

Title	Studies on Chelation-Assisted Functionalization of C-H Bonds Catalyzed by Transition Metal Complexes
Author(s)	浅海, 拓
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44914
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	浅海拓
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18662 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Studies on Chelation-Assisted Functionalization of C-H Bonds Catalyzed by Transition Metal Complexes (分子内配位を利用した触媒的炭素-水素結合の官能基化に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 茶谷 直人 (副査) 教授 野村 正勝 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 黒澤 英夫 教授 松林 玄悦 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は、遷移金属触媒による炭素-水素結合の直接官能基化に関して行われた研究のまとめである。その構成は、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的、意義とその背景について述べている。炭素-水素結合は、有機化合物に最も多く含まれる結合であるが、通常不活性とされている。従って、遷移金属錯体を用いて炭素-水素結合を直接、触媒的に、効率良く、選択的に官能基化する反応は、有機合成化学の観点からも興味を持たれる。遷移金属錯体に配位可能な分子内配位性官能基を利用する方法は、高い反応効率、選択性を達成するための手法として有効である。本研究は、分子内配向基を利用した、炭素-水素結合の位置選択的な切断、炭素-炭素結合生成反応、特にカルボニル化反応の開発を目的として行ったものである。

第 1 章では、ルテニウムおよびロジウム触媒を用いた *N*-フェニルピラゾールのオルト位選択的 direct カルボニル化反応について述べている。*N*-フェニルピラゾールは、配向基であるピラゾールの共役酸の pK_a の値から予想されるよりも高い反応性を有していることが明らかとなっている。その考察から反応機構、特に還元的脱離に関する重要な知見が得られている。

第 2、3 章では、通常困難とされる飽和炭素-水素結合の直接官能基化に関する研究結果について述べている。本研究では、飽和炭素-水素結合の中でも比較的反応性が高いとされているヘテロ原子の α 位の飽和炭素-水素結合の直接官能基化に関して検討を行っている。第 2 章では、ルテニウム触媒によるアルキルアミンの飽和炭素-水素結合のアルキル化反応に関する結果、第 3 章では、ロジウム触媒によるアルキルアミンの飽和炭素-水素結合のカルボニル化反応についてまとめている。いずれの反応においても、溶媒の選択が非常に重要であり、これは中間体の安定性に寄与しているためである。両反応は、窒素原子の隣ではあるが、飽和炭素-水素結合が直接炭素-炭素結合に変換される珍しい例である。

総括では、以上の研究結果をまとめている。本研究では、触媒への分子内配位を利用することで、これまでにない

効率的かつ選択的な炭素-水素結合の直接官能基化反応を見出している。これらの反応は、一段階で選択的に、炭素-水素結合を炭素-炭素結合に変換することができ、合成化学的に有用である。また、本研究で用いた分子内配位を利用する方法は、新規触媒反応の設計、開発に有効であると期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属触媒による炭素-水素結合の直接官能基化を達成したものである。

- (1) *N*-フェニルピラゾールのオルト位選択的 direct carbonylation 反応が、ルテニウムおよびロジウム触媒により進行することを明らかにしている。*N*-フェニルピラゾールは、配向基であるピラゾールの共役酸の pK_a の値から予想されるよりも高い反応性を有している。その考察から、還元的脱離の新しい機構を提案している。*N*-フェニルピラゾールの高い反応性の理由が、ピラゾール環の窒素原子が直接ベンゼン環に結合しているために、ベンゼン環オルト位の炭素原子の求核性が高められて、その結果、還元的脱離の段階がより容易になることであると提案している。
- (2) 通常困難とされる飽和炭素-水素結合の直接官能基化に関する研究結果について述べている。第2章では、ルテニウム触媒によるアルキルアミンの飽和炭素-水素結合のアルキル化反応に関してまとめている。
- (3) 第3章では、アルキルアミンの飽和炭素-水素結合のカルボニル化反応がロジウム触媒により進行することを示している。上記(2)のアルキル化反応とカルボニル化反応は、いずれも比較的反応性が高いとされているヘテロ原子の α 位の炭素-水素結合ではあるが、飽和炭素-水素結合の切断を含む触媒反応であり、これまでにあまり例のない反応である。特に、第3章のロジウム触媒によるアルキルアミンの飽和炭素-水素結合のカルボニル化反応は、飽和炭素-水素結合の効率的なカルボニル化の初めての例である。

以上のように本論文は、炭素-水素結合の直接官能基化に分子内配向基が有効に働くこと、特に通常困難とされている飽和炭素-水素結合の直接官能基化が触媒への分子内配位を利用することで可能になることを明らかにしており、不活性結合の有機合成化学的利用に関する新しい指針を示している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。