The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Studies on Nickel and Rhodium-Catalyzed Direct Transformation of Inert C-O and C-N Bonds |
| Author(s) | 中村, 圭介 |
| Citation | 大阪大学, 2016, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/55950 |
| 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　（　　中村　　圭介　　） | |
|---|---|
| 論文題名 | Studies on Nickel and Rhodium-Catalyzed Direct Transformation of Inert C-O and C-N Bonds<br>(ニッケルおよびロジウム触媒を用いた不活性炭素－酸素結合<br>および炭素－窒素結合の直接官能基化に関する研究) |

論文内容の要旨

本研究では、遷移金属触媒を用いた不活性炭素－酸素結合、および炭素－窒素結合の直接変換反応をおこなう。本論文は以下の３章から構成されている。

第１章では、芳香族カルバメートの炭素－酸素結合の切断を経る鈴木－宮浦カップリングが、ロジウム触媒存在下で進行することを明らかにした。本研究により、ロジウム(I)中間体への不活性炭素－酸素結合の酸化的付加が、触媒反応の鍵過程として利用できることを初めて明らかにした。

第２章では、ニッケル／1,3-ジシクロヘキシルイミダゾール-2-イリデン(ICy)触媒系を利用することで、アニソール誘導体のホモカップリング反応を達成した。従来、芳香族化合物のホモカップリングでは活性化されたハロゲン化アリールや、その等価体を基質として用いる必要があった。本手法を用いることにより、メトキシ基を起点とするホモカップリングが可能となった。従来のクロスカップリングとのタンデム化により、π 共役系の迅速な拡張など、様々な合成化学的応用が期待される。

第３章では、芳香族アミドの炭素－窒素結合の、還元的切断およびボリル化反応が、ニッケル触媒の存在下で進行することを見出した。この反応は、単純なアニリン誘導体の炭素－窒素結合の切断が触媒的に進行した初めての例である。

以上の検討により、従来ニッケル／ホスフィン系に依存していた不活性フェノール誘導体の炭素－酸素結合の触媒的変換が、ニッケル／N-ヘテロ環カルベン系およびロジウム触媒系によっても達成可能であることを明らかにした。さらに、前例のなかったアニリドの炭素－窒素結合の触媒的変換反応も、ニッケル触媒により進行することを見出した。これらの結果は、従来の反応系官能基の変換に基づく有機合成とは異なる、フェノール誘導体、アニリン誘導体を起点とする新しい合成戦略を可能にするものである。本研究で示したロジウムおよびニッケル触媒を用いた炭素－酸素、炭素－窒素結合の変換反応開発により、有機合成化学における利用できる化学結合の多様化への道筋をつけることができた。

様式 7

# 論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏　名　（　中村　圭介　） | | | |
|---|---|---|---|
| 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 | 三浦　雅博 |
| | 副 査 | 教授 | 安田　誠 |
| | 副 査 | 教授 | 生越　専介 |
| | 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

遷移金属触媒を用いるハロゲン化アリールの変換反応は、鈴木－宮浦クロスカップリングに代表されるように、医薬品、電子材料など、様々な分野において利用されている。これに対し、フェノールやアニリン誘導体は、高度に活性化されたスルホン酸エステルを除き、通常のクロスカップリングの条件下では変換することができない。本論文では、ロジウム触媒、およびニッケル触媒を用いた不活性炭素－酸素、および炭素－窒素結合の直接変換反応について述べられている。

第１章では、芳香族カルバメートの炭素－酸素結合の切断を経る鈴木－宮浦カップリングがロジウム触媒存在下で進行することを明らかにしている。この結果は、ロジウム(I)中間体への不活性炭素－酸素結合の酸化的付加が、触媒反応の鍵過程として利用できることを示すものである。

第２章では、ニッケル／1,3-ジシクロヘキシルイミダゾール-2-イリデン触媒系を利用することで、アニソール誘導体のホモカップリング反応を達成している。従来、芳香族化合物のホモカップリング反応では、活性化されたハロゲン化アリールや、その等価体を基質として用いる必要があったが、本手法により、メトキシ基を起点とするホモカップリングが可能となった。さらに、従来のクロスカップリングとのタンデム化により、π 共役系の迅速な拡張などの合成化学的応用が可能であることも示している。

第３章では、芳香族アミドの炭素－窒素結合の、還元的切断およびボリル化反応が、ニッケル触媒の存在下で進行することを明らかにしている。この反応は、単純なアニリン誘導体の炭素－窒素結合の切断が触媒的に進行した初めての例である。

以上のように、本論文は従来ニッケル／ホスフィン系に依存していた不活性フェノール誘導体の炭素－酸素結合の触媒的変換が、ニッケル／N-ヘテロ環カルベン系およびロジウム触媒系によっても達成可能であることを明らかにしている。さらに、前例のなかったアニリドの炭素－窒素結合の触媒的変換反応も、ニッケル触媒により進行することを見出している。これらの結果は、従来の反応系官能基の変換に基づく有機合成とは異なる、フェノール誘導体、アニリン誘導体を起点とする新しい合成戦略を可能にするものである。これらの結果は、有機合成化学における利用できる化学結合の多様化への道筋を示すものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。