



Title	Studies on Nickel-Catalyzed C-H Bond Functionalization Utilizing N,N-Bidentate Directing Assistance
Author(s)	相原, 佳典
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/55949">https://doi.org/10.18910/55949</a>
rights	
Note	

*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（相原 佳典）	
論文題名	Studies on Nickel-Catalyzed C-H Bond Functionalization Utilizing <i>N,N</i> -Bidentate Directing Assistance ( <i>N,N</i> -二座配向基を利用したニッケル触媒による炭素-水素結合官能基化に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本研究では、従来はアゾール類やパーフルオロベンゼンや活性化したピリジン類などの酸性度の高い炭素-水素結合の官能基化しかできなかつたニッケル触媒でも<math>N, N</math>-二座配向基を用いることで炭素-水素結合の官能基化が効率よく進行することを明らかにした。</p> <p>第1章では、二座配向基として8-アミノキノリンを用いることでニッケル(II)触媒を用いたハロゲン化アルキルによる芳香族アミドのアルキル化が進行することが分かった。本反応では、活性の低いニッケル触媒でもより安定なメタラサイクルの形成を駆動力に炭素-水素結合が切断できることが分かった。様々な反応機構研究から、炭素-水素結合の活性化段階は本反応では早く進行しており、律速段階に関与していないことが明らかになった。この反応はNi(II)/Ni(IV)サイクルで反応が進行する珍しい例である。</p> <p>第2章では、第1章で明らかになった<math>N, N</math>-二座配向基とニッケル(II)触媒の組み合わせを用いることで、より不活性なsp<sup>3</sup>炭素-水素結合のハロゲン化アリールを用いたアリール化が進行することが明らかになった。同位体標識実験からsp<sup>3</sup>炭素-水素結合でも炭素-水素結合の切断過程は可逆に進行していることが分かった。</p> <p>第3章では、酸化剤として新たにパーフルオロアルキルラジカルに着目することで、芳香族アミドとトルエンのベンジル位の酸化的カップリングが進行することが明らかになった。本反応は従来の反応に比べて温和な酸化剤を用いているため官能基許容性が高い特徴がある。</p> <p>本研究により、ニッケル(II)触媒と<math>N, N</math>-二座配向基の組み合わせによって、sp<sup>2</sup>炭素-水素結合及びより不活性なsp<sup>3</sup>炭素-水素結合でも活性化できることが明らかになった。これらの成功の鍵は、<math>N, N</math>-二座配向基の以下のようない性質に由来すると考えられる。活性の低いニッケル(II)錯体でも、アミドのNHと配位子交換により生成する共有結合とキノリン由來のsp<sup>2</sup>窒素の配位結合により配向基が効率よくニッケル(II)に配位することができ、これらの強固な結合によって続く炭素-水素結合の活性化により生成するメタラサイクルをより安定化することで炭素-水素結合を切断するに十分な駆動力が得られたと考えている。さらに<math>N, N</math>-二座配向基特有の多座での金属への配位とキノリン環由來の剛直な構造のため、生成するメタラサイクルがピンサー型となり、反応剤との反応によって生じる高原子価のNi(IV)種を安定化することができる。あるいは、8-アミノキノリン骨格がnon-innocent ligandとして働くことで高原子価のニッケル種を安定化することも考えられる。これらの性質のため、ニッケルでは珍しいNi(II)/Ni(IV)サイクルを経て反応が進行していると考えている。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(相原佳典)		(職)	氏名
論文審査担当者	主査	教授	茶谷直人
	副査	教授	神戸宜明
	副査	教授	三浦雅博
	副査	教授	安田誠
	副査	教授	生越専介
	副査	教授	真嶋哲朗
	副査	教授	安蘇芳雄
	副査	教授	芝田育也

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、従来はアゾール類やパーフルオロベンゼンや活性化したピリジン類などの酸性度の高い炭素－水素結合の官能基化しかできなかったニッケル触媒でも二座配向基を用いることで炭素－水素結合の官能基化が効率よく進行することについて述べられている。

第1章では、8-アミノキノリンを用いることでニッケル(II)触媒を用いたハロゲン化アルキルによる芳香族アミドのアルキル化について述べられている。様々な反応機構研究から、この反応では例の少ないNi(II)/Ni(IV)サイクルで反応が進行することが明らかにされている。

第2章では、第1章の手法を応用することで、より不活性なsp<sup>3</sup>炭素－水素結合のハロゲン化アリールを用いたアリール化について述べている。同位体標識実験からsp<sup>3</sup>炭素－水素結合でも炭素－水素結合の切断過程は可逆に進行していることが明らかにされている。

第3章では、温和な酸化剤としてパーフルオロアルキルラジカルを用いることで、芳香族アミドとトルエンのベンジル位の酸化的カップリングについて述べている。本反応は従来の反応に比べて温和な酸化剤を用いているため官能基許容性が高い特徴がある。

以上のように、本論文はニッケル(II)触媒と二座配向基を用いることで、従来反応性の低かったニッケルでも芳香族や脂肪族の炭素－水素結合の官能基化反応が容易に進行することを明らかにしている。このニッケル触媒と二座配向基を用いた炭素－水素結合の官能基化反応は2013年に初めて報告された後に、世界中で同様の手法を用いた炭素－水素結合の官能基化反応が報告されており、2015年現在で30報以上報告がなされている。これらの成果は、ニッケル触媒を用いた新たな炭素－水素結合の官能基化反応の開発やNi(IV)種の化学の発展に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。