であるが、これまで成功例は電子豊富な芳香環上でのカップリングに限られていた。本研究では、臭化アルキニルあるいは末端アルキンによる直接アルキニル化反応が、ニッケル錯体触媒存在下、アゾール類の2位で効果的に進行することを明らかにしている。アゾール類は一群の電子不足ヘテロ芳香環であり、これは直接アルキニル化の新しい反応例を示すものである。また、末端アルキンによる酸化的アルキニル化は、これまでほとんど報告例のないニッケル/酸素系を用いた酸化的炭素-炭素結合生成反応である。

以上のように、本論文では、ニッケル触媒を用いる新規アルキニル化反応の開発を検討し、いくつかのパイ共役アルキン類の合成法を確立するとともに、ニッケルに特有な新たな触媒特性を明らかにしている。これらの成果は、有機合成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。