The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Coupling Reactions of Carbonyl Compounds with Alkenes via Oxa-Nickelacycle Intermediates
Author(s)	林, 由香里
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61746
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　林　由香里　　）	
論文題名	Studies on Coupling Reactions of Carbonyl Compounds with Alkenes via Oxa-Nickelacycle Intermediates （オキサニッケラサイクル中間体を経るカルボニル化合物とアルケンとのカップリング反応に関する研究）

論文内容の要旨

本論文は、ゼロ価ニッケル触媒を用いたカルボニル化合物と単純アルケンの分子内カップリング反応の開発、および汎用性の高いゼロ価ニッケル源の合成法の開発に関する研究成果をまとめたものである。

第一章では、ゼロ価ニッケル触媒を用いた単純アルケンの分子内ヒドロアシル化反応の反応機構に関する研究を行った。反応速度論に基づく検討、および理論化学計算を行うことにより、アルデヒド部位とアルケン部位が*trans*の立体をとりニッケル上で酸化的環化することで形成されるオキサニッケラサイクル中間体を経て反応が進行していることを明らかにした。

第二章では、ゼロ価ニッケル触媒を用いたカルボニル化合物と単純アルケン、有機金属試薬の分子内還元的カップリング反応の開発を行った。*o*-アリルベンズアルデヒドとトリエチルシランとの反応では環状アルコールが得られ、*o*-ホモアリルベンズアルデヒドとトリエチルシランとの反応では環状アリルアルコールが得られた。一方、有機金属試薬としてトリエチルシランに替えてトリエチルボランを用いた場合には、*o*-アリルベンズアルデヒドと*o*-ホモアリルベンズアルデヒドは共に環状アルコールを与えた。ここで得られる生成物の中でも環状アリルアルコール誘導体は有用有機化合物の合成中間体として汎用性の高い骨格である。

第一章、第二章でのゼロ価ニッケル触媒による分子変換反応の開発過程において、より汎用性の高いゼロ価ニッケル源としてアレーン環がゼロ価ニッケル／N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) ユニットにη^6 配位した錯体に着目した。そこで第三章では、(η^6-arene)Ni(NHC) 錯体を市販の$Ni(cod)_2$およびNHC配位子から一段階かつグラムスケールにて合成することのできる手法の開発を行った。本手法は、ゼロ価ニッケルに配位したシクロオクタジエン (cod) の水素化を鍵としている。(η^6-Arene)Ni(NHC) 錯体におけるアレーン配位子は反応基質によって容易に置換可能であり、遊離後も反応を阻害することがない。そのため、ゼロ価ニッケル源として広く用いられている$Ni(cod)_2$では達成することのできなかった触媒反応にも適用することができた。また、(η^6-arene)Ni(NHC) 錯体を用いることで$Ni(cod)_2$からは合成することができなかった新規ニッケル錯体の合成も達成した。

本研究では、電子豊富なゼロ価ニッケルと高い電子供与能を有する配位子を組み合わせた触媒を用いることによりオキサニッケラサイクルの形成を促進し、これまで反応性の高いアルケンに限られていたカルボニル化合物とのカップリング反応を単純アルケンにまで適用範囲を広げた。さらに、汎用性の高いゼロ価ニッケル源を一段階かつグラムスケールにて合成することのできる手法を開発したことにより、ゼロ価ニッケルの触媒としての実用性を向上させた。そのため、これらの研究結果は、オキサメタラサイクルを鍵中間体とする様々な分子変換反応の開発、およびゼロ価ニッケルの利用拡大に寄与するところは大きい。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　林　由香里　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	真嶋　哲朗
	副 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	三浦　雅博
	副 査	教授	木田　敏之
	副 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	神戸　宣明
	副 査	教授	安蘇　芳雄
	副 査	教授	芝田　育也

論文審査の結果の要旨

遷移金属触媒を用いたアルデヒドの活性化とそれに続く分子変換反応は、有機合成化学における重要な手法の一つである。特に、アルデヒドと不飽和化合物との間で炭素－炭素結合を形成するカップリング反応は含酸素有機化合物の合成法として有用であり、その中間体の一つとして五員環オキサメタラサイクルが知られている。しかし、ニッケル触媒を用いたアルデヒドとアルケンのカップリング反応の例は少なく、利用することのできるアルケンは反応性の高いものに限られ、単純アルケンを用いることは困難であった。本論文は、電子豊富なゼロ価ニッケルと高い電子供与能を有する配位子を組み合わせた触媒を用いることにより、カルボニル化合物と単純アルケンを構成成分とするオキサニッケラサイクルを鍵中間体とするカップリング反応の開発に従事したものである。加えて、汎用性の高いゼロ価ニッケル源の合成法の開発にも従事している。主な成果は以下のように要約される。

(1) 電子豊富なゼロ価ニッケルと高い電子供与能を有する N-ヘテロサイクリックカルベン配位子を組み合わせた触媒を用いた単純アルケンの分子内ヒドロアシル化反応の反応機構に関する研究を行い、アルデヒド部位とアルケン部位が *trans* の立体をとりニッケル上で酸化的環化することで形成されるオキサニッケラサイクル中間体を経て反応が進行することを明らかにしている。

(2) 電子豊富なゼロ価ニッケルと高い電子供与能を有する N-ヘテロサイクリックカルベン配位子またはホスフィン配位子を組み合わせた触媒を用いたカルボニル化合物と単純アルケンの分子内還元的カップリング反応を開発している。また、オキサニッケラサイクル中間体と有機金属試薬とのトランスメタル化により反応が進行することを明らかにしている。

(3) ゼロ価ニッケル触媒による分子変換反応の開発過程において、より汎用性の高いゼロ価ニッケル源としてアレーン環がゼロ価ニッケル／N-ヘテロサイクリックカルベンユニットに η^6 配位した錯体に着目し、その簡便な合成法の開発に成功している。

以上のように、本論文は電子豊富なゼロ価ニッケルと高い電子供与能を有する配位子を組み合わせた触媒を用いることによりオキサニッケラサイクルの形成が促進されることを見出し、カルボニル化合物と単純アルケンのカップリング反応を開発した。加えて、汎用性の高いゼロ価ニッケル源の簡便な合成法を開発し、ゼロ価ニッケルの触媒としての実用性を向上させた。本論文中にて得られた知見は、当該分野の応用科学研究の発展を大いに促すと期待できる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。