OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Nickel-Catalyzed Activation of Inert Bonds for Rearrangement of Aryl Imidates and Chemical Recycling/Skeletal Editing of Persistent Polymers
Author(s)	小川, 敏史
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105413
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　（　　小川　敏史　　）	
論文題名	Studies on Nickel-Catalyzed Activation of Inert Bonds for Rearrangement of Aryl Imidates and Chemical Recycling/Skeletal Editing of Persistent Polymers （ニッケル触媒による不活性結合活性化を基盤とするアリールイミデートの転位反応および難分解性ポリマーのケミカルリサイクル・骨格編集に関する研究）

論文内容の要旨

有機合成では、新たな化学結合の形成を繰り返すことで目的とする分子骨格が構築される。その過程において、まず初めに原料化合物の持つ一部の化学結合を開裂する必要がある。そのため、これまでの有機合成における合成戦略は、反応性の高い結合を有する基質の利用に依存してきた。そこで、これまでは切断が困難とされてきた化学結合を変換できるようになれば、これまで不可能あるいは困難と考えられてきた有機合成反応の実現につながると期待されている。実際、遷移金属錯体の登場は、それまで容易には切断できなかった化学結合（例えば Ar-X 結合）の開裂をともなう化学変換（例： クロスカップリング反応）を可能にし、芳香族化合物同士の結合形成を可能にした。本研究では、ニッケル触媒による不活性結合の活性化を基盤として、新規転位反応の開発（第１章）、高分子主鎖の位置選択的な結合切断によるケミカルリサイクルの実現（第２章および第３章）および、原子団消去による高分子主鎖の骨格編集反応の開発（第４章）を達成した。

第１章では、ニッケル触媒によるアリール*N*-ベンジルイミデートのアリール基の1,4-転位反応を達成した。これまで、遷移金属触媒によるフェノール誘導体のC(sp^2)-O結合切断をともなう反応はクロスカップリング型の反応に限定的あり、脱離基（OR基）が生成物に取り込まれる型の反応の前例はなかった。本研究では、C-H結合活性化過程と組み合わせることで、脱離基の再結合を達成し新規転位反応を実現した。

第２章では、配向基を導入したフェニレンエーテル型ポリマーの合成と、ニッケル触媒によるC(sp^2)-O結合切断を経る触媒的解重合を達成した。本研究では、配向基の導入によりポリマーの高い熱的・化学的安定性を損なうことなく、触媒作用により選択的分解が可能であることを示した。さらに、得られた分解物は数工程の化学変換を経たのち、元のポリマーへと再重合可能であることを実証した。

第３章では、第２章で見出した「配向基の導入による主鎖切断」という新しい分解性ポリマーの設計指針をポリフェニレンスルフィド型ポリマーに適用し、C(sp^2)-S結合切断を経る触媒的解重合を達成した。さらに、導入する配向基の分子設計を通じてガラス転移温度や結晶性の制御し、実用性とリサイクル性の両立可能性を示した。

第４章では、ニッケル触媒による脱カルボニル反応を利用したポリアリールエーテルケトンからポリアリールエーテルへの骨格変換を実現した。ポリマーの主鎖骨格の原子団の一部を消去するような形式の変換は極めて稀であり、これまでに報告されているのはわずか1例のみであった。本研究では、配向基を利用することで主鎖の結合切断を促進し、不活性結合の切断をともなう原子団消去型骨格編集が高分子主鎖において可能であることを実証した。

以上のように本研究では、不活性結合の活性化を利用した新規反応開発（第１章）、位置選択的な結合切断によるケミカルリサイクルの実現（第２章および第３章）、原子団消去による高分子主鎖の骨格編集反応の開発（第４章）を達成した。本研究によって得られた知見は、強固な共有結合のみから構成される難分解性ポリマーのケミカルリサイクルおよび骨格編集に関する新たな指針を提供するものであり、使用済ポリマーの高度な化学変換手法の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	（　小川　敏史　）

	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授	鳶巣　守
	副査　教授	平野　康次
	副査　教授	劒　隼人
	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	菊地　和也
	副査　教授	藤塚　守
	副査　教授	家　裕隆
	副査　教授	森　直

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者はニッケル触媒による不活性結合活性化を基盤とするアリールイミデートの転位反応および難分解性ポリマーのケミカルリサイクル・骨格編集に関する研究を行っている。

第1章では、フェノール誘導体の１つであるアリール*N*-ベンジルイミデートの炭素―酸素結合の切断をともなうアリール基の1,4-転位反応を達成している。本反応は従来のクロスカップリング型の反応とは異なる変換形式であり、脱離基（OR基）を利用することでより原子効率の良い・複雑な変換が可能であることを明らかにしている。

第2章では、ニッケル触媒によるフェニレンエーテル型ポリマーの炭素―酸素結合の切断を経る触媒的解重合を達成している。本研究では、配向基の導入によりポリマーの高い熱的・化学的安定性を損なうことなく、触媒作用により選択的分解が可能であることを明らかにした。

第3章では、第2章で確立した「配向基の導入による主鎖切断」という分解性ポリマーの新規設計概念を基に、ポリフェニレンスルフィド型ポリマーへの応用を行い、炭素―硫黄結合を対象とした触媒的解重合の手法を確立している。さらに、配向基の分子設計を通じてポリマーのガラス転移温度や結晶性を制御しており、耐熱性や物性を保持しつつリサイクル可能な高機能ポリマー設計の可能性を示している。

第4章では、脱カルボニル反応を介して、ポリアリールエーテルケトンからポリアリールエーテルへの骨格変換を実現した。ポリマー主鎖の原子団の一部を削除する形態の骨格変換は極めて例が少ないが、配向基の導入により主鎖内の結合切断を効率的に誘導することが可能であることを示した。この結果、不活性結合の切断を伴う原子団消去型骨格編集が高分子主鎖においても実行可能であることを実証している。

以上のように、本論文はニッケル触媒による不活性結合の活性化を利用することで、フェノール誘導体の炭素―酸素結合の切断をともなう転位型反応を開発している。フェノール誘導体は天然に豊富に存在し、木質バイオマス由来のリグニンにも多く含まれることから、再生可能資源を原料とした持続可能な有機合成への展開が期待される。さらに、ニッケル触媒による不活性結合の活性化手法を高分子化学へと導入することで、強固な共有結合のみから構成される難分解性ポリマーに対する重合後変換を実現し、ケミカルリサイクルおよび主骨格変換が可能であることを明らかにした。これらの成果は、難分解性ポリマーのケミカルリサイクルおよび骨格編集に関する新たな指針を提供するものであり、使用済ポリマーの高度な化学変換手法の確立および発展に資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。