

氏 名	おお え とし ゆき 大 江 聡 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2160 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 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 物 質・エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Atom Efficient C-C Bond Forming Reactions Using Organoheteroatom Compounds (有機ヘテロ原子化合物を用いた原子効率的炭素—炭素結合生成反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 植 村 榮 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 光 藤 武 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機合成においてその反応性に興味をもたれている有機ヘテロ原子化合物に関し、特に複数個の有機基を有する当該化合物において、その原子効率に着目した有機反応について述べたもので、序章と5章からなっている。

序章では、有機ヘテロ原子化合物の有機合成への応用と当該化合物を用いた原子効率的反応についての現状とその波及効果について要約し、有機ヘテロ原子化合物の原子効率的反応が近年注目を浴びつつあり、当該反応が地球環境に配慮した有機化学反応の開拓の一助となり得ることを述べている。

第1章では、パラジウム(Ⅱ)触媒存在下、メタノール中空気下においてトリアリールビスマスの3個全てのアリール基がアリールカップリングを起こし、高収率で対応するビアリールが生成することを明らかにした。また、この触媒反応においては空気あるいは酸素の存在が必須であり、反応進行に伴って酸素の吸収が認められることも明らかにした。量論量の酢酸パラジウムを用いて行なわれた当該反応の報告例はあるものの、本章は、触媒量のパラジウム(Ⅱ)存在下においても本反応が効率的に進行することを初めて明らかにしたものである。

第2章では、パラジウム(Ⅱ)触媒存在下、アリールスズ化合物が酢酸溶媒中 α 、 β -不飽和ケトンならびにアルデヒドへマイケル型ヒドロアリール化反応を起こすこと、特に、テトラアリールスズにおいては塩化リチウムの添加によりスズ上の複数個、場合によってはほとんど全てのアリール基がヒドロアリール化生成物に利用され得ることを明らかにした。過剰量のテトラフェニルスズを用いた類似反応は既に報告されているが、本章は、パラジウム触媒存在下においてアリールスズ化合物が原子効率的にマイケル型ヒドロアリール化反応を起こすことを初めて示したものである。

第3章では、パラジウム(Ⅱ)ならびにロジウム(Ⅲ)触媒によるアリールスズ化合物のカルボニル化反応において、アセトニトリルまたは酢酸溶媒中、再酸化剤存在下、やはり複数個のアリール基が生成物であるカルボン酸やケトンに利用され得ることを明らかにした。有機スズ化合物を単純にカルボニル化する反応は30数年前に速報が2件報告されたものの、その後は省みられていなかった反応であり、原子効率を考慮した当該反応例はこれまで皆無であった。

第4章では、第2章の更なる展開として、パラジウム(Ⅱ)触媒と塩化リチウム存在下、アリールスズ化合物ならびにテトラアリールホウ酸ナトリウムを用いたニトロアルケンへのマイケル型ヒドロアリール化反応において、酢酸溶媒中、やはり複数個、場合によってはほとんど全てのアリール基がヒドロアリール化に利用されるという知見を得た。特に、テトラアリールスズを用いた場合、触媒量のビスマス塩やアンチモン塩を反応系中に添加することにより、ヒドロアリール化反応の選択性が増大し、ほとんど全てのアリール基が利用されることを明らかにした。また、本反応は、ニトロアルケンに対するマイケル型ヒドロアリール化反応において、パラジウム化合物を触媒としたこと、有機スズ化合物を有機基源としたことについても新規な反応系を呈示したものである。

第5章では、触媒量のインジウムを用いた α 、 β -不飽和カルボニル化合物と芳香族アルデヒドとの還元的クロスカップリング反応を試み、クロロトリメチルシランと単体アルミニウムの共存下、ピナコールカップリング反応は併発するものの、

予期したクロスカップリング生成物である β , γ -不飽和カルボニル化合物が中程度の収率で生成することを見出した。大過剰の単体インジウムを用いた当該反応は既に報告されているものの、同種反応においてインジウムを触媒とした例はこれまで類を見ない。

論文審査の結果の要旨

本論文は、主に複数個の有機基を有する有機ヘテロ原子化合物を用いた原子効率的炭素-炭素結合生成反応について述べたもので、主な成果は以下の通りである。

1. 分子内に複数個のアリール基を有する有機スズ化合物の α , β -不飽和ケトンおよびアルデヒドやニトロアルケンへのマイケル型ヒドロアリール化反応ならびにカルボニル化反応において、有機スズ化合物上の複数個、場合によってはほとんど全てのアリール基が反応生成物に利用され得ることを明らかにした。特に、有機スズ化合物を用いたパラジウム触媒存在下におけるニトロアルケンへのマイケル型ヒドロアリール化反応は、本論文において初めて見出された反応系である。
2. パラジウム触媒存在下、アリールビスマス化合物を用いた空気下におけるビアリール生成カップリング反応において、多くの場合に、全てのアリール基がビアリールに変換される知見を得た。
3. インジウムを触媒としたアルデヒドと α , β -不飽和ケトンとのクロスカップリング反応を行ない、 β , γ -不飽和ケトンが生成する反応を見出した。触媒量のインジウム種による当該反応はこれまで類を見ない。

以上を要約すると、本論文は、有機ヘテロ原子化合物の関与した原子効率的炭素-炭素結合生成反応の開発を行ない、複数の有機基を有するヘテロ原子化合物の反応性を明らかにしたものであり、これらの内容は有機合成化学の観点から興味深く、また、学術上、實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る。また、平成14年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。