



Title	STUDIES ON NEW METHODOLOGY FOR THE CATALYTIC CLEAVAGE OF ACYL-OXYGEN BONDS IN ESTERS AND ITS APPLICATION IN ORGANIC SYNTHESIS
Author(s)	豊谷, 嘉人
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45875
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	たみ だに ひろ と 置 谷 嘉 人
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 19449 号
学位授与年月日	平成 17 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 NEW METHODOLOGY FOR THE CATALYTIC CLEAVAGE OF ACYL-OXYGEN BONDS IN ESTERS AND ITS APPLICATION IN ORGANIC SYNTHESIS (遷移金属触媒によるエステルのアシル炭素-酸素結合の切断と有機合成への応用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 茶谷 直人 (副査) 教授 明石 満 教授 神戸 宣明 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 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、遷移金属触媒を用いたエステル基の官能基変換反応に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論三章、総括からなる。

緒言では、本研究の目的、意義とその背景について述べた。アシル中間体は、様々なカルボニル化合物の合成中間体として重要である。このアシル中間体の発生法としては、一酸化炭素を用いる方法の他に、反応性の高いカルボニル化合物、例えば酸塩化物、酸無水物やチオエステルなどを、金属に酸化的付加させる方法も考えられる。この方法による触媒反応は多数見出されているが、基質としてエステルを用いた例はほとんど無い。これはエステルのアシル炭素-酸素結合が遷移金属に対して不活性なためである。本研究では、触媒に配位可能な配向基を有するエステルを用いた、アシル炭素-酸素結合の切断によるアシル中間体の触媒的発生法の確立と、その有機合成への展開を目的とし検討を行った。

第一章では、ルテニウム触媒によるエステルの脱カルボニル化的還元反応について述べた。触媒に配位可能なピリジルメチルエステルを、ルテニウム触媒存在下、ギ酸アンモニウムと反応させると、エステル基が水素へと変換された。本反応は、エステルのアシル炭素-酸素結合が触媒的に切断された珍しい例である。カルボン酸の脱炭酸は α 位に電子吸引基がある場合を除き困難であり、本反応は反応機構の上から興味あるだけではなく、有機合成反応としても有用である。

第二章においては、有機ホウ素化合物とのカップリングによる、炭素-炭素結合形成反応への展開について述べた。ギ酸アンモニウムの代わりにアリアルボロン酸エステルを用いると、脱カルボニルは進行せず、ケトンが生成することを見出した。また、第一章の反応との比較により、反応機構の詳細を明らかとし、新しい還元的脱離の機構を提案した。

第三章では、パラジウム触媒を用いたエステルとボロン酸とのカップリング反応について述べた。種々検討した結果、パラジウム触媒存在下、ピリジルエステルとボロン酸とのカップリングが、50°Cという温和な条件下進行し、高

収率でケトンを与えることを見出した。この反応は第二章で述べたルテニウム触媒反応での欠点を解決しており、有機合成反応として、より優れたものであることを示した。また、ピリジロキシ基が配位性置換基として働いていることを、比較実験により明らかにした。

総括として、本研究結果をまとめた。ピリジン環の触媒への配位を利用することで、これまでにほとんど報告例の無い、エステルのアシル炭素-酸素結合の触媒的切断を含む反応を見出した。反応の効率、ピリジン環を持つエステルでのみ反応するという選択性の点から、これらの反応は有機合成上有用である。この方法論を用いることで、様々なアシル金属種の発生が可能であり、新反応開発へと展開されることが期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、エステルのアシル炭素-酸素結合の遷移金属による触媒的切断反応の開発に関するものである。

- (1) 第一章では、ルテニウム触媒に配位可能な置換基を持つエステルのギ酸アンモニウムによる、脱カルボニル化的還元反応が効率よく進行することを見出している。この反応は一段階でエステル基を水素で置換する、新しい変換反応である。官能基許容性も高く、様々な基質に適用可能である。これは、電子的に活性化されていないエステルのアシル炭素-酸素結合が触媒的に切断された初めての例であり、反応機構の点からも興味深い反応である。
- (2) 第二章では、エステルと有機ホウ素化合物とのカップリング反応について述べている。第一章の反応では、脱カルボニル化が進行し、アルデヒドは得られない。これは、ギ酸イオンのトランスメタル化能が低いためであるとの推測のもと、反応中間体の特徴を捉え、有機ホウ素化合物を用いれば脱カルボニル化が抑制され、ケトンが生成することを見出している。また、共通の中間体を経ていると考えられる第一章の反応との比較により、反応機構の詳細を明らかとしている。また、アシル-炭素の還元的脱離において、これまでに無い新しい機構も提案している。
- (3) 第三章では、ピリジルエステルとボロン酸とのパラジウム触媒カップリング反応について述べている。この反応においては、ルテニウム触媒反応の欠点であった激しい反応条件や、アルキル基の異性化が完全に抑制されており、有機合成反応としてより実用的なものであることが示されている。

以上、本論文は、エステルのアシル炭素-酸素結合の触媒的切断が、分子内配位の手法を用いることで容易に進行することを明らかとしており、この手法が、アシル-アルコキシ中間体の新しい発生法として優れたものであることが示されている。本論文の、有機合成化学、有機金属化学の分野に対する貢献は大きく、よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。