OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Ruthenium(II)-Catalyzed C-H Bond Functionalization Utilizing N-Monodentate or N,N'-Bidentate Directing Group Assistance
Author(s)	王, 晨安
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82205
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　（　王 晨安　）	
論文題名	Studies on Ruthenium(II)-Catalyzed C-H Bond Functionalization Utilizing *N*-Monodentate or *N*,*N*′-Bidentate Directing Group Assistance (*N*-単座配向基および*N*,*N*′-二座配向基を利用したルテニウム(II)触媒による炭素−水素結合官能基化に関する研究)

論文内容の要旨

本研究では，*N*-単座配向基および*N*,*N*′-二座配向基を利用した、炭素-水素結合とビニルシラン、カルボン酸、ハロゲン化アリールによる官能基化がルテニウム触媒存在下、進行することを明らかにした。

第１章では、*N*,*N*′-二座配向基として8-アミノキノリンを用いるとルテニウム(II)触媒を用いたビニルシランによる芳香族アミド類のオルト位炭素-水素結合アルキル化が直鎖選択的に進行することを見い出した。本反応では、重水素同位体標識実験からカルボメタル化機構で反応が進行することが分かった。この反応により、有機化合物にシリル基を導入するための新しい方法を提供することができた。

第２章では、*N*-単座配向基としてイミダゾールを用いるとルテニウム(II)触媒を用いたカルボン酸による2-アロイルイミダゾールのオルト位炭素-水素結合アシルオキシル化が進行することを見い出した。同位体標識実験から炭素-水素結合の切断が律速段階であることがわかった。本反応では、芳香環上の置換基の電子的効果から塩基支援内部求電子置換（BIES）機構で炭素－水素結合の切断が進行することが分かった。2-アロイルイミダゾールのイミダゾール部分は、簡単な方法でエステルに変換することができることから配向基として働くだけでなく、カルボン酸等価体として働くことを示した。この反応により、有機化合物に酸素官能基を導入するための新しい方法を提供することができた。

第３章では、第２章と同じ*N*-単座配向基を用いることでルテニウム(II)触媒を用いたハロゲン化アリールによる2-アロイルイミダゾール類のオルト位アリール化が進行することを見い出した。同位体標識実験から炭素-水素結合の切断が律速段階ではないことが分かった。本反応では、反応系に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルラジカルを加えると反応が阻害されたことから一電子移動（SET）タイプの機構で反応が進行することが分かった。今までの報告例を参考にするとハロゲン化アリールの酸化的付加の段階がSET機構で進行すると思われる。基質のイミダゾール部分は、簡単な方法でエステルおよびアミドに変換することができた。この反応により、有機化合物にフェニル基を導入するための新しい方法を提供することができた。

本研究により、 *N*-単座配向基および*N*,*N*′-二座配向基を利用した炭素-水素結合とビニルシラン、カルボン酸、ハロゲン化アリールによる官能基化がルテニウム触媒を用いることで進行することを明らかにした。本研究ではシリル基、酸素官能基、およびフェニル基を有機化合物に選択的に導入するための新しい方法を提供することができた。イミダゾール部位がエステルおよびアミドと同様に、炭素-水素結合官能基化の潜在的な配向基として働くことを明らかにした。また、イミダゾールが新しい形式の配向基としての機能を持つことも示した。これらの結果より、８-アミノキノリン、イミダゾールがルテニウム(II)触媒による炭素-水素官能化反応の開発に配向基として有効であることを示した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　王 晨安　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者		
主 査	教授	茶谷　直人
副 査	教授	三浦　雅博
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	鳶巣　守
副 査	教授	菊地　和也
副 査	教授	伊東　忍
副 査	教授	藤塚　守
副 査	教授	家　裕隆
副 査	教授	芝田　育也

論文審査の結果の要旨

本研究では，*N*-単座配向基および*N,N′*-二座配向基を利用した、炭素-水素結合とビニルシラン、カルボン酸、ハロゲン化アリールによる官能基化がルテニウム触媒を用いることで進行することについて述べられている。

第１章では、 *N,N′*-二座配向基として8-アミノキノリンを用いることでルテニウム(II)触媒を用いたビニルシランによる芳香族アミドの炭素-水素結合アルキル化について述べられている。同位体標識実験から、カルボメタル化機構で反応が進行することかを明らかにしている。

第２章では、*N*-単座配向基としてイミダゾールを用いることでルテニウム(II)触媒を用いたカルボン酸による 2-アロイルイミダゾールのアシルオキシル化が進行することについて述べている。同位体標識実験から炭素-水素結合の切断が律速段階であることを明らかにしている。芳香環に対する置換基の電子的効果から炭素-水素結合の切断は塩基支援内部求電子置換（BIES）機構で進行することを明らかにしている。

第３章では、ルテニウム(II)触媒を用いたハロゲン化アリールによる 2-アロイルイミダゾールのアリール化が進行することについて述べている。同位体標識実験から炭素-水素結合の切断が律速段階ではないことを明らかにしている。本反応では、反応混合物に 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルラジカルを加えると反応が阻害されることから一電子移動タイプの機構で反応が進行することを明らかしている。基質のイミダゾール部分は、簡単な方法でエステルおよびアミドに変換されることを見い出している。

以上のように、本論文は*N*-単座配向基および*N,N′*-二座配向基を利用した炭素-水素結合とビニルシラン、カルボン酸、ハロゲン化アリールによる官能基化がルテニウム触媒を用いることで進行することを明らかにしている。イミダゾールがエステルおよびアミドと同様に、炭素-水素官能基化の潜在的な配向基として働くことを明らかにしている。また、イミダゾールが新しい形式の配向基としての機能を持つことも示している。これらの結果より、8-アミノキノリン、イミダゾールがルテニウム(II)触媒による炭素-水素官能基化反応の開発に配向基として有効であることを示している。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。