



Title	Studies of Ruthenium-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation by Cleavage of Unreactive Aromatic Carbon-Hydrogen and Carbon-Heteroatom Bonds
Author(s)	上野, 聰
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48623">https://hdl.handle.net/11094/48623</a>
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=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">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	上野 聰
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第21641号
学位授与年月日	平成19年12月31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	Studies of Ruthenium-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation by Cleavage of Unreactive Aromatic Carbon-Hydrogen and Carbon-Heteroatom Bonds (不活性芳香族炭素-水素および炭素-ヘテロ原子結合切断を経るルテニウム触媒炭素-炭素結合形成反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 茶谷 直人  (副査) 教授 三浦 雅博 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 生越 専介 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

### 論文内容の要旨

本論文は、分子内配向基を利用することによる、不活性な芳香族炭素-水素、炭素-酸素および炭素-窒素結合の切断を経る官能基化反応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。当研究室では、これまでに不活性結合切断を経る官能基変換反応に分子内配向基を利用することが有用であることを報告してきた。この手法を、不活性芳香族炭素-酸素や炭素-窒素結合切断へと適用し、新たな有機合成反応を開発することを目的として研究を行った。

第1章では、不活性炭素-酸素結合の切断を経るクロスカップリング反応における鍵中間体として考えているルテニウム-アルコキシド錯体が、炭素-酸素結合のルテニウム錯体への酸化的付加を経て生成していることを述べた。さらに、炭素-水素結合と炭素-酸素結合のルテニウム錯体との反応性の差や、触媒反応における炭素-炭素結合生成の反応性の差について述べた。

第2章では、これまで報告例のなかった不活性芳香族炭素-窒素結合の切断を経る有機ホウ素化合物との触媒的カップリング反応の開発について述べた。このカップリング反応は、遷移金属アミド種と有機ホウ素化合物とのトランスメタル化というこれまでに報告例のない過程を経て進行していることを示した。

第3章では、芳香族ケトンのオルト位炭素-水素結合切断を経るアルケニル化反応について述べた。通常、ビニルシランとの反応では、炭素-水素結合のオレフィンへの付加反応が選択的に進行するのに対して、アルケニルボロン酸エステルでは、付加反応ではなく、クロスカップリング反応が選択的に進行することを示した。さらに、オルト位に酸素官能基を有する芳香族ケトンにおいて、その酸素官能基を失うことなく炭素-水素結合のみ選択的にアルケニル化反応が進行することを示した。

最後に総括として全体をまとめた。分子内配向基を用いることにより、不活性炭素-酸素結合や炭素-窒素結合が、分子内ヘテロ原子の金属への配位を利用することにより容易に切断され、触媒的有機合成反応へ利用できることが明

らかとした。また、有機合成反応において、有用な炭素-水素結合の官能基化反応のさらなる展開や、反応機構に関する知見を得た。本研究により得られた知見を基に、不活性結合を利用した有機合成反応がさらに展開されることが期待できる。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ヘテロ原子の金属への分子内配位を利用した不活性な芳香族炭素-水素および炭素-ヘテロ原子結合切断を経る新規なルテニウム触媒炭素-炭素結合形成反応への開発に関する研究成果をまとめたものである。

- (1) 第一章では、不活性芳香族炭素-酸素結合の切断を経るクロスカップリング反応において、鍵中間体であるルテニウム-アルコキシド錯体が、炭素-酸素結合のルテニウム錯体への酸化的付加を経て生成していることを述べている。さらに、炭素-水素結合と炭素-酸素結合のルテニウム錯体との反応において、炭素-水素結合切断は速度論的に有利であり、炭素-酸素結合切断は熱力学的に有利であることも明らかにしている。この炭素-水素結合と炭素-酸素結合の反応性の差を利用した化学選択性的触媒反応も見出している。
- (2) 第二章では、これまで報告例のない不活性芳香族炭素-窒素結合の切断を経る有機ホウ素化合物との触媒的カップリング反応の開発について述べている。このカップリング反応は、芳香族アミンの芳香族炭素-窒素結合の遷移金属錯体への酸化的付加、および遷移金属アミド種と有機ホウ素化合物とのトランスメタル化という新しい素過程を経て進行している興味深い反応である。
- (3) 第三章では、芳香族ケトンのオルト位炭素-水素結合切断を経るアルケニル化反応について述べている。ビニルシランとの反応では、炭素-水素結合のオレフィンへの付加反応が進行するのに対して、アルケニルボロン酸エステルでは、付加反応ではなく、クロスカップリング反応が選択性的に進行することを示している。さらに、オルト位に酸素官能基を有する芳香族ケトンにおいて、炭素-水素結合と炭素-酸素結合のいずれも反応する可能性があるにも関わらず、炭素-水素結合のみ選択性的にアルケニル化反応が進行することを示している。

以上のように、本論文は、ヘテロ原子の分子内配位を利用することにより、不活性な芳香族炭素-水素結合の官能基化反応の新たな展開を行っただけでなく、これまで有機合成にほとんど利用されることのなかった不活性な芳香族炭素-酸素および炭素-窒素結合を世界に先駆けて有機合成反応に利用できることも明らかにしている。これらの結果は、より直接的で効率的な分子変換反応のさらなる発展の可能性を示すものであり、今後の有機合成反応の開発に対する貢献は大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。