

Title	Studies on Electrophilic Amination of Organoboron Compounds and Chelation-Assisted Direct Functionalization of C-H Bonds
Author(s)	植村, 威士
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/55971">https://hdl.handle.net/11094/55971</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 植村 威士 )

## 論文題名

Studies on Electrophilic Amination of Organoboron Compounds and Chelation-Assisted Direct Functionalization of C-H Bonds  
 (有機ホウ素化合物の求電子的アミノ化および分子内配位を利用した炭素-水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、遷移金属錯体を用いた、有機ホウ素化合物の求電子的アミノ化およびキレーションを利用する炭素-水素結合の位置選択的な直接官能基化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、銅触媒による有機ホウ素化合物のアゾジカルボン酸エステルへの付加反応について述べた。銅塩を触媒として用いることで、有機ホウ素化合物の窒素-窒素二重結合への付加反応を初めて達成した。ボロン酸だけでなくボロン酸エステルも適用可能であることや、温和な室温条件下で反応が進行すること、さらには幅広い基質適用範囲を持つことを明らかにした。本反応で得られるアリールヒドラジン誘導体は、酸処理による脱保護によりアリールヒドラジンへと変換することができ、そこからさらにヘテロ環や芳香族アミンなど幅広く展開可能であることから、合成化学的に重要な、かつ簡便な合成法を見出した。

第二章では、銅錯体による炭素-水素結合のアミノ化、パラジウム触媒による炭素-水素結合の酸化を経由するラクトン合成、ニッケル触媒による炭素-水素結合のメチル化について述べた。キレーションを手がかりとすることで、配向基のオルト位炭素-水素結合を直接、炭素-窒素結合、炭素-酸素結合、炭素-メチル結合と言った多様な結合に変換可能であることを明らかにした。第一節のアミノ化では、量論量の銅錯体が必要であることや、収率が最大で約50%と中程度であることなど、課題が山積しているが、炭素-水素結合の直接的な分子間アミノ化法の初めての反応として確立した。第二節のラクトン合成では、新規な二座配向基を創出するとともに、目的とする炭素-水素結合を酸化した後に配向基が自然に脱離する、従来の反応系には見られない新しい形式の反応を見出した。第三節のメチル化では、第4級メチルアンモニウム塩をメチル化剤としてクロスカップリング反応に初めて適用することに成功した。また、副生する第3級アミンは回収でき、再び第4級メチルアンモニウム塩に変換可能であることから、廃棄物削減の観点からも本メチル化反応は有用である。

本研究は、芳香族 $sp^2$ 炭素上の置換反応を研究題材としている。芳香族化合物は医薬品・農薬のみならず、合成樹脂、ナイロン、染料などに見られ、製薬、化粧品、化成品業界などの多方面で製品化されているため、本研究で得られた知見が、各業界の発展の一助になることが示唆された。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 植 村 威 士 )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	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 生越 専介
	副 査	教授 真嶋 哲郎
	副 査	教授 安蘇 芳雄
	副 査	教授 芝田 育也
<b>論文審査の結果の要旨</b>		
<p>本論文は、遷移金属錯体を用いた有機ホウ素化合物の求電子的アミノ化およびキレーションを利用する炭素-水素結合の位置選択的な直接官能基化の開発に関するものである。</p> <p>第一章では、銅触媒による有機ホウ素化合物のアゾジカルボン酸エステルへの付加反応について述べている。安価で毒性の低い銅塩を触媒として用いることで、有機ホウ素化合物の窒素-窒素二重結合への付加反応を初めて達成している。ボロン酸だけでなくボロン酸エステルも適用可能であることや、温和な室温条件下で反応が進行すること、さらには幅広い基質適用範囲を持つことを明らかとしており、有機合成反応として実用的であることが示されている。また、本反応で得られるアリールヒドラジン誘導体は、様々な含窒素複素環化合物や芳香族アミンに変換可能であるため、有用性の高い反応と言える。</p> <p>第二章では、銅錯体による炭素-水素結合のアミノ化、パラジウム触媒による炭素-水素結合の酸化を経由するラクトン合成、ニッケル触媒による炭素-水素結合のメチル化について述べている。いずれの反応もキレーションを手がかりとしており、配向基のオルト位炭素-水素結合を直接、炭素-窒素結合、炭素-酸素結合、炭素-メチル結合と言った多様な結合に変換可能であることを明らかにしている。第一節のアミノ化ではいくつか課題はあるものの、炭素-水素結合の直接的な分子間アミノ化法の初期の反応例として開発することに成功している。第二節のラクトン合成では、新規な二座配向基を創出するとともに、目的とする炭素-水素結合を酸化した後に配向基が自然に脱離する、従来の反応系には見られない新しい形式の反応を見出している。第三節のメチル化では、第4級メチルアンモニウム塩がメチル化剤としてクロスカップリング反応に適用された初めての例であり、合成化学的に興味深い反応である。また、副生する第3級アミンは回収でき、第4級メチルアンモニウム塩に再生可能であることから、廃棄物削減の観点からも優れた反応と言える。</p> <p>以上のように、本論文は独創的な発想に基づき、多数の従来とは異なる新規な芳香族 <math>sp^2</math>炭素上の置換反応の開発に成功しており、有機合成化学、有機金属化学への貢献のみならず、製薬、化粧品、化成品など幅広い分野における製品化にも寄与するものと考えられる。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>		