The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Rhodium-Catalyzed Transformation of Aromatic Carbamates and N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Nucleophilic Aromatic Substitution
Author(s)	安井, 孝介
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76514
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　（　安井 孝介　）	
論文題名	Studies on Rhodium-Catalyzed Transformation of Aromatic Carbamates and *N*-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Nucleophilic Aromatic Substitution （ロジウム触媒による芳香族カーバメートの変換反応ならびにN-ヘテロ環状カルベン触媒による芳香族求核置換反応に関する研究)

論文内容の要旨

本研究ではロジウム触媒による芳香族カルバメートの炭素－酸素結合の切断を経るクロスカップリング反応と、NHC触媒による芳香族求核置換反応による芳香族化合物の新規構造修飾法を開発した。

第１章ではロジウム触媒による、芳香族カルバメートの炭素－酸素結合と配向基を有するベンゼン炭素－水素結合とのクロスカップリング反応について述べた。これまで、ニッケル触媒に偏重していた炭素－酸素結合の活性化過程をロジウム触媒でも活性化可能であることを明らかにした。その結果、ニッケル触媒では進行しないベンゼン炭素－水素結合とのクロスカップリング反応を実現した。その鍵はロジウム上に２つのNHC配位子が配位した錯体を調整することであり、困難な酸化的付加を促進することが可能となった。

第２章ではロジウム触媒による、芳香族カルバメートの炭素－酸素結合の切断を経るイソプロピルアルコールならびにプロパルギルアルコールを用いた還元およびアルキニル化反応について述べた。これまでに報告されている不活性フェノール誘導体の炭素－酸素結合切断を経る反応では用いることができなかったアルコールをカップリングパートナーとして利用することが可能となった。これはロジウム触媒に特徴的な素反応の一つであるβ-脱離反応を活用したものであり、従来必要であった有機金属試薬を用いずに、炭素－水素や炭素－炭素結合を形成できるようになった。

第３章のN-ヘテロ環状カルベン触媒による芳香族求核置換反応では、NHC触媒とN-アリールアクリルアミドから生じるイリド中間体をSNAr反応に利用できることを初めて明らかにした。その結果、協奏的芳香族求核置換反応において課題であった化学量論量の強塩基が必須であることと炭素－ヘテロ原子結合の形成に限定的であるという２つの課題を克服し、触媒的に炭素－炭素結合を形成する協奏的芳香族求核置換反応を実現した。さらに、N-アリールアクリルアミドの炭素－窒素結合の切断を経るアリール基の1,4-転位反応では、有機分子触媒を用いて初めて炭素－窒素結合を切断し、アリール基が1,4転位反応する反応を見出した。

以上のように、本論文はクロスカップリングおよび芳香族求核置換反応という２つの主要な芳香環上での結合形成反応におけるいくつかの課題を解決し、従来の触媒系では達成できなかった新しい型の反応を解決した。本研究において得られた不活性結合活性化のための遷移金属触媒やNHCを基盤とする高い求核力を持つ有機分子触媒に関する知見は今後の関連分野の更なる発展に寄与することが期待される。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　安井孝介　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査	教授　鳶巣 守
	副 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　松崎典弥
	副 査	教授　安田 誠
	副 査	教授　正岡重行
	副 査	教授　生越専介
	副 査	教授　家 裕隆（産業科学研究所）
	副 査	教授　芝田育也（環境安全研究管理センター）

論文審査の結果の要旨

本研究ではロジウム触媒による芳香族カルバメートの炭素－酸素結合の切断を経るクロスカップリング反応と、NHC 触媒による芳香族求核置換反応による芳香族化合物の新規構造修飾法を開発した。

第１章ではロジウム触媒による、芳香族カルバメートの炭素－酸素結合と配向基を有するベンゼン炭素－水素結合とのクロスカップリング反応について述べた。これまで、ニッケル触媒に偏重していた炭素－酸素結合の活性化過程をロジウム触媒でも活性化可能であることを明らかにした。その結果、ニッケル触媒では進行しないベンゼン炭素－水素結合とのクロスカップリング反応を実現した。その鍵はロジウム上に２つの NHC 配位子が配位した錯体を調整することであり、困難な酸化的付加を促進することが可能となった。

第２章ではロジウム触媒による、芳香族カルバメートの炭素－酸素結合の切断を経るイソプロピルアルコールならびにプロパルギルアルコールを用いた還元およびアルキニル化反応について述べた。これまでに報告されている不活性フェノール誘導体の炭素－酸素結合切断を経る反応では用いることができなかったアルコールをカップリングパートナーとして利用することが可能となった。これはロジウム触媒に特徴的な素反応の一つであるβ-脱離反応を活用したものであり、従来必要であった有機金属試薬を用いずに、炭素－水素や炭素－炭素結合を形成可能になった。

第３章の N-ヘテロ環状カルベン触媒による芳香族求核置換反応では、NHC 触媒と N-アリールアクリルアミドから生じるイリド中間体を SNAr 反応に利用できることを初めて明らかにした。その結果、協奏的芳香族求核置換反応において課題であった化学量論量の強塩基が必須であることと炭素－ヘテロ原子結合の形成に限定的であるという２つの課題を克服し、触媒的に炭素－炭素結合を形成する協奏的芳香族求核置換反応を実現した。さらに、N-アリールアクリルアミドの炭素－窒素結合の切断を経るアリール基の 1,4-転位反応では、有機分子触媒を用いて初めて炭素－窒素結合を切断し、アリール基が 1,4 転位反応する反応を見出した。

以上のように、本論文はクロスカップリングおよび芳香族求核置換反応という２つの主要な芳香環上での結合形成反応におけるいくつかの課題を解決し、従来の触媒系では達成できなかった新しい型の反応を解決した。本研究において得られた不活性結合活性化のための遷移金属触媒や NHC を基盤とする高い求核力を持つ有機分子触媒に関する知見は今後の関連分野の更なる発展に寄与することが期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。