

Title	Studies on Carbon—Carbon Bond Formation Reactions Using Nickel and Cobalt Catalysts Activated by Organometallic Reductants
Author(s)	上田, 耀平
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76605
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

論文内容の要旨

氏 名 (上 田 耀 平)

論文題名

Studies on Carbon—Carbon Bond Formation Reactions Using Nickel and Cobalt Catalysts Activated by Organometallic Reductants

(有機金属還元剤によって活性化されたニッケルおよびコバルト触媒による炭素—炭素結合形成反応)

論文内容の要旨

本博士論文は、有機金属還元剤によってニッケルおよびコバルト触媒前駆体を還元することにより発生させた化学種を触媒とする炭素—炭素結合形成反応（炭素—炭素カップリング反応）に関する研究成果をまとめたものである。

後周期遷移金属触媒による炭素—炭素カップリング反応は、入手容易な原料から複雑な有機化合物を単工程かつ高い信頼性で合成することができる最も重要な触媒反応のひとつである。これらの反応の主要な触媒成分としてパラジウムなどの希少な貴金属が用いられてきた。近年、天然に豊富に存在する第一周期遷移金属を触媒成分に用いた炭素—炭素カップリング反応の開発が盛んに行われている。なかでも、本申請者は、ニッケルやコバルトから成る低原子価金属種が様々な炭素—炭素カップリング反応の触媒活性種となる点に着目し、本博士論文の研究背景を第一章としてまとめた。

第二章において、有機ケイ素還元剤が後周期遷移金属塩化物ならびに典型金属塩化物を温和な条件で還元でき、対応する 0 価の金属ナノ粒子が形成できることを見出した。中でも、ビス（アセチルアセトナート）ニッケル(II)の還元によって生成するニッケルナノ粒子が、芳香族ハロゲン化物の Ullmann カップリング反応や芳香族アルデヒドとの還元的クロスカップリング反応の優れた触媒となることを見出し、これらの研究成果をまとめた。

第三章では、有機ケイ素還元剤とニッケル錯体を組み合わせた触媒系を用いることにより、アセトニトリルをニトリル源とし、芳香族ハロゲン化物および芳香族トリフラートから直接芳香族ニトリル化合物を合成できる反応の開発に成功し、その反応機構を解明した。

第四章では、2,9-位に嵩高い置換基を有する 1,10-フェナントロリンが配位したジクロロコバルト(II) 錯体と有機マグネシウム試薬から成る系が、二種類の末端アルキンの (E) 体選択的な交差二量化反応による (E)-1,3-エンインを合成する優れた触媒となることを見出した。0 価のコバルト種の単離、重水素化標識実験および理論計算を行うことにより、本触媒反応が末端アルキンの酸化的付加を経由する反応機構で進行することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (上 田 耀 平)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	真 島 和 志
	副 査	教 授	寿 田 博 一
	副 査	教 授	水 垣 共 雄
	副 査	准 教 授	劔 隼 人
論文審査の結果の要旨			
<p>上田耀平君の博士論文は、ニッケルおよびコバルトの低原子価化学種を合目的に発生させることにより、幾つかの重要な触媒的炭素—炭素カップリング反応を達成した研究成果をまとめた内容であり、最上位の優れた学位論文である。</p> <p>上田君は、有機合成反応において最重要な課題のひとつである炭素—炭素カップリング反応に優れた触媒反応に着目し、従来のパラジウムなどの貴金属触媒成分をニッケルやコバルトなどの安価で豊富な卑金属に置き換えた触媒の開発に取り組んだ。同君の独創性は、優れた触媒活性を達成するために、従来の研究手法である有機配位子を分子設計し、それによる触媒活性・触媒選択性の発現を目指すのではなく、従来の還元剤と一線を画する新しい還元剤を活用した点にある。本博士論文の第一章においては、ニッケルおよびコバルトの低原子価種を触媒に用いた炭素—炭素カップリング反応の研究について広範囲で十分な学術論文を引用することにより概観しており、本学位論文の研究背景を適切にまとめていると判断できる。</p> <p>第二章において上田君は、ジヒドロピラジンを母骨格に持つ有機ケイ素化合物を、従来の還元法とは異なり、金属塩が副生しない全く新しい還元剤として利用することにより、温和な条件下で0価の金属ナノ粒子を合成できることを見出した。さらに、本還元手法によって合成した非晶質ニッケルナノ粒子が、炭素—ハロゲン結合の切断を伴う炭素—炭素カップリング反応の優れた触媒となることを見出した。従来の結晶性の高いニッケルナノ粒子が触媒機能を示さないことと大きく異なった画期的な発見である。</p> <p>第三章では、ニッケル錯体触媒と有機ケイ素還元剤を組み合わせた触媒系を用いることにより、アセトニトリルをニトリル源とする芳香族ハロゲン化物のニトリル化反応の開発に成功した。特筆すべきは、本触媒反応において、アセトニトリルの強固な炭素—炭素結合を触媒的に切断している点であり、反応の新規性と合わせて高く評価できる。</p> <p>第四章にまとめられているように、上田君は、末端アルキンの交差二量化反応に対して高い触媒活性を示すコバルト錯体触媒の開発に成功した。さらに、理論計算を含めて素反応の機構を明らかにした。この成果は、上田君の独創性と高い実験技術に基づいて配位子の設計や触媒活性種の単離を含めた優れた実験結果によって達成されたものであり、優れた研究成果である。</p> <p>これらの研究成果は、当該分野において大きなインパクトを与え、今後の発展が見込まれる新しい研究展開であり、学術的に高く評価されており、有機金属化学、有機合成化学、および、触媒化学の分野の発展に貢献する成果であると言える。以上より、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。</p>			