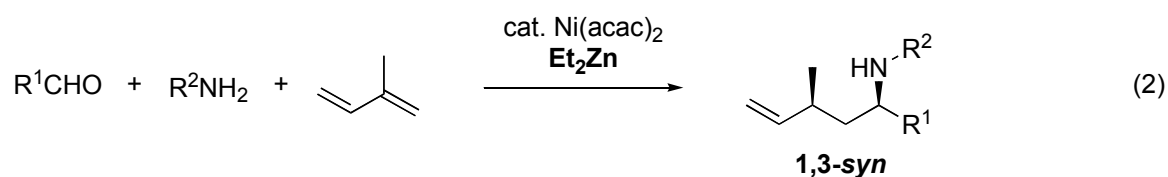
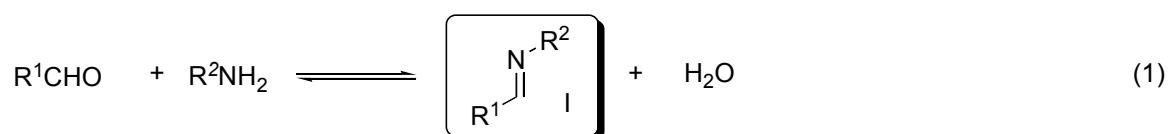


学位論文題目：ニッケル触媒によるジエン、アルキンの求核活性化を
利用した多成分連結反応の開発

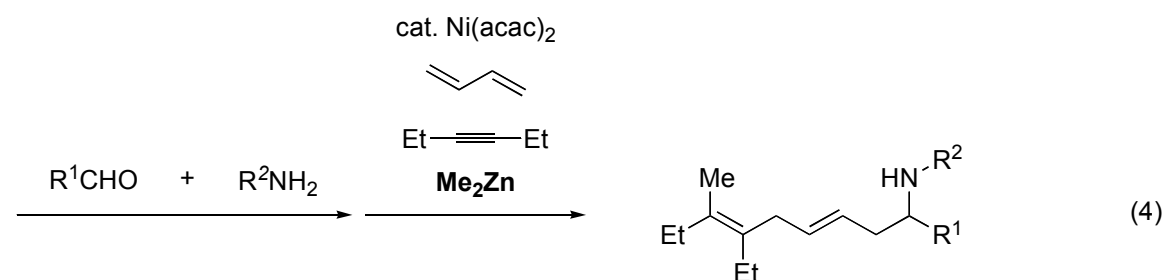
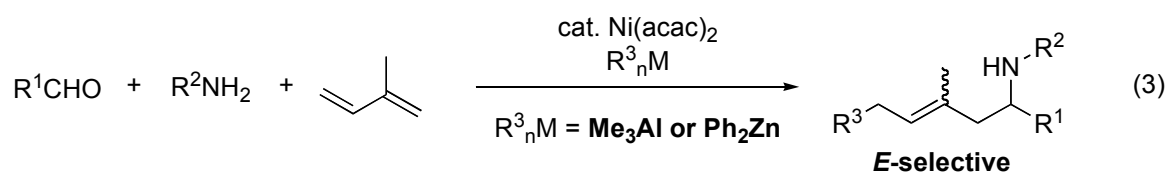
長崎大学大学院 生産科学研究科 博士後期課程三年 物質科学専攻
小島 圭介

