Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Rhodium-Catalyzed Borylation Reactions of C-CN and C-O Bonds
Author(s)	衣田, 裕孝
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52129
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　衣田　裕孝　　）	
論文題名	Studies on Rhodium-Catalyzed Borylation Reactions of C-CN and C-O Bonds （ロジウム触媒を用いた炭素－シアノおよび炭素－酸素結合の ボリル化反応に関する研究）

論文内容の要旨

本研究では、ロジウム触媒を用いた炭素－シアノおよび炭素－酸素結合の切断を経るボロン酸誘導体の合成反応について研究を行った。本論文は以下の二章から構成されている。

第一章では、ニトリルの炭素－シアノ結合切断を経るボリル化反応について述べた。本反応はNi(0)などの電子豊富な低原子価金属錯体やシリル金属種を用いずに、炭素－シアノ結合活性化を経る触媒反応を達成した初めての例である。シアノ基の安定性やオルト配向性を利用することで、複雑なボロン酸誘導体の合成が可能となった。また、DFT計算を用い、炭素－シアノ結合の活性化反応の反応機構について検討した。その結果、電子豊富な金属中心と電子不足なホウ素中心を有するボリルロジウムの特徴的な分極に起因する、シアノ基への位置選択的な付加を経て、炭素－シアノ結合が切断されることを明らかにした。

第二章では、第一章で明らかになったボリルロジウム種の分極を鍵とする、ピバル酸エステルおよび2-ピリジルエーテル類の炭素－酸素結合切断を経るボリル化反応について述べた。ボリルロジウム種のもつ性質を生かす事で、ロジウム触媒による不活性な炭素-酸素結合の触媒的切断を初めて達成した。本反応は、配向基として幅広く利用可能な2-ピリジルオキシ基を変換する新しい手法であり、様々なオルト置換ボロン酸誘導体を、フェノール誘導体から簡便に合成できた。

以上のように、本論文では、ボリルロジウム種がロジウムアニオンおよびホウ素カチオンの等価体として働きうることを明らかにした。また、この分極の特徴を利用し、ボリル配位子と金属中心が協奏的に作用する系を設計することで、遷移金属単独では活性化が困難な強固な結合の切断を含む触媒反応を達成した。本研究で得られた知見により、ボリル配位子のように基質と相互作用可能な配位子を活用することで、基質の新しい活性化形式を設計できる可能性が示唆された。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　衣田　裕孝　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	神戸　宣明
	副 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	三浦　雅博
	副 査	教授	井上　佳久
	副 査	教授	明石　満
	副 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	関　修平
	副 査	教授	真嶋　哲朗
	副 査	教授	安蘇　芳雄
	副 査	教授	芝田　育也

論文審査の結果の要旨

フェニルボロン酸誘導体は、鈴木－宮浦カップリング反応をはじめとする様々な反応において広く用いられる、有機合成化学において重要な位置を占める化合物群である。本論文では、ロジウム触媒を用いた、通常不活性な炭素－シアノおよび炭素－酸素結合の切断を経るボロン酸誘導体の新たな合成反応について述べられている。

第一章では、ニトリルの炭素－シアノ結合切断を経るボリル化反応について、合成的観点および機構的観点からそれぞれ述べられている。適切な金属触媒と配位子を用いる事により、他の官能基を損なうことなく、通常不活性な炭素－シアノ結合が選択的に切断されるという興味深い結果が得られている。また、DFT 計算による反応機構に関する詳細な検討についても述べられており、ボリルロジウムの特徴的な分極を鍵とする機構を経て反応が進行することが明らかにされている。

第二章では、第一章で明らかにしたボリルロジウム種の分極を利用することで、エステルやエーテル類の炭素－酸素結合切断を経るボリル化反応が進行することを明らかにしている。本手法は、ロジウム触媒により、不活性な炭素－酸素結合を触媒的に切断した珍しい例であり、ボリルロジウム種のもつ特徴を生かした反応として興味深い。配向基として幅広く利用可能な 2-ピリジルオキシ基を変換できる事を利用し、様々なオルト置換ボロン酸誘導体が単純なフェノール誘導体から簡便に合成できることも示している。

以上のように、本論文はボリルロジウム種がロジウムアニオンおよびホウ素カチオンの等価体として働きうることを明らかにし、その特徴的な分極を生かした反応設計により、遷移金属単独では活性化が困難な強固な結合の切断を含む触媒反応が進行することを明らかにしている。この成果は、合成終盤でのボリル基導入を可能とする、合成的な有用性の高い反応であると同時に、金属中心と配位子が協奏的に作用することを利用した、基質の新しい活性化形式の方法論を提案するものであり、有機合成化学の発展に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。