

Title	Studies on Copper-Mediated Aromatic Coupling Reactions via Bidentate Auxiliary Directed C-H Bond Cleavage
Author(s)	高松, 一貴
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/72360">https://hdl.handle.net/11094/72360</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 ( 高松 一貴 )

論文題名 Studies on Copper-Mediated Aromatic Coupling Reactions via Bidentate Auxiliary Directed C-H Bond Cleavage  
(銅塩を用いた二座配向基補助によるC-H結合の切断を伴う芳香族カップリング反応に関する研究)

## 論文内容の要旨

本研究では適切な二座配向基を用いることで、安価な銅塩による従来の貴金属触媒の代替、ならびにその特異な一電子レドックス活性を利用した新規反応の開発に成功した。

第1章では、本研究を行なうに至った背景について、芳香族化合物の従来型の反応や金属触媒を用いたクロスカップリング反応および炭素-水素結合活性化反応について概観した。

第2章では、銅触媒存在下、ピコリンアミド型の二座配向基を有するアミノピフェニル類の分子内環化反応について述べた。この反応は安価な銅触媒とマンガン塩を用いることにより進行するとともに、ピコリノイル基は反応系内で除去され、N-Hカルバゾールが選択的に生成することを見出した。

第3章では、銅触媒存在下、ピコリンアミド型二座配向基を有するフェネチルアミンの分子内環化反応について述べた。この手法により様々なインドリン誘導体を合成することに成功した。

第4章では、銅触媒存在下、アミノキノリン型二座配向基を有するベンズアミドとイソニトリルの形式的[4+1]環化付加反応について述べた。この方法により、簡便に3-イミノイソインドリノン骨格を効率的に構築することを可能にした。

第5章では、銅塩存在下、アミノキノリン型二座配向基を有するベンズアミドとオルトニトロ安息香酸類の脱炭酸カップリング反応について述べた。また、脱炭酸アリール化と続く分子内芳香族求核置換反応によるフェナントリジン誘導体合成についても述べた。

第6章では、銅塩存在下、アミノキノリン型二座配向基を有するベンズアミドとマロン酸ハーフエステルの脱炭酸カップリング反応について述べた。この反応では安価なカルボン酸をアルキル源として用いることができ、脱炭酸カップリングの基質適用範囲を拡大した。

第7章では、銅触媒存在下、フェナントロリン型二座配向基を有するフェノールとジアリールアミンのカップリング反応について述べた。この手法では、酸素を酸化剤として用いることができ、トリアリールアミンを効率的に合成できることを明らかにした。

最後に総括として、本研究から得られた結果や知見に関してまとめた。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 高 松 一 貴 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	三浦 雅博
	副 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	神戸 宣明
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	蔦巢 守
	副 査	教授	芝田 育也
<b>論文審査の結果の要旨</b>			
<p>本論文では、銅塩による炭素—水素結合官能基化を利用した、新規芳香族カップリング反応の開発について述べられている。</p> <p>第一章では、研究を行うに至った背景や重要性についての的確に概観している。</p> <p>第二章では、ピコリンアミド型の二座配向基を用いることで、ヘテロ環を含む多様な基質の分子内炭素—窒素結合形成反応が銅触媒によって進行し、カルバゾール骨格を効率的に構築できることが示されている。</p> <p>第三章では、第二章の基質の適用範囲を拡大し、フェネチルアミン類の分子内環化反応により、多様なインドリン類を合成する反応について述べられている。</p> <p>第四章では、アミノキノリン型の二座配向基を有するベンズアミドとイソトリルの、銅触媒による形式的[4+1]反応により、3-イミノイソインドリノン類が合成できることが示されている。</p> <p>第五章では、銅塩を用いたアミノキノリン型の二座配向基を有するベンズアミドとオルトニトロ安息香酸類の脱炭酸カップリングにより、ビアリール骨格を構築する反応について述べられている。また、適切な塩基を添加することで、脱炭酸アリール化反応と続く環化反応が進行し、フェナンスリジノン骨格が合成できることも示されている。</p> <p>第六章では、第五章の基質の適用範囲を拡大し、マロン酸モノエステルを用いた脱炭酸アルキル化反応について述べられている。</p> <p>第七章では、フェノール誘導体に有効な二座配向基が開発され、銅触媒を用いたフェノール誘導体とジアリールアミンの炭素—水素結合アミノ化反応により、トリアリールアミンが効率的に合成できることが示されている。</p> <p>以上のように、本論文では銅塩の特異な一電子レドックス活性を利用して、直接カップリング法に基づいた新規合成反応を多数見出している。また、これらの結果は学術論文として発表後に多くの引用を受けており、当該分野の発展に大きく貢献している。</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>			