



Title	Synthesis of Multi-Substituted Heteroarenes via Palladium-Catalyzed C-H Bond Cleavage and Decarboxylation
Author(s)	Miyasaka, Mitsuru
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1838">https://hdl.handle.net/11094/1838</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	宮 坂	充
博士の専攻分野の名称	博士(工学)	
学 位 記 番 号	第 24545 号	
学 位 授 与 年 月 日	平成 23 年 3 月 25 日	
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当	
	工学研究科応用化学専攻	
学 位 論 文 名	Synthesis of Multi-Substituted Heteroarenes via Palladium-Catalyzed C-H Bond Cleavage and Decarboxylation (パラジウム触媒を用いる炭素-水素結合の切断および脱炭酸を伴った多置換ヘテロ芳香族化合物の合成)	
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 三浦 雅博	
	(副査) 教 授 神戸 宣明 教 授 茶谷 直人	
	岡山大学大学院自然科学研究科教授 西原 康師 教 授 井上 佳久	
	教 授 明石 満 教 授 馬場 章夫 教 授 生越 専介	
	教 授 関 修平 教 授 芝田 育也 教 授 真嶋 哲朗	
	教 授 安蘇 芳雄	

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、パラジウム触媒存在下、炭素-水素結合の切断および炭素-炭素結合切断の一つである脱炭酸を伴った多置換ヘテロ芳香族化合物の簡便な合成法の開発を検討するとともに、得られた化合物の蛍光特性の調査を行った。

#### 第1章：炭素-水素結合の切断および脱炭酸を伴ったジアリールインドール類の合成

2,3-ジアリールインドール類は、様々な生理活性や青色蛍光特性を示すことが知られており、これらの化合物を簡便に合成する手法の開発は重要な課題である。そこで第1章では、カルボキシンドール類の炭素-水素結合の切断および脱炭酸を伴った2,3-ジアリールインドールの合成法の開発を行った。また、得られた化合物の蛍光特性と置換基効果の関係について調査し、強発光性の誘導体を見出した。

#### 第2章：脱炭酸を鍵反応に用いた多置換ベンゾチオフェン類の合成

多置換インドールと同様に多置換ベンゾチオフェン類も生理活性物質や有機半導体材料などに見られる有用な骨格である。そこで第2章では、ケイ皮酸類から容易に合成できるクロロベンゾチオフェンカルボン酸エステル、あるいはジクロロベンゾジチオフェンジカルボン酸エステルを出発原料として用い、脱炭酸アリール化を鍵反応にした多置換ベンゾチオフェン類の合成法の開発を行った。

#### 第3章：直接的アルケニル化反応を利用した5-アルケニルアゾールの合成

第1章、第2章では、臭化アリールをカップリングパートナーとして用いるアリール化反応について述べた。そ

の一方でアルケニル基が置換したヘテロ芳香族化合物もまた有用な生理活性や光学特性を示すことが知られている。そこで第3章では、これまでにほとんど報告例のないアゾール類の炭素-水素結合切断を伴う直接アルケニル化反応の開発を行った。また、この反応を利用して2,5-ジアルケニルチアゾールの合成を行い、得られた化合物の蛍光特性について調査した。

以上のように、本論文では、ヘテロ芳香族類の炭素-水素結合および脱炭酸を伴った触媒的な炭素-炭素結合形成法が、その多置換体の構築に有用であることを示すとともに、有機発光材料の合成に有効に利用できることを明らかにした。

#### 論文審査の結果の要旨

近年、有機金属反応剤を用いるクロスカップリング反応に加えて、炭素-水素結合の切断を伴った直接的なクロスカップリング反応が注目を集めている。この反応は、有機金属反応剤を用いる反応と比較して量論的金属化等の前もっての官能基化が必要なく、少ない工程数で炭素-炭素結合を形成できる。また、炭素-炭素結合の切断を伴ったクロスカップリング反応も注目されている。特に芳香環上のカルボキシル基などの炭素官能基は、脱離基としてだけではなく配向基としても機能するため、適切な反応条件下においてはオルト位の炭素-水素結合の切断を伴った置換反応も同時に進行し、芳香環に対して一挙に複数の置換基を導入することも可能である。

一方、多置換ヘテロ芳香族化合物は、様々な生理活性や蛍光特性、半導体特性などの興味深い性質を持つことが知られており、それらの効率的かつ高選択性の合成法の開発は重要な課題となっている。

これらの研究背景のもと、本論文では、パラジウム触媒存在下、炭素-水素結合の切断および炭素-炭素結合切断の一つである脱炭酸を伴った多置換ヘテロ芳香族化合物の簡便な合成法の開発を達成している。また、これらの反応を利用することにより、新規蛍光性化合物の合成に成功している。主な成果は下記の通りにまとめられる。

(1) カルボキシインドール類の炭素-水素結合の切断および脱炭酸を伴った2,3-ジアリールインドールの簡便かつ選択性の合成法を開発している。さらに、得られた化合物の蛍光特性と置換基効果の関係について調査し、強発光性の誘導体を見出している。

(2) 3-クロロベンゾチオフェン-2-カルボン酸エステルをプラットホームに用い、脱炭酸アリール化を鍵反応にした簡便な多置換ベンゾチオフェン類の合成法を開発している。さらに、この手法を $\pi$ 共役系の広がったテトラアリールベンゾジチオフェン類の合成にも応用している。

(3) これまでにほとんど報告例のないアゾール類の直接アルケニル化反応を見出している。また、この反応を利用し、蛍光性化合物である2,5-ジアルケニルチアゾール類の合成を達成している。

以上のように、本論文はヘテロ芳香族類の炭素-水素結合および脱炭酸を伴った触媒的な炭素-炭素結合形成法が、その多置換体の構築に有用であることを示すとともに、有機発光材料の合成に適用できることを明らかにしている。これらの成果は、有機合成化学の発展に寄与するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。