



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Transition Metal Catalyzed Alkyl C-H Functionalization Reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	村上, 遼
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12785号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65431
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Ryo_Murakami_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理学)

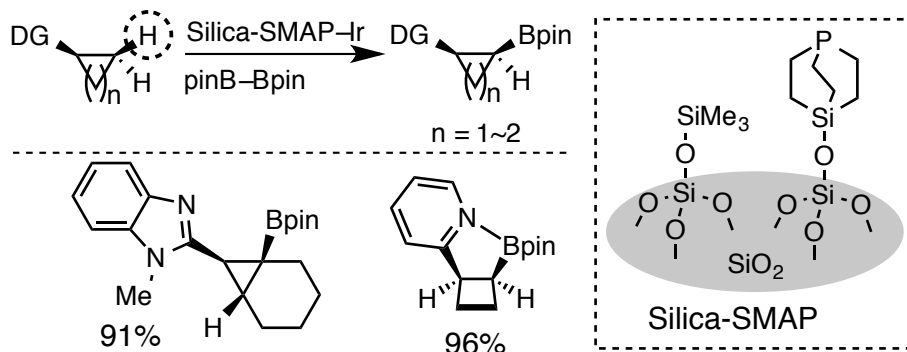
氏名 村上 遼

学 位 論 文 題 名

Development of Transition Metal Catalyzed Alkyl C–H Functionalization Reactions (遷移金属触媒によるアルキル C–H 官能基化反応の開発)

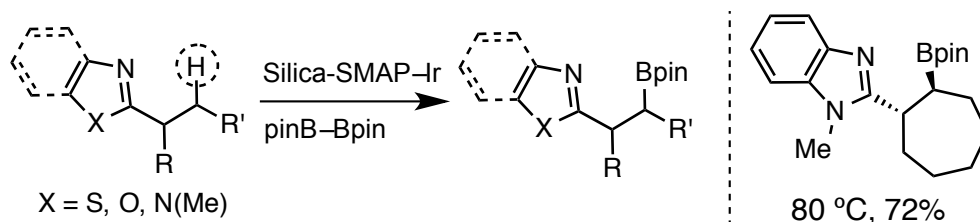
遷移金属触媒を用いたアルキル C–H 結合の直接官能基化反応の開発は、原子効率や合成ルートの簡略化の観点から魅力的な有機合成反応である。近年この手法が有機合成化学分野で大きな注目を浴びている。しかしアルキル C–H 結合は、一般的に不活性な結合であるため、過酷な反応条件及び添加剤が必要となる場合が多く有機合成への幅広い適用は妨げられている。加えて、反応点周りの立体障害が大きい第2級及び第3級 C–H 結合の位置選択的かつ立体選択的な分子変換反応は非常に例が限られている。このような背景のもと申請者は、遷移金属触媒を用いた位置及び立体選択的なアルキル C–H 結合の直接官能基化反応の開発を行った。本論文は、緒言と本研究成果の以下4つの章から構成される。

第一章では、イリジウム触媒によるシクロプロパン類およびシクロブタン類の位置選択的かつ立体選択的な C–H ホウ素化反応について述べている。有機ホウ素化合物は合成中間体及び医薬品や機能性材料として有用な化合物群であり、C–H ホウ素化反応は、直接的に有機ホウ素化合物を合成できる魅力的な手法である。これまで報告されている C–H 結合のホウ素化反応の位置選択性は、立体的な要因と電子的な要因に大きく依存している。一方で申請者は、所属研究室で開発されたシリカゲル表面上に固定化した固相担持モノホスフィン配位子 (Silica-SMAP) から調整したイリジウム触媒を用いることで、様々な配位性官能基が配向基として機能しシクロプロパン及びシクロブタン類とビスピナコラートジボロンとの C–H ホウ素化反応が配向基の γ 位に存在する C–H 結合で位置選択的に進行するとともに、シス選択的なホウ素化反応が進行することを見出した。

