

京都大学	博士 (工 学)	氏名	高橋 俊文
論文題目	Experimental and Theoretical Studies on Unique Reactivities of Nickel Catalysts (ニッケル触媒固有の反応性に関する実験的・理論的研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、反応機構解析に基づくニッケル触媒固有の特徴および反応性の解明と、これを利用した新規触媒反応開発に関する結果をまとめたものである。遷移金属触媒を用いた変換反応は有機合成化学において最も基本的かつ重要な反応群のひとつである。この有機遷移金属化学の黎明期において、ニッケルは有機遷移金属錯体の基礎的反応性に関する研究の対象として大きな役割を果たしていた。しかしながら、ニッケル錯体は酸化雰囲気に対して不安定であり、往々にしてラジカル的過程を含む予期しない副反応を起こすなど精密有機合成の触媒として敬遠される性質を持つため、その後の遷移金属化学においてはパラジウム触媒が重要な地位を占めるようになった。近年、化学反応の直接分析・解析技術の向上に伴って、ニッケルの不安定性や予測不可能な副反応、言い換えれば高い活性や特殊な反応性を活かしたユニークな触媒反応が報告されつつある。このような観点で、著者はニッケル触媒固有の反応性を利用した反応の開発と、これを可能とした性質に関する実験的・理論的研究を行った。</p> <p>まず序論において、遷移金属黎明期におけるニッケル錯体の研究と歴史的背景、近年急速に解明されたニッケル固有の反応性、およびこれを利用した反応に関して論じられている。さらにニッケル錯体の研究動向の観点から、本研究の成果が要約されている。</p> <p>第1章では、ニッケル触媒を用いたヨウ化アレーンによるアルキンの分子間カルボヨウ素化反応に関して述べられている。奇数原子価ニッケル触媒固有の反応性を利用することで、炭素-ヨウ素結合を構築する還元的脱離活性と、分子間アルキン挿入を可能とする立体的環境が両立できることが示されている。また、電子スピン共鳴 (ESR) と密度汎関数法 (DFT) 計算を用いた反応機構解析により、本反応がラジカル的な機構で進行していること、およびニッケル (II) 錯体からは熱力学的にも速度論的にも不利な炭素-ヨウ素結合の還元的脱離がニッケル (III) 錯体から速やかに進行することが示されている。</p> <p>第2章では、第1章で確立した不安定結合の還元的脱離反応が、炭素-臭素結合に対しても適用できることを示し、臭化アレーンによるアルキンの分子間カルボ臭素化反応を報告している。ブロモベンゼンを第1章カルボヨウ素化条件に付しても目的の臭化アルケニルは痕跡量しか得られないものの、溶媒の最適化と触媒量程度のマンガン粉末の添加によって高収率で反応が進行することを見いだしている。種々反応機構解析の結果、本反応の鍵段階である炭素-臭素結合の還元的脱離は炭素-ヨウ素結合の還元的脱離と比較して速度論的に不利であるため、ニッケル錯体を犠牲還元剤とするハロアレーンのホモカップリングである山本カップリングと競合していること、およびマンガン粉末はこの競合によって酸化的に失活したニッケル触媒を還元的に再生していることを示している。</p>			

京都大学

博士 (工 学)

氏名

高橋 俊文

第 3 章では、ニッケル触媒を用いるベンゾチオフェンとアルキンの環化付加反応に関して、DFT 計算とオペランド溶液 XAFS 測定を用いて反応機構解析を行っている。本反応では犠牲試薬を用いることなく、非芳香族化を伴いながら $(4n+2)\pi$ 電子系芳香族化合物と 2π 前駆体から $(4n+4)\pi$ 電子系の非芳香族化合物を与えるが、基質として 2 位にメトキシ基とフルオロ基を有するベンゾチオフェンのみが特異的に有効であり、またパラジウム触媒を用いた場合は反応が全く進行しない。著者はこれら反応特性の起源を DFT 計算で解明し、基質上の置換基は炭素-硫黄結合の金属触媒に対する酸化的付加段階に必要であること、またニッケル触媒はアルキンの挿入段階に必須であることを明らかにしている。さらにこれらの解析で得られた知見を踏まえて、新たにピリル基を有するベンゾチオフェンからも同様の反応が進行することを合理的に見いだしている。すなわち、反応解析とその解釈が正確であることを実証した。

第 4 章では、ニッケル触媒の狭く剛直な配位場を利用したビニルアジリジンとイミンのエナント選択的な環化付加反応の開発に関して述べられている。さらに DFT 計算とオペランド溶液 XAFS 測定を用いて反応機構を詳細に解析することでランダムスクリーニングによらず、合理的に高い選択性を発揮する不斉配位子をデザインすることに成功している。その過程で、配位子の立体環境を解釈するため、一般的に用いられる buried volume V_{bur} を中心金属からの距離で微分し占有率形式で表現した新規パラメーター $\%A_{occ}$ を考案しており、実際にこれを設計指針とした不斉配位子が高い選択性を発揮することが示されている。

以上のように本論文では、ニッケル錯体固有の反応性に着目して反応を開発し、実験・計算・分光測定を組み合わせることで反応機構を解析することで、ニッケル触媒によってはじめて実現された反応系をデザインするとともに、その起源たるニッケルの性質に関する知見を得ている。