

氏 名	木 曾 佳 久 き そ よし ひさ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 362 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	New Aspects of Reactions with Nickel Complexes: Hydrosilylation, Grignard Coupling and Related Reactions (ニッケル錯体を用いる反応: ヒドロシリル化, グリニヤール・ カップリングその他)
論文調査委員	(主 査) 教 授 熊 田 誠 教 授 三 枝 武 夫 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ニッケル・ホスフィン錯体の有機合成化学における新しい触媒作用を中心に、二、三の関連深い他のニッケル錯体の合成と反応およびパラジウム・ホスフィン錯体の触媒作用について研究して得た結果をまとめたもので、序論、本論（2編9章）および結論より構成されている。

序論においては、ニッケル化合物を原料の一つあるいは触媒として用いた従来の有機合成化学を簡潔にレビューした後、本研究の目的、成果および意義を要約している。

第1編は、オレフィンおよびアセチレンのヒドロシリル化と、これに関連のある新しいニッケル錯体の合成と反応をまとめたものである。第1章では、各種の第三ホスフィンが配位した塩化ニッケル(II)がオレフィンおよびアセチレンへの水素化ケイ素の付加(ヒドロシリル化)に有効な触媒となることを示し、かつ多くの場合、ヒドロシリル化に伴って Si-Cl/Si-H 交換がおり、他の触媒によるヒドロシリル化ではみられない“異常付加体”を多量に生成することを観察し、この異常付加の程度をホスフィン配位子ならびにオレフィン上の置換基の電子的効果と結びつけて論じている。第2章は、ニッケル・ホスフィン錯体のヒドロシリル化に対する触媒作用機構を論じたものである。著者はここで、(Diphos)Ni(C₂H₄)を新しく合成し、これによるヒドロシリル化と (Diphos)NiCl₂ を用いたそれとの比較から、ニッケル(O)錯体を中間体として含む反応機構を提出している。また Si-Cl/Si-H 交換反応の機構についても言及している。第3章ではビス(ジメチルホスフィノ)-o-カルボランジクロロニッケル(II)を触媒とするヒドロシリル化を取扱っており、この場合に観察される内部付加体の異常な程度の生成を、配位子中のカルボラン核の電子受容効果による sec-アルキルニッケル-σ 錯体の安定化に帰して論じている。第4章では Ni-Si 結合を含む新しい3種の錯体の新しい反応様式による合成について記述している。第5章は前章で合成したニッケル・ケイ素化合物と数種のアセチレン化合物との反応について研究したもので、著者はここで、(Bipy)Ni(SiCl₃)₂ とジフェニルアセチレンから、もっぱら [trans-α, α'-ビス(トリクロシリル)スチルベン] ビピリジルニッケル(O)が高収率で生成することを明らかにしている。これは遷移金属 σ 錯体

とアセチレンとの反応で還元的脱離の結果、対応するオレフィン錯体が生成するという他にほとんど類例のない反応である。他のいくつかのアセチレン化合物との反応では一般にシス-およびトランス-ジシリルオレフィンニッケル錯体の混合物が生成し、かつシス/トランスの比率はアセチレン上の置換基の電子効果、溶媒の極性および濃度に依存することを示し、これらの結果に基づいてこの反応の機構に言及している。第6章は、1~3章で記述したニッケル触媒によるヒドロシリル化の拡張として行なわれた研究で、光学活性ホスフィン配位子とするパラジウム錯体を触媒に用いたオレフィンの不斉ヒドロシリル化をまとめたものである。すなわち、メンチルジフェニルホスフィンあるいはネオメンチルジフェニルホスフィンとパラジウム(II)錯体とから作った触媒を用いると、スチレンおよび環状共役ジエンのヒドロシリル化によってそれぞれ光学活性な α -フェニルエチルシランおよび2-シクロアルケニルシランが生成することを示している。これは、不斉中心を遠隔の炭素上に有するホスフィンを配位子とした遷移金属錯体による触媒的不斉ヒドロシリル化反応の最初の例である。

第2編は、ニッケル・ホスフィン錯体の存在下におけるグリニャール試薬と有機ハロゲン化合物との間のクロスカップリングの研究をまとめたものである。第7章ではsec-アルキルグリニャール試薬とクロルベンゼンとの間の反応では、多少ともアルキル基の二級から一級への異性化とクロルベンゼンの還元が併発し、生成物としては予期するsec-アルキルベンゼンのほかにn-アルキルベンゼンとベンゼンが生成することを観察し、この異性化および還元の生起の程度を、触媒中のホスフィン配位子の電子効果ならびに置換クロルベンゼン中の置換基の電子効果と結びつけて論じ、これらの反応に対する合理的な機構を提出している。第8章は、前章記述の触媒のクロスカップリングの過程において中間に形成されると考えられるビス(トリフェニルホスフィン)(置換フェニル)クロロニッケル(II)を別途に合成し、これと塩化イソプロピルマグネシウムおよび臭化endo-ノルボルニルマグネシウムとの反応を行なって、カップリングに付随しておこるアルキル基の異性化の程度に及ぼすベンゼン核上の置換基の影響および余分に添加した配位子の効果を検討し、前章で提出した反応機構に強力な支持を与えている。第9章は、光学活性ホスフィン配位子をもったニッケル(II)錯体によるsec-アルキルグリニャール試薬とハロベンゼンあるいは塩化ビニルとの間の触媒的不斉クロスカップリングの研究を述べたものである。すなわち、ジクロロ[2,3-O-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]ニッケル(II)を触媒として用いると、たとえば、塩化sec-ブチルマグネシウムとブロムベンゼンから(R)-(-)-sec-ブチルベンゼンが光学収率14.8%で、また塩化 α -フェニルエチルマグネシウムと塩化ビニルから(R)-(-)-3-フェル-1-ブテンが光学収率7.8~15.8%で得られ、かつ前者では光学収率はグリニャール試薬の消費量に無関係であるのに反し、後者ではそれに依存することを明らかにして、これに対し考察を行なっている。結論では、第1章から第9章にわたって得られた結果を要約している。