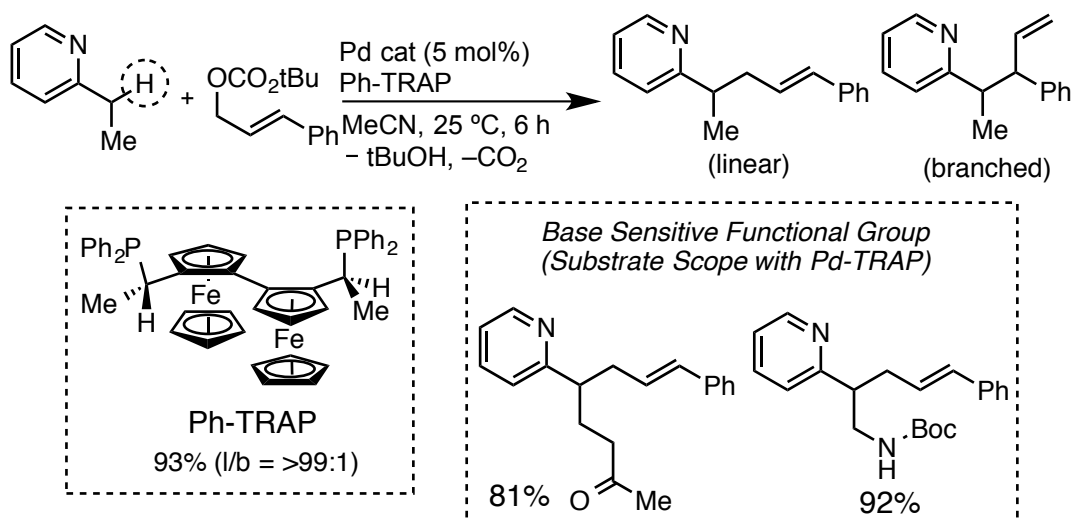


第二章では、この触媒系において様々なアザアレーン類が配向基として機能し、より困難である不活性 C(sp³)-H 結合へのホウ素化反応にも適用できることを見出した。本触媒系は、立体障害の大きい第2級の C(sp³)-H ホウ素化反応にも適用でき、環状アルキル基においては、位置及び立体選択的なホウ素化反応が進行

する。



第三章では、パラジウム触媒による 2-アルキルアザアレーン類のアルキル側鎖 C(α)位アリル化反応について述べている。2-アルキルアザアレーン類のアルキル側鎖 C(α)位は比較的酸性度が高く強塩基存在下において求核剤であるアザアリルアニオン種を発生させることができる。この化学種を炭素求核剤としたパラジウム触媒による辻・トロストアリル化反応が知られている。しかし、この方法論では官能基許容性に課題が残っている。そこで、申請者はパラジウム触媒による 2-アルキルアザアレーン類のアルキル側鎖 C(α)位アリル化反応が外部塩基を添加することなく、温和な条件下で進行することを見出した。具体的には、触媒量の Pd(dba)₂ (5mol%) 存在下、配位狭角の広い Ph-TRAP を用いることで 2-アルキルアザアレーン類と炭酸アリルエステルとの反応が MeCN 溶媒中で効率良く進行し、直鎖型アリル化生成物が高収率かつ高選択的に得られる。本触媒系は外部塩基を必要としないため、官能基許容性に優れている。



第四章では、パラジウム触媒による 2-アルキルアザアレーン類のアルキル側鎖 C(α)位エナンチオ選択的アリル化反応について述べている。エナンチオ選択的 C(sp³)-C(sp³)結合形成反応は有機合成反応において魅力的な反応である。申請者が開発した新規キラルモノホスフィン配位子から調整したパラジウム触媒を用いることで、第 1 級炭酸アリルと 2-アルキルピリジン類との反応が高いエナンチオ選択性で進行することを見出した。具体的には、2-アルキルアザアレーン側鎖 C(α)位エナンチオ選択的アリル化反応が、触媒量の Pd(dba)₂ (5 mol%)、不斉モノホスフィン配位子 (5 mol%)存在下、アセトニトリル溶媒中-20 °C で高エナンチオ選択的に進行した。