目的分子を効率よく位置および立体選択的に合成する新規触媒反応の開発は工業的にも環境的にも強く望まれている。

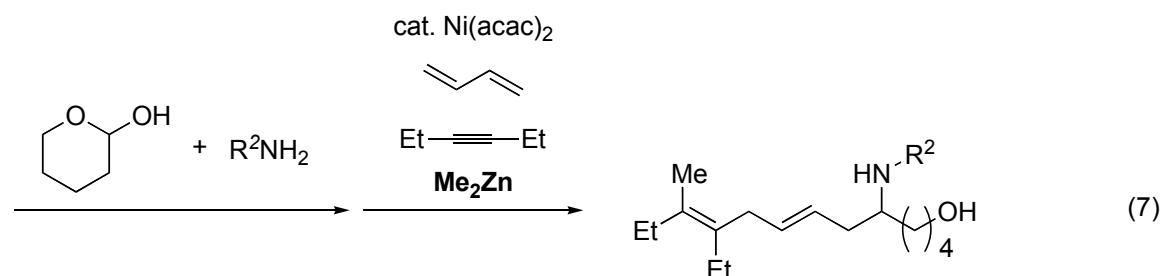
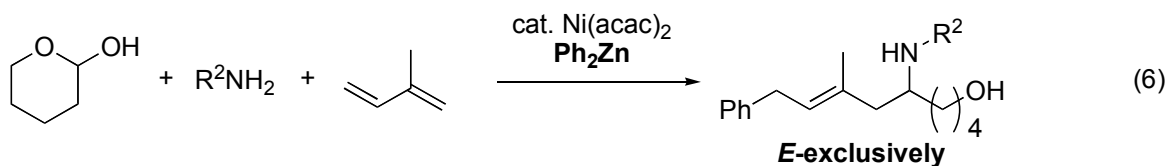
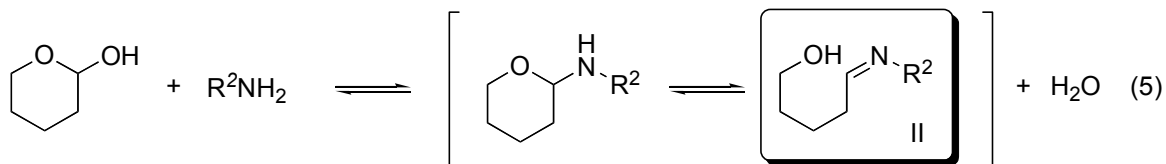
本研究では、アルデヒドと一級のアミンから生じるアルドイミン **I** がカルボニルの等価体であることに着目し (式 1)、Ni 触媒、Et₂Zn 共存下、ジエン、アルドイミンを反応するとホモアリル化反応が進行することを見いだした (式 2)。アリル化反応においては数多く報告されているが、一般的にホモアリル化反応は、反応活性種の不安定さや毒性が高さなどの問題があり適応範囲が限られていた。しかし本反応系では、ホモアリル化生成物が容易に得ることができる点で有用性の高い反応である。



本化反応では、電子密度の高いジエン末端とイミンが反応し、ビスホモアリルアミンを 1,3-syn 選択的に与え、アルデヒドと反応した場合と逆の立体である事が興味深い。また、Et₂Zn の代わりに β-水素を持たない Me₃Al や Ph₂Zn を用いて反応すると、イミン、ジエン、有機金属上の置換基がそれぞれ 1 : 1 : 1 で付加反応したホモアリルアミンを E 選択的に与える (式 3)。さらに、ブタジエンとアルキンと共存すると、アルキン、ジエン、イミン、Me₂Zn の Me 基の 4 成分が位置及び立体選択的に付加する (式 4)。

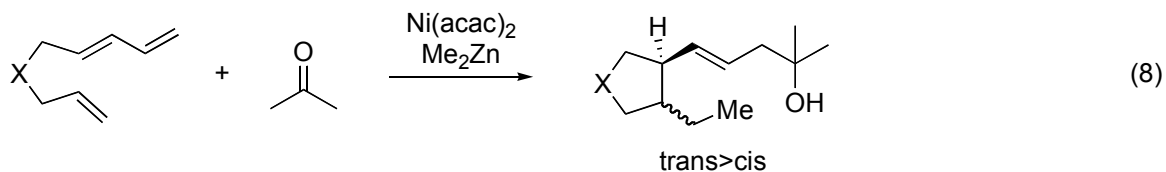


また、アルデヒドの代わりに、テトラヒドロ-2*H*-ピランを用いると、系中で生じる *N,O*-アセタールの互変異生体であるヒドロキシイミン **II** が親電子剤として働き (式 5)、3 成分連結反応 (式 6) や 4 成分連結反応 (式 7) が位置および立体選択的に進行することも見いだした。



いずれの反応も、系中でイミンを発生した後に反応試薬を順次添加する事で 1-pot で進行し、位置及び立体選択的に多成分が連結し、置換アミンが生じる点で中間体やその前駆体を形成するのに有用な反応である。

さらに、式 8 に示すような分子内にジエンとアルケンを有する骨格を用いて、カルボニルと反応すると、ジエン、アルケン、カルボニル、 Me_2Zn の Me 基の環化を伴う 4 成分連結反応が位置選択的に進行する。本反応は、1,2-二置換のシクロアルカンの合成法として有用である。また、元来、反応性が低いとされるアルケンが連結することも興味深い。実際、ジエン、アルケン、カルボニル共存下、分子間で反応してもアルケンは反応に関与しない。



これらの反応は、ニッケル触媒、有機金属試薬共存下において、ジエンやアルキンの求核性が活性化されることを利用した、新規のカップリング反応であり、有機金属化学及び合成化学において重要な鍵反応として、更なる応用と将来的な展開が期待される。