論文審査の結果の要旨

近年、遷移金属錯体を用いる有機合成化学は長足の進歩を遂げ、すでに工業的に実施されている触媒プロセスもいくつかある。ニッケル錯体を用いる合成化学はその一つの重要な分野で、それらが演ずる多彩な触媒作用はすでに不飽和炭化水素のカルボニル化、低重合、高重合をはじめとして数多く知られている

が、なおまだ躍進途上の領域といってよい。本論文は、役来見逃されてきたニッケル錯体の合成化学における触媒作用、すなわち、(1)オレフィンおよびアセチレンのヒドロシリル化に対する作用と、(2)グリニャール試薬と有機ハロゲン化合物との間の選択的クロスカップリングにおける触媒作用を中心に、関連深い新しいニッケル錯体の合成と反応を併せ研究して得た結果をまとめたものである。なお上記(1)の研究に関連して、パラジウム錯体の不斉ヒドロシリル化に対する触媒作用についても論及している。

本研究で得られた主な成果を列挙すると次の通りである。

(1) 第三ホスフィンを配位子とするニッケル(II)錯体がオフィンおよびアセチレンへの水素化ケイ素(HSiX_3)の付加(ヒドロシリル化)に対して優れた触媒となることを初めて見出した。しかも、他の触媒(特に白金)によるヒドロシリル化と異なり、ニッケル・ホスフィン触媒では多くの場合、 Si-Cl/Si-H 交換が同時に起こる結果 RSiHX_2 型の“異常付加体”が多量に生成することを観察し、かつこの異常付加の程度はホスフィンおよびオレフィン上の置換基の電子供与性と平行関係にあることを明らかにした。

(2) ビス(ジメチルホスフィノ)- α -カルボランを配位子としてもつニッケル錯体を触媒とする単純な α -オレフィンのヒドロシリル化において、他の触媒ではみられない *sec*-アルキルシランの異常に多量な生成を観察し、この現象を α -カルボラン核の電子受容性にに基づき合理的に説明した。

(3) ニッケル・ホスフィン錯体を触媒とするヒドロシリル化は、ニッケル(O)錯体を中間に形成して進行することを、 $(\text{Diphos})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ および $(\text{Diphos})\text{NiCl}_2$ を用いたそれぞれの反応を追跡、比較することによって明らかにした。

(4) ニッケル・ケイ素結合を含む熱的に比較的安定な新しい化合物を $(\text{Bipy})\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2$ ほかに2種、新しい反応様式によって合成し、それらの化学的挙動についていくつかの興味深い知見を得た。たとえば、上記錯体はジフェニルアセチレンと容易に反応してもっぱら $(\text{Bipy})\text{Ni}[\text{trans-Ph}(\text{SiCl}_3)\text{C}=\text{C}(\text{SiCl}_3)\text{Ph}]$ を高収率で与えるが、これは遷移金属 σ 錯体とアセチレンとの反応で還元的脱離の結果、対応するオレフィン錯体が生成するという他にほとんど類例のない反応である。

(5) メンチル-およびネオメチルジフェニルホスフィンのごとき不斉中心を遠隔炭素上に有するホスフィンを含むパラジウム錯体がスチレンおよび環状共役ジエンの不斉ヒドロシリル化の触媒として有効に働くことを明らかにした。

(6) ニッケル・ホスフィン錯体を触媒とする *sec*-アルキルグリニャール試薬とハロベンゼンとの間の選択的クロスカップリング反応では、つねにアルキル基の異性化とハロベンゼンの還元が伴い、予期する *sec*-アルキルベンゼンのほかに *n*-アルキルベンゼンおよびベンゼンが生成することを観察し、かつこの副反応の程度は触媒中のホスフィン配位子と、置換ハロベンゼン上の置換基の電子効果に強く依存することを明らかにし、これらのプロセスに対して、ニッケル触媒上での σ, π 転位を含む反応機構を提出した。なお、この触媒サイクルの過程で形成されと考えられる中間体ビス(トリフェニルホスフィン)(置換フェニル)クロロニッケル(II)を別途合成し、これと *sec*-アルキルグリニャール試薬との化学量論的反応を行なって上記の機構に強力な支持を与えた。

(7) 二座配位光学活性ホスフィンを配位子とするニッケル錯体の存在において、*sec*-アルキルグリニャール試薬をハロベンゼンおよび塩化ビニルと反応させることにより、光学活性なカップリング生成物を触

媒的に合成できることを示した。

これを要するに、本論文は従来ほとんど研究のなかったニッケル・ホスフィン錯体の新しい触媒作用を中心に、加えて若干の関連深い周辺の化学を実験的に詳細に研究し、触媒の構造とくにホスフィン配位子の電子的ならびに立体的性質が反応生成物の構造と分布に及ぼす効果を明らかとしたものである。ここで得られた知見は錯体化学ならびに均一系触媒プロセスの発展に寄与するものであり、学術上、實際上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。