

氏 名	おお みや ひろ ひさ 大 宮 寛 久
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2807 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on New Synthetic Reactions Catalyzed by Cobalt Complexes (コバルト触媒を用いる新規合成反応に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 大 冨 幸 一 郎	教 授 檜 山 爲 次 郎	教 授 松 原 誠 二 郎
--------	------------------------	---------------	---------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はコバルト錯体を用い、既存の反応とは一線を画した新形式の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。コバルト触媒とグリニャールあるいはリチウム反応剤を組み合わせ、高反応性コバルト錯体を調製する独自の手法を開発することに成功し、これを利用した新形式の変換反応をいくつか見いだした。緒論を含めて七章より成っている。

第一章では、コバルトホスフィン触媒を用いたハロゲン化アルキルとアリールグリニャール反応剤の交差カップリング反応を取り上げている。本反応系を用いて6-ハロ-1-ヘキセン誘導体に対してフェニルグリニャール反応剤を作用させると環化反応に引き続きフェニル基とのカップリング反応が進行することを明らかにしている。本反応は、まず系中で発生した電子豊富なコバルト錯体からハロゲン化アルキルへの一電子移動が起こりアルキルラジカルが発生することにより始まる。続いてラジカル環化反応が進行し、生成したアルキルラジカルが、コバルト錯体によって捕捉されコバルト-炭素結合が生じる。そして最後に還元的脱離によって環化カップリング体が得られたと考えられる。

第二章では、コバルトジアミン触媒を用いたハロゲン化アルキルとアリールグリニャール反応剤の交差カップリング反応について述べている。本反応では第一級ハロゲン化アルキルと比較して利用が難しいとされてきた第二級のハロゲン化アルキルを用いることが可能となることを見いだしている。また、光学的に純粋なシクロペンテンジオールモノアセタートから合成したハロアセタールを基質として環化/交差カップリング連続反応を行うことによって、光学活性なコーリーラクトン類縁体を一挙に得ることに成功している。さらにこれを鍵中間体として非天然プロスタグランジン AH13205 の全合成を達成している。

第三章ではコバルト触媒によるハロゲン化アルキルのアルケニル化、アルキニル化反応について検討している。コバルト錯体存在下、ハロゲン化アルキルに臭化1-トリメチルシリルエチニルマグネシウムあるいは臭化2-トリメチルシリルエチニルマグネシウムを TMEDA 溶媒中で作用させると対応するアルケニル化体、アルキニル化体が収率よく得られることを明らかにしている。

第四章ではコバルト触媒を用いたハロゲン化アルキルとアリールあるいはベンジルグリニャール反応剤の交差カップリング反応について記述している。本反応では第一級、第二級だけでなく第三級のハロゲン化アルキルも利用でき、第四級炭素の簡便な構築法の開発に成功している。炭素ラジカル中間体を經由する反応機構が考えられ、6-ハロ-1-ヘキセンを基質として用いた場合に連続的なラジカル環化/カップリング反応が起こることによって裏付けられている。また、この炭素ラジカルの生成を利用すれば、ラセミ体のハロゲン化アルキルを用いた不斉交差カップリング反応も可能であることを明らかにしている。

第五章ではコバルト触媒を用いたアルキンのヒドロホスフィン化反応について検討している。その結果、触媒量のブチルリチウムとコバルトアセチルアセトナート存在下、内部アルキンあるいは末端アルキンにジフェニルホスフィンを作用させ

たところ、対応するアルケニルホスフィンが収率よく得られることを見いだした。このヒドロホスフィン化反応は基質一般性が極めて高く、様々なアルキンに対してシン選択的に付加が進行している。

第六章では有機コバルト反応剤を用いた簡便な立体および位置選択的1,2-ジシリルエテン、1,1,2-トリシリルエテンの合成法の開発について検討している。塩化コバルト存在下、ジプロモジシリルメタンにシリルメチルグリニャール反応剤を作用させることにより、優れた立体および位置選択性で1,1,2-トリシリルエテンを合成することに成功している。本反応は、まず塩化コバルトとシリルメチルグリニャール反応剤からコバルトアート錯体が形成され、続いてハロゲン-コバルト交換、シリルメチル基の1,2-転位、最後に β -水素脱離を経て進行すると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、コバルト触媒を用いる新規合成反応に関する研究成果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. コバルトホスフィン触媒を用いて6-ハロ-1-ヘキセン誘導体に対してフェニルグリニャール反応剤を作用させると環化反応に引き続きフェニル基とのカップリング反応が進行することを明らかにした。
2. コバルトジアミン触媒を用いた第一級あるいは第二級ハロゲン化アルキルとアリールグリニャール反応剤の交差カップリング反応を開発した。また、本反応を鍵とした非天然プロスタグランジン誘導体 AH13205 の全合成を達成した。
3. コバルト錯体存在下、ハロゲン化アルキルに臭化1-トリメチルシリルエテニルマグネシウムあるいは臭化2-トリメチルシリルエチニルマグネシウムを作用させると対応するアルケニル化体、アルキニル化体が収率よく得られることを明らかにした。
4. コバルト触媒を用いたハロゲン化アルキルとアリルあるいはベンジルグリニャール反応剤の交差カップリング反応を見いだした。本反応では第一級、第二級だけでなく第三級のハロゲン化アルキルも利用でき、第四級炭素の簡便な構築法の開発に成功した。
5. コバルト触媒を用いることによりアルキンのヒドロホスフィン化反応が可能となった。本反応は基質一般性が極めて高く、様々なアルキンに対してシン選択的に付加が進行することを見いだした。
6. 塩化コバルト存在下、ジプロモジシリルメタンにシリルメチルグリニャール反応剤を作用させることにより、優れた立体および位置選択性で1,1,2-トリシリルエテンを合成することに成功した。

以上のように本論文はコバルト触媒を用いる種々の新規合成反応の開発についての成果をまとめたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。また、平成19年1月29日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。