The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Catalytic Synthesis of Heterocycles throughCleavage of Carbon-Heteroatom Bonds
Author(s)	馬場, 克明
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52200
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　馬場　克明　　）	
論文題名	Studies on the Catalytic Synthesis of Heterocycles through Cleavage of Carbon-Heteroatom Bonds （炭素－ヘテロ原子結合の切断を経る触媒的ヘテロ環合成法に関する研究）

論文内容の要旨

ケイ素、ゲルマニウム、リンを含むヘテロ環化合物はその特徴的な物性から、近年、有機材料への応用が期待されている。それらの典型的な合成法としては、有機金属試薬とハロゲン化物との求核置換反応が用いられていた。しかしこれらの手法には、官能基許容性が低いという問題点があり、高度に官能基化されたヘテロ環合成への適応は困難であった。本研究では、それらの問題点の解決策として、安定で取り扱いやすい4級シランやゲルマン、3級ホスフィンをヘテロ原子源とした触媒的ヘテロ環合成法の開発を目指した。目的とする反応を開発するための鍵は、不活性な炭素－ヘテロ原子結合をいかに触媒的に切断するかという点であった。当研究室ではこれまでに、ロジウム触媒を用いたシロール合成反応を報告している。この反応は、通常不活性な炭素－ケイ素結合の触媒的な切断を経て進行する。この反応の鍵として、中間体においてロジウム中心と炭素－ケイ素結合が近接することによって、通常不活性な炭素－ケイ素結合の切断が進行したと考えられる。本研究では、このような近接効果を利用する反応設計をケイ素以外のヘテロ原子を含む化合物へと一般化することで新しい触媒的ヘテロ環合成反応が開発できると考え検討を行った。

第1章では、ロジウム触媒を用いた炭素－ゲルマニウム結合の切断を経るベンゾゲルモール合成反応について研究を行った。この反応は通常不活性な炭素－ゲルマニウム結合の触媒的な切断を経て進行し、その切断機構はこれまでに知られている高配位ゲルマネート中間体を経る機構とは異なることがわかった。

第2章では、パラジウム触媒を用いた炭素－リン結合の切断を経るホスホール合成反応について研究を行った。ケイ素やゲルマニウムだけでなく、リンにおいても炭素－リン結合の切断を経るホスホール合成反応を開発できた。

第3章では、パラジウム触媒を用いた炭素－水素結合および炭素－リン結合の切断を経るホスホール合成反応について研究を行った。本反応は2つの不活性結合の切断が同じ触媒サイクルで同時に起こるという点で反応機構上興味深い反応であり、機構研究によって詳細な反応機構を明らかにした。また、安定で入手容易なビフェニルホスフィン誘導体から多様なホスホールが簡便に得られるため、合成化学的にも優れた反応である。

本研究では、ハロゲン－ヘテロ原子結合や水素－ヘテロ原子結合を用いるのではなく、安定な炭素－ヘテロ原子結合から環化するという新しいヘテロ環合成法を示すことができた。本研究の鍵である金属と結合との近接効果は、種々のヘテロ環合成へと応用可能な一般性の高い手法であることを明らかにした。さらに、本研究で開発した手法により、従来困難であった反応性の官能基を有する多様なヘテロ環を合成することができた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　馬場　克明　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	生越　専介
	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	安田　誠
	副 査	教授	神戸　宣明
	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

ゲルマニウム、リンを含むヘテロ環化合物はその特徴的な物性から有機材料への応用が期待されている。それらの典型的な合成法としては有機金属試薬とハロゲン化物との求核置換反応が用いられている。しかしながら、官能基許容性が低いなどの問題点があり高度に官能基化されたヘテロ環合成への適応は困難である。本論文では、それらの問題点の解決策として、安定で取り扱いやすい4級ゲルマンや3級ホスフィンをヘテロ原子源とした触媒的ヘテロ環合成法の開発を行っている。それらの反応の鍵として、通常安定で反応しない炭素－ヘテロ原子結合の触媒的切断を金属と結合との近接効果を利用する反応設計を行うことで達成している。

第1章では、ロジウム触媒を用いた炭素－ゲルマニウム結合の切断を経るベンゾゲルモール合成反応について研究を行っている。この反応は通常不活性な炭素－ゲルマニウム結合の触媒的な切断を経て進行し、その切断機構についてこれまでに知られている高配位ゲルマネート中間体を経る機構とは異なることを明らかにしている。

第2章では、パラジウム触媒を用いた炭素－リン結合の切断を経るホスホール合成反応について研究を行っている。ゲルマニウムだけでなく、リンにおいても同様のコンセプトを用いることで炭素－リン結合の切断を経るホスホール合成反応に展開できることを示している。

第3章では、パラジウム触媒を用いた炭素－水素結合および炭素－リン結合の切断を経るホスホール合成反応について研究を行っている。本反応は2つの不活性結合の切断が同じ触媒サイクルで同時に起こるという点で反応機構的に興味深い反応であり、機構研究によって詳細なメカニズムを明らかにしている。また、安定で入手容易なビフェニルホスフィン誘導体から多様なホスホールが簡便に得られるため、合成化学的にも優れた反応と言える。

本論文では、従来のハロゲン－ヘテロ原子結合や水素－ヘテロ原子結合を用いるのではなく、安定な炭素－ヘテロ原子結合から環化するという新しいヘテロ環合成法の開発に成功している。また、本研究の鍵である金属と結合との近接効果は、種々のヘテロ環合成へと応用可能な一般性の高い手法であることを明らかにしている。さらに、本研究で開発した手法により、従来用いることが困難であった官能基を有する多様なヘテロ環を合成している。

以上のように、本論文では独自のコンセプトに基づき従来の手法とは異なる新たなヘテロ環合成法の開発に成功している。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。