

Title	Studies on Synthesis of Cyclic Nickel Enolate Complexes and Their Applications to Cycloaddition Reactions
Author(s)	玉置, 喬士
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59197
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	玉置 喬 士			
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)			
学位記番号	第 25472 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 Cyclic Nickel Enolate Complexes and Their Applications to Cycloaddition Reactions (環状ニッケルエノラート錯体の合成および環化付加反応への応用に関する研究)			
論文審査委員	(主査) 教授 生越 専介 (副査) 教授 茶谷 直人 教授 三浦 雅博 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 関 修平 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、環状ニッケルエノラート錯体の効率的な合成法の開発、および環状ニッケルエノラート錯体を鍵中間体とする新形式の環化付加反応の開発を目指し研究を行い、その成果をまとめたものである。本論文は、五章より構成されている。

第一章では、本研究の背景と目的について述べ、第二章から第五章の結果をまとめるとともに、本研究の意義について述べた。

第二章では、六員環オキサニッケラサイクルの合成について述べた。シクロプロピルケトン類とゼロ価ニッケル錯体との反応を検討したところ、嵩高く塩基性度の高いカルベン配位子を用いた際に効率的に炭素-炭素単結合の酸化的付加が進行し、効率よく六員環オキサニッケラサイクルを与えることを示した。配位不飽和となる二価ニッケル、T字型平面三配位錯体の構造を確認するとともに、エノンに対し1,4-付加反応が進行することを示した。

第三章では、六員環アザニッケラサイクルの合成について述べた。アルジミン構造を有するシクロプロピルイミンとゼロ価ニッケル錯体の反応により、六員環アザニッケラサイクルが収率良く得られることを示し、第一章と同様に嵩高く塩基性度の高い配位子が有効であることを述べた。また、六員環アザニッケラサイクルのエノンへの1,4-付加反応、続く還元脱離により五員環骨格が形成されることを示した。

第四章では、六員環オキサニッケラサイクルの種々の求電子剤に対する反応性について述べた。ハロゲン化アリルや臭化ベンジルとの反応では、1:1付加体および1:2付加体が生成し、六員環オキサニッケラサイクルには求電子剤に対し二つの反応点を有することを示した。用いた求電子剤の種類により、求核付加反応の位置選択性が制御出来ることも示した。

第五章では、ニッケル触媒によるシクロプロピルケトンとアルキンの[3+2]環化付加反応について述べた。添加剤として有機アルミニウム試薬を作用させると反応は円滑に進行し、シクロペンタン誘導体が収率よく生成した。本反応ではアリールシクロプロピルケトンやアルキルシクロプロピルケトンが適用可能であり、末端アルキンなど非対称アルキンをを用いた場合に高い位置選択性を示した。

遷移金属触媒を用いた環化付加反応は、環状化合物を合成する有用な手法の一つであり、多くの場合メタラサイクル中間体を經由して進行する。新規環化付加反応の開発はすなわち、如何にして新しいメタラサイクル中間体を得るかに収束され、これまでにメタラサイクルを合成する様々な手法が開発されてきた。本論文は、シクロプロピルケトン類の炭素-炭素結合のニッケルへの酸化的付加、続くケト-エノール型の互変異性を経る環状ニッケルエノラート錯体の合成法を設計し、これを不飽和基質との反応に応用することで環化付加反応へと展開しており、主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) シクロプロピルケトン類、ゼロ価ニッケル、および配位子との量論反応により、中性条件下にて環状ニッケルエノラート錯体を効率的に合成し、X線結晶構造解析によりその分子構造の解明に成功している。また、N-ヘテロサイクリックカルベン配位子や嵩高いホスフィン配位子の利用が環状ニッケルエノラート錯体の合成に効果的であることも明らかにしている。触媒量のゼロ価ニッケルを用いた場合に、シクロプロピルケトン類の[3+2]環化二量化反応が進行することを見出し、環状ニッケルエノラート錯体はその鍵中間体であることを確認している。

(2) シクロプロピルケトン類の窒素類縁体であるシクロプロピルイミン類を用い、ゼロ価ニッケルとの量論反応により環状ニッケルアザエノラート錯体を合成し、X線結晶構造解析によりその分子構造の解明に成功している。また、得られた錯体はエノン類に求核攻撃し、 η^3 -オキサリルニッケル錯体が生成することを見出ししている。

(3) 環状ニッケルエノラート錯体と種々の求電子剤を反応させると求核付加反応が進行し、求電子剤に対する反応点が二点存在することを明らかにしている。

(4) ゼロ価ニッケルと有機アルミニウム試薬の協奏触媒系において、シクロプロピルケトン類とアルキン類の[3+2]環化付加反応が進行しシクロペンタン誘導体が効率よく得られることを見出ししている。また、有機アルミニウム試薬が反応基質の活性化、反応中間体の安定化に寄与していることを明らかにしている。

以上のように、本論文は環状ニッケルエノラート錯体の特異な反応性を見出し、その求電子剤に対する高い反応性が不安定な分子構造に由来することを確認した。加えて、環状ニッケルエノラート錯体と不飽和炭化水素類との環化付加反応を新規に開発し、有機合成化学上有用な分子変換反応を提供した。本論文で得られた知見は、当該分野の応用化学研究の発展を大いに促すと期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。