



Title	Study on Low-valent Cobalt Complexes Featuring Highly Electron-donating Diamide Ligands: Intramolecular C-H Bond Activation and Functionalization
Author(s)	小林, 翠穂
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/101921
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について ご参照ください 。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (小林 翠穂)

論文題名

Study on Low-valent Cobalt Complexes Featuring Highly Electron-donating Diamide Ligands:
 Intramolecular C–H Bond Activation and Functionalization
 (電子供与性ジアミド配位子を有する低原子価コバルト錯体に関する研究:
 分子内C-H結合活性化と官能基化)

論文内容の要旨

【諸言】遷移金属錯体を用いた結合活性化反応は有機合成における有用性から注目を集めており、近年では後周期第一遷移系列元素に属するコバルトを用いた研究が盛んに行われている。一般的にコバルトは軌道のエネルギー準位が低く、還元的な基質活性化には向かないことが予想される一方で、低原子価のコバルト錯体に特有の触媒的活性化反応がいくつも見出されている。そのため、低原子価コバルト錯体の反応性の詳細には興味を持たれるが、低原子価種の合成やそれらを用いた量論的な結合活性化の例は非常に限定的である。そこで、我々はコバルト錯体を用いた新奇な結合活性化反応の開発を目指し、電子供与性の高いジアミド配位子によって支持された低原子価錯体の合成と反応を行った(Figure 1)。用いた配位子は2つのアミド部位による強い電子供与を行う一方、アミド窒素上のアリール基Rによって中心金属を立体保護することが可能となる。

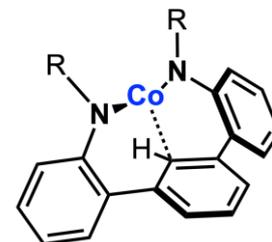
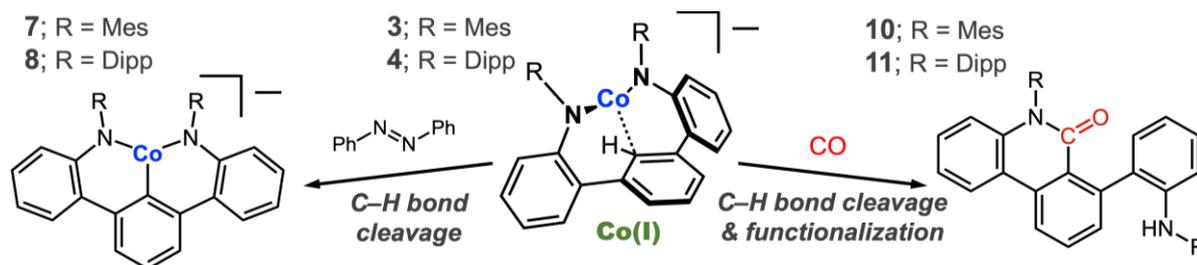


Figure 1. コバルト錯体

【結果と考察】窒素原子上にメシチル基(Mes)またはジイソプロピルフェニル基(Dipp)を有するターフェニルジアミドのカリウム塩に対して塩化コバルトを作用させ、対応するコバルト2価錯体をそれぞれ合成した。さらに得られた錯体を KC_8 で1電子還元することで、コバルト1価錯体3、4へと誘導した。得られた錯体においてコバルト中心は2つのアミド部位により電子豊富な状態となっている一方、配位子骨格の芳香環と相互作用を有することがX線構造解析および理論計算から示唆された。次にコバルト1価錯体3、4に対してアゾベンゼンを作用させたところ、配位子中央のベンゼン環のC–H結合が切断されたコバルト2価錯体7、8が得られることがわかった(Scheme 1)。この反応について分光学的・計算化学的な調査を行ったところ原料となる1価錯体が溶液中において、分子内C–H結合の可逆的な活性化を介した平衡状態にあることが示唆された。コバルト錯体を用いてC–H結合活性化反応が達成できたことを踏まえ、次に本反応を応用することで切断したC–H結合の外部基質による修飾反応を検討した。その結果、1価錯体3、4に対して一酸化炭素を作用させることにより、配位子骨格と一酸化炭素との間でC–CおよびC–N結合形成反応が進行し、フェナントリジノンの基本骨格とする有機化合物10、11が得られることが明らかとなった。この有機化合物はC–H結合が切断された2価錯体7からも得られ、その収率は1価錯体3を用いた場合よりも高くなることがわかった。このことから、アゾベンゼンとの反応において確認された1価錯体の平衡反応が、COとの反応においても前平衡として存在することが示唆された。報告例の限られるコバルト1価ビスアミド錯体を用いてC–H結合の量論的活性化および修飾反応を達成した本研究成果は、コバルトを用いた触媒反応の開発・改良において重要な知見となることが期待される。

Scheme 1.



論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (小林 翠穂)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 船橋 靖博
	副 査	教授 石川 直人
	副 査	教授 吉成 信人
論文審査の結果の要旨		
<p>小林 翠穂 氏 は、理学研究科化学専攻の博士後期課程において所定の博士論文審査を進めた。提出された博士論文のタイトルは「Study on Low-valent Cobalt Complexes Featuring Highly Electron-donating Diamide Ligands: Intramolecular C-H Bond Activation and Functionalization (電子供与性ジアミド配位子を有する低原子価コバルト錯体に関する研究: 分子内 C-H 結合活性化と官能基化)」で、内容は以下の通りである。</p> <p>ターフェニルジアミド配位子を有するコバルト錯体の合成を行い、さらに得られた錯体を KC_8 で 1 電子還元することでコバルト 1 価錯体へと誘導し、金属と芳香環の相互作用により、高電子密度の低原子価状態を単離できるほどに準安定化することに成功した。さらにこのコバルト 1 価錯体は酸化還元電位が非常に低くて還元能が強く、①アゾベンゼンのような不飽和な窒素-窒素間結合を還元し、②分子内で安定な芳香環炭素-水素結合を切断し、③一酸化炭素の挿入により生理活性が知られるフェナントリジノン類縁体を生成する、などの多彩な反応性を示した。同族の貴金属であるロジウムやイリジウム錯体の系では、良く知られた酸化的付加や還元的脱離に伴う金属中心の酸化還元状態の変化により分子変換を行うが、今回の研究により、卑近なコバルト錯体でも異なる様式の酸化還元を伴う機構で分子変換が可能であることを、その低原子価状態の制御の原理の確立と併せて、明確に示すことができた。</p> <p>この論文に対して、副査の教授らによる予備審査を事前に行ったのち、2025 年 2 月 4 日に博士公聴会を開催し、化学専攻 A コースの教授全員による審査を行った。この公聴会の直後に開かれた化学専攻 A コースの教授全員による審査委員会において、この博士論文の内容および公聴会における発表内容と質疑応答に基づいた評価を行なった。その結果、本論文は学位論文として十分価値あり、本学の博士号を授与するに値すると認められた。</p>